



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE INGENIERÍA

Lixiviación alcalina de plomo a partir de galena

TESIS

Que para obtener el título de

Ingeniero de Minas y Metalurgista

P R E S E N T A

Pantaleón Tolentino David Moisés

DIRECTOR DE TESIS

Dr. Dandy Calla Choque



Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2023

Investigación realizada gracias al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT), “Lixiviación selectiva de cobre y plomo a partir de sulfuros en medio ácido con tiourea (Tu) y otros agentes Orgánicos”.

Clave del proyecto: IA106221

Dedicatoria

Quiero dedicar todo lo obtenido hasta la fecha a mis hermanos, gracias a ellos tengo la oportunidad de crecer, son un ejemplo para mí y siempre serán importantes en mi vida. A mí madre hermosa que desde el cielo está feliz de verme triunfar, te prometo que todo lo que un día fueron promesas poco a poco se harán realidad.

Al equipo de hidrometalurgia, más que compañeros, son verdaderos amigos. Este trabajo no hubiera sido posible sin su apoyo y compañía, todo lo aprendido desde el servicio social hasta los proyectos desarrollados que logramos juntos. Amigos los quiero mucho

A mi profesor, director de tesis y amigo, Dr. Dandy Calla que siempre tuvo la paciencia para apoyar en todos los temas y enseñar nuevas cosas para ser una gran persona.

A la universidad que me abrió las puertas, gracias por haberme hecho un profesional, a todos los maestros que a lo largo de todo este proceso de aprendizaje supieron dar lo mejor y transmitir su conocimiento y experiencia, a todos mis compañeros y amigos que siempre estuvieron cuando los necesite, prometo aprovechar todo lo aprendido.

Resumen

Aún hay una discusión importante entre el uso de procesos pirometalúrgicos o hidrometalúrgicos para concentrados de plomo, esto porque la forma final del compuesto metálico de un proceso hidrometalúrgico debe fundirse para ofrecer al mercado metal, lamina, tubo, barra, perfil, etc., mientras que en el proceso pirometalúrgico como se obtiene metal líquido, ya no es necesaria una operación adicional. Se asocia a los procesos pirometalúrgicos la contaminación del aire, esencialmente, y a los hidrometalúrgicos la contaminación del agua. Debido a las regulaciones ambientales, se debe hacer un profundo estudio del proceso si es competitivo en costos y cumple con la normatividad ambiental. Se han propuesto pocos procesos hidrometalúrgicos para concentrados de plomo, en este trabajo de tesis se propone una alternativa para la recuperación de plomo a partir de galena (PbS) mediante lixiviación con citrato en un medio alcalino a temperatura ambiente.

Las pruebas experimentales se realizaron con un sulfuro polimetálico proveniente del estado de Zacatecas, el cual contiene mayoritariamente plomo (Pb) con trazas de hierro (Fe) y cobre (Cu). Como agente lixivante se utilizó el citrato de sodio ($\text{NaH}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}(\text{CO})_3)$), el cual es un compuesto orgánico y una alternativa para la lixiviación de plomo desde el punto de vista ambiental, soluble en agua a una concentración de 0.2 M. Para evaluar esta solubilidad y la formación de complejos (Pb-Cit) se realizó un estudio termodinámico.

Con las pruebas experimentales de lixiviación, se evaluaron los efectos del pH, el tiempo y la velocidad de agitación, así como la relación sólido/líquido. Como resultado, se obtuvo la disolución completa de plomo en una relación sólido/líquido de 10.0 g/L, con la adición de 0.1 M de H_2O_2 como agente oxidante en presencia de citrato.

Abstract

Considering the worldwide demand and projection of lead, it is necessary to implement a process to obtain lead in an environmental friendly process. Currently, most lead is recovered through processes associated with pyrometallurgy, both in primary production and recycling. However, these processes require excessive demand of energy, reagents and generate a large number of toxic gases. Therefore, it is essential to reduce the generation of this kind of gas and to implement measures or alternatives that mitigate and prevent their formation due to the environmental impacts they may produce.

For this reason, it is proposed through this document an alternative for lead recovery from galena (PbS) through citrate leaching in an alkaline medium at room temperature. Experimental tests were conducted using a mineral from the state of Zacatecas, which predominantly contains lead (Pb) with traces of iron (Fe) and copper (Cu). Sodium citrate ($\text{NaH}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}(\text{CO})_3)$) was used as a leaching agent, which is an organic compound and an alternative for lead leaching from an environmental point of view, soluble in water at a concentration of 0.2 M. A thermodynamic study was conducted to evaluate the solubility and complex formation (Pb-Cit).

The leaching experimental tests evaluated the effects of pH, time, agitation speed, and solid/liquid ratio. As a result, complete lead dissolution was achieved at a solid/liquid ratio of up to 10.0 g/L with the addition of 0.1 M H_2O_2 as oxidant agent.

Índice General

Resumen.....	4
Abstract	5
Índice General.....	6
Lista de figuras.....	8
Lista de tablas	10
Introducción	11
Objetivos.....	12
Justificación	12
1. Panorama actual del plomo.....	13
1.1. Plomo	13
1.2. Usos del plomo.....	14
1.3. Beneficios en la tecnología	14
1.4. Propiedades del plomo	15
1.5. Tipos de yacimientos de plomo.....	15
1.5.1. Depósitos exhalativos sedimentarios (SEDEX).....	16
1.5.2. Depósitos tipo del valle del mississippi (MVT)	16
1.5.3. Depósitos de sulfuro masivo volcánogénico (VMS)	17
1.6. Abundancia del plomo	17
1.7. Procesos para la extracción de plomo	18
1.8. Metalurgia del plomo	18
1.9. Oferta mundial y demanda de plomo	19
2. Antecedentes.....	22
2.1. Estudios termodinámicos	23
2.2. Diseño experimental.....	26
2.3. Tipos de diseño experimental.....	26

2.4.	Diseño seleccionado para el trabajo.....	28
3.	Metodología experimental.....	29
3.1.	Materiales y equipos.....	29
3.2.	Sistema de lixiviación experimental.....	38
3.3.	Caracterización de mineral.....	39
3.3.1.	Difracción de rayos X.....	39
3.3.2.	Espectroscopia de absorción atómica.....	41
3.3.3.	Titulación o valoración.....	43
3.4.	Termodinámica del sistema.....	44
3.5.	Metodología experimental.....	46
3.5.1.	Pruebas experimentales.....	46
3.5.2.	Pruebas controladas.....	48
3.5.3.	Diseño experimental.....	48
4.	Resultados.....	51
4.1.	Caracterización del mineral.....	51
4.2.	Pruebas preliminares.....	51
4.3.	Efecto de la relación S/L.....	56
4.4.	Diseño experimental.....	58
	Conclusiones.....	64
	Bibliografía.....	65

Lista de figuras

Figura 1. Plomo en estado puro (USGS 2021).	13
Figura 2. Grado de participación de los yacimientos como fuente de plomo (USGS 2021).....	16
Figura 3. Grado de participación de los minerales como fuente de plomo (USGS 2021).....	18
Figura 4. Participación de los principales países productores de plomo (USGS 2021).	21
Figura 5. Principales reservas en el mundo (USGS 2021).	21
Figura 6. Diagrama de predominancia para el sistema Pb - citrato - S - H ₂ O a 25°C (Villa, Agudelo, et. al., 2018).....	24
Figura 7. Diagrama de fracción de especies del sistema Pb ²⁺ en presencia de citrato de sodio (Villa, Agudelo, et. al., 2018)	25
Figura 8. Diagrama de solubilidad de Pb ²⁺ en presencia de citrato de sodio (Villa, Agudelo, et. al., 2018)	25
Figura 9. Agitador orbital Sk-300 (Tech #104, 2016)	33
Figura 10. Agitador Mecánico Caframo BDC-250 (Caframo #81, 2021).....	34
Figura 11. Parrilla Thermo - super nova-20536. Para calentamiento y agitación magnética (SCIENTIFIC #102, 2015)	35
Figura 12. Medidor multiparámetro (pH, ORP, Temperatura). Hanna S-5521(instruments #86, 2015).	36
Figura 13. Báscula analítica OHAUS -Pionner PA-313 (OHAUS, #97, 2019)	37
Figura 14. Micropipeta Cole-Parmer. Omega de 0.05-5.0 ml (Cole-Parmer #82, 2022).....	38
Figura 15. Sistema de lixiviación experimental.....	39
Figura 16. Difractómetro usado en la experimentación.....	41
Figura 17. Equipo de absorción atómica Varian – SpectrAA 800 – D.....	43
Figura 18. Diagrama de predominancia para el sistema Pb–Cit. a 0.2 M Citrato – 0.4 M Pb ²⁺ ..	45
Figura 19. Diagrama de predominancia para el citrato a 25 °C.....	46
Figura 20. Sistema de lixiviación usado en las pruebas preliminares	47

Figura 21. Difractograma por Rayos X para la muestra experimental- *PbS	51
Figura 22. Recuperación de plomo a diferente valor de pH con una concentración de 0.1 M H ₂ O ₂ y 0.2 M Cit a 25°C	52
Figura 23. Diagrama de distribución de especies para el sistema Pb-Cit a 25°C	53
Figura 24. Recuperación de hierro a diferente valor de pH con una concentración de 0.1 M H ₂ O ₂ y 0.2 M Cit a 25°C	54
Figura 25. Diagrama de distribución de especies para el sistema Fe ²⁺ - Agua.....	54
Figura 26. Recuperación de plomo sin ayuda del oxidante H ₂ O ₂ con 0.2 M Cit a 25°C	55
Figura 27. Recuperación de hierro con 0.2 M Cit sin H ₂ O ₂	56
Figura 28. Diagrama de distribución de especies para el sistema Fe ²⁺ - Agua.....	56
Figura 29. Recuperación de plomo a pH 8 en presencia de H ₂ O ₂ , 0.1 M H ₂ O ₂ y 0.2 M Cit a 25°C 57	57
Figura 30. Recuperación de hierro a pH 8 en presencia de H ₂ O ₂ , 0.1 M H ₂ O ₂ y 0.2 M Cit a 25°C 58	58
Figura 31. Diagrama de cajas de las combinaciones de factores.....	60
Figura 32. Diagrama de pareto para efectos estandarizados para intervalo de confianza del 95% 62	62
Figura 33. Efectos representativos a) pH, b) Tiempo y c) Relación sólido/líquido	63

Lista de tablas

Tabla 1. Yacimientos de plomo	16
Tabla 2. Minerales más comunes de plomo (USGS 2021).....	18
Tabla 3. Métodos alternativos para recuperación de plomo	22
Tabla 4. Resumen de reactivos usados en el proceso experimental.....	32
Tabla 5. Condiciones en las pruebas preliminares con una relación de sólido/líquido (3 g/l), 0.2 M de citrato de sodio	47
Tabla 6 Condiciones en las pruebas determinantes con 0.2 M de Cit, 0.95 M de H ₂ O ₂ en 100 ml a 600 rpm	48
Tabla 7. Tabla de factores y niveles.....	49
Tabla 8. Tratamientos y niveles asignados para las pruebas del diseño experimental	50
Tabla 9. Contenido metálico en la muestra.....	51
Tabla 10. Concentración de H ₂ O ₂ en las pruebas de lixiviación a pH 8.....	58
Tabla 11. Combinaciones entre los efectos y la recuperación de cada prueba	59
Tabla 12. Estadística descriptiva de las interacciones de recuperación y los efectos en las pruebas de lixiviación.....	61
Tabla 13. Efectos y contrastes para cada combinación de las pruebas	61
Tabla 14. Efectos estandarizados	62

Introducción

La galena es uno de los minerales más importantes para la extracción de plomo debido a que contiene entre 80 y 86% de este metal, además tiene pequeñas trazas de oro, plata, zinc, hierro, cobre lo cual hace que su interés aumente. Se requiere procesar el mineral de cabeza, generalmente por un proceso de flotación para separar del resto de los minerales y obtener la parte valiosa en el concentrado y en la no valiosa en las colas (Javadi, et al. 2011). El concentrado de plomo tradicionalmente se somete a un proceso pirometalúrgico, este proceso de recuperación genera gases y cenizas volátiles, los cuales son difíciles de controlar si no se tiene el manejo adecuado por lo que es posible generar problemas ambientales (Chen et al., 2016).

Una alternativa a estos procesos convencionales es aplicar procesos hidrometalúrgicos. Se ha planteado la lixiviación con cloruros asistida con ultrasonido, este método permite un alto porcentaje de recuperación de plomo, pero no se ha trabajado en grandes volúmenes (John et al., 2020), es una opción aparentemente más adecuada con recuperaciones altas y poco gasto de energía (Xie et al., 2022).

Los agentes complejantes o lixiviantes que utilizamos son aquellos con los que el plomo forma compuestos solubles en medio acuoso, se debe precisar que no sean tóxicas al medio ambiente, anteriormente se han propuesto varios agentes orgánicos como el ácido etilendiaminotraecético (EDTA) (Smaniotto et al., 2009), y al ácido cítrico ($C_6H_8O_7$); en ambos casos se han reportado buenos resultados a nivel experimental (Arwidsson et al., 2010).

En este documento se propone el uso del citrato de sodio para lixiviar el plomo presente en la galena en medio alcalino a temperatura ambiente y se presentan los efectos del pH, concentración de citrato y peróxido de hidrógeno como agente oxidante a temperatura ambiente.

Objetivos

Proponer una alternativa para lixiviar plomo a partir de galena con citrato de sodio en medio alcalino a temperatura ambiente.

Objetivos particulares

- Evaluar el efecto del agente oxidante en el sistema citrato-plomo.
- Evaluar el efecto de la relación sólido/líquido en el sistema citrato-plomo.
- Determinar los parámetros operativos para la disolución de galena a temperatura ambiente en el sistema citrato-plomo.
- Determinar los parámetros de mayor significancia en recuperación de plomo a partir de galena con el sistema citrato-plomo a pH alcalino con ayuda de un diseño experimental.

Justificación

La obtención de plomo mediante el uso de procesos pirometalúrgicos es la opción principal en la actualidad, sin embargo, conlleva muchos problemas ya que se requiere de una gran cantidad de energía para llevar a cabo la fusión y refinación del plomo, además generan gases tóxicos que si no se tratan adecuadamente son liberados a la atmosfera y traen consigo problemas ambientales y de salud. Los procesos hidrometalúrgicos presentan una alternativa interesante debido a que es posible implementar un proceso con una mayor eficacia para la recuperación a partir de minerales primarios, para el caso del plomo que es un metal de alta demanda a nivel mundial es necesario la implementación de un método que genere menos contaminantes con un menor consumo de energía unido a la practicidad del desarrollo de los procesos de disolución con agentes orgánicos.

Este trabajo muestra el desarrollo experimental para implementar un proceso de lixiviación de plomo a partir de galena a temperatura ambiente con citrato de sodio como agente formador de

complejos estables con el plomo y al peróxido de hidrógeno como agente oxidante de la galena.

1. Panorama actual del plomo

El símbolo químico del plomo es Pb, su nombre proviene de la palabra latina plumbum, que significa “obras hidráulicas”, que se refiere a la antigüedad cuando el metal se usaba ampliamente en la construcción de tuberías de agua (Británica, 2023), por sus propiedades físicas y químicas el plomo tiene un sinnúmero de aplicaciones útiles para la industria, debido a que es maleable y resistente a la corrosión. Las palabras inglesas plomería, plomero y plomada derivan de la palabra latina para plomo, esto viene desde la antigüedad cuando a este metal se le usaba en las tuberías para transportar agua, y fue muy difundido en el imperio Romano. Este metal se caracteriza por ser un elemento químico muy brillante, y se suele presentar con un color blanco azulado (Figura 1).



Figura 1. Plomo en estado puro (USGS 2021).

Nota. La mena más representativa del plomo es la galena

1.1. Plomo

El plomo es un metal que se encuentra de manera natural en la corteza terrestre, tiene múltiples usos. En su estado metálico el plomo es un metal sólido, pesado, denso y de color gris azulado, con diversos isótopos (estables y radiactivos) y presenta altos niveles de toxicidad, por lo que se ha cuestionado su utilización en diversos ámbitos. Como el de la plomería, ya que este elemento es susceptible a procesos de oxidación y reducción que están presentes durante el transporte del

agua que pueden generar su liberación y absorción de diversas maneras que ocasionan daños concretos de tipo neurotóxico, renal, cardiovascular, hematológico y gastrointestinal (Rica Fuentes 2008). A pesar de las regulaciones ambientales cada vez más severas con respecto a su uso se pueden encontrar varios sitios contaminados con este metal por lo que se han implementado varias estrategias para su remoción y estabilización como la extracción con ácidos, agentes orgánicos, además de la inmovilización por solidificación y vitrificación (Cheikh et al., 2010).

1.2. Usos del plomo

El plomo es un metal que se descubre en la antigüedad a temprana edad, lo que hace que sea el metal de más uso en la fabricación de utensilios para la caza y recolección de víveres en la edad media, posteriormente este metal se seguirá usando para la elaboración de instrumentos de uso cotidiano y la implementación de armas. Tenemos la presencia de este material en la casa por su excelente maleabilidad, en el uso de la plomería podemos verlo como recubrimiento en tuberías de agua, que poco a poco se han ido reemplazando. Hasta hace poco tiempo el plomo se usaba para elaborar placas y medallones lo que lo hace peligroso para las personas que las portan.

1.3. Beneficios en la tecnología

El plomo es sumamente útil a nivel industrial en la fabricación de acumuladores, además es usado como tetraetilo de plomo el cual se implementa como aditivo antidetonante en la gasolina, así como elementos de construcción.

No obstante, este metal encontró espacio en las ciencias nucleares donde es utilizado para elaborar los recipientes para el vertido del material radiactivo y otras sustancias químicas peligrosas, su uso se debe a su gran resistencia y densidad además de su notable capacidad para contener en cierta

manera la radiación ionizante.

El plomo metálico es usado en las baterías plomo-ácido como fuente de arranque, iluminación y encendido de los automóviles de motores de combustión interna, almacenador de energía, además de fuente de emergencia en algunos vehículos eléctricos (Oh et al., 1999); también es usado en la fabricación de equipo blindado, proyectiles de alto alcance y municiones para distintos calibres, ya que es un metal muy pesado y maleable.

1.4. Propiedades del plomo

El plomo es un elemento flexible que se funde con facilidad (327.4 °C) y hierve a los 1725 °C, sus estados de oxidación usuales son 2⁺ y 4⁺. Es resistente parcialmente al ácido sulfúrico y al ácido clorhídrico, y es capaz de impedir el paso de las partículas subatómicas que emiten los materiales radiactivos, razón por la cual se usa para almacenar dichos materiales.

1.5. Tipos de yacimientos de plomo

El plomo en la naturaleza se encuentra en diferentes tipos de depósitos, dependiendo de los procesos geológicos que dieron origen al yacimiento. Estos depósitos son categorizados en función de su formación. El plomo se extrae a partir de algunos depósitos, como lo son, Exhalativos Sedimentarios (SEDEX), Tipo del Valle Mississippi (MVT) y Sulfuro Masivo Volcánico (VMS), su importancia depende directamente de la ubicación ya que mientras más superficial sea el depósito, mayor y más sencilla será la extracción de mineral. El 90% del plomo usado en la actualidad que se ha extraído de un depósito y mientras el 10% restante se suele extraer de formaciones asociadas a los productos metálicos que contienen impurezas de plomo en su estructura. La Tabla 1 muestra el porcentaje de plomo extraído con respecto al tipo de depósito

que lo contiene y la Figura 2 muestra la magnitud de porcentaje de estos depósitos.

Tabla 1. Yacimientos de plomo

yacimiento		%
Depósitos Exhalativos Sedimentarios	SEDEX	40
Depósitos Tipo del Valle del Mississippi	MVT	30
Depósitos de Sulfuro Masivo Volcánogénico	VMS	20
	Otros	10

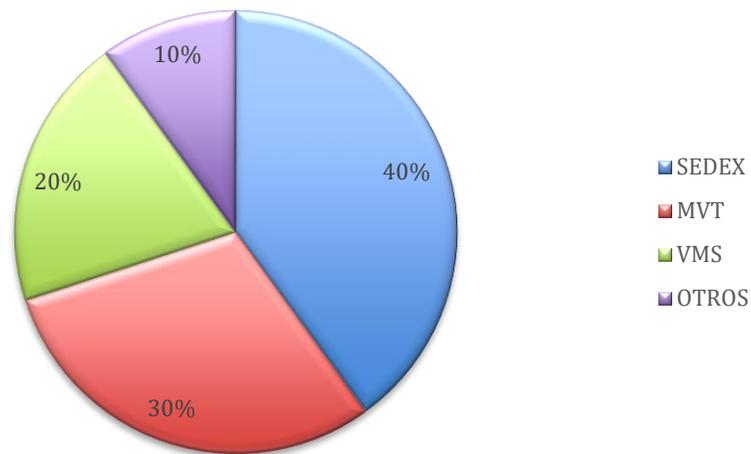


Figura 2. Grado de participación de los yacimientos como fuente de plomo (USGS 2021).

1.5.1. Depósitos exhalativos sedimentarios (SEDEX)

Este depósito representa más del 40% de los recursos de plomo a nivel global. Su formación subyace en la liberación de líquidos calientes, son una fuente de metal en océanos o cuencas sedimentarias a su vez concluye en la precipitación de materiales que tienen mineral dentro de sedimentos del suelo de la cuenca.

1.5.2. Depósitos tipo del valle del mississippi (MVT)

Los depósitos de tipo del Valle del Mississippi están en todo el planeta y reciben tal nombre porque su formación es similar a los de mayor importancia ubicados en el Valle del Mississippi ubicados en Norteamérica se caracterizan por reemplazar mineral de la roca hospedante de carbonato. Estos

depósitos de MVT fueron importantes fuente de plomo en Norteamérica por muchos siglos.

1.5.3. Depósitos de sulfuro masivo volcánogénico (VMS)

Este depósito tiene una especial conexión con la actividad volcánica submarina, puede tener grandes cantidades de cobre y oro, además de plomo y de zinc. Cabe destacar que los respiraderos marinos catalogados como “fumarolas negras” son claros ejemplos de depósitos VMS y estos tienen la peculiaridad de formarse en el fondo del mar.

1.6. Abundancia del plomo

El plomo es un elemento químico que se encuentra ubicado en la posición 36 entre los elementos con mayor abundancia en la corteza terrestre, se puede encontrar en el suelo, agua, aire, plantas, animales y las emanaciones volcánicas. En la naturaleza y en la corteza terrestre representa solo el 0.0013%, pero esto no significa que sea raro, al contrario, es bastante común encontrarlo asociado con minerales como la galena, anglesita y cerusita.

El plomo no se presenta en su estado puro sino como sulfuro de plomo, galena (PbS), carbonato de plomo, cerucita (PbCO_3), los sulfatos de plomo, anglesita (PbSO_4) o como productos de la oxidación del plomo metálico y los hidróxidos de plomo (Pb(OH)_2) que es un producto inorgánico proveniente de la electrolisis con un ánodo de plomo. Su obtención es realizada por extracción minera a partir de los yacimientos ricos de plomo. El mineral que tiene mayor contenido de este metal es la galena, pero también hay otra variedad que se conoce como galena argentífera que puede contener trazas de plata, es común que se encuentre acompañado además de la plata con otros elementos como, oro, bismuto, zinc, antimonio y azufre. En algunos yacimientos se ha reportado junto al uranio y torio, que son elementos de naturaleza radiactiva (SGM, 2023).

Una vez extraído el mineral del yacimiento este pasa un proceso de concentración, donde se obtiene un concentrado el cuál será sinterizado hasta la obtención de plomo metálico por refinación.

1.7. Procesos para la extracción de plomo

La galena en su estado puro contiene plomo y azufre, con trazas de plata, cobre, zinc, cadmio, antimonio y/o arsénico, representa hasta la mitad del mineral presente en la corteza con contenido de plomo, la cerusita y la anglesita casi podrían alcanzar lo aportado por la galena y solo una pequeña cantidad es aportada por otros minerales que contienen plomo en forma de impurezas, la Tabla 2 muestra el porcentaje del plomo en el mineral en su composición primaria y la Figura 3 muestra la aportación en menas de plomo. Los depósitos de galena, cerusita y anglesita usualmente están contenidos junto con otros como la pirita (FeS₂) y esfalerita (ZnS).

Tabla 2. Minerales más comunes de plomo (USGS 2021).

Mineral	Composición mineral	% en la corteza	% de plomo en el mineral
Galena	PbS	50	70
Cerusita	PbCO ₃	25	65
Anglesita	PbSO ₄	15	65
Otros		10	70

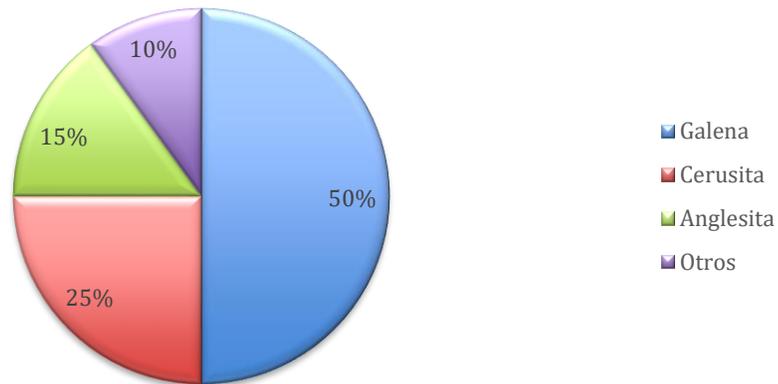


Figura 3. Grado de participación de los minerales como fuente de plomo (USGS 2021).

1.8. Metalurgia del plomo

El proceso de refinación del plomo consta de tres pasos importantes, tomando en cuenta que la

línea de beneficio es la pirometalurgia

- Tostación, donde el concentrado es calentado para que el sulfuro de plomo PbS pase a óxido de plomo PbO , al cual se añade una mezcla con sílice, caliza y material fundente en exceso, se calienta en presencia de aire hasta que el sulfuro de plomo se convierte en óxido.
- Fusión, para este paso se requiere reducir el plomo a forma metálica, para lo cual se introduce en un horno mezclando el óxido de plomo con coque, caliza, fundentes y se insufla una corriente de aire. El carbón reduce el óxido de plomo y forma plomo metálico de baja pureza.
- Afino, se separan los metales que acompañan al plomo, este proceso se lleva a cabo en varias etapas con el uso de reactivos químicos, por ejemplo, el hierro y carbonato se envían a la escoria con la adición de oxígeno y sílice con la finalidad de conseguir plomo en un grado de pureza del 99.99% (SGM. 2023).

Para refinar el plomo se requiere de un proceso de fundición en la cual se agrega coque (carbón) al óxido de plomo (PbO) remanente y se mezcla con aire en un horno a una temperatura muy elevada para obtener plomo metálico, en el horno el coque desplaza al oxígeno presente en el plomo y forma CO_2 , finalmente el plomo fundido queda en la parte inferior, en el horno generalmente se agrega piedra caliza o minerales de hierro para mejorar el proceso.

Cabe mencionar que más de la mitad del plomo que se comercializa para consumo en la industria proviene de materiales de reciclaje, por lo que no se requiere de procesos de concentración, pero sí se requiere de las fundiciones para poder reutilizarlo, por lo cual los gases contaminantes aún se siguen generando, en conjunto con las escorias o residuos de la fundición.

1.9. Oferta mundial y demanda de plomo

El plomo representa uno de los metales que más usos tiene dentro de la vida humana por lo que se justifica la implementación de más de un método para obtención de dicho metal a partir de los minerales que lo contienen. Otra vía de obtención de este metal es el reciclaje que se ha

incrementado ya que la utilización de los productos elaborados con este metal tiene un tiempo de uso limitado en algunos artefactos y baterías de gran demanda, que una vez que se desechan se puede extraer nuevamente para su reaprovechamiento. Cerca del 50% del consumo de plomo a nivel mundial proviene de materiales reciclados y reutilizados. Hasta hace algunos años todo proceso de reciclaje hasta la obtención de plomo metálico se hacía por medio de la fundición ya que este proceso garantiza la máxima recuperación de los metales de interés, sin embargo, tiende a generar una gran cantidad de gases que son, en la mayoría de las veces, difíciles de tratar y controlar. Estos procesos son criticados debido a la emisión de gases contaminantes como el dióxido de azufre por la oxidación de azufre presente en conjunto al plomo a temperaturas elevadas, además de las emisiones de material particulado.

Los principales productores de plomo en 2020 (Figura 4) fueron China, el cual produce casi la mitad del plomo que se consume a nivel mundial; seguido de Australia y Estados Unidos que juntos apenas producen poco más de la mitad que el país asiático, Perú y México son los países que siguen en cuanto a la producción de plomo, pero sus números están muy por debajo de lo que representan los líderes en la industria. La Figura 5 muestra la participación en la producción a nivel mundial, estos en orden de descendencia. Ahora mismo hay una producción masiva de plomo. Pero en 2020 la producción rondó más de los 3 millones de toneladas, por otro lado; las reservas de plomo a nivel mundial muestran un cambio en cuanto a los índices de producción debido a que China no es el país que tiene más reservas a nivel mundial. Australia lidera esta categoría con 37 millones de toneladas seguido por China que cuenta con un poco más de 18 millones de toneladas en sus reservas (USGS 2021).

El consumo global del plomo procesado ha sido de más de 8 millones de toneladas en 2020 y los principales consumidores fueron China, Norteamérica y Alemania (USGS, 2021).

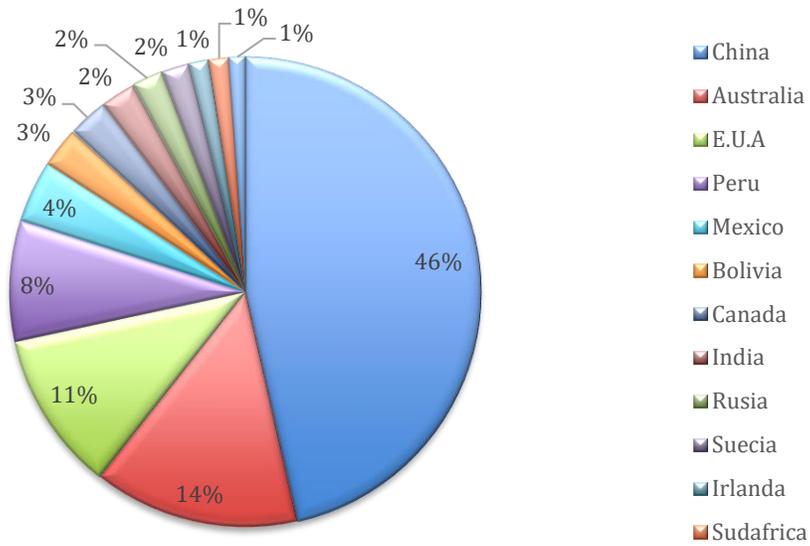


Figura 4. Participación de los principales países productores de plomo (USGS 2021).

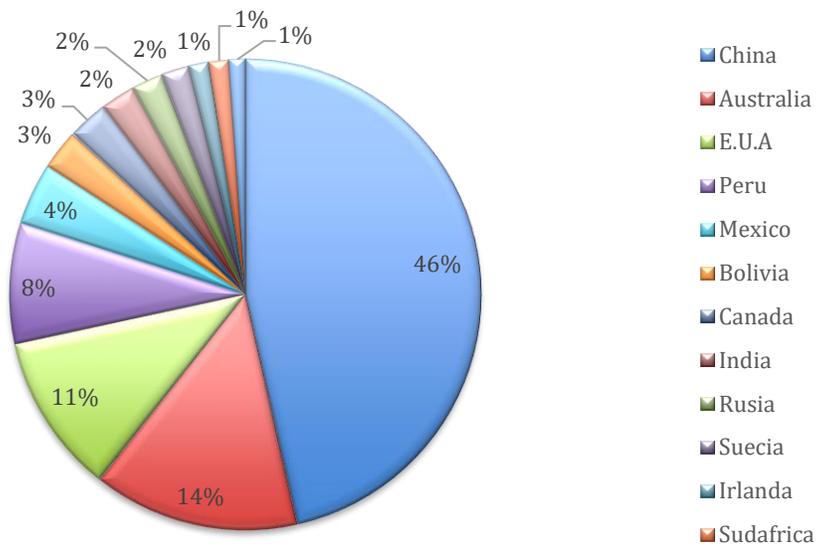


Figura 5. Principales reservas en el mundo (USGS 2021).

Nota. Reservas de plomo en millones de toneladas

2. Antecedentes

En las últimas décadas, se han utilizado diversos métodos para el tratamiento de pastas de baterías de desecho, entre los que se incluyen los procesos pirometalúrgicos y los hidro-electrometalúrgicos (Prengaman, 1980), aunque los métodos pirometalúrgicos representan más del 90% de la tecnología usada para la recuperación de este metal, estos métodos han sido objeto de fuertes críticas debido a las emisiones de CO₂ generadas al descomponer el PbSO₄ a temperaturas superiores a los 1000 °C por el uso de coque o metano, y la emisión de plomo en los humos resultantes (Sonmez et. al., 2009). En respuesta, se proponen nuevos métodos para el desarrollo de procesos hidrometalúrgicos (Tabla 3), aunque estos aún presentan la desventaja de una tasa de recuperación de plomo inferior ya que no se alcanzan recuperaciones mayores que 65% de plomo en solución y las temperaturas son muy altas lo que hace que los sistemas sean inestables (Pan et. al., 2012).

Tabla 3. Métodos alternativos para recuperación de plomo

Método	Referencia
Proceso Ginatta	(Maja et al., 1990)
Proceso PLACID	(Diaz et al., 1995, Díaz and Andrews 1996)
Electrolito alcalino-glicerol	(Morachevskii et al., 1996)
Proceso Isasmelt	(Ramus and Hawkins 1993)
Electrolisis de una solución de óxido de plomo.	(Pan et al., 2012)
Desulfuración con carbonato de sodio e hidróxido de sodio	(Lyakov et al., 2007)
Lixiviación acida a presión con oxígeno	(Xu et al., 2011)

Si bien los métodos mencionados pueden ser rápidos en el tratamiento de las pastas de baterías de desecho, su potencial de contaminación es alta debido a que los reactivos que se usan en estas propuestas no son eficaces en la reducción de la producción de agentes contaminantes liberados al ambiente en forma de gases o polvos, o también presentan problemas de contaminación de aguas. La descomposición del sulfato de plomo, por ejemplo, puede generar emisiones de dióxido de

azufre, que contribuyen directamente al deterioro de la capa de ozono y a la generación de la lluvia ácida. Si en las pruebas realizadas no se tiene un control de la temperatura en la solución generan gases que se dispersan en el aire, si bien la cantidad de gases es baja en comparación con los procesos pirometalúrgicos, esta emisión se puede controlar de mejor manera, para que no tenga efectos negativos que presenten problemas de salud humana debido a la exposición a partículas y gases contaminantes, por ello es necesario experimentar con más alternativas en los métodos ya probados y buscar reactivos que sean más eficaces para el cuidado del medio ambiente y que garanticen una eficiencia en la recuperación de plomo proveniente de la minería y como producto del reciclaje.

Por lo que se hace necesario buscar alternativas que minimicen estos impactos ambientales, al mismo tiempo que se garantice la eficacia del proceso de recuperación de los materiales valiosos.

2.1. Estudios termodinámicos

La Figura 6, muestra el diagrama de predominancia para el sistema Pb-Cit-S-H₂O a 25 °C, en este diagrama se observa que dentro de la zona de estabilidad del agua y en un rango de pH de 5 y 8.5, el plomo forma dos complejos solubles con citrato $Pb(cit)^-$ y $Pb(cit)_2^{4-}$, a valores de pH menores que 5, se promueve la precipitación de un complejo $Pb(Hcit)$ y del $PbSO_4$. Por otro lado, a un pH mayor que 8.5, se establece la precipitación del hidróxido $Pb(OH)_2$ (Villa, Agudelo, et. al., 2018).

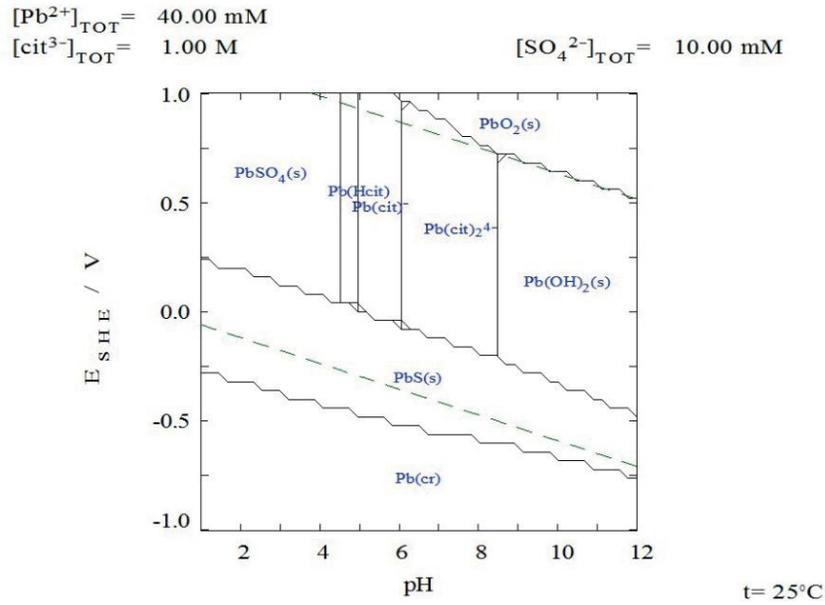


Figura 6. Diagrama de predominancia para el sistema Pb - citrato - S - H₂O a 25°C (Villa, Agudelo, et. al., 2018)

La Figura 7, muestra el diagrama de fracción de especies a 0.5 V vs SHE y permite observar la presencia de los complejos $Pb(cit)_2^{4-}$ y $Pb(cit)^-$ en solución, a pH de 7.5 el 60% del plomo en solución se le atribuye al complejo $Pb(cit)_2^{4-}$, mientras que para la especie $Pb(cit)^-$ su presencia es de tan solo el 30% a un pH de 5.5.

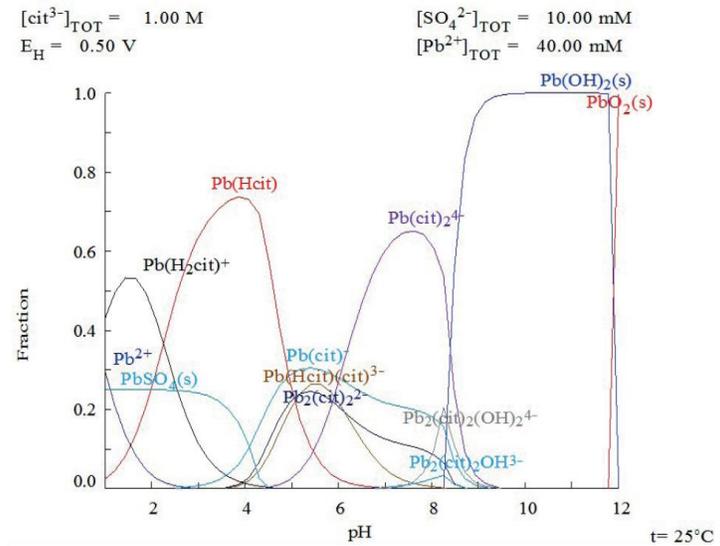


Figura 7. Diagrama de fracción de especies del sistema Pb^{2+} en presencia de citrato de sodio (Villa, Agudelo, et. al., 2018)

Por otro lado, en el diagrama de solubilidad de la Figura 8 muestra que el plomo es soluble en citrato desde un pH 4 hasta un pH de 8, donde disminuye su presencia. Por otro lado, el ion sulfato es soluble a pH básico hasta un pH de 5, a partir del cual su solubilidad disminuye.

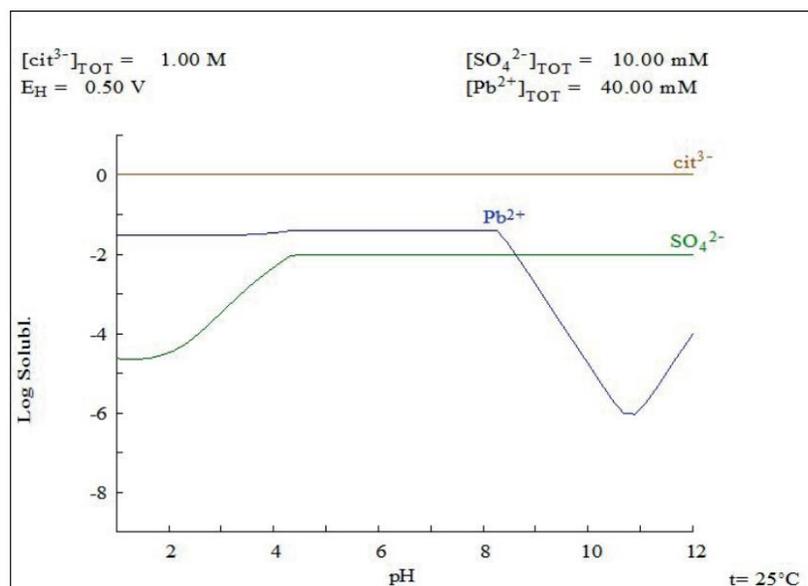


Figura 8. Diagrama de solubilidad de Pb^{2+} en presencia de citrato de sodio (Villa, Agudelo, et. al., 2018)

De acuerdo con los diagramas de estabilidad y solubilidad, se puede inferir que es factible obtener

plomo mediante la lixiviación de PbS con una solución de citrato de sodio a temperatura de 25 °C y un pH entre 5 y 8. Se pueden obtener dos complejos solubles de plomo con citrato, el $\text{Pb}(\text{cit})^-$ y el $\text{Pb}(\text{cit})_2^{4-}$.

2.2. Diseño experimental

El diseño de experimentos es una técnica que pertenece al área de estadística la cual se encarga de valorar las causas y efectos que tienen las variables dentro de la experimentación en una o varias pruebas en una investigación experimental. Al aplicar una técnica se puede manipular las variables intencionalmente para poder cuantificar los efectos de esta, de tal manera que se pueda demostrar que, al modificar la variable independiente, esta a su vez, modifica los efectos de la dependiente, lo cual se valida con la experimentación de la investigación.

Se define como variables a los valores que toman importancia dentro de la experimentación entre los que podemos destacar. La variable independiente es aquella que se manipula y pone a prueba en una investigación para corroborar la veracidad o falsedad de una hipótesis. Específicamente, una variable es una cualidad, aspecto o característica que afecta a otra variable, los valores de esta variable se modifican durante la investigación. En segundo lugar, una variable dependiente es aquella cualidad o característica que se ve afectada como consecuencia de la manipulación de la variable independiente, estas se miden para interpretar los datos de una investigación.

En el diseño experimental podemos determinar la manera en que se pueden manipular las variables dentro del experimento para poder conseguir resultados más confiables, es un método que trata los datos cuantitativos ya que es posible medir la inferencia dentro de los resultados en comparación de los cualitativos que muchas veces se usan como referencia. El objetivo principal de un diseño experimental es la extracción de conclusiones acertadas y sin problemas dentro del marco conceptual (Velázquez 2018).

2.3. Tipos de diseño experimental.

A) ANOVA es una metodología para el análisis de varianza. El análisis de varianza sirve para verificar si hay diferencias estadísticamente significativas entre medias cuando

tenemos más de dos muestras o grupos en el mismo planteamiento. El procedimiento para comparar estos valores está basado en la varianza global observada en los grupos de datos numéricos a comparar. Típicamente, el análisis de varianza se utiliza para asociar una probabilidad a la conclusión de que la media de una población o tratamiento es distinta de la media de otra población. El objetivo del análisis de la varianza (ANOVA) se basa en la descomposición de la variabilidad total en dos partes, una parte debida a la variabilidad entre las distintas poblaciones o tratamientos (variabilidad entre grupos o variabilidad explicada por el diseño) y otra parte que puede considerarse como la variabilidad intrínseca de las observaciones (variabilidad dentro de los grupos o residual) (Robert 2008).

B) Los experimentos con un factor permiten comprar más de dos tratamientos que corresponden a niveles de un mismo factor. Los experimentos con varios factores, diseños factoriales; en muchos experimentos interviene el estudio de los efectos de dos o más factores. En general, los diseños factoriales son lo más eficientes para este tipo de experimentos. Por diseño factorial se entiende que en cada ensayo o réplica completa del experimento se investigan todas las combinaciones posibles de los niveles de los factores. Por ejemplo, si el factor A tiene (a) niveles y el factor B tiene (b) niveles, cada réplica contiene todas las (ab) combinaciones de los tratamientos. Cuando los factores están incluidos en un diseño factorial, es común decir que están cruzados. La necesidad de estudiar conjuntamente varios factores obedece a la posibilidad de que el efecto de un factor cambie según los niveles de otros factores, esto es, que los factores interactúen, o exista interacción. También se utilizan los arreglos factoriales cuando se quiere optimizar la respuesta o variable dependiente, esto es, se quiere encontrar la combinación de niveles de los factores que producen un valor óptimo de la variable dependiente. El efecto de un factor se define como el cambio en la respuesta producido por un cambio del nivel de un factor. Con frecuencia se le llama efecto principal porque se refiere a los factores de interés primario en el experimento (Montgomery 2008).

C) Diseño factorial 2^n , este tipo de diseño experimental es usado en experimentos es donde se tiene dos o más factores que se desean estudiar o evaluar sus efectos, ya sea en conjunto o individualmente, el factor más importante es “n” ya que indica el número de niveles que se tendrá para cada una de las variables dentro del estudio, cabe mencionar que los niveles son cualidades que pueden ser cuantitativas o cualitativas ya que se refiere no

solo a insumos usados en la experimentación sino que también se podría referir a maquinaria o mano de obra. El diseño 2^n es de particular utilidad en las etapas iniciales del trabajo experimental, cuando probablemente se estén investigando muchos factores. Este diseño proporciona el menor número de corridas con las que pueden estudiarse “n” factores en un diseño factorial completo. Por consiguiente, estos diseños se usan ampliamente en los experimentos de análisis o selección de factores (Montgomery 2008).

2.4. Diseño seleccionado para el trabajo.

Para este trabajo se hace uso de un diseño factorial 2^n debido a que se trata de variables para elementos “cuantitativos”, concentración (M), peso (SL) y tiempo (min). Cada una de estas variables (factores) tendrá tres niveles alto, medio y bajo, con lo cual se realiza un análisis estadístico, en donde se evalúan las causas y efectos de las variables involucradas en el experimento, las pruebas se dividen en grupos donde se varía el pH, la cantidad de sólidos y el tiempo de lixiviación de las muestras, se comparan los resultados y se verifica en qué grupo se tienen resultados más favorables.

3. Metodología experimental

En esta sección se describen los reactivos, equipos y técnicas usadas en el proceso de experimentación, el proceso implementado, las condiciones a las cuales fueron tomadas las muestras, desde la caracterización del mineral, hasta la cuantificación de especies con la finalidad de elaborar una metodología de trabajo en las pruebas de lixiviación y evaluar la recuperación de plomo.

3.1. Materiales y equipos

Reactivos usados

- Citrato de Sodio ($\text{NaH}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}(\text{CO})_3)$)

Es un compuesto cristalino blanco con sabor salino refrescante. La solución acuosa es ligeramente alcalina, con un pH aproximado de 8, se usa como antioxidante para preservar los alimentos, así como para mejorar el efecto de otros antioxidantes y regulador de acidez, como compuesto aromático comúnmente es encontrado en alimentos que requieren de refrigeración, embutidos y preparados con sabores artificiales (Merck #90, 2023).

- Peróxido de hidrogeno (H_2O_2)

El peróxido de hidrógeno, conocido también como agua oxigenada es un líquido incoloro a temperatura ambiente con sabor amargo. El peróxido de hidrógeno es inestable y se descompone rápidamente a oxígeno y agua con liberación de calor. Aunque no es inflamable, es un agente oxidante potente que puede causar combustión espontánea cuando entra en contacto con materia orgánica.

Se encuentra en bajas concentraciones (3-9%) en muchos productos domésticos, medicinales y como blanqueador de vestimentas y el cabello; a concentraciones más altas se usa para blanquear telas y papel, como componente de combustibles para cohetes, para fabricar espuma de caucho y sustancias químicas orgánicas (Merck #89, 2023)

- Ácido sulfúrico (H_2SO_4 .)

Está formada por dos átomos de hidrógeno, uno de azufre y cuatro de oxígeno, también se le

conoce como ácido tetraoxosulfúrico o tetraoxosulfato (IV) de hidrógeno. En condiciones normales el ácido sulfúrico se presenta como un líquido aceitoso y viscoso, transparente o ligeramente amarillo, en función de su concentración, es soluble en agua y tiene un gran efecto deshidratante, por lo que puede utilizarse para el secado de gases y líquidos. Además, es un potente agente oxidante a altas temperaturas (Merck #91, 2023)

- Hidróxido de sodio (NaOH)

También conocido como sosa cáustica, es usado en la industria (principalmente como una base) en la fabricación de papel, tejidos y detergentes. Además, es usado en la industria petrolera en la elaboración de lodos de perforación base agua. A temperatura ambiente es un sólido blanco cristalino sin olor que absorbe humedad del aire. Cuando se disuelve en agua o se neutraliza con un ácido libera una gran cantidad de calor que puede ser suficiente como para encender materiales combustibles. Es muy corrosivo, generalmente se usa en forma sólida o como una solución.

- Ácido clorhídrico (HCl)

Es un compuesto inorgánico que se forma por la disolución en el agua de cloruro de hidrógeno, originando el ión hidronio (H_3O^+) y el ion cloruro (Cl^-), es un ácido fuerte que se ioniza completamente en el agua y sus productos de la ionización son estables.

El método principal para la producción industrial del HCl es la cloración de compuestos orgánicos para producir, diclorometano, tricloroetileno, percloroetileno o cloruro de vinilo, entre otros. Pueden producir irritación y problemas severos en las vías respiratorias. Se usa en el control de pH en los productos farmacéuticos, alimentos y agua potable. También se emplea en la neutralización de los flujos de desecho que contienen material alcalino.

- Ácido nítrico (HNO_3)

Los alquimistas del siglo VIII lo llamaron aqua fortis (agua fuerte), aqua valens (agua poderosa) o espíritu de nitró. Es un ácido altamente corrosivo y tóxico que puede causar quemaduras graves. Incoloro cuando es puro. Las muestras más viejas tienden a adquirir un tono amarillo debido a la acumulación de óxidos de nitrógeno, es miscible en agua en todas las proporciones, formando hidratos a baja temperatura. Se utiliza principalmente en la fabricación de nitrato de amonio

(NH_4NO_3) para fertilizantes, también se utiliza para la fabricación de explosivos (como nitroglicerina), nitrocotón o guncotton, plásticos y tintes (Merck #94, 2023).

Tiene usos adicionales en metalurgia y refinación, ya que reacciona con la mayoría de los metales y en la síntesis orgánica. Cuando se combina con ácido clorhídrico, forma agua regia, uno de los pocos reactivos capaces de disolver oro y platino.

- Permanganato de Potasio (KMnO_4)

Es un compuesto químico formado por iones de potasio (K^+) y permanganato (MnO_4^-). Es un agente oxidante fuerte, tanto sólido como en solución acuosa presenta un color violeta intenso. Reaccionan en medio ácido con el yoduro de potasio, método empleado en la obtención de yodo metálico. El catión potasio actúa con estado de oxidación 1^+ , y el anión permangánico con 1^- (MnO_4); estados de oxidación (Mn^{7+} , O^{2-}) (Merck #89, 2023).

Es utilizado como agente oxidante en muchas reacciones químicas en el laboratorio y la industria. Se aprovechan también sus propiedades desinfectantes y en desodorantes. Se utiliza para tratar algunas enfermedades parasitarias de los peces, o en el tratamiento de algunas afecciones de la piel como hongos o dermatosis.

En química analítica, una solución acuosa estandarizada se utiliza con frecuencia como titulante oxidante en titulaciones redox debido a su intenso color violeta, el permanganato se reduce al catión Mn^{2+} , incoloro, en soluciones ácidas. En soluciones neutras, el permanganato sólo se reduce a MnO_2 , un precipitado marrón en el cual el manganeso tiene su estado de oxidación 4^+ , en soluciones alcalinas, se reduce a su estado 7^+ , dando K_2MnO_4 . En soluciones diluidas se utilizan como enjuague bucal (0.15 %), desinfectante para las manos (alrededor del 1.8 %).

La Tabla 4 muestra un resumen de los reactivos que se usaron en la parte experimental de este trabajo.

Tabla 4. Resumen de reactivos usados en el proceso experimental

Reactivo	Formula	Peso molecula r g/mol	Densidad g/ml	Estado	Pureza %	Marca
Citrato de Sodio	$\text{NaH}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}(\text{COO})_3)$	294.1	-	Sólido	99	MEYER
Peróxido de Hidrogeno	H_2O_2	34	1.1	Líquido	30	MEYER
Ácido Clorhídrico	HCl	36.458	1.12	Líquido	36.9	MEYER
Ácido Nítrico	HNO_3	63.01	1.51	Líquido	76.9	MEYER
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	98.08	1.83	Líquido	99.9	MEYER
Hidróxido de Sodio	NaOH	39.997	-	Sólido	99	MEYER
Permanganato de potasio	KMnO_4	158.03	-	Sólido	99	MEYER

Equipos usados

- Agitador orbital SK-300

Plataforma de agitación por bancada marca Jeitech. modelo SK 300 el cual tiene un movimiento de agitación característico (adelante-atrás, izquierda-derecha) efecto que da un óptimo rendimiento. El sistema está conformado por un motor y una plataforma agitadora la cual a su vez se conecta a los matraces por medio de bandas de seguridad adaptables para un volumen de 250 ml, esta opción de agitación orbital está controlada de tal manera que el oxígeno entrante es mínimo y ayuda a que las condiciones experimentales (volumen, pH, temperatura) no cambien con el tiempo, este aparato está diseñado para poder realizar pruebas de tiempo muy prolongado ya que su mecanismo de agitación es programable hasta las 72 horas, tiene un área de plataforma de 35x35 cm y una capacidad de hasta 12 pruebas simultaneas, la velocidad es uniforme en toda la plataforma y se puede utilizar en un rango de 10-500 RPM con un radio máximo de 40 cm, la corriente necesaria para poder usar este agitador es de 230 V, cuenta con una pantalla led en la cual se pueden observar las condiciones con las que se está trabajando (tiempo de operación, velocidad y modo automático o manual). De esta manera la plataforma de agitación orbital se puede utilizar para la toma de muestras experimentales muy precisas. En la Figura 9 muestra el

agitador orbital usado en las pruebas preliminares de este trabajo (Tech #104, 2016).



Figura 9. Agitador orbital Sk-300 (Tech #104, 2016)

- Agitador mecánico Caframo BDC-250

El agitador mecánico tipo petite caframo BDC-250 está conformado por un motor ajustable a varias alturas (10-30 cm) con una base de acero que da estabilidad a manera de contrapeso. El motor realiza la tarea de conectar con una propela de acero inoxidable para que la agitación sea uniforme, este tipo de agitadores son adaptables a recipientes de un volumen máximo de 2000 ml en un diámetro de hasta 20 cm ya que el tamaño del motor no es adaptable para un radio muy extendido de transmisión de la fuerza motor. La propela tiene una longitud de (25-30 cm) lo que hace que la agitación sea eficiente y constante, el tiempo de operación máximo sugerido por el fabricante en la ficha técnica es de 18 horas sin supervisión y hasta 24 horas con la seguridad de un encargado, el aparato trabaja en un rango de (50-2500 rpm). El diseño del aspa integrado no permite cambios de temperatura en la solución que se está agitando, su diseño sencillo y practico hace que sea adaptable a todo tipo de aparatos de medición (termómetros o electrodos) siempre y cuando no se atasquen con el aspa de lo contrario el motor se apagara de inmediato, la corriente usada por este agitador es de (120-240 V). Cuenta con una pantalla digital y un controlador de velocidad manual. En la Figura 10, se muestra el agitador mecánico Caframo – BDC-250 que se utilizó en las pruebas de lixiviación a condiciones controladas (Caframo #81, 2021).



Figura 10. Agitador Mecánico Caframo BDC-250 (Caframo #81, 2021)

- Parrilla eléctrica para calentamiento y agitación magnética Thermo - super nova-20536

Las parrillas de cerámica para calentamiento y agitación magnética son ampliamente eficaces en los laboratorios ya que proporcionan ventajas a la hora de realizar ambas tareas sin la necesidad de usar más artefactos. La parrilla Thermo - super nova-20536 cuenta con un rango de agitación de (0-1000 rpm) lo que la hace de gran ayuda para realizar disoluciones de reactivos en la preparación de las pruebas, además tiene la función de calentar uniformemente en un rango de temperatura (0-999 °C). Cuenta con la función de programar el apagado de las dos tareas en un rango de (1-2-3-4-5 min) además de hacer el apagado manual. La Figura 11 muestra la parrilla de agitación y calentamiento Thermo - super nova-20536 usada en las pruebas experimentales de este trabajo (SCIENTIFIC #102, 2015).



Figura 11. Parrilla Thermo - super nova-20536. Para calentamiento y agitación magnética (SCIENTIFIC #102, 2015)

- Medidor multiparámetro (pH, ORP, Temperatura), Hanna S-5521

El medidor de pH, ORP, temperatura y de ion selectivo Hanna S-5521 permite realizar lecturas de los parámetros de trabajo ya que cuenta con un canal de entrada de información y un indicador de temperatura, los parámetros de pH y ORP no se pueden ver simultáneamente, pero se compensa con la alta precisión que tiene el aparato. Los electrodos de lectura para ambas mediciones se conectan por medio de una entrada BCN y cuentan con un cable de longitud de 60 cm, el electrodo de lectura para pH es de cristal y cuenta con un alambre de platino, el control de temperatura es usado con un sensor de aguja de acero inoxidable sensible a las soluciones. Por otro lado, el sensor de ion selectivo es ideal para una variedad de aplicaciones en el tratamiento de agua potable, monitoreo ambiental y baños de chapado. La membrana de cristal de fluoruro de lantano produce un cambio potencial debido al intercambio iónico de fluoruro entre la membrana y la muestra. Los elementos sensores internos están alojados dentro de un cuerpo duradero compuesto por una mezcla de polieterimida (PEI) y Epoxi. El aparato, medidor multiparámetro cuenta con una pantalla LCD, la toma de datos puede ser manual o automática ya que cuenta con una memoria que le permite almacenar hasta 600,000 datos de manera continua o selectiva para posteriormente pasarlos a una computadora y trabajar con mayor libertad, esta función de guardado de datos agiliza el ajuste de las condiciones a las que se trabaje. La calibración de pH se realiza en tres puntos con lo cual la precisión de los datos mostrados es mucho más amplia en comparación con aparatos que se calibran en dos puntos, la corriente necesaria para el funcionamiento del aparato de 110-220 V. En la Figura 12 se muestra el medidor multiparámetro (pH, ORP, Temperatura,

Hanna S-5521 usado en las pruebas experimentales (instruments #86, 2015).



Figura 12. Medidor multiparámetro (pH, ORP, Temperatura). Hanna S-5521(instruments #86, 2015).

- Bascula analítica OHAUS – Pioneer PA-313

La bascula analítica tiene una precisión de hasta 0.001 g y la pérdida o ganancia en peso de material es muy poca, cuenta con un sistema de tarado aislado para evitar que el viento no influya en el peso, sistema de nivelación y balanceo en los cuatro apoyos para que en todo momento está centrada y nivelada, la pantalla digital permite ver el peso del material en todo momento y la corriente necesaria para que funcione es de 110-220 V. la Figura 13 muestra la báscula analítica OHAUS -Pioneer PA-313 usada para pesar reactivos y mineral en las pruebas de laboratorio (OHAUS, #97, 2019).



Figura 13. Báscula analítica OHAUS -Pioneer PA-313 (OHAUS, #97, 2019)

- Micropipeta cole-parmer Omega de 0.05-1 ml y 0.05-5.0 ml

Las micropipetas y pipetas Omega tienen un ajuste de hasta (0.1 mL) por lo que la precisión en las sustancias adicionadas es muy controlada y el volumen en las pruebas experimentales no cambia de manera perceptible. Este tipo de pipetas cuentan con un sistema de extracción por succión, las puntas de vacío se pueden cambiar para que las soluciones que se utilizan no se mezclen entre sí, en la parte superior cuentan con un gancho para que siempre estén de manera vertical sin la necesidad de tener presión en las puntas, se cuelgan de lo contrario el sistema de empaques en la succión se ve afectado y propicia la imprecisión de los volúmenes tomados. Existen diferentes rangos de volúmenes en estos aparatos, para el experimento usamos dos micropipetas, de 0.05-1.0 ml y de 0.1-5.0 ml. La Figura 14 muestra una de las pipetas usadas en las pruebas de lixiviación tanto para adicionar soluciones, así como para la toma de muestras (Cole-Parmer #82, 2022)



Figura 14. Micropipeta Cole-Parmer. Omega de 0.05-5.0 ml (Cole-Parmer #82, 2022)

En el proceso de experimentación se usaron diversos recipientes de cristal unos para medir volumen, otros para preparar soluciones que se usarían en la lixiviación y otros más para almacenar soluciones una vez que ya están preparadas.

3.2. Sistema de lixiviación experimental

Se diseñó un sistema de lixiviación experimental para poder realizar las pruebas con las condiciones controladas y que estas se mantengan estables en todo momento. Dicho sistema consta de un agitador mecánico caframo BDC–250 a una velocidad de 600 RPM el cual se adaptó a una parrilla para calentamiento por inducción magnética Thermo super nova–20536 con la finalidad de mantener la temperatura constante en el reactor de vidrio Pyrex (vaso y cristizador) empleado en las pruebas, las lecturas para los datos de pH, ORP y control de temperatura se realizaron con el medidor multiparámetro Hanna S–5521 y sus electrodos, al igual que el sistema de extracción de muestras se montaron en una tapa de plástico para que el sistema se mantenga estable en todo momento e impedir la entrada de oxígeno en el sistema de lixiviación.

La Figura 15 muestra el sistema de lixiviación completo y en operación durante el proceso experimental, se observan los electrodos, el motor de agitación, la parrilla y los recipientes que conforman la operación.



Figura 15. Sistema de lixiviación experimental

3.3. Caracterización de mineral

En el proceso de experimentación durante las diferentes etapas se utilizaron diferentes técnicas para el análisis químico. Para la cuantificación de especies minerales presentes en la muestra usada se hizo uso del método de determinación por Difracción de Rayos X para el análisis de muestras tomadas en solución se realizó por absorción atómica.

3.3.1. Difracción de rayos X

La difracción en polvo es un método que permite identificar los minerales por su estructura cristalina (William, M. et, al. 2021). La utilidad de este método ha crecido y su campo se ha extendido con la introducción del difractómetro de rayos X.

Lo anterior es posible gracias a que los minerales son cristalinos y la distribución regular en el espacio de sus componentes se describe por medio de las redes cristalinas, que manifiestan la repetición periódica de la celda del mineral. Una celda es una unidad en forma de paralelepípedo que, repetida idénticamente, llena todo el espacio del cristal. La descripción de la celda proporciona toda la información sobre la estructura cristalina del mineral.

- Existen dos niveles de descripción de la celda dado por los parámetros del paralelepípedo. Tres aristas (a , b , c) y tres ángulos (α , β , γ)
- Disposición de átomos en la celda, la difracción de polvos nos reporta sobre estos dos niveles, por lo que nos permite distinguir minerales con redes similares.

El método de polvo cristalino permite obtener una lista de espaciados e intensidades (datos de difracción) de una forma rápida y sencilla.

La muestra de mineral o de roca para análisis difractométrico se prepara reduciéndola a polvo fino, y se extiende sobre un porta muestras, usando una pequeña cantidad de aglomerante adhesivo. El resultado de la pulverización es la obtención de un número muy elevado de pequeños cristalitos, los cuales pueden reflejar los rayos X.

El instrumento para la medida del difractograma es el difractómetro D8-Advance (Figura 16), está formado por una fuente de rayos X, un porta muestras montado sobre un goniómetro giratorio y un detector. El porta muestras, situado en posición, gira según la trayectoria de un haz combinado de rayos X, mientras que un detector de estos rayos, que se encuentra montado en un brazo, gira alrededor para captar las señales difractadas de los mismos.

Una vez que se obtiene el difractograma, el cual es un gráfico que en abscisas indica el ángulo de difracción y en ordenadas la intensidad correspondiente, y los datos de la muestra analizada, la identificación consiste en hallar en la base de datos el mineral cuyo difractograma corresponde.



Figura 16. Difractómetro usado en la experimentación

- Análisis para la muestra de mineral de galena

Para la determinación y cuantificación de especies presentes en el material de trabajo se tomó una porción de la muestra seca de 1.0 g (± 0.001 g), previamente pulverizada y preparada a un tamaño de fracción de $-53/+44 \mu\text{m}$ ($-270/+325$ mallas) y con apoyo del Laboratorio de Análisis de la Universidad Autónoma Metropolitana (UAM) - Unidad Iztapalapa, el cual cuenta con un difractómetro, se analizó mediante difracción de rayos X, en un equipo D8-Advance con un intervalo de 2° - 90° para un ángulo 2θ , a una velocidad de $8^\circ/\text{min}$,

3.3.2. Espectroscopia de absorción atómica

Esta técnica analítica se considera como otro procedimiento “húmedo” ya que la muestra original debe estar completamente disuelta en una solución antes de analizarse (Henry Hernández, 2001). La absorción atómica es una técnica capaz de detectar y determinar cuantitativamente la mayoría de los elementos del Sistema Periódico. El método consiste en la medición de las especies atómicas por su absorción a una longitud de onda particular. La fuente de energía de esta técnica es una fuente luminosa (una lámpara de cátodo hueco), con un espectro electromagnético que abarca desde la radiación visible hasta la ultravioleta.

Durante el proceso de determinación se forma una nube que representa idealmente los átomos libres de cualquier fuerza de enlace molecular, cuando la energía luminosa es equivalente a la

necesaria para que el átomo pase de sus niveles energéticos más bajos a los más altos, es absorbida y causa la excitación del átomo. El haz luminoso atraviesa la nube y su absorción es detectada por un espectrómetro. Para determinar las concentraciones de los elementos mediante esta técnica analítica, los átomos deben estar completamente libres de todo enlace que exista en el estado sólido o líquido, pues los electrones no absorberán del haz las longitudes de onda específicas si se encuentran de algún modo ligados con los átomos que les rodean. La solución de ensayo es aspirada como una fina niebla dentro de una llama, donde se convierte en vapor químico. La nube representa idealmente los átomos libres de cualquier fuerza de enlace molecular, cuando la energía luminosa es equivalente a la necesaria para que el átomo pase de sus niveles energéticos más bajos a los más altos, es absorbida y causa la excitación del átomo. El haz luminoso atraviesa la nube muestra y su absorción es detectada por un espectrómetro.

Para determinar las concentraciones de los elementos mediante esta técnica analítica, los átomos deben estar completamente libres de todo enlace que exista en el estado sólido o líquido, pues los electrones no absorberán del haz las longitudes de onda específicas si se encuentran de algún modo ligados con los átomos que les rodean. La solución de ensayo es aspirada como una fina niebla dentro de una llama, donde se convierte en vapor químico.

- Análisis de muestra resultante en la digestión acida.

Se realizó una digestión ácida para el cálculo de contenidos metálicos (plomo, hierro y cobre) presentes en el mineral de galena, para la cual se preparó una solución de agua regia en 150 ml, de los cuales, 100 ml fueron ácido clorhídrico y 50 ml ácido nítrico en la cual se vertió 0.1 g de mineral de galena. La solución se calentó a una temperatura de 250 °C en la parrilla eléctrica Thermo - super nova-20536 durante un periodo de 3.5 horas, tiempo suficiente para que el volumen se viera reducido en 2/3 partes. Al calentar el agua regia a una temperatura elevada permite que se disuelvan todos los contenidos después se enfría para filtrarla y retirar sólidos, ya que estos representan un problema para el análisis químico, la solución se afora con agua desionizada a un volumen de 100 ml para realizar las lecturas en un equipo de absorción atómica.

Durante el proceso experimental la toma de muestras fue constante debido a la necesidad de observar el comportamiento en la lixiviación de plomo en las diferentes pruebas a condiciones establecidas, por lo cual se analizaron las muestras en un equipo de absorción atómica de la marca

Variant, modelo SpectrAA, de la serie 800-D con la finalidad de determinar los contenidos metálicos (plomo, hierro y cobre), para usar el equipo es necesaria una calibración con estándares. Estos estándares se prepararon en un volumen de 100 ml. En la Figura 17. se muestra el equipo de absorción atómica usado para las lecturas de las muestras solubles.



Figura 17. Equipo de absorción atómica Varian – SpectrAA 800 – D

3.3.3. Titulación o valoración

Es el método por el cual se determina la concentración de una muestra desconocida de una sustancia particular, mediante la adición de un reactivo estándar que reacciona con ella en proporción definida y conocida. La adición de un reactivo estándar (un reactivo de concentración conocida y frecuentemente denominado como reactivo titulado) se regula y se mide de alguna forma, requiriéndose un método que indique la cantidad de reactivo suficiente para reaccionar cuantitativamente con la sustancia que se determina (Harris, 2012). Como consecuencia, conociendo la proporción en que reaccionan las sustancias y teniendo determinada la cantidad de

una sustancia (el reactivo titulado) necesaria para reaccionar en esta proporción, se puede calcular fácilmente la cantidad desconocida de sustancia presente en el frasco de reacción.

En una titulación, el punto en que la cantidad de reactivo titulado adicionado es exactamente suficiente para que se combine en una proporción estequiométrica, o empíricamente reproducible con la sustancia que se determina, se llama punto de equivalencia. El punto final de una titulación debe coincidir con el punto de equivalencia o estar muy próximo de él, la diferencia entre los puntos de equivalencia y final se llama intervalo del indicador.

- Cuantificación del peróxido de hidrogeno en la lixiviación.

Con la finalidad de conocer el consumo de peróxido en las pruebas de lixiviación con condiciones controladas, se realizó la determinación por titulación, con permanganato de potasio (KMnO_4) que es un oxidante muy fuerte y capaz de reaccionar con el H_2O_2 para lo cual se estableció el procedimiento con una solución de 25 ml de agua desionizada y 5 ml de H_2SO_4 a 9 M en esta se colocó 1 ml del filtrado final de la lixiviación y se puso en agitación magnética a 600 RPM, en donde se adiciono el KMnO_4 a una concentración de 0.004 M en pequeñas adiciones con ayuda de una bureta color ámbar, el final de la titulación es indicado por el color rosa tenue en la solución a titular, el gasto del agente titulante determina la concentración de peróxido en la solución.

3.4. Termodinámica del sistema

Para el estudio del sistema termodinámico del sistema de trabajo se usó el software medusa chemistry® el cual nos da la facilidad de crear diagramas termodinámicos para observar el comportamiento de las especies minerales en solución con agentes orgánicos como es el caso del citrato de sodio, también permite evaluar el comportamiento de las diferentes especies minerales con la variación del potencial electroquímico y pH.

Los diagramas de predominancia para el sistema de trabajo, plomo–citrato a 25° C (Figura 19) se puede observar la formación de dos complejos iónicos de Pb-Cit de la zona de estabilidad del agua en un rango de pH 5-8, los complejos sólidos se muestran en el rango ácido (menor que 5) y a un pH más alcalino, mayor que 8 como hidróxido de plomo por lo que se plantea un rango de trabajo de pH entre 5 a 8 para llevar a cabo el proceso de lixiviación de la galena.

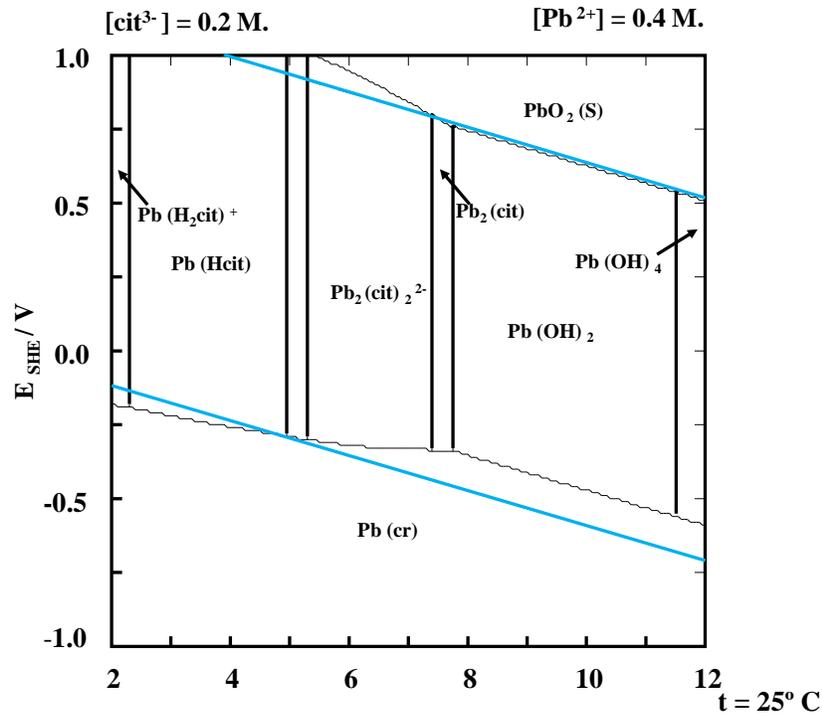


Figura 18. Diagrama de predominancia para el sistema Pb–Cit. a 0.2 M Citrato – 0.4 M Pb²⁺

Se realizó un diagrama de distribución de especies para evaluar las zonas de estabilidad del citrato a 0.2 M, esta es la concentración usada durante las pruebas de lixiviación en la fase experimental. La Figura 19 se muestra que el ión citrato (Cit³⁻) se encuentra disponible a valores de pH mayores que 5 por lo tanto ayudan a definir nuestro rango de trabajo unido al diagrama de predominancia del sistema Pb–Cit a un rango de pH de 5 a 8.

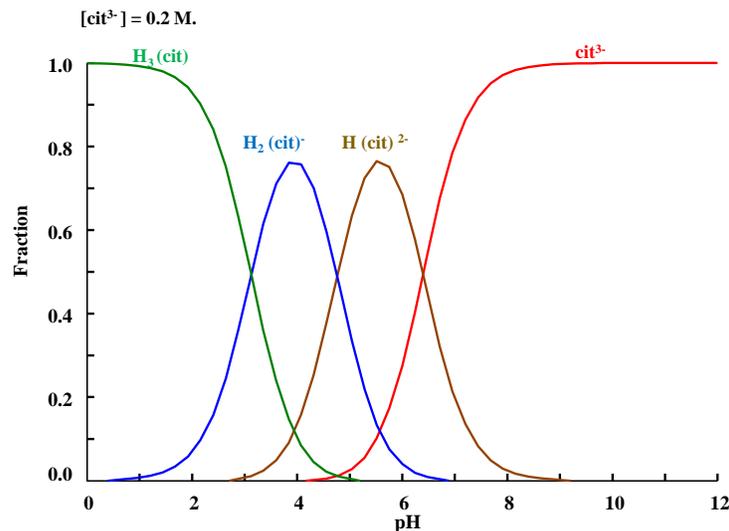


Figura 19. Diagrama de predominancia para el citrato a 25 °C

3.5. Metodología experimental

Las pruebas experimentales se plantearon de acuerdo con las conclusiones tomadas por el estudio termodinámico el cual nos permite predecir que es factible la lixiviación de plomo con ayuda del citrato como agente formador de complejos con el plomo a una concentración de 0.2 M.

El proceso experimental se divide en dos etapas; la primera etapa serán pruebas preliminares las cuales se realizaron en el agitador orbital SK – 300 a una velocidad de 250 RPM en un tiempo total de 10 horas, dos series para el valor de pH ambas con citrato de sodio y una de ellas con H₂O₂ con la finalidad el efecto del agente oxidante. Estas pruebas se realizaron variando el pH teniendo en total ocho pruebas a condiciones controladas; en la segunda etapa se consideran los resultados de las preliminares en las cuales se ajustaron los parámetros de velocidad a 600 RPM reemplazando el agitador por el caframo BDC 250 y el tiempo de lixiviación a menos de una hora con la variación de mineral en la solución para ver el efecto de la relación sólido/líquido.

3.5.1. Pruebas experimentales

Estas pruebas estuvieron divididas en dos grupos, con la finalidad de ver el efecto del oxidante utilizado, peróxido de hidrogeno (H₂O₂), citrato de sodio a pH 5, 6, 7 y 8, en cada una se disolvió 0.2 M de citrato de sodio con 3.0 g/l de mineral de galena y 100 ml en la cual se adiciono 1 ml de peróxido. Se prepararon las mismas soluciones, pero esta vez no se adiciono peróxido de hidrogeno, de tal manera que se tienen ocho pruebas preliminares a diferente pH con la finalidad de evaluar la recuperación de plomo lixiviado y el efecto del agente oxidante adicionado.

El pH se regulo con pequeñas alícuotas de ácido sulfúrico e hidróxido de sodio para el control del pH la temperatura se mantuvo a 25 °C a 250 rpm.

En la Figura 20 muestra el sistema de lixiviación para las pruebas preliminares, equipo de agitación orbital SK – 300 y el medidor multiparámetro de (pH, ORP y temperatura) usados en las pruebas preliminares.



Figura 20. Sistema de lixiviación usado en las pruebas preliminares

La Tabla 5 muestra los parámetros y condiciones con que se trabajaron las pruebas preliminares.

Tabla 5. Condiciones en las pruebas preliminares con una relación de sólido/líquido (3 g/l), 0.2 M de citrato de sodio

pH	Vol. ml.	Citrato de sodio (M)	mL. H ₂ O ₂	Mineral g.	velocidad rpm	Tiempo, h	Núm. muestras
Pruebas con Peróxido de Hidrogeno (H ₂ O ₂)							
5	100	0.2	1	0.3	250	10	6
6	100	0.2	1	0.3	250	10	6
7	100	0.2	1	0.3	250	10	6
8	100	0.2	1	0.3	250	10	6
Pruebas sin Peróxido de Hidrogeno (H ₂ O ₂)							
5	100	0.2	0	0.3	250	10	6
6	100	0.2	0	0.3	250	10	6
7	100	0.2	0	0.3	250	10	6
8	100	0.2	0	0.3	250	10	6

3.5.2. Pruebas controladas

Las pruebas controladas se realizaron a partir de los resultados de las preliminares en las cuales nos indica que, el pH más favorable es el alcalino por lo que se planteó el desarrollo de esta etapa con la finalidad de ver la relación que tiene la variación de tiempo de agitación (45 min), variando la cantidad de mineral en la solución a condiciones constantes de 0.2 M. de citrato de sodio y 1 ml de peróxido de hidrogeno (H_2O_2) al 30% en 100 ml con diferente relación sólido/líquido (mineral/solución) de 3.0, 5.0, 10.0 g/l, tomando en consideración el aumento de la velocidad de agitación de 250 rpm a 600 rpm de diferentes valores de pH 6, 7 y 8. Los parámetros se controlaron en todo momento y las pruebas se realizaron de manera independiente. En la Tabla 4 muestra un resumen de las condiciones y parámetros empleados en las pruebas controladas.

Tabla 6 Condiciones en las pruebas determinantes con 0.2 M de Cit, 0.95 M de H_2O_2 en 100 ml a 600 rpm

pH	relación S/L, en g/l
6	3.0, 5.0, 10.0
7	3.0, 5.0, 10.0
8	3.0, 5.0, 10.0

3.5.3. Diseño experimental

Las pruebas de lixiviación tienen como base el uso de un diseño experimental, el cual se emplea de manera general para conocer la cantidad y las condiciones de un sistema de pruebas, donde se variarían los efectos de pH, tiempo de lixiviación, relación de sólido/líquido (SL), tomando en consideración tres niveles de variación de los efectos mencionados. En la Tabla 7 denotan los niveles para el diseño experimental, el cual consta de 3 niveles de variación: 1, 2 y 3 los que representan el nivel bajo, medio y alto, respectivamente.

Tabla 7. Tabla de factores y niveles

Efecto	Nivel			Factor		
pH	1	2	3	6	7	8
Tiempo	1	2	3	5	10	45
SL	1	2	3	3	5	10

En la Tabla 8 se muestra los tratamientos para las pruebas de lixiviación con los valores y los niveles que se le otorgan a cada uno de estos.

Tabla 8. Tratamientos y niveles asignados para las pruebas del diseño experimental

Prueba	Nivel asignado			Valores de variación		
	pH	SL	Tiempo	pH	SL	Tiempo
1	1	1	1	6	3	5
2	1	1	3	6	3	45
3	1	1	2	6	3	20
4	1	2	1	6	5	5
5	1	2	3	6	5	45
6	1	2	2	6	5	20
7	1	3	1	6	10	5
8	1	3	3	6	10	45
9	1	3	2	6	10	20
10	2	1	1	7	3	5
11	2	1	3	7	3	45
12	2	1	2	7	3	20
13	2	2	1	7	5	5
14	2	2	3	7	5	45
15	2	2	2	7	5	20
16	2	3	1	7	10	5
17	2	3	3	7	10	45
18	2	3	2	7	10	20
19	3	1	1	8	3	5
20	3	1	3	8	3	45
21	3	1	2	8	3	20
22	3	2	1	8	5	5
23	3	2	3	8	5	45
24	3	2	2	8	5	20
25	3	3	1	8	10	5
26	3	3	3	8	10	45
27	3	3	2	8	10	20

4. Resultados

4.1. Caracterización del mineral

La Figura 21 muestra el difractograma de rayos X para la muestra experimental donde se observa la predominancia de la galena (1-010880, PbS*) representado en los picos característicos por lo que la presencia de sulfuro de plomo se encuentra en forma mayoritaria en el mineral.

En la Tabla 8 se muestra el contenido metálico dentro de la muestra, donde el plomo (69.8%) es el metal de mayor cantidad con trazas de cobre y el hierro (0.28 y 0.18%, respectivamente).

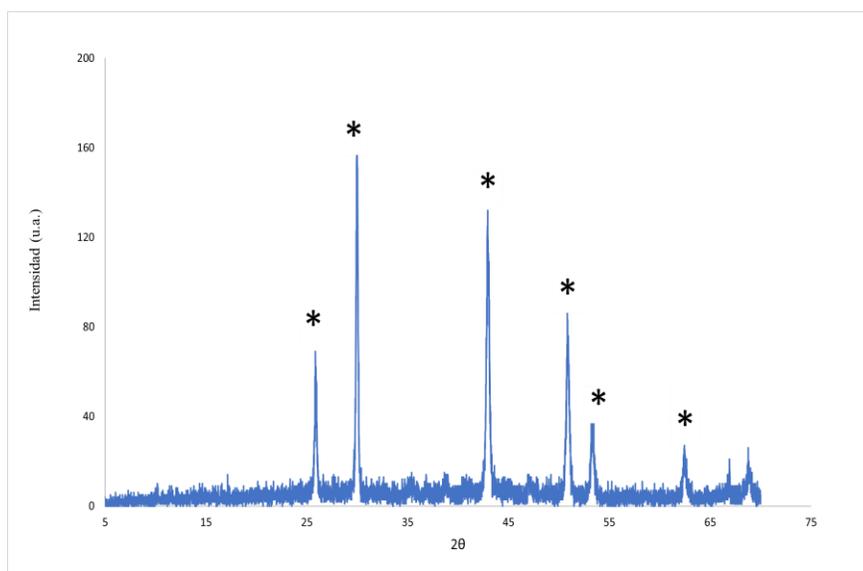


Figura 21. Difractograma por Rayos X para la muestra experimental- *PbS

Tabla 9. Contenido metálico en la muestra

Elemento	Ley (%)
Pb	69.9
Cu	0.3
Fe	0.2

4.2. Pruebas preliminares

En esta sección se presentan los resultados de la lixiviación de PbS con citrato durante la lixiviación en un tiempo de 10 horas, se muestran dos casos.

- Primero en presencia de peróxido de hidrogeno (H_2O_2)
- Segundo donde no se adiciona el peróxido de hidrogeno (H_2O_2)

La lixiviación con el mineral de galena en presencia de H_2O_2 (Figura 22) muestra una recuperación muy favorable en las condiciones de pH 6, 7 y 8 obteniendo una recuperación mayor que 95% relacionado a la formación de especies estables entre el plomo y citrato (Figura 23), en contraste a pH 5 se tiene la recuperación más baja (menor que 41%) asociado a la formación de los sólidos ($Pb(HCit)$, Puigdomenech 2004).

Durante la primera hora de lixiviación las pruebas de pH más alcalino muestran una facilidad para disolver la galena en comparación al pH ácido, al finalizar la prueba a pH 8 se observa que el 99.96% de recuperación fue lograda desde las primeras horas por lo que el uso del agente oxidante empleado resultado adecuado para lixiviación de galena.

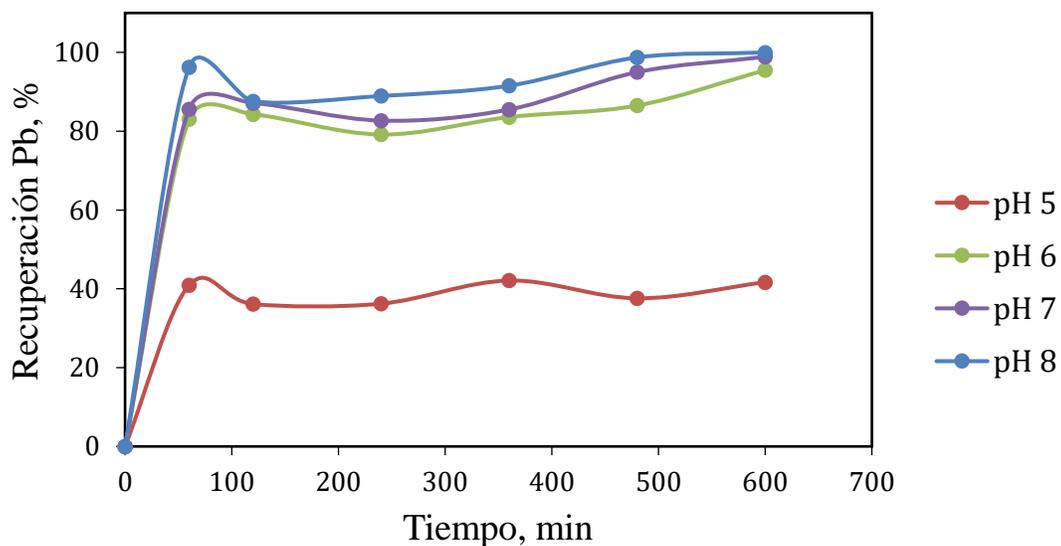


Figura 22. Recuperación de plomo a diferente valor de pH con una concentración de 0.1 M H_2O_2 y 0.2 M Cit a 25°C

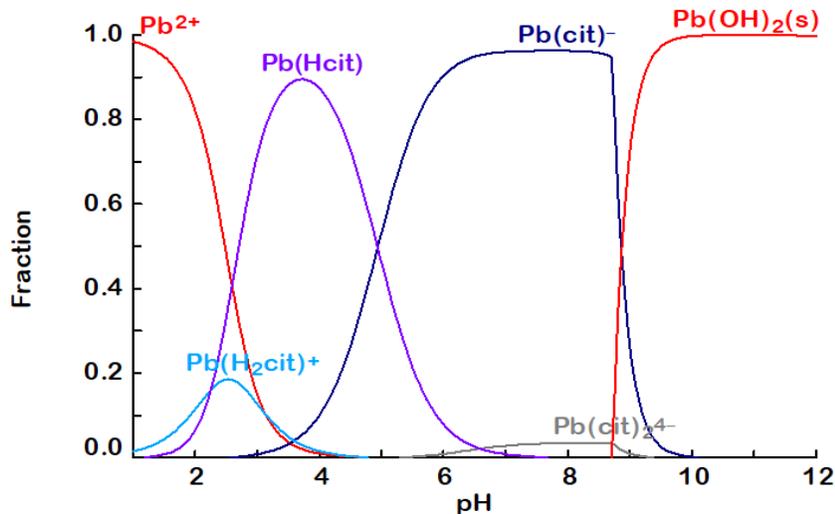


Figura 23. Diagrama de distribución de especies para el sistema Pb-Cit a 25°C

Para estas pruebas se evaluó liberación de los iones de hierro a la solución (Figura 24), en la media que se incrementa el pH de 5 a 8 su concentración disminuye a pesar de la formación de especies entre el Fe-Cit este comportamiento está relacionado a la formación de especies sólidas del hierro (Fe₂O₃, Figura 25) y permite una mayor selectividad del sistema hacia la recuperación del plomo presente en el mineral.

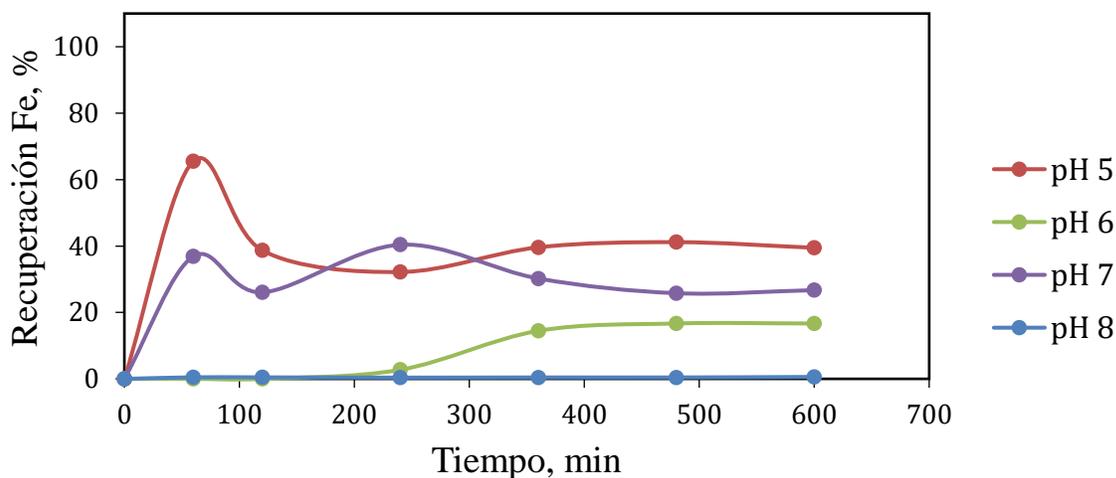
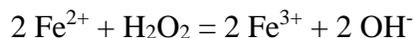


Figura 24. Recuperación de hierro a diferente valor de pH con una concentración de 0.1 M H₂O₂ y 0.2 M Cit a 25°C

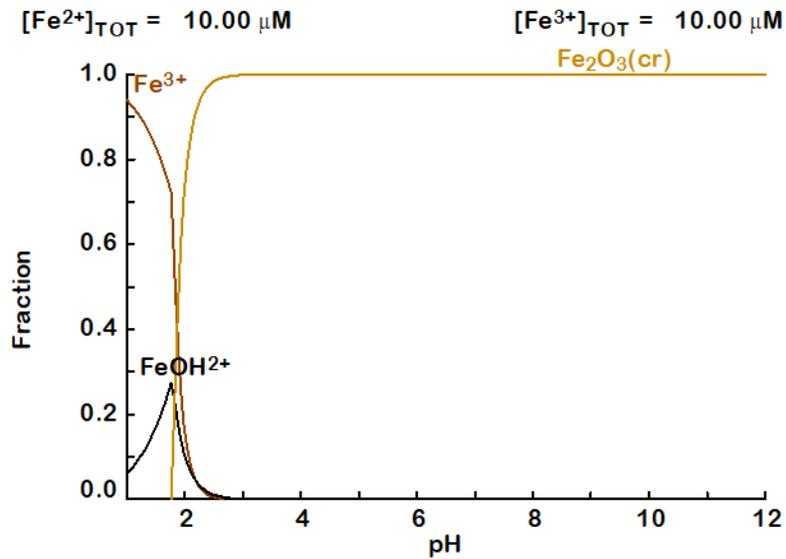


Figura 25. Diagrama de distribución de especies para el sistema Fe^{2+} - Agua

Para las pruebas sin la presencia de H₂O₂ (Figura 26) con el citrato como agente complejante muestran un comportamiento no muy alentador en ninguna de las condiciones establecidas para la recuperación de plomo (menor que 29%) en todos los valores de pH experimentados. Porque es necesario la adición de un agente oxidante para promover la oxidación de la galena y por lo tanto una mayor disolución de plomo a la solución.

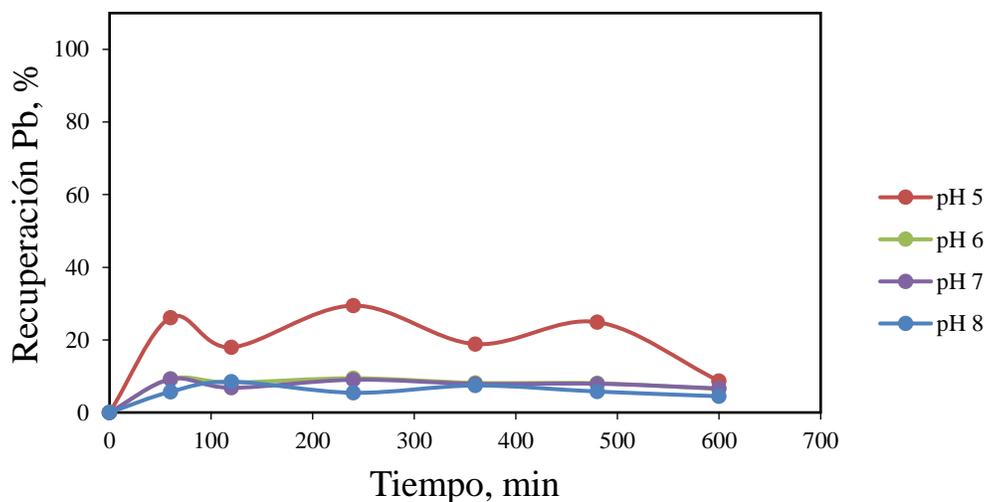


Figura 26. Recuperación de plomo sin ayuda del oxidante H_2O_2 con 0.2 M Cit a $25^\circ C$

En relación con la liberación del hierro a la solución puede ser responsable de la oxidación de galena por lo que se promueve la recuperación de plomo, en la medida que se incrementa el pH de 5 a 8 la concentración de hierro disminuye este comportamiento está relacionado a la formación de especies sólidas del hierro (Figura 27), es importante señalar que a pH 7 la recuperación de hierro incrementa, este incremento está relacionado a la liberación de iones Fe^{2+} que tienen un rango de estabilidad mayor en la solución (Figura 28).

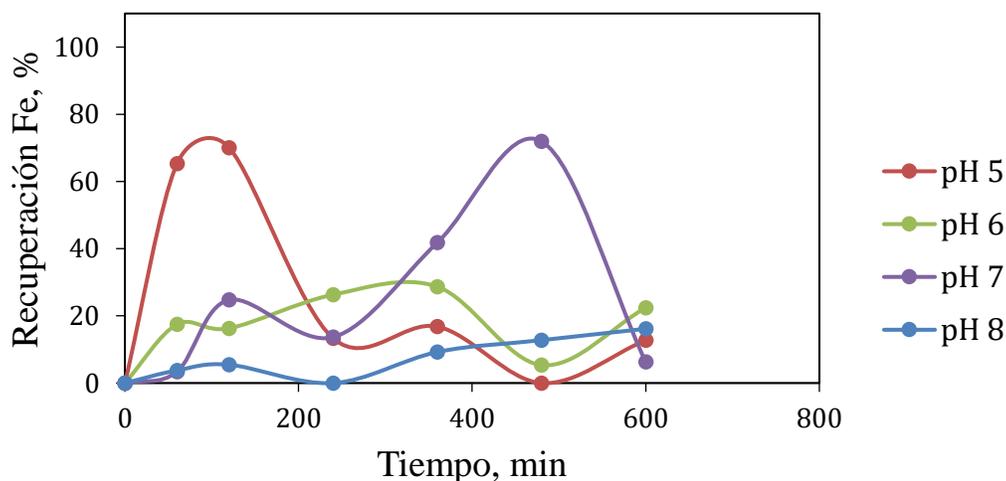


Figura 27. Recuperación de hierro con 0.2 M Cit sin H₂O₂

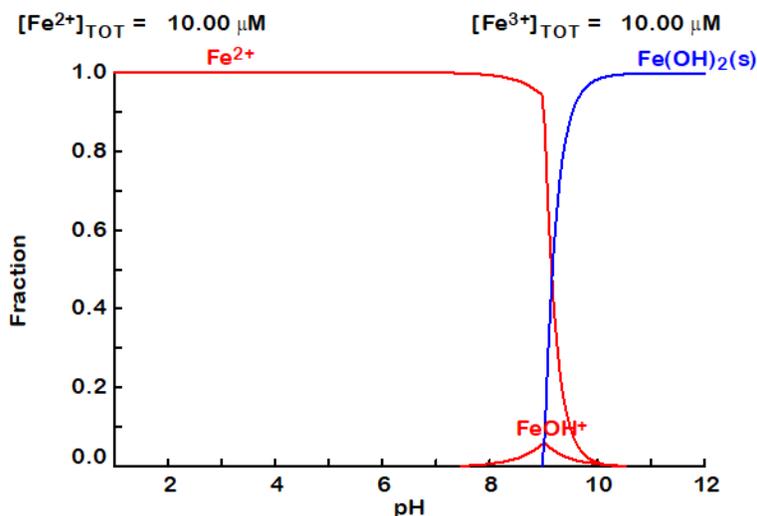


Figura 28. Diagrama de distribución de especies para el sistema Fe²⁺- Agua

4.3. Efecto de la relación S/L

Para las pruebas de lixiviación a condiciones controladas se realizaron a pH 6, 7 y 8 a diferente relación sólido/líquido, la Figura 29 muestra la recuperación de plomo a pH 8, donde se observa que al aumentar la cantidad de mineral en la solución a 3 g/l, 5 g/l y 10 g/l (0.03 g/100 ml, 0.5 g/100 ml y 1.0 g/100 ml), la recuperación de plomo se ve favorecida al incrementar el tiempo de lixiviación, a los pocos minutos de haber iniciado la prueba se alcanza una recuperación del 87.5

% de Pb. Este comportamiento está relacionado con la solubilidad de plomo con el citrato en presencia de H_2O_2 (0.1 M), donde el H_2O_2 es necesario para llevar a cabo el proceso de oxidación y la lixiviación de la galena, en todos los casos se muestra que después de los 20 minutos de iniciado el proceso el plomo consigue una recuperación del 97%.

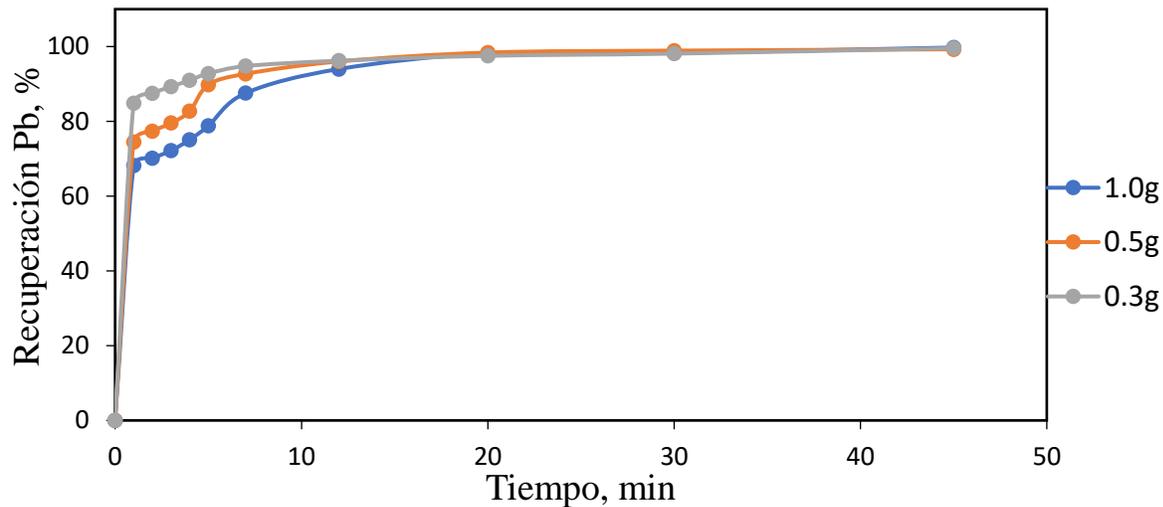


Figura 29. Recuperación de plomo a pH 8 en presencia de H_2O_2 , 0.1 M H_2O_2 y 0.2 M Cit a 25°C

La Figura 30 muestra los resultados en la recuperación de hierro, donde se tiene una recuperación menor que 30% a los 45 minutos, la concentración de hierro aumenta y muestra una inestabilidad. Este hecho puede estar relacionado a que el hierro contenido en el mineral está presente en forma de pirita (FeS , Fe^{2+}) el cual es estable a pH 8, por lo que es necesario la presencia del agente oxidante en exceso (H_2O_2) para la formación de Fe^{3+} y promover su precipitación por lo tanto alcanzar una mayor selectividad del proceso de lixiviación selectiva de plomo en presencia de citrato a pH 8.

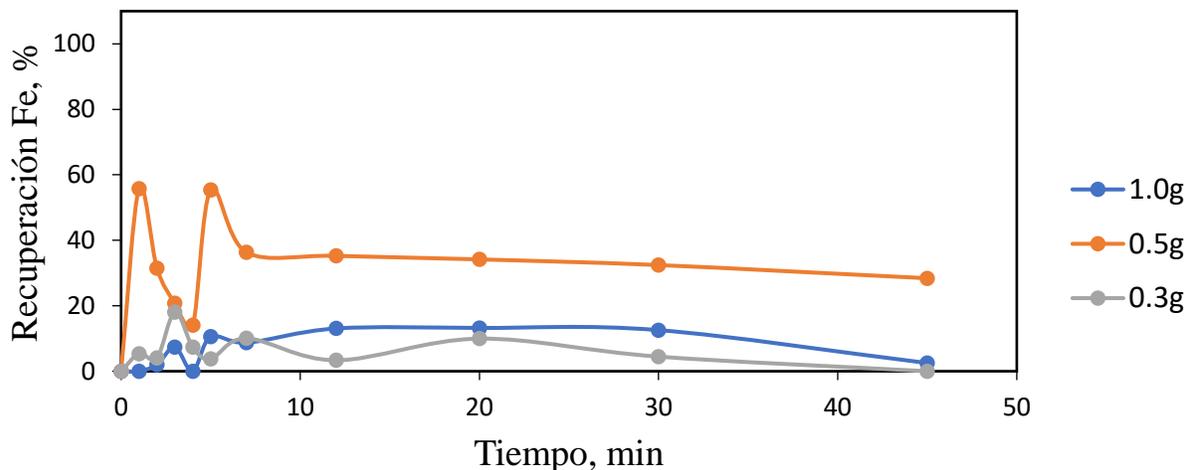


Figura 30. Recuperación de hierro a pH 8 en presencia de H₂O₂ , 0.1 M H₂O₂ y 0.2 M Cit a 25°C

La Tabla 10 muestra la concentración de H₂O₂ presente en el sistema de lixiviación propuesto se tiene que a 3 y 5 g/l se tiene una concentración mayor que 0.007 M, sin embargo cuando se incrementa la cantidad de mineral a 10 g/l se tiene una concentración de 0.002 M, por lo que no se tiene suficiente H₂O₂ para llevar a cabo la oxidación de galena y liberación del plomo en los primeros minutos, sin embargo se promueve la liberación del Fe²⁺ presente en la solución por lo que es necesario incrementar la concentración de peróxido para promover una recuperación de plomo antes de los 20 minutos y oxidación del ferroso a férrico con la finalidad de promover una mayor selectividad del proceso de lixiviación de plomo a partir de la galena.

Tabla 10. Concentración de H₂O₂ en las pruebas de lixiviación a pH 8

prueba	Concentración H ₂ O ₂	
	inicial (M)	muestra final (M)
pH.8-0.3g	0.1	0.037
pH.8-0.5g	0.1	0.007
pH.8-1.0g	0.1	0.002

4.4. Diseño experimental

La Tabla 11 muestra los resultados de las combinaciones entre los efectos del pH (A), relación

sólido/líquido (B) y tiempo de lixiviación (C) en tres niveles (1, 2 y 3) para evaluar la recuperación de plomo que se tiene en la experimentación, realizando solo combinaciones básicas de los efectos y del porcentaje de recuperación.

Tabla 11. Combinaciones entre los efectos y la recuperación de cada prueba

pH	Sólido/Líquido	Tiempo	Recuperación							
(A)	o g/l (B)	min (C)	%	A	B	C	AB	AC	BC	ABC
1	1	1	92.8	92.8	92.8	92.8	92.8	92.8	92.8	92.8
1	1	3	99.9	99.9	99.9	299.6	99.9	299.6	299.6	299.6
1	1	2	98.5	98.5	98.5	197.0	98.5	197.0	197.0	197.0
1	2	1	74.8	74.8	149.6	74.8	149.6	74.8	149.6	149.6
1	2	3	98.8	98.8	197.5	296.3	197.5	296.3	592.5	592.5
1	2	2	96.4	96.4	192.7	192.7	192.7	192.7	385.5	385.5
1	3	1	34.2	34.2	102.6	34.2	102.6	34.2	102.6	102.6
1	3	3	99.9	99.9	299.8	299.8	299.8	299.8	899.5	899.5
1	3	2	90.5	90.5	271.6	181.1	271.6	181.1	543.3	543.3
2	1	1	94.7	189.5	94.7	94.7	189.5	189.5	94.7	189.5
2	1	3	99.9	199.8	99.9	299.6	199.8	599.3	299.6	599.3
2	1	2	99.2	198.5	99.2	198.5	198.5	397.0	198.5	397.0
2	2	1	74.8	149.6	149.6	74.8	299.3	149.6	149.6	299.3
2	2	3	98.8	197.5	197.5	296.3	395.0	592.5	592.5	1185.1
2	2	2	96.4	192.7	192.7	192.7	385.5	385.5	385.5	771.0
2	3	1	47.9	95.7	143.6	47.9	287.2	95.7	143.6	287.2
2	3	3	99.1	198.2	297.3	297.3	594.6	594.6	891.9	1783.8
2	3	2	92.9	185.9	278.8	185.9	557.6	371.7	557.6	1115.2
3	1	1	92.8	278.3	92.8	92.8	278.3	278.3	92.8	278.3
3	1	3	99.5	298.6	99.5	298.6	298.6	895.9	298.6	895.9
3	1	2	97.5	292.6	97.5	195.0	292.6	585.1	195.0	585.1
3	2	1	89.8	269.4	179.6	89.8	538.8	269.4	179.6	538.8
3	2	3	99.3	297.8	198.5	297.8	595.5	893.3	595.5	1786.6
3	2	2	98.4	295.2	196.8	196.8	590.3	590.3	393.6	1180.7
3	3	1	78.8	236.3	236.3	78.8	709.0	236.3	236.3	709.0
3	3	3	99.7	299.2	299.2	299.2	897.5	897.5	897.5	2292.6
3	3	2	98.2	294.5	294.5	196.4	883.6	589.1	589.1	1767.2

La Figura 31 presenta el diagrama de cajas, donde se observa la interacción de las variables (A, B y C) y tiene como objetivo visualizar de forma rápida la distribución de los datos, en este caso el límite inferior varía en los valores de 34.20, 92.78, 34.20, en el caso del límite superior los valores son de 299.18, 299.82, 299.82, 1767.2, además se observa la importancia de la interacción de las variables y la relación que tienen estas con respecto a la respuesta (recuperación de plomo), los efectos para las variables solas (A, B y C) no tienen relevancia y una vez que se combinan entre dos (AB, AC y BC) favorecen a la recuperación, por último la combinación entre las tres variables (ABC) resulta ser la más relevante, la Tabla 12 muestra la media, desviación estándar los límites mínimos y máximos, y la distribución de los datos con respecto a los cuartiles ($Q_1 = 25\%$, $Q_2 = 50\%$, $Q_3=75\%$), estos datos componen el diagrama de cajas.

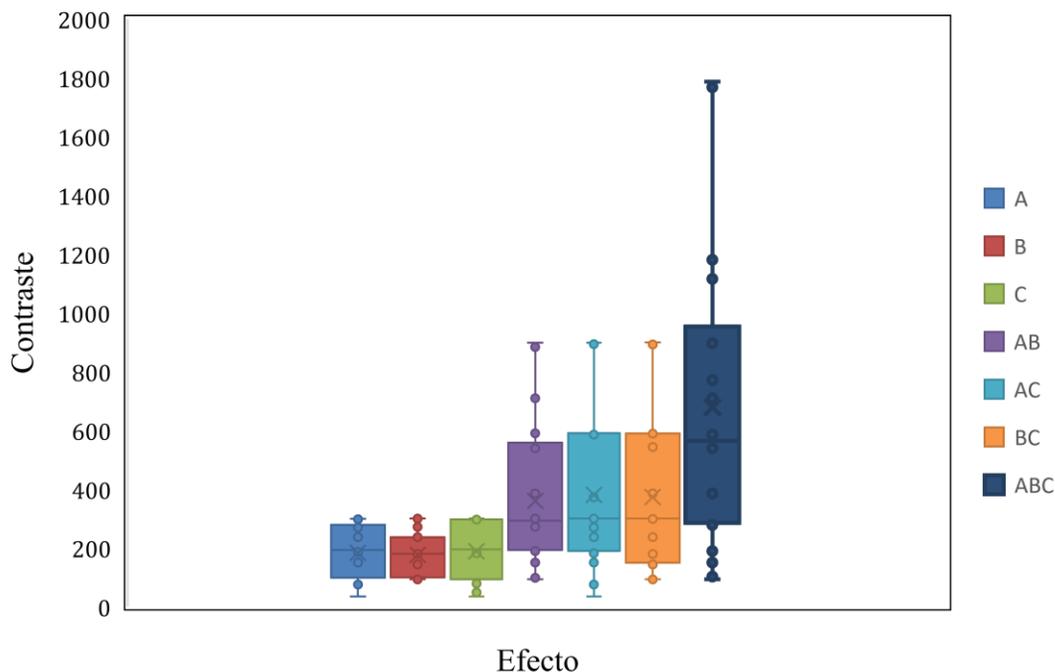


Figura 31. Diagrama de cajas de las combinaciones de factores

La Tabla 12 muestra que en la medida que aumenta el coeficiente numérico de la desviación estándar de los efectos (86.02, 75.66, 93.49, 232.87, 255.99, 255.96, 517.35 para los efectos A, B, C, AB, AC, BC y ABC, respectivamente) incrementa su importancia en relación con la recuperación de plomo.

Tabla 12. Estadística descriptiva de las interacciones de recuperación y los efectos en las pruebas de lixiviación

	A	B	C	AB	AC	BC	ABC
Media	183.53	176.05	188.94	359.13	380.72	372.38	678.14
Desviación estándar	86.02	75.66	93.49	232.87	255.99	255.96	517.35
Limite min	34.20	92.78	34.20	92.83	34.20	92.78	92.83
25%	98.52	99.55	92.78	192.75	189.48	149.63	285.01
50%	192.75	179.59	195.04	292.56	299.64	299.64	564.20
75%	293.05	273.43	297.42	591.42	593.05	592.53	1147.93
Limite máx.	299.18	299.82	299.82	897.53	897.53	899.47	1786.63

La Tabla 13 presenta los contrastes de los factores que son obtenidos con la sumatoria de los productos de cada factor con la recuperación de plomo (pH-%R, S/L-%R, Tiempo-%R), y los efectos, que muestran la relación que existe entre el contraste y el tipo diseño $(2^n) - 1$ multiplicado por el número de replicas (Efecto = contraste / $(2^n - 1)$ # de replicas), el contraste se calculó con los 3 factores (A, B y C) con una réplica para todos los casos. Esto se hizo para cada factor y sus combinaciones (A, B, C, AB, AC, BC y ABC) que se presentan entre la variable dependiente (recuperación de plomo, %Pb) y la variación de las variables independientes (A, B y C). Se debe considerar que, de todas las combinaciones presentadas en la Tabla 13 la de mayor valor numérico (4407.89) es la combinación de los tres factores (ABC) por lo tanto, es el de mayor relevancia sobre la recuperación de plomo con citrato a pH alcalino.

Tabla 13. Efectos y contrastes para cada combinación de las pruebas

Factor	Contraste	Efecto
A	4955.21	1238.80
B	4753.44	1188.36
C	5101.32	1275.33
AB	9696.50	2424.13
AC	10279.31	2569.83
BC	10054.28	2513.57
ABC	17631.56	4407.89

La Tabla 14 presenta los efectos estandarizados sobre la recuperación de plomo teniendo como

principal determinante al factor C (tiempo) y como secundario al factor B (relación sólido/líquido) y la combinación que se genera entre estos dos BC, y los otros factores son menores a la media de los efectos estandarizados (2.31) por lo que el factor A (pH) y sus combinaciones (AB y AC) no afectan directamente a la recuperación del plomo ya que al variar este valor no se observa ventaja o desventaja en lo que respecta a la recuperación de plomo (Figura 32).

Tabla 14. Efectos estandarizados

Factor	Valor
C	7.26
B	4.12
BC	3.99
A	1.97
AC	1.62
AB	1.25

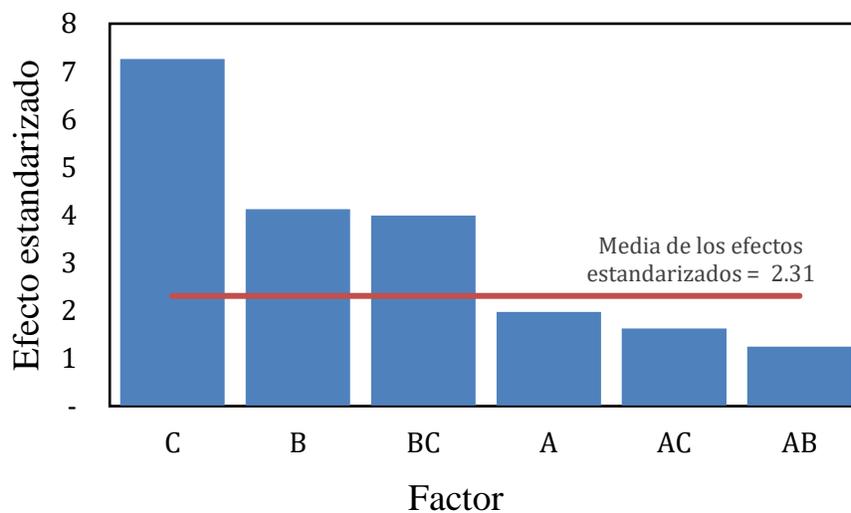


Figura 32. Diagrama de Pareto para efectos estandarizados para intervalo de confianza del 95%

En la Figura 33a se puede apreciar el efecto del pH sobre la recuperación de plomo, en la medida que se incrementa el valor de pH de 6 a 8 la recuperación de plomo se incrementa, este

comportamiento está relacionado a la formación de especies estables entre el citrato y el plomo en medio alcalino. En relación con tiempo (Figura 33b) en la medida que este se incrementa este favorece a la recuperación de plomo; con respecto a la relación sólido/líquido con el tiempo (Figura 33c) en la medida que se incrementa la cantidad de mineral en el sistema o la relación de 3 a 10 g/l la recuperación de plomo disminuye.

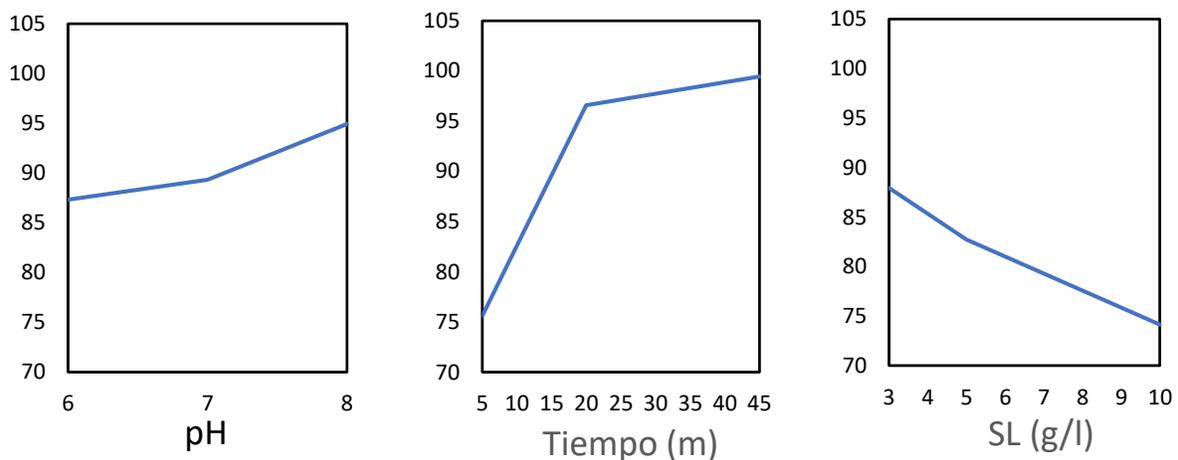


Figura 33. Efectos representativos a) pH, b) Tiempo y c) Relación sólido/líquido

Finalmente se pueden predecir las mejores condiciones para el proceso de lixiviación de la galena en medio alcalino a pH 8, tiempo de 45 minutos a una relación sólido/líquido de 3 g/l.

Conclusiones

El proceso de lixiviación de galena es posible a pH alcalino, por lo que el proceso de lixiviación se llevó a cabo en dos etapas, la primera etapa en tiempos prolongados en un rango de pH de 5 a 8, con los resultados de esta etapa se determinó que a pH 8 se promueve una mayor disolución de plomo y permite mostrar la estabilidad química del sistema propuesto durante la lixiviación de galena a condiciones controladas, concentración de peróxido y citrato.

El efecto del agente oxidante, H_2O_2 , permite la oxidación del PbS y limita la presencia del hierro en la solución, la concentración de hierro está relacionada a su estado de oxidación, ferroso o férrico en presencia de peróxido libre en el sistema se promueve la oxidación del ferroso y la formación de sólidos estables, este comportamiento genera una mayor selectividad del sistema de lixiviación de plomo en medio alcalino.

En la segunda etapa se promueve un mayor control de tiempo y la velocidad de agitación mecánica a 600 RPM, con concentración de 0.2 M de citrato y 0.1 M H_2O_2 en una relación de 10 g/l es posible la recuperación de todo el plomo presente en la galena, en la medida que se incrementa con cantidad de mineral el peróxido adicionado puede llegar a ser insuficiente por lo que se sugiere que para estudios posteriores se evalúe el incremento de la concentración del oxidante para este sistema considerando la solubilidad de plomo en presencia de citrato.

Los resultados obtenidos fueron validados con el diseño experimental donde el parámetro de mayor significancia es relación sólido/líquido donde en la medida que se incrementa es necesario un incremento del tiempo de lixiviación.

Bibliografía

- Servicio Geológico Mexicano, SGM (2017a). Difracción de rayos X. Retrieved from <https://www.sgm.gob.mx/Web/MuseoVirtual/Minerales/Difraccion-de-rayos-X.html>
- Servicio Geológico Mexicano, SGM) (2017b). Técnicas químicas analíticas. Retrieved from <https://www.sgm.gob.mx/Web/MuseoVirtual/Minerales/Difraccion-de-rayos-X.html>
- Servicio Geológico Mexicano, SGM) (2023). Panorama actual del plomo. Retrieved from [Minería | Secretaría de Economía | Gobierno | gob.mx \(www.gob.mx\)](https://www.gob.mx/mineria)
- Arwidsson, Z., Elgh-Dalgren, K., von Kronhelm, T., Sjöberg, R., Allard, B., and van Hees, P. (2010). Remediation of heavy metal contaminated soil washing residues with amino polycarboxylic acids. *Journal of Hazardous Materials*, 173(1), 697-704. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.08.141>
- Britannica. (2023). plomo _ Enciclopedia Britannica. Retrieved from <https://www.britannica.com/science/beryllium>
- Caframo. Caframo Petite Digital Stirrer BDC250 User Manual. In L. companion (Ed.), *Modelo BDC250*.
- Chen, C.-S., Shih, Y.-J., and Huang, Y.-H. (2016). Recovery of lead from smelting fly ash of waste lead-acid battery by leaching and electrowinning. *Waste Management*, 52, 212-220. doi:<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.03.056>
- Cole-Parmer. (2022). micro pipeta. In Omega (Ed.), *Bo7VPPaZIQ*. EE.UU.
- Díaz, G., and Andrews, D. (1996). Placid - A clean process for recycling lead from batteries. *JOM*, 48(1), 29-31. doi:10.1007/bf03221358
- Diaz, G., Frias, C., Abrantes, L. M., Aldaz, A., van Deelen, K., and Couchinho, R. (1995). *Lead-acid battery recycling by the PLACID process: A global approach*. Paper presented at the Proceedings of the TMS Fall Meeting.
- Harris, Daniel C. (2012). *Análisis Químico Cuantitativo* (3 Ed.). Barcelona: Reverté S.A.

- William, M., Samuel, J., Ling, J. (2021) Física universitaria volumen 3. OpenStax. Houston, Texas.
- Instruments, H. (2015). HI5521 y HI5522 Medidores de Sobremesa. In HANNA (Ed.), *Hi5521*. EE.UU.
- Javadi Nooshabadi, A., and Rao, K. H. (2016). Complex sulphide ore flotation: Effect of depressants addition during grinding on H₂O₂ formation and its influence on flotation. *International Journal of Mineral Processing*, 157, 89-97. doi:<https://doi.org/10.1016/j.minpro.2016.09.007>
- John, J. J., De Houwer, V., Van Mechelen, D., and Van Gerven, T. (2020). Effect of ultrasound on leaching of lead from landfilled metallurgical residues. *Ultrasonics Sonochemistry*, 69, 105239. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105239>
- Lyakov, N. K., Atanasova, D. A., Vassilev, V. S., and Haralampiev, G. A. (2007). Desulphurization of damped battery paste by sodium carbonate and sodium hydroxide. *Journal of Power Sources*, 171(2), 960-965. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.06.014>
- Maja, M., Penazzi, N., Baudino, M., and Ginatta, M. V. (1990). Recycling of lead/acid batteries: the Ginatta process. *Journal of Power Sources*, 31(1-4), 287-294. doi:10.1016/0378-7753(90)80081-N
- Montgomery, Douglas. C. *Diseño y Análisis de Experimentos*. 2nd ed. México, Limusa. 2008
- Robert, O. K. *Diseño de Experimentos: Principios estadísticos para el diseño y análisis de investigaciones*. 2nd. ed. México, Thomson. 2001.
- Merck. (2023a). Hydrochloric acid. In Sigma Aldrich (Vol. 7647-01-0).
- Merck. (2023b). Hydrogen Peroxide. In Sigma Aldrich (Vol. 7722-84-1).
- Merck. (2023c). Manganese (II) sulfate monohydrate. In Sigma Aldrich (Vol. 10034-96-5).
- Merck. (2023d). Nitric acid. In Sigma Aldrich (Vol. 7697-37-2).
- Merck. (2023e). Sodium citrate. In Sigma Aldrich (Vol. 6132-04-3).
- Merck. (2023f). Sodium hydroxide. In Sigma Aldrich (Vol. 1310-73-2).
- Merck. (2023g). Sulfuric acid. In Sigma Aldrich (Vol. 7664-93-9).

- Morachevskii, A. G., Demidov, A. I., Vaisgant, Z. I., and Kogan, M. S. (1996). Recovery of lead battery scrap using alkali-glycerol electrolyte. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 69(3), 412-414.
- OHAUS. balanza electrónica marca OHAUS. In OHAUS (Ed.), PA313. EE.UU.
- Pan, J., Zhang, C., Sun, Y., Wang, Z., and Yang, Y. (2012). A new process of lead recovery from waste lead-acid batteries by electrolysis of alkaline lead oxide solution. *Electrochemistry Communications*, 19, 70-72. doi:<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2012.03.028>
- Prengaman, R. (1980). Reverberatory furnace-blast furnace smelting of battery scrap at RSR. *Lead--Zinc--Tin'80*, 985-1002.
- Puigdomenech, I. (2004). Make equilibrium diagrams using sophisticated algorithms (MEDUSA), inorganic chemistry. Royal Institute of Technology. Stockholm, Sweden
- Ramus, K., and Hawkins, P. (1993). Lead/acid battery recycling and the new Isasmelt process. *Journal of Power Sources*, 42(1-2), 299-313. doi:10.1016/0378-7753(93)80159-M
- SCIENTIFIC, T. (2015). SUPER-NUOVA-Hot Plates, Stirrers and Stirring Hotplates. In T. F. Scientific (Ed.), HP88857195.
- Smaniotto, A., Antunes, A., Filho, I. d. N., Venquiaruto, L. D., de Oliveira, D., Mossi, A., Di Luccio, M., Treichel, H., and Dallago, R. (2009). Qualitative lead extraction from recycled lead-acid batteries slag. *Journal of Hazardous Materials*, 172(2), 1677-1680. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.07.026>
- Sonmez, M. S., and Kumar, R. V. (2009). Leaching of waste battery paste components. Part 1: Lead citrate synthesis from PbO and PbO₂. *Hydrometallurgy*, 95(1), 53-60. doi:<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2008.04.012>
- Tech, J. (2016). MANUAL DE USO AGITADOR. In L. companion (Ed.), Modelo SK – 300 / SK – 600 / SK 71.
- United States Geological Survey, USGS. (2021). Mineral Commodity Summary USGS
- Villa, L. C., Agudelo, W. S., and Rojas, N. R. (2018). Thermodynamic study of the leaching of recycled lead with sodium citrate. *Ciencia en Desarrollo*, vol. 9 No. 2.

-
- Xie, H., Xiao, X., Guo, Z., and Li, S. (2022). One-stage ultrasonic-assisted calcium chloride leaching of lead from zinc leaching residue. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 176, 108941. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cep.2022.108941>
- Xu, B., Zhong, H., Wang, K., and Jing, T. J. C. J. N. M. (2011). Two stage adverse current oxygen pressure acid leaching of complex Cu-Pb-Zn-Ag bulk concentrate. 4, 029.
- Zárate-Gutiérrez, R., and Lapidus, G. T. (2014). Anglesite (PbSO₄) leaching in citrate solutions. *Hydrometallurgy*, 144-145, 124-128. doi:<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.02.003>
- Zhang, P.-y., Ou, L.-m., Zeng, L.-m., Zhou, W.-g., and Fu, H.-t. (2019). MLA-based sphalerite flotation optimization: Two-stage roughing. *Powder Technology*, 343, 586-594. doi:<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.11.085>