



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL

Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas.
Posgrado en Metalurgia y Materiales

“LIXIVIACIÓN A PRESIÓN DE UN CONCENTRADO Pb-Ag-Zn CON ACIDO NÍTRICO A TEMPERATURAS MODERADAS (130-170°C)”

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS EN METALURGICA Y
MATERIALES

PRESENTA:
ROBERTO ZÁRATE GUTIÉRREZ

DIRECTORES DE TESIS:

Dra. GRETCHEN T. LAPIDUS LAVINE

Dr. RODOLFO MORALES DAVILA



MÉXICO D.F.

NOVIEMBRE 2010



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D. F., siendo las 13:00 horas del día 14 del mes de Septiembre del 2010 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESIQUIE para examinar la tesis titulada: "LIXIVIACIÓN A PRESIÓN DE UN CONCENTRADO Pb-Ag-Zn CON ÁCIDO NÍTRICO A TEMPERATURAS MODERADAS (130-170°C)"

Presentada por el alumno:

ZÁRATE
Apellido paterno

GUTIÉRREZ
Apellido materno

ROBERTO
Nombre(s)

Con registro:

A	0	7	0	3	5	0
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

DOCTOR EN CIENCIAS EN METALURGIA Y MATERIALES

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis

DR. CLEMENTE RODOLFO MORALES DAVILA

DRA. GRETCHEN TERRY LAPIDUS LAVINE

DR. MANUEL DE JESÚS MACÍAS HERNÁNDEZ

DR. ELÍAS RANGEL SALINAS

DRA. ELIA GUADALUPE PALACIOS BEAS



DRA. ELSA MIRIAM ARCE ESTRADA

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES

DR. JOSÉ JAVIER CASTRO ARELLANO



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México el día 25 del mes Octubre del año 2010, el (la) que suscribe Roberto Zárate Gutiérrez alumno (a) del Programa de Doctorado en Ciencias en Metalurgia y Materiales con número de registro A070350, adscrito a la **Sección de Estudios de Posgrado e Investigación**, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de Dr. Rodolfo Clemente Morales Dávila y cede los derechos del trabajo intitulado "LIXIVIACIÓN A PRESIÓN DE UN CONCENTRADO Pb-Ag-Zn CON ÁCIDO NITRICO A TEMPERATURAS MODERADAS (130-170°C)", al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección zarate0001@hotmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

M. en C. Roberto Zárate Gutiérrez

Nombre y firma

RESUMEN

La lixiviación a presión es uno de los mayores avances en la hidrometalurgia de procesamiento de concentrados minerales. Sin embargo, no se ha utilizado para la lixiviación de argentita y galena debido a que la formación de sulfatos provoca la formación del sulfato de plomo (anglesita) y sulfato de plata insolubles. El objetivo de este trabajo es estudiar la lixiviación de galena y argentita en soluciones de ácido nítrico arriba del punto de fusión de azufre (119°C), para prevenir la oxidación de estos a sulfato.

Para lograr dicho objetivo, como primera parte, se estudiaron electroquímicamente las reacciones de oxidación del azufre en un concentrado de galena en soluciones de ácido nítrico, utilizando electrodos de pasta de carbón-galena (CPE-Galena). Usando voltamperometría cíclica se realizó la caracterización de especies de azufre, determinando que en valores de $E < 0.2$ V vs SCE, se producen azufre elemental y Pb(II) y, por otro lado, para $E > 0.2$ V vs SCE se forman iones sulfatos.

La segunda parte tiene como objetivo el estudio de la lixiviación de plata y plomo a partir de un concentrado de Pb-Ag-Zn, con ácido nítrico (0.13-0.65 M) en un reactor a temperatura moderadas (130-170°C). La concentración de ácido tiene un efecto favorable sobre la disolución de plata y plomo a 130°C. Sin embargo, un incremento en la temperatura causa un descenso en la extracción de ambos metales, debido a la producción de grandes cantidades de sulfato. Los difractogramas de rayos X de los residuos de lixiviación muestran la presencia de anglesita (PbSO_4), pumblojarosita ($\text{PbFe}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12}$), azufre elemental ($\text{S}-\beta$) y goetita ($\text{FeO}(\text{OH})$). Grandes cantidades de plata y plomo son obtenidas, cuando la oxidación del azufre elemental es limitada.

En la tercera parte se estudió la lixiviación del concentrado de Pb-Zn-Ag en soluciones de ácido nítrico usando como complejante de los metales en solución ácido cítrico con el fin de aumentar la solubilidad de plomo, plata, hierro y zinc. La adición de ácido cítrico favorece la extracción de plata, hierro y zinc lográndose el 100% de disolución trabajando con 0.65 M HNO_3 y 0.163 M de ácido cítrico. Para el plomo solo se logra el 80% de recuperación posiblemente a que, por un lado, el ácido cítrico está poco se disociado y al tener mayor afinidad por el hierro y zinc, estos elementos consumen y complejan con el citrato en solución.

Por último, se estudió la lixiviación de galena y pirita puras con ácido nítrico, arriba del punto de fusión de azufre (119°C), para determinar bajo qué condiciones se forman la anglesita (PbSO_4) y pumblojarosita ($\text{PbFe}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12}$). A 130°C, la concentración de ácido tiene un efecto favorable sobre la disolución de plomo, sin embargo arriba de 0.65 M, el incremento en la velocidad de oxidación de azufre acelera la precipitación de plomo. Para el hierro, el incremento en la concentración de ácido promueve la disolución de pirita, obteniéndose conversiones de 100% con 0.91 M en los primeros 15 minutos. Por otra parte, el incremento en la temperatura no resulta en altas extracciones de plomo, posiblemente a grandes y rápidas producciones de sulfato. Además, las temperaturas altas aumentan la oxidación de pirita. Se examinaron los residuos sólidos de lixiviación de galena-pirita combinada con difracción de rayos-X y microscopía electrónica de barrido, encontrándose evidencia de la formación de anglesita y plumbojarosita. Comparando los productos de lixiviación de galena en presencia y ausencia de pirita muestran marcadas diferencias en los mecanismos; en los primeros casos, altos productos de oxidación son formados, y los últimos, únicamente galena sin oxidar es detectada para las mismas condiciones. Esto se debe probablemente al papel del ion férrico en la oxidación bajo esas condiciones.

ABSTRACT

Pressure leaching has been one of the great advances in hydrometallurgical mineral processing. However, it has not been used for argentite or galena due to sulfate ion production, which promotes the precipitation of insoluble lead and silver sulfates. The aim of this investigation is to study galena and argentite leaching in nitric acid solutions above the melting point of sulfur (119°C) in order to prevent the formation of sulfate.

To achieve this objective, as the first part, the electrochemical oxidation reactions of sulfur in a galena concentrate were studied in nitric acid solutions using carbon paste electrodes-galena (CPE-galena). Using cyclic voltamperammetry, the characterization of sulfur species was performed, determining the values at which elemental sulfur and Pb (II) are produced ($E < 0.2$ V vs SCE), on the other hand, for $E > 0.2$ V vs SCE sulfate ions are formed.

The second part, leaching of silver and lead from a concentrate of Pb-Ag-Zn, with nitric acid (0.13-0.65M) was studied in a reactor at moderate temperatures (130-170°C). The acid concentration has a favorable effect on silver and lead dissolution at 130°C. However, an increase in temperature causes a decline in the extraction of both metals, due to the greater amount of sulfate produced. X-ray diffraction analyses of the leaching residues show the presence of anglesite (PbSO_4), plumbojarosite ($\text{PbFe}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12}$), elemental sulfur (S- β) and akaganite ($\text{FeO}(\text{OH})$). Elevated lead extractions were obtained, when the oxidation of elemental sulfur was limited.

In the third part, leaching of the concentrate of Pb-Ag-Zn was studied in nitric-citric acid solutions; the citrate ion was used as a metal complexant in order to increase the solubility of lead, silver, iron and zinc. The addition of citric acid favored the extraction of silver, iron and zinc, achieving 100% dissolution with 0.65 M HNO_3 and 0.163 M citric acid. For lead, only 80% recovery was achieved, possibly due to the fact that citric acid is only slightly dissociated at these pH values and has greater affinity for iron and zinc; these elements consume citrate complex in solution.

Finally, galena and pyrite nitric acid leaching was studied, above the melting point of sulfur (119°C), to determine under which conditions anglesite (PbSO_4) and plumbojarosites ($\text{PbFe}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12}$) are formed. Pure galena and pyrite particles were used in the experiments with 0.13 - 0.91 M HNO_3 solutions at temperatures ranging from 130 to 170°C.

At 130°C, the acid concentration had a favorable effect on the initial lead dissolution, however above 0.65 M the increase in the sulfur oxidation rate accelerated lead precipitation. For iron, the increase in acid concentration promoted pyrite dissolution, obtaining 100% conversion with 0.91 M after only 15 minutes. On the other hand, increased temperatures did not result in higher lead extractions, probably due to a larger and more rapid sulfate production. Higher temperatures enhanced initial pyrite oxidation, however only a small amount of plumbojarosites was eventually precipitated. The solid residues were examined with X ray diffraction and scanning electron microscope, finding evidence of both anglesite and plumbojarosite. A comparison between galena leaching products in the presence and absence of pyrite show marked differences in the mechanism; while in the former case, highly oxidized products are formed, in the latter, only unoxidized galena is detected for the same conditions. This is probably due to the role of ferric ion oxidation under these conditions.

INDICE

Índice

Resumen	I
Abstract	II
Índice	III
Lista de figuras	IV
Lista de tablas	V
1 Introducción	1
1.1 Problema de estudio.	2
1.2 Hipotesis y Objetivos	3
2 Antecedentes	
2.1 ELECTROQUIMICA DE GALENA EN SOLUCIONES ACIDAS	4
2.2 LIXIVIACIÓN DE GALENA, ARGENTITA Y PIRITA EN SOLUCIONES ACIDAS	5
2.3 REACCIONES DE LIXIVIACIÓN CON HNO ₃	7
2.3.1 FASE GASEOSA	8
2.4. FUNDAMENTOS DE LIXIVIACIÓN A PRESIÓN DE ESPECIES DE NITROGENO CATALIZADAS	11
3 Procedimiento Experimental	13
3.1 Parametros a estudiar	13
3.2 Experimentos de microelectrolisis sobre CPS-PbS	15
3.2.1 Estrategia experimental	15
3.2.2 Parte experimental	15
3.2.2.1 Equipos	15
3.2.2.2 Celda electroquímica	15
3.2.2.3 Electrodo	16
3.2.2.4 Materiales y reactivos	16
3.2.2.5 Electrodo de galena	17
3.3 Experimentos de lixiviación del concentrado de Pb-Zn-Ag con HNO ₃ a temperaturas moderadas (130-170°C)	18
3.4 Experimentos de lixiviación de las fases puras (galena y/o pirita) con HNO ₃ a temperaturas moderadas (130-170°C)	20
3.5 Experimentos de lixiviación del concentrado de Pb-Zn-Ag con HNO ₃ -H ₈ C ₆ O ₇ a 130°C	21
4 RESULTADOS Y DISCUSIONES	22

INDICE

4.1	Comportamiento electroquímico de la galena en medio de nitratos	22
4.1.1	Proceso de oxidación de galena en soluciones de nitratos	22
4.1.2	Estudio voltamperométrico de galena en medio de 1.0 M HNO ₃	23
4.1.2.1	Influencia de la dirección de barrido	23
4.1.2.2	Potencial de inversión anódico	23
4.1.2.3	Potencial de inversión catódico	25
4.2	ESTUDIO DE LIXIVIACIÓN DE DEL CONCENTRADO Pb-Ag-Zn, FASES PURAS (GALENA Y/O PIRITA) CON ACIDO NITRICO-ACIDO CITRICO A 130°C	27
4.2.1	CONSTRUCCIÓN DE LOS DIAGRAMAS TERMODINAMICOS PARA EL SISTEMA Ag-NO ₃ -SO ₄ -H ₂ O Y Pb-NO ₃ -SO ₄ -H ₂ O A 130°C	28
4.2.2	RESULTADOS DE LA LIXIVIACIÓN	33
4.2.2.1	EXPERIMENTOS DE OXIDACIÓN ACUOSA DE AZUFRE ELEMENTAL, TRABAJANDO A ARRIBA DEL PUNTO DE FUSIÓN DEL AZUFRE (119°C)	33
4.2.2.2	Comportamiento del azufre elemental en una solución de nitratos	33
4.2.2.3	PRUEBAS DE LIXIVIACIÓN DEL CONCENTRADO Pb-Ag-Zn CON HNO ₃	34
4.2.2.4	ESTUDIO DE LIXIVIACIÓN DE LAS CONCENTRADO Pb-Zn-Ag CON ACIDO NITRICO-ACIDO CITRICO A 130°C	42
4.2.2.5	Resultados de lixiviación	46
4.2.2.6	ESTUDIO DE LIXIVIACIÓN DE LAS FASES PURAS (GALENA Y/O PIRITA) CON ACIDO NITRICO A 130°C	51
4.2.2.7	Discusiones y resultados	52
4.2.2.8	Análisis termodinámico	52
4.2.2.9	Resultados de lixiviación	55
5	Conclusiones	70
6	Bibliografía	72
	APENDICE I	76
	APENDICE II	77
	APENDICE III	78

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE FIGURAS	PAG.
Figura 1. Diagrama de para la experimentación CPE-PbS	13
Figura 2. Diagrama de flujo para la experimentación del concentrado Pb-Ag-Zn con ácido nítrico a temperaturas moderadas	14
Figura 3. Diagrama de flujo para la experimentación del concentrado Pb-Ag-Zn con ácido nítrico-ácido cítrico a 130°C	14
Figura 4. Diagrama de flujo para la experimentación de PbS y FeS ₂ con ácido nítrico-ácido cítrico a temperaturas moderadas	14
Figura 5. Diagrama del experimento de microelectrolisis	16
Figura 6. Procedimiento para elaborar CPE-Mineral	17
Figura 7. Difractograma del concentrado de Pb-Ag-Zn usado en los experimentos	18
Figura 8. Reactor batch experimental de 2 L de capacidad (autoclave)	19
Figura 9. Difractograma de la galena usada en los experimentos	20
Figura 10. Difractograma de la pirita usada en los experimentos	21
Figura 11. Voltamperogramas típicos obtenidos en CPE-galena (70:30 peso) en 1.0 M HNO ₃ , $v = mV s^{-1}$	23
Figura 12. Voltamperogramas tipicos obtenidos en CPE-galena (70:30 peso) en 1.0 M HNO ₃ , $v = 100 mV s^{-1}$	24
Figura 13. Voltamperogramas tipicos obtenidos en CPE-galena (70:30 peso) en 1.0 M HNO ₃ , $v = 100 mV s^{-1}$	24
Figura 14. Voltamperogramas tipicos obtenidos en CPE-galena (70:30 peso) en 1.0 M HNO ₃ , $v = 100 mV s^{-1}$	26
Figura 15. Diagrama E _{SHE} -pH del sistema Ag-NO ₃ -H ₂ O a 130°C con la siguiente composición: 0.0036 M Ag(I) y 0.65 M NO ₃ ⁻	30
Figura 16. Diagrama E _{SHE} -pH del sistema Pb-NO ₃ -H ₂ O a 130°C con la siguiente composición: 0.0012 M Pb(II) y 0.65 M NO ₃ ⁻	31
Figura 17. Diagrama E _{SHE} -pH del sistema Pb-NO ₃ -SO ₄ -H ₂ O a 130°C con la siguiente composición: 0.0012 M Pb(II), 0.022 M SO ₄ ²⁻ y 0.65 M NO ₃ ⁻	31
Figura 18. Diagrama E _{SHE} -pH del sistema Ag-NO ₃ -SO ₄ -H ₂ O a 130°C con la siguiente composición: 0.0036 M Ag(I), 0.022 M SO ₄ ²⁻ y 0.65 M NO ₃ ⁻	32
Figura 19. Diagrama de distribución de especies del sistema Pb-NO ₃ -SO ₄ -H ₂ O a 130°C con la siguiente composición: 0.0012 M Pb(II), 0.022 M SO ₄ ²⁻ y 0.65 M NO ₃	32
Figura 20. Efecto de la concentración de HNO ₃ sobre la disolución de azufre. Condiciones experimentales: 2.15 g L ⁻¹ S°, 130°C y 600 rpm	33
Figura 21. Efecto de la concentración de HNO ₃ sobre la disolución de plata. Condiciones experimentales: 10 g L ⁻¹ concentrado Pb-Ag-Zn, 600 rpm y 130°C.	35
Figura 22. Efecto de la concentración de HNO ₃ sobre la disolución de plomo. Condiciones experimentales: 10 g L ⁻¹ concentrado Pb-Ag-Zn, 600 rpm y 130°C	36

LISTA DE FIGURAS

Figura 23. Difractogramas de rayos X del concentrado Pb-Ag-Zn y los residuos de lixiviación a 130°C y tres diferentes concentraciones de HNO ₃	37
Figura 24. Efecto de la concentración de HNO ₃ sobre la disolución de pirita. Condiciones experimentales: 2 g L ⁻¹ concentrado de pirita , 600 rpm y 130°C	38
Figura 25. Efecto de la concentración de HNO ₃ sobre la disolución de hierro. Condiciones experimentales: 10 g L ⁻¹ concentrado Pb-Ag-Fe, 600 rpm y 130°C	38
Figura 26. Efecto de la temperatura sobre la disolución de plata. Condiciones experimentales: 10 g L ⁻¹ concentrado Pb-Ag-Zn, 600 rpm y 0.13M HNO ₃	39
Figura 27. Efecto de la temperatura sobre la disolución de plata. Condiciones experimentales: 10 g L ⁻¹ concentrado Pb-Ag-Zn, 600 rpm y 0.39M HNO ₃	40
Figura 28. Efecto de la temperatura sobre la disolución de plata. Condiciones experimentales: 10 g L ⁻¹ concentrado Pb-Ag-Zn, 600 rpm y 0.65M HNO ₃	40
Figura 29. Efecto de la temperatura sobre la disolución de plomo. Condiciones experimentales: 10 g L ⁻¹ concentrado Pb-Ag-Zn, 600 rpm y 0.13M HNO ₃	41
Figura 30. Efecto de la temperatura sobre la disolución de plomo. Condiciones experimentales: 10 g L ⁻¹ concentrado Pb-Ag-Zn, 600 rpm y 0.39M HNO ₃	41
Figura 31. Efecto de la temperatura sobre la disolución de plomo. Condiciones experimentales: 10 g L ⁻¹ concentrado Pb-Zn-Ag, 600 rpm y 0.65M HNO ₃	42
Figura 32. Diagrama E _{SHE} -pH del sistema Fe-SO ₄ -H ₂ O a 130 °C con la siguiente composición: 0.015 M Fe(III) y 0.022 M SO ₄ ²⁻	44
Figura 33. Diagrama de distribución de especies para el sistema Fe(III)-SO ₄ -H ₂ O a 130°C con la siguiente composición: 0.015 M Fe(III) y 0.022 M SO ₄ ²⁻	44
Figura 34. Diagrama de distribución de especies para el sistema Fe(III)-Citrato-SO ₄ -H ₂ O a 130°C con la siguiente composición: 0.015 M Fe(III), 0.163 M Citrato y 0.022 M SO ₄ ²⁻	45
Figura 35. Diagrama E _{SHE} -pH del sistema Fe-Citrato-SO ₄ -H ₂ O a 130 °C con la siguiente composición: 0.015 M Fe(III), 0.163 M Citrato y 0.022 M SO ₄ ²⁻	46
Figura 36. Efecto de la concentración de ácido cítrico sobre la disolución de plata. Condiciones experimentales: 10 g L ⁻¹ concentrado Pb-Ag-Zn, 0.13M HNO ₃ , 600 rpm y 130°C	47
Figura 37. Efecto de la concentración de ácido cítrico sobre la disolución de plata. Condiciones experimentales: 10 g L ⁻¹ Pb-Ag-Zn, 0.39M HNO ₃ , 600 rpm y 130°C	47
Figura 38. Efecto de la concentración de ácido cítrico sobre la disolución de plata. Condiciones experimentales: 10 g L ⁻¹ concentrado Pb-Ag-Zn, 0.65M HNO ₃ , 600 rpm y 130°C	48
Figura 39. Efecto de la concentración de ácido cítrico sobre la disolución de hierro. Condiciones experimentales: 10 g L ⁻¹ concentrado Pb-Ag-Zn, 0.13M HNO ₃ , 600 rpm y 130°C	49
Figura 40. Efecto de la concentración de ácido cítrico sobre la disolución de hierro. Condiciones experimentales: 10 g L ⁻¹ concentrado Pb-Ag-Zn, 0.39M HNO ₃ , 600 rpm y 130°C	49
Figura 41. Efecto de la concentración de ácido cítrico sobre la disolución de hierro. Condiciones experimentales: 10 g L ⁻¹ concentrado Pb-Ag-Zn, 0.65M HNO ₃ , 600 rpm y 130°C	50
Figura 42. Efecto de la temperatura sobre la disolución de hierro. Condiciones experimentales: 10 g L ⁻¹ concentrado Pb-Ag-Zn, 600 rpm and 0.65 M HNO ₃	51

LISTA DE FIGURAS

- Figura 43. Diagrama E_{SHE} -pH para el sistema Pb-Fe- NO_3 - SO_4 a 130°C con la siguiente composición: 0.012 M Pb(II), 0.015M Fe(III), 0.022 M SO_4^{2-} y 0.65 M NO_3^- 53
- Figura 44. Diagrama E_{SHE} -pH para el sistema Fe-Pb- NO_3 - SO_4 a 130°C con la siguiente composición: 0.015M Fe(III), 0.012 M Pb(II), 0.022 M SO_4^{2-} y 0.65 M NO_3^- . Las fases solidas Goetita ($FeOOH_{(s)}$), $H_3OFe_3(SO_4)_2(OH)_{6(s)}$, y $FeS_{(s)}$ no fueron incluidas en estos cálculos porque en la experimentación no hay evidencia de su formación 53
- Figura 45. Diagrama de distribución de especies para el sistema Pb(II)-Fe(III)- NO_3 - SO_4 a 130°C con la siguiente composición: 0.012 M Pb(II), 0.015M Fe(III), 0.022 M SO_4^{2-} y 0.65 M NO_3^- 54
- Figura 46. Diagrama de distribución de especies Fe(III)-Pb(II)- NO_3 - SO_4 a 130°C con la siguiente composición: 0.015M Fe(III), 0.012 M Pb(II), 0.022 M SO_4^{2-} y 0.65 M NO_3^- 55
- Figura 47. Efecto de la concentración de HNO_3 sobre la disolución de Pb. Condiciones experimentales: 3 g L^{-1} PbS, 600 rpm y 130°C 56
- Figura 48. Difractogramas de rayos-X para la galena inicial y residuos de lixiviación tratados a 130°C y cuatro diferentes concentraciones HNO_3 56
- Figura 49. Imágenes del SEM y análisis por EDS a diferentes magnificaciones para los residuos de lixiviación tratados a 130°C y 0.13M HNO_3 57
- Figura 50. Imágenes de mapeo de distribución de elementos de los residuos de lixiviación tratados a 130°C y 0.13M 58
- Figura 51. Efecto de la temperatura sobre la disolución de galena. Condiciones experimentales: 3 g L^{-1} PbS, 600 rpm y 0.65 M HNO_3 59
- Figura 52. Imágenes del SEM y análisis por EDS a diferentes magnificaciones para los residuos de lixiviación tratados a 130°C y 0.65M HNO_3 60
- Figura 53. Imágenes del SEM y análisis por EDS a diferentes magnificaciones para los residuos de lixiviación tratados a 150°C y 0.65M HNO_3 61
- Figura 54. Efecto de la concentración de ácido nítrico sobre la disolución de pirita. Condiciones experimentales: 2 g L^{-1} FeS_2 , 600 rpm y 130°C 62
- Figura 55. Efecto de la concentración de ácido nítrico sobre la disolución de plomo. Condiciones experimentales: 3 g L^{-1} PbS, 2 g L^{-1} FeS_2 , 600 rpm y 130°C 63
- Figura 56. Efecto de la concentración de ácido nítrico sobre la disolución de hierro. Condiciones experimentales: 3 g L^{-1} PbS, 2 g L^{-1} FeS_2 , 600 rpm y 130°C 64
- Figura 57. Difractogramas de rayos-X de Galena y residuos de Galena+Pirita lixiviados con 0.39 M HNO_3 a 130°C 65
- Figura 58. Difractogramas de rayos-X de la mezcla original galena-pirita y los residuos tratados a 130°C y tres diferentes concentraciones de HNO_3 65
- Figura 59. Efecto de la temperatura sobre la extracción de plomo. Condiciones experimentales: 3 g L^{-1} PbS, 2 g L^{-1} FeS_2 , 600 rpm y 0.65M HNO_3 66
- Figura 60. Efecto de la temperatura sobre la extracción de hierro. Condiciones experimentales: 3 g L^{-1} PbS, 2 g L^{-1} FeS_2 , 600 rpm y 0.65M HNO_3 67
- Figura 61. Difractogramas de rayos-X de la mezcla original galena-pirita y los residuos tratados a 0.65 M HNO_3 y tres diferentes temperaturas 67

LISTA DE FIGURAS

- Figura 62. Imágenes del SEM y análisis por EDS a diferentes magnificaciones para los residuos de lixiviación tratados a 130°C y 0.65M HNO₃ 68
- Figura 63. Imágenes del SEM y análisis por EDS a diferentes magnificaciones para los residuos de lixiviación tratados a 130°C y 0.65M HNO₃ 69
- Figura 64. Imágenes del SEM y análisis por EDS a diferentes magnificaciones para los residuos de lixiviación tratados a 130°C y 0.65M HNO₃ 69

LISTA DE TABLAS

LISTA DE TABLAS	PAG.
Tabla 1. Potencial redox de oxidantes Hidrometalúrgicos	8
Tabla 2. Condiciones de operación para los procesos de oxidación con ácido nítrico	10
Tabla 3. Comparación de Especies Catalizadas de Nitrógeno (NSC) y criterios de operación en plantas de lixiviación a presión ácida para Oro	10
Tabla 4. Composición química de las muestras de PbS	16
Tabla 5. Potenciales de circuito abierto para galena en medio de nitratos	22
Tabla 6. Constantes de estabilidad críticas para la formación de especies de plata y a 130°C, con Ag^+ , Pb^{2+} , NO_3^- and SO_4^{2-} como componentes iniciales	77
Tabla 7. Concentraciones en mol L^{-1} y condiciones empleadas para la construcción de los diagramas termodinámicos mostrados en las figuras 11-15	29
Tabla 8. pH final, $[\text{HNO}_3]$ inicial y temperatura de algunos experimentos seleccionados	34
Tabla 9. Constantes de Estabilidad Críticas para la formación de especies de plata e hierro a 130°C, con Ag^+ , Fe^{3+} , NO_3^- , Citrato $^{3-}$ y SO_4^{2-} como los componentes iniciales	78
Tabla 10. Constantes de Estabilidad Críticas para la formación de especies de hierro y plomo a 130°C, con Fe^{3+} , Pb^{2+} , NO_3^- y SO_4^{2-} como los componentes iniciales	79
Tabla 11. Condiciones empleadas y concentraciones en mol L^{-1} para la construcción de cada diagrama, mostrado en las figuras 44-47	52
Tabla 12. Análisis químico de los residuos de lixiviación tratados a 130°C y 0.13M	58
Tabla 12. Análisis químico de los residuos de lixiviación tratados a 130°C y 0.65M	60
Tabla 13. Análisis químico de los residuos de lixiviación tratados a 130°C y 0.65M	62



1. INTRODUCCIÓN

A lo largo de la historia se han conocido y empleado algunos metales; el plomo es uno de ellos y su uso se conoce desde el mundo antiguo. Los fenicios ya trabajaban los yacimientos de Pb en la Península Ibérica desde hace 2000 años a.c., los romanos lo empleaban en la fontanería, los egipcios usaban este metal en su esmaltado cerámico y los chinos revestían las cerámicas para guardar el té y hacían las balas para las armas de fuego. El plomo presenta propiedades muy importantes, entre ellas está el ser un metal pesado y relativamente resistente a la corrosión; es por ello que es utilizado en la fabricación de baterías y en el revestimiento de cables eléctricos, en materiales para la construcción y la industria metal – mecánica. También se le utiliza industrialmente en las redes de tuberías, tanques y aparatos de rayos X. Debido a su elevada densidad y propiedades nucleares, se emplea como blindaje protector de materiales radiactivos. Entre las numerosas aleaciones de plomo se encuentran las soldaduras, el metal tipográfico y diversos cojinetes metálicos. Una gran parte del plomo se emplea también en forma de compuestos, sobre todo en pinturas y pigmentos.

Los procesos pirometalúrgicos de la fundición, como práctica de la extracción comercial de concentrados de plomo, se concentran principalmente en el tratamiento de concentrados de sulfuro de plomo en el horno de soplo y sinterización, que conducen a la formación de gases del dióxido de azufre (SO_2) durante la operación pirometalúrgica que combinado con la presencia de óxidos finamente divididos del plomo, hace no solo costoso sino difícil el control de las emisiones del dióxido de azufre y de los procesos particulares a alta temperatura, ocasionando así, severos problemas con respecto al medio ambiente. Aunque las plantas modernas se diseñan para capturar el SO_2 y producir ácido sulfúrico como subproducto de los procesos convencionales de la fundición para el plomo, estos procesos no están bien adaptados para tratar los sulfuros complejos o los minerales de calidad inferior^[1].

La galena (PbS) se encuentra en la naturaleza asociado con otros sulfuros minerales metálicos, como son la esfalerita (ZnS), calcopirita (CuFeS_2) y pirita (FeS_2) y es la principal fuente mediante la cual es producido el Pb comercialmente. Industrialmente, éstos son colectados en concentrados separados mediante una flotación con espuma



selectiva aplicada a la separación de cada uno de los sulfuros. Los concentrados de plomo usualmente contienen entre 25 y 70 % de plomo. Por otra parte, la recuperación de plomo por vía hidrometalúrgica a partir de la galena es un proceso promisorio debido a la formación de azufre elemental inerte en lugar de dióxido de azufre^[2]; sin embargo se requiere un alto potencial de oxidación para la disolución del sulfuro mineral^[3], favoreciendo la formación de sulfatos, los cuales precipitan al ion de plomo.

Como los minerales de alto grado de sulfuro del plomo se están agotando gradualmente, los productores de plomo están buscando maneras más eficientes de extraerlo selectivamente de concentrados menos puros. La extracción hidrometalúrgica de plomo de los concentrados evitaría la generación de dióxido de azufre y la emisión de compuestos de plomo volátiles. Una ruta hidrometalúrgica debe, en principio, ser capaz de tratar un sulfuro complejo y los concentrados de calidad inferior de la flotación^[4].

La hidrometalurgia de sistemas de sulfato ha sido muy estudiada debido a la disponibilidad y bajo costo del ácido sulfúrico. Sin embargo, el plomo es poco soluble en este medio. Los sistemas de cloruro están basados en el uso de la temperatura para incrementar la solubilidad del cloruro de plomo y la formación de iones complejos solubles en soluciones concentradas de cloruros. Sin embargo, de estas investigaciones en sistemas con cloruros y sulfatos, ninguno fue comercializado. Habashi^[5] sugirió una revisión en la hidrometalurgia del plomo para obtener una mejor ruta para el tratamiento de concentrados de sulfuro de plomo.

En la actualidad se emplean reactores autoclaves en el proceso Sherrit Gordon para la recuperación de Cu, Zn y Ni, sin embargo la recuperación de Pb y Ag no ha sido estudiada en estos reactores. Es por ello que el presente trabajo plantea el tratamiento de un concentrado Pb-Zn-Ag vía hidrometalúrgica con ácido nítrico y ácido cítrico dentro de un reactor autoclave que permita trabajar a temperaturas medianas (130-170°C).

1.1 Problema de estudio.

A causa de los problemas ambientales relacionados con la obtención de plomo y plata por vía pirometalúrgica y la complejidad de los concentrados asociados a la galena, es



importante desarrollar un método que permita la obtención de plomo, plata y subproductos utilizando los procesos hidrometalúrgicos como vía alterna.

El problema que se pretende abordar en este trabajo es explorar la posibilidad de disolver los sulfuros metálicos por medio de un agente oxidante que en este caso será el ácido nítrico. Para evitar la producción de productos de baja solubilidad, sobre todo el sulfato de plomo y sulfato de plata, se pretende operar arriba del punto de fusión del azufre (119°C), con la intención de aglomerarlo y de esta manera limitar la formación de sulfato. Para este fin se realizó primeramente estudios de disolución masiva del mineral en un reactor autoclave usando como agente oxidante ácido nítrico. A partir de los mejores resultados de la lixiviación del concentrado plomo-plata se agregó un agente complejante como es el ácido cítrico tratando de mantener a los iones metálicos en solución sin problemas de precipitación.

Adicionalmente se trabajó con galena y pirita puras para conocer bajo qué condiciones se forman la anglesita (PbSO_4) y pumblojarosita ($\text{PbFe}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12}$).

1.2 Hipótesis y Objetivos.

Hipótesis:

La oxidación parcial de galena y argentita en medio de nitratos produce una capa de azufre elemental. Operando arriba del punto de fusión del azufre (119°C) es posible minimizar la reacción de oxidación de azufre elemental evitando la formación de iones bisulfatos y así favorecer la disolución de galena y argentita sin problemas de precipitación de plomo y plata en solución.

Objetivo:

Estudio de las condiciones de disolución acuosa de sulfuros metálicos a azufre elemental en soluciones de ácido nítrico y ácido cítrico, limitando la precipitación de Pb, Ag y Fe.



2. ANTECEDENTES.

2.1 ELECTROQUIMICA DE GALENA EN SOLUCIONES ACIDAS.

Las técnicas electroquímicas comúnmente empleadas para el estudio de minerales son la voltamperometría, cronoamperometría, cronopotenciometría, cronocoulombimetría, recientemente la redisolución anódica, y la combinación de estas. Para el estudio electroquímico de minerales, se pueden emplear cristales de mineral como electrodos de prueba. No obstante, las propiedades semiconductoras de los minerales, desfavorecen la distribución de potencial en el mineral y por lo tanto, pueden complicar su caracterización. Además, la reproducibilidad experimental sobre estos electrodos es difícil, dado que la renovación de la superficie para cada nueva experiencia es complicada. Los electrodos de pasta de carbón-mineral (CPE-mineral), como electrodos de prueba, han probado su conveniencia en el estudio de mecanismos de disolución de minerales, debido a que estos electrodos compuestos permiten obtener buena reproducibilidad experimental; además de que la conductividad del CPE-mineral se favoreció respecto a los especímenes de minerales sólidos, empleados como electrodos de prueba^[6].

El sulfuro de plomo (galena) es el principal mineral de plomo y es un material para aplicaciones optoelectrónicas. Aunque su electroquímica y química de superficies ha recibido mucha atención, las características básicas del comportamiento electroquímico de PbS es poco comprendido. La velocidad de oxidación anódica de PbS varía considerablemente en diferentes soluciones a pesar del hecho que el azufre elemental es el principal producto de oxidación. Diversos investigadores han reportado que la oxidación inicial de galena produce azufre elemental de acuerdo con la siguiente reacción^[7-16] :



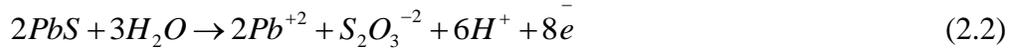
Aunque las curvas catódicas son bastante similares^[7-14]. Paul^[7] y colaboradores (1978) estudiaron la electroquímica de galena en soluciones de perclorato y sulfatos empleando la técnica de disco anillo rotatorio y mostraron que las curvas voltamperométricas muestran un primer pico anódico a un potencial de 0.3 – 0.5 V vs SCE.

Nava y colaboradores^[14] indicaron que la formación de azufre elemental y sales de tiosulfato y sulfato de plomo, inhiben la disolución anódica de un concentrado mineral en una solución de percloratos (pH 0).



En soluciones de ácido clorhídrico, se presentan tres picos anódicos, uno de mayor intensidad a 0.4 V. Dandapani y Ghali^[10] asumieron un fenómeno de pasivación debido a la formación de azufre cristalino, cloruro de plomo y sulfato de plomo.

Se ha reportado que a sobrepotenciales mayores, la galena puede ser oxidada hasta tiosulfatos y sulfatos^[7-13].



Las soluciones de ácido nítrico, presenta la ventaja de ser uno de los pocos medios que presentan una gran solubilidad para sales de plomo y es prometedor la hidrometalurgia del plomo, muy pocas investigaciones se han llevado a cabo en este electrolito. Holmes y Crundwell^[16] examinaron la oxidación anódica de PbS en una solución 0.5 M HNO₃ + 0.6 M NaNO₃, donde encontraron que a potenciales entre 0.48 V y 0.65 V la oxidación de azufre elemental y llegaron a la conclusión que la corriente es controlada por la velocidad de la reacción electroquímica.

Pashkov y colaboradores^[17] estudiaron la disolución de galena en electrodo de disco rotatorio en soluciones de ácido nítrico y encontraron una aparente energía de activación de 35 kJ mol⁻¹ en 1 M HNO₃ a 0 Volts y sugirieron que el proceso es controlado por reacción química o electroquímica, produciendo H₂S a potenciales de entre 0.1–0.2 V vs Ag/AgCl.

2.2. LIXIVIACIÓN DE GALENA, ARGENTITA Y PIRITA EN SOLUCIONES ACIDAS.

Los procesos pirometalúrgicos para plomo a nivel comercial principalmente involucran la sinterización de concentrados de sulfuro de plomo. Esto lleva a la formación de bióxido de azufre gaseoso (SO₂), el cual combinado con la presencia de partículas pequeñas de óxido de plomo, hace que los controles de emisión sean costosos y difíciles. Aunque las plantas modernas están diseñadas para capturar SO₂ y producir ácido sulfúrico, no están bien adaptadas para tratar concentrados con cantidades muy bajas de plomo o muy complejos^[18]. Sin embargo, para producir plomo se están buscando métodos más eficientes para extraerlo selectivamente desde concentrados menos puros.



La recuperación hidrometalúrgica del plomo desde galena usando lixiviación con cloruro férrico forma azufre elemental, ofreciendo un proceso promisorio^[19]. El azufre sólido producido durante la lixiviación es generalmente poroso y no obstruye la reacción con la galena no reaccionada.

En años recientes, la atención se enfocó a la lixiviación ácida de menas y concentrados de plomo con ácido clorhídrico^[20-22], cloruro férrico^[18-19, 23-29], fluorosilicato férrico^[30-31] y soluciones nitradas^[17,32-34]. Sin embargo, ninguno de estos métodos se aplicó comercialmente.

Por otra parte, la mayoría de la plata en la actualidad es obtenida de concentrados plomo-zinc y es extraída con técnicas pirometalúrgicas o hidrometalúrgicas^[35]. Sin embargo, un alto potencial de oxidación es requerido para atacar los sulfuros minerales^[5], favoreciendo la formación de ion sulfato, el cual precipita a los iones plomo y plata.

El incremento en la demanda de metales preciosos en el mundo ha impulsado estudios sobre la extracción de estos metales a partir de licores de lixiviación de menas de baja ley. México es el segundo país productor de plata en el mundo, siendo numerosos los minerales portadores de este metal precioso. En México, han sido reportadas al menos 43 especies minerales de plata; algunas de ellas, fuente fundamental del metal, mientras que otras sólo son de interés científico, debido a que generalmente se presentan en cantidades muy escasas. Los minerales más abundantes son acantita, argentita (su polimorfo de alta temperatura), pirargirita, freibergita y tetraedrita argentífera^[36].

La mayor parte de las investigaciones sobre lixiviación de concentrados sulfurosos con soluciones nitradas ha sido enfocada a fases refractarias como son pirita, arsenopirita, calcopirita o galena con altos contenidos de metales preciosos (Au, Ag, Pt, Rh y Pd)^[35-42]. La lixiviación de sulfuro de plata y sulfosales de plata con ácido nítrico, puede producir plata iónica (Ag^+), nitrato de plata (AgNO_3), sulfato de plata ($\text{Ag}_2\text{SO}_{4(\text{S})}$), azufre elemental (S^0), ion antimónico (SbO^{3-}) y diversos sulfuros ($\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$, $\text{H}_2\text{S}_{(\text{ac})}$, HS^- y S^{2-}), dependiendo del pH de la solución.

La lixiviación de sulfuros minerales en medios oxidantes ha sido estudiada por diversos investigadores y se ha establecido que el sulfuro es oxidado a azufre elemental y eventualmente a sulfato^[15], dependiendo del potencial redox de oxidación. La cantidad de azufre elemental se incrementa cuando la temperatura y la concentración del agente



oxidante aumentan. A temperaturas arriba de 120°C se incrementa la velocidad de oxidación del azufre a un estado mayor de oxidación, como sulfato.

Los sistemas sulfatos para la lixiviación de sulfuros metálicos han sido ampliamente estudiados debido a los bajos costos y abundancia del ácido sulfúrico. Sin embargo, la solubilidad del plomo es baja en este medio. Los sistemas de cloruro a concentraciones y temperaturas altas promueven la formación de complejos solubles iónicos e incrementan la solubilidad del cloruro de plomo. Sin embargo, a pesar de la intensa investigación en este medio, el proceso no ha sido comercializado debido a dificultades operacionales.

El ácido nítrico es un fuerte agente oxidante y por lo tanto puede ser usado para lixiviar sulfuros minerales. Sin embargo, es caro y su uso en la hidrometalurgia no ha sido del todo implementado. No obstante, se ha considerado seriamente para el tratamiento de concentrados de plomo con altos contenidos de plata.

Bjorling y Kolta^[43] encontraron que sulfuros metálicos como pirrotita y esfalerita fácilmente se oxidan y dan rendimientos altos de azufre elemental, la pirita requiere altos potenciales de oxidación o temperaturas moderadas para producir poco azufre.

El uso del ácido nítrico como agente oxidante para el tratamiento de menas refractarias de pirita y arsenopirita ha sido investigada desde mediados de la década de los sesentas.

Zárate y colaboradores^[42] encontraron que la lixiviación de galena desde un concentrado de Pb-Ag-Zn en soluciones ácidas nitradas, puede producir complejos solubles nitrados, pero también productos sólidos como sulfato de plomo y jarosita de plomo. La pirita (FeS₂) es el más común de los minerales de hierro y considerada como ganga mineral en los concentrados de sulfuros metálicos^[44]. La oxidación de pirita en autoclaves ha sido investigada por Papangelakis y Demopoulos^[45] y Long y colaboradores^[44], quienes observaron la formación de sulfato férrico y ferroso, ácido sulfúrico así como azufre elemental.

2.3. REACCIONES DE LIXIVIACIÓN CON HNO₃.

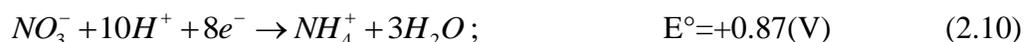
La oxidación con ácido nítrico proporciona una rápida reacción en los procesos hidrometalúrgicos para menas sulfurosas. Por otra parte, la oxidación con ácido nítrico da el potencial necesario para una rápida velocidad de disolución para procesos



hidrometalúrgicos. Las reacciones químicas involucradas en la oxidación de ácido nítrico son similares. El ácido nítrico está completamente disociado en agua, de acuerdo:



El ion nitrato producido es un agente oxidante, el cual puede producir una variedad de reacciones oxido-reducción, por ejemplo:



El ion nitrito producido en la ecuación (2.6) puede ser reducido:



Ambas especies, nitrato y nitrito son capaces de oxidar a sulfuros metálicos, produciendo una serie de complejas reacciones. El ion nitrito es un fuerte agente oxidante; sin embargo, hay evidencia que el mecanismo de oxidación es realizado por una especie intermedia, el NO^+ , el cual es altamente reactivo y un efectivo agente oxidante para sulfuros minerales^[46]:



Como se muestra en la tabla 1, el par NO^+/NO tiene un alto potencial redox.

Tabla 1. Potencial redox de agentes oxidantes hidrometalúrgicos^[46].

Oxidante	Ecuación redox	E°_{H}
Fe^{+3}	$\text{Fe}^{+3} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{+2}$	0.770 V
HNO_3	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e^- \rightarrow \text{NO}_{(\text{g})} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.957 V
HNO_2	$\text{NO}_2^- + 2\text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{NO}_{(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}$	1.202 V
$\text{O}_2 (\text{g})$	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.230 V
$\text{Cl}_2 (\text{g})$	$\text{Cl}_2 (\text{g}) + 2e^- \rightarrow 2 \text{Cl}^-$	1.358 V
NO^+	$\text{NO}^+ + e^- \rightarrow \text{NO}_{(\text{g})}$	1.450 V



2.3.1 FASE GASEOSA.

El principal producto de reducción es el óxido nítrico (NO). Pequeñas cantidades de bióxido de nitrógeno (NO₂), óxido dinitrógeno (N₂O), tetraóxido dinitrógeno (N₂O₄) y nitrógeno (N₂) son también producidos. El óxido nitroso está en forma gaseosa y reacciona rápidamente en una atmósfera rica en oxígeno para producir bióxido de nitrógeno:



El bióxido de nitrógeno y el tetraóxido de dinitrógeno son altamente soluble en agua y pueden ser purificados fuera del reactor y producir una mezcla de ácido nítrico y nitroso y de este modo se regeneran los reactivos, de acuerdo a:



La regeneración de ácido nítrico implica la oxidación de NO a NO₂ y la absorción de NO₂. La absorción del NO₂ causa que el 33% del NO₂ pase a NO en vez de una recuperación de 100% de NO de acuerdo a la reacción (2.17):



La regeneración de los agentes pueden ser retornados al proceso de oxidación, resultando en un muy eficiente uso del oxidante. Aproximadamente 99% de los gases NO_x involucrados en este proceso pueden ser recuperados y reciclados de esta manera.

El restante 1 % es perdido como óxido dinitrógeno inerte, producido en la ecuación (2.8), o como pequeñas cantidades de óxido nitroso y bióxido de nitrógeno purificados.

El uso de iones nitrato-nitrito para la oxidación de menas sulfurosas tiene varias ventajas sobre el oxígeno, incluyendo:

- Alta solubilidad del bióxido de nitrógeno en agua.
- Capacidad de regenerar el agente oxidante en la fase gaseosa.
- Potencial de reducción alto causando una cinética de oxidación más rápida.

Algunos procesos han sido desarrollados y patentados incluyendo los procesos Arseno Nitrox, NSC y Redox. En la mina Sunshine en Idaho-USA (ver Tabla II) se usó el proceso de oxidación a presión (NSC, o especies catalizadas de nitrógeno) con ácido nítrico-



sulfúrico desde 1985, para la recuperación de plata y cobre desde concentrados refractarios^[47]. El proceso NSC tiene una gran aplicación para el tratamiento para menas refractarias con alto contenido de oro. Ninguno de los otros procesos de oxidación con ácido nítrico (Arseno, Nitrox y Redox) ha sido aplicado comercialmente debido a su alta complejidad y costo.

Tabla 2. Condiciones de operación para los procesos de oxidación con ácido nítrico.

Proceso	Temperatura (°C)	Presión parcial de O ₂ (kPa)	[HNO ₃] g/L	Referencia
Arseno	60 to 80	100 to 700	140 to 180 g/L	(Beattie y colaboradores ^[48] ; Foo y colaboradores ^[49])
Nitrox	85 to 95	Atm	10 wt %	(Fair y colaboradores ^[50-51] ; Taylor y colaboradores ^[52])
Redox	195 to 210	345	70 to 110 g/L	(Beattie e Ismay ^[53])
Sunshine	50 to 170	200 to 300	2 g/L	(Anderson y colaboradores ^[47] ; Anderson ^[54] ; Anderson ^[55])

* Concentración de HNO₃.

La Tabla 3 ilustra los criterios de operación en cuestiones de tecnología en plantas de oxidación a presión para oro. Como se observa, el proceso NSC presenta las siguientes ventajas con respecto a otros: rapidez, uso de bajas temperaturas, uso de pequeñas cantidades de especies de nitrógeno regeneradas in-situ y el uso de autoclaves de acero inoxidable 316L sin ladrillo protector.

Tabla 3.-Comparación de Especies Catalizadas de Nitrógeno (NSC) y criterios de operación en plantas de lixiviación a presión ácida para Oro.

Nombre	Temperatura del proceso	Presión del proceso	Concentración de especies de nitrógeno	Regeneración de especies de nitrógeno en el proceso	Tiempo de residencia, min	Material de construcción
NSC	125-170° C	625-975 kPag	2-3 g/L	In-situ	15-45	Acero

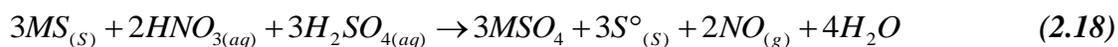


						inoxidable
REDOX	85-95° C	Atmosférico	140-180 g/L	Externo	60	Titanio
REDOX	195-210° C	1950 kPag	70-110 g/L	Externo	15	Titanio
NITROX	85-95° C	Atmosférico	100-150 g/L	Externo	60	Acero inoxidable
McGlaughlin	180° C	2200 kPag	Sin O ₂	Sin O ₂	90	Plomo/ ladrillo ácido
Sao Bento	190° C	1600 kPag	Sin O ₂	Sin O ₂	120	Plomo/ ladrillo ácido
Goldstrike	225° C	3000 kPag	Sin O ₂	Sin O ₂	75	Plomo/ ladrillo ácido
Getchell	210° C	3200 kPag	Sin O ₂	Sin O ₂	90	Plomo/ ladrillo ácido

Hay varios estudios sobre la disolución de galena en soluciones de ácido nítrico o en un medio de nitratos con varios agentes oxidantes^[31-34], con una primera patente obtenida por Kingsley en 1924^[56]. Una importante desventaja en la lixiviación del ácido nítrico es la oxidación de los sulfuros a azufre elemental y sulfato, en muchos casos en cantidades iguales. Esto resulta en un incremento en el consumo de ácido nítrico y la necesidad de remover al sulfato, incrementando el costo del tratamiento de la solución y regeneración de la solución^[17].

2.4. FUNDAMENTOS DE LA LIXIVIACIÓN A PRESIÓN DE ESPECIES DE NITRÓGENO CATALIZADAS (NSC)^[57].

Para entender las ventajas de la lixiviación a presión de NSC es importante revisar los principios básicos de este proceso. Las reacciones de lixiviación reportadas de sulfuro mineral con ácido nítrico se muestran a continuación:

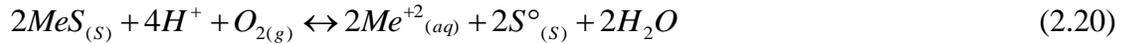


Sin embargo, se postula que el agente oxidante es el NO⁺ y no el NO₃⁻. La adición de NO₂⁻ combinado con el NO₃⁻ acelera la formación de NO⁺. Como se puede ver en la Tabla I^[46], el par NO⁺/NO es capaz de formar un alto potencial redox de alrededor del 1.45 V relativo al del hidrogeno. El NO⁺ reacciona con el mineral y oxida al sulfuro a azufre elemental.





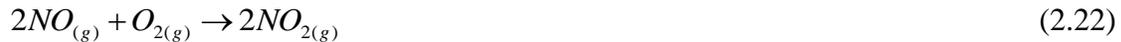
Por otro lado el ión nitrosyl continuamente se regenera, su rol en la reacción total como agente oxidante no está claro. La reacción total entre el sulfuro mineral que reacciona con la solución ácida y el oxígeno tiende a solubilizar al metal dentro de la solución de sulfato y forma azufre elemental (a bajas temperaturas y/o bajas concentraciones de especies de nitrógeno):



o sulfatos (a altas temperaturas y/o altas concentraciones de especies de nitrógeno):



Como puede observarse, el óxido nítrico, NO, se produce por la oxidación de sulfuros. Como este gas tiende a limitar la solubilidad en la solución acuosa, este es transferido fuera de la solución. El óxido nítrico gaseoso emanado desde el licor de lixiviación se acumula en la parte superior del reactor donde este reacciona con el oxígeno suministrado al reactor para formar dióxido de nitrógeno gaseoso, el cual reacciona y puede ser regenerado.



En general, las especies de nitrógeno sirven como un excelente transportador del oxígeno a la superficie de la partícula sólida y permite que la reacción tome lugar a potenciales redox altos. La oxidación del sulfuro a sulfato puede ser lograda sin condiciones extremas encontradas en otros sistemas de lixiviación a presión.



3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

3.1 PARAMETROS A ESTUDIAR.

Los parámetros a estudiar en la disolución del concentrado de Pb-Zn-Ag son:

1. Concentración de HNO_3 .
 2. Temperatura.
 3. Adición de agente complejante (ácido cítrico).
-
1. Concentración de HNO_3 : La concentración de ácido se maneja de acuerdo a la cantidad estequiométrica de HNO_3 requerida para oxidar al azufre contenido en el mineral y se desarrollan las pruebas en relación al % de exceso del estequiométrico, en un intervalo de 0.13 M (3 veces el estequiométrico) a 0.66 M de HNO_3 .
 2. Temperatura: El intervalo de trabajo fue de 130 a 170°C, debido que a 119°C es el punto de fusión del azufre elemental y se pudo observar el efecto de la fusión de este durante la lixiviación.
 3. Adición de agente complejante (ácido cítrico): Se tomaron las mejores condiciones de disolución del concentrado de plomo con HNO_3 y temperatura (130°C y 0.66 M), para lograr una disolución óptima para el plomo y plata utilizando ácido cítrico.

La parte experimental está dividida en cuatro partes.

1. Experimentos de microelectrólisis sobre CPE-PbS, para conocer los procesos de oxido-reducción del mineral.

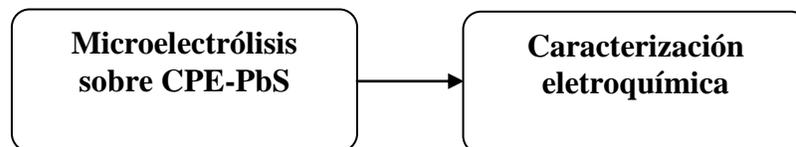


Figura 1. Diagrama de flujo para la experimentación de CPE-PbS.



2. Experimentación de la lixiviación del mineral con ácido nítrico, tratando de tener al Pb(II) y Ag(I) en solución, sin problemas de precipitación.

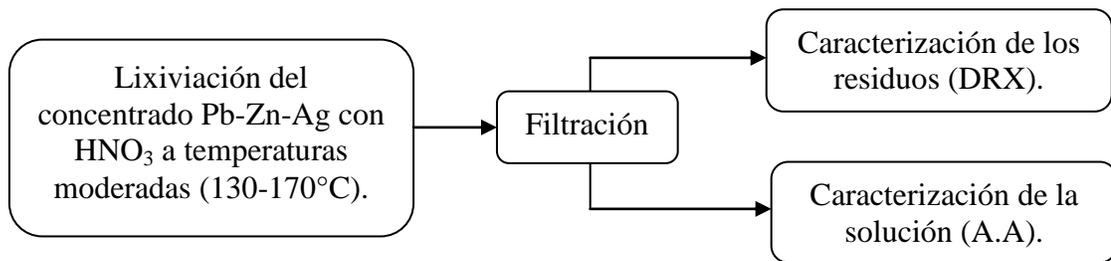


Figura 2. Diagrama de flujo para la experimentación del concentrado de Pb-Ag-Zn con ácido nítrico a temperaturas moderadas.

3. Lixiviación del concentrado de Pb-Ag-Zn en soluciones de ácido nítrico usando como complejante de los metales en solución ácido cítrico con el fin de favorecer la extracción de plomo, plata y hierro.

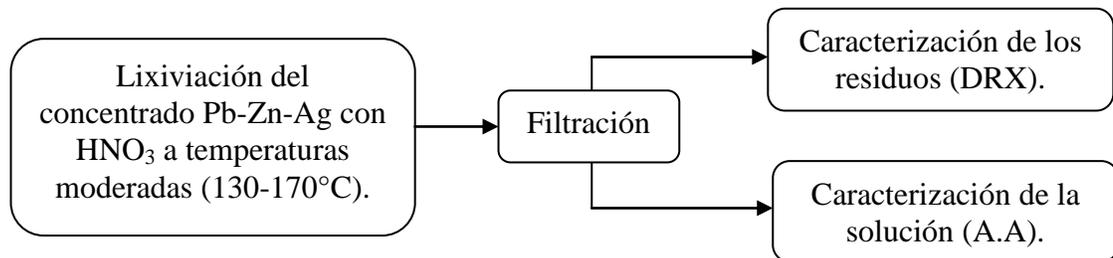


Figura 3. Diagrama de flujo para la experimentación del concentrado de Pb-Ag-Zn con ácido nítrico-ácido cítrico a 130°C.

4. Estudios de lixiviación de galena y pirita puros con ácido nítrico, arriba del punto de fusión de azufre (119°C), para determinar bajo qué condiciones se forman la anglesita (PbSO₄) y pumblojarosita (PbFe₆(SO₄)₄(OH)₄(OH)₁₂).

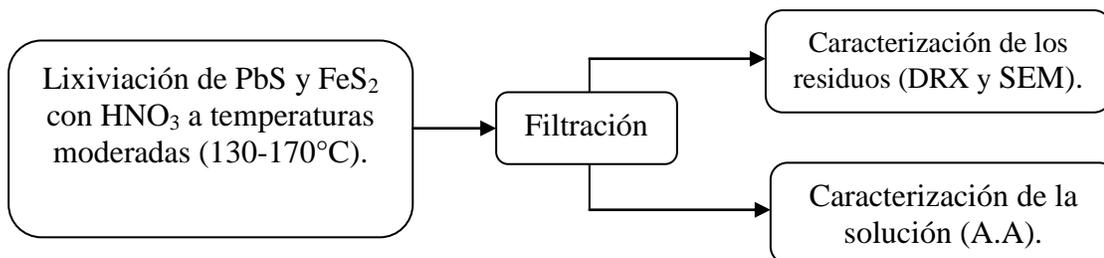


Figura 4. Diagrama de flujo para la experimentación de PbS y FeS₂ con ácido nítrico a temperaturas moderadas.



3.2 Experimentos de microelectrólisis sobre CPE-PbS.

3.2.1 Estrategia experimental

1. Estudio de voltamperometría cíclica de la galena, utilizando como electrolito soporte HNO₃ 1 M, con el fin de determinar la influencia del pH. Para ello se eligió una ventana de potencial de E de 1,-2V vs SSE donde es posible apreciar todos los procesos de oxido-reducción del mineral. Todos los estudios se llevaron a cabo a condiciones ambientales de presión y temperatura.
2. Elección de las condiciones de potencial, en las cuales se presenta la oxidación del sulfuro hasta los estados de oxidación correspondientes a sulfatos.

3.2.2 Parte experimental

3.2.2.1 Equipos

Las mediciones voltamperométricas se efectuaron con un potenciostato, PARC 263 A, utilizando el software GPES.

3.2.2.2 Celda electroquímica

Para el estudio voltamperométrico se utilizó una celda electroquímica de vidrio pyrex convencional, con una capacidad de 100ml, provista de una tapa de cuatro orificios adaptados para colocar un sistema de 3 electrodos: electrodo de trabajo, electrodo auxiliar, el electrodo de referencia y además la inyección de nitrógeno.

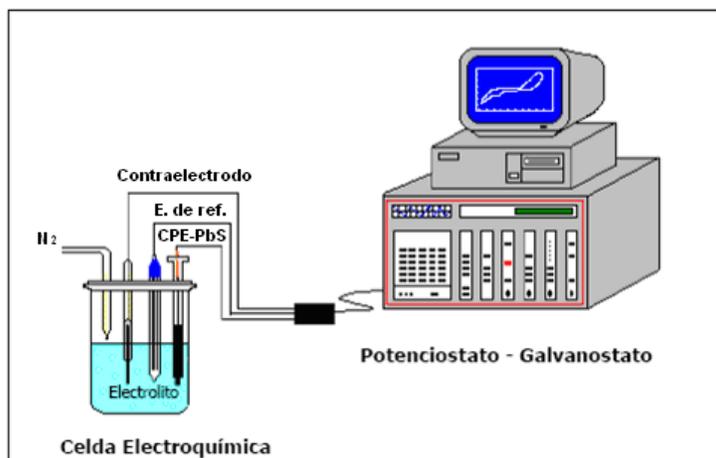


Figura 5. Diagrama del experimento de microelectrolisis.

3.2.2.3 Electroodos

El electrodo de trabajo estaba constituido de pasta de carbón con mineral, aglomerado con aceite de silicón, con un área de 0.0314 cm^2 . La superficie de electrodo se pulió con un disco Carbimet piper (Buhler 600).

El electrodo auxiliar o contraelectrodo fue una barra de grafito de marca Alfa Aeser, Johnson Matthey (99.9995% de pureza), con 0.6 cm de diámetro y 9 cm. de largo. El electrodo de referencia fue el electrodo saturado de sulfato mercurioso (SSE por sus siglas en ingles), marca Tacussel, el cual fue conectado a la celda principal mediante un capilar de Luggin.

3.2.2.4 Materiales y reactivos

Se utilizó galena de alta pureza (Sigma-Aldrich) , la composición de las muestras de sulfuro de plomo usadas en este estudio se muestran en la tabla 4. Las soluciones de trabajo para estos estudios fueron: $\text{HNO}_{3(l)}$ 1 M. Dichas soluciones se prepararon con agua desionizada con una resistencia específica de $18.2 \text{ mW}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Todos los reactivos utilizados fueron de grado analítico.

Tabla 4. Composición química de la muestra de PbS.

Muestra	Por ciento plomo (%)	Por ciento azufre (%)	Tamaño de malla
PbS grado analítico	86.6	13.4	-400



3.2.2.5 Electrodo de galena

El electrodo de trabajo está compuesto con polvo de grafito y galena con un tamaño de partícula de 400 mallas tanto para el grafito como para el mineral. La preparación del (CPE-galena), 80:20 % peso, se llevo a cabo de la siguiente manera: se mezclaron 0.8 g de grafito (Alfa Aesar) y 0.2 g de galena con 0.2 ml de aceite de silicón (Aldrich) como aglomerante, el cual es hidrofóbico y no conductor. La homogenización de la mezcla fue cuidadosamente realizada en un mortero de ágata. La pasta resultante se aglomeró en una jeringa de 7 cm de longitud y 0.2 cm de diámetro interno y se utilizó el émbolo de la jeringa para remover la pasta ya trabajada. El contacto eléctrico se hizo con una conexión de cobre-platino, unida mediante una soldadura de plata, una vez llevado a cabo esto, se homogenizó la superficie usando una lija de carburo de silicio grado 600, para su siguiente experiencia.

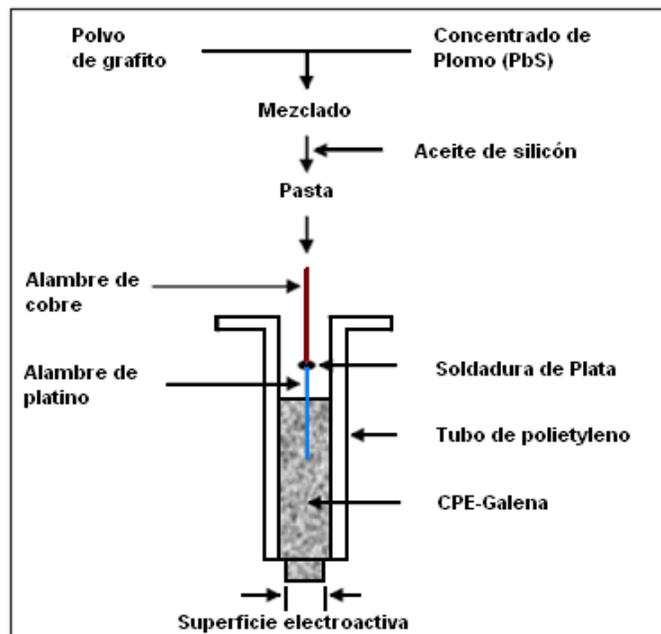


Figura 6. Procedimiento para elaborar CPE-Mineral.



3.3 Experimentos lixiviación del concentrado de Pb-Ag-Zn con HNO₃ a temperaturas moderadas (130-170°C).

La fracción -149/+74 μm de un concentrado Pb-Ag-Zn de la mina Fresnillo Zacatecas, México (Servicios Industriales Peñoles, S.A.) fue empleada en este estudio, antes fue tamizada en seco y en húmedo. El análisis mineralógico del concentrado usando difracción de RX (ver Figura 7) y espectrofotometría de absorción atómica, se encontró 29.5 % galena, 17.1 % pirita, 21.6 % esfalerita, 4.5 % argentita y 1.4 % calcopirita, Adicionalmente, una serie de experimentos fue realizado sobre la fracción -149/+74 μm de un espécimen de pirita (Wards Scientific Inc.) el cual contiene 90.1 % de pirita y 9.9 % cuarzo.

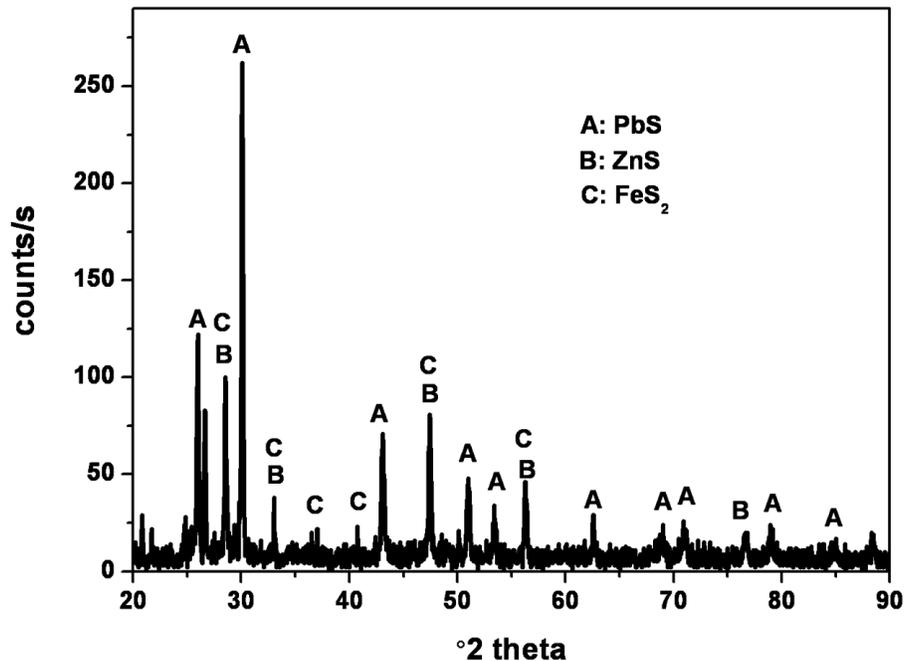


Figura 7. Difractograma del concentrado de Pb-Ag-Zn usado en los experimentos.

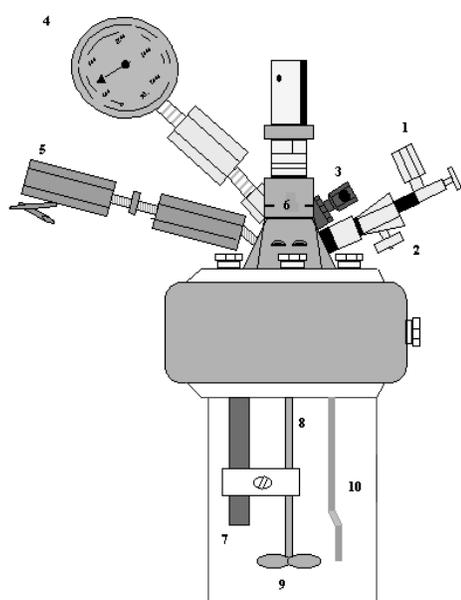
Los experimentos de lixiviación fueron llevados a cabo en un autoclave (ver figura 8) de 2 L de titanio grado 4 (Parr, modelo 4842), el cual está equipado con accesorios para el control de temperatura, velocidad de agitación e inyección de gas. Agua desionizada (resistencia específica: 18.2 mW⁻¹ cm⁻¹) y agentes grado analítico fueron usados para preparar las soluciones.

El reactor fue cargado con 1 L de solución (0.13-0.65 M HNO₃) y 10 g de concentrado,



encapsulado en una esfera de vidrio. El reactor fue calentado a la temperatura requerida (130-170°C), y una vez que esta fue alcanzada, la agitación fue iniciada (600rpm), rompiendo la esfera de vidrio y liberando los sólidos. Los experimentos con pirita fueron a 130°C, usando 2 g de sólidos por litro, el cual corresponde a la cantidad de hierro contenido en 10 g. de concentrado. Muestras del licor lixiviado fueron tomadas a intervalos predeterminados y analizados por espectrofotometría de absorción atómica (Perkin Elmer, modelo 3300).

Una vez concluida la experimentación, el reactor fue enfriado y los residuos separados para su análisis por difracción de rayos X (D8 Focus Bruker AXS, con un tubo de cobre con una longitud de onda (λ) de 1.54 Å). Los sólidos fueron caracterizados química y mineralógicamente, antes y después de la lixiviación.



1. VÁLVULA DE INTRODUCCIÓN DE GASES
2. VÁLVULA DE MUESTREO
3. VÁLVULA DE SEGURIDAD MANÓMETRO
4. MANÓMETRO
5. VÁLVULA DE PURGA
6. SISTEMA DE ENFRIAMIENTO
7. TERMOPOZO
8. AGITADOR
9. PROPELA
10. TUBO MUESTREADOR

Figura 8. Reactor batch experimental de 2 L de capacidad (autoclave).



3.4 Experimentos lixiviación del concentrado de Pb-Ag-Zn con HNO₃-H₈C₆O₇ a 130°C.

Se empleó en este estudio la fracción -149/+74 μm (tamizado en seco y en húmedo) de un concentrado Pb-Ag-Zn, de la mina Fresnillo en Zacatecas México (Servicios Industriales Peñoles S.A.). El material tiene la siguiente composición: 25.8% Pb, 8.2% Fe, 14.5 % Zn, 0.5 % Cu, 3.62 % Ag y 21.52 % S. La plata que está presente como argentita y pirarargirita. Las soluciones lixiviantes (0.13-0.65 M HNO₃ + 0-0.163 M H₈C₆O₇) se prepararon con reactivos grado analítico y agua desionizada. Se llevaron a cabo los experimentos de lixiviación en un autoclave de 2 L. El reactor fue cargado con 1 L de solución y 10 g de concentrado, encapsulado en una esfera de vidrio. Se calentó el reactor hasta la temperatura requerida (130°C), y una vez alcanzada ésta, se inició la agitación (600rpm), rompiendo la esfera de vidrio y liberando los sólidos. Se tomaron muestras del licor lixiviado a intervalos predeterminados, los cuales fueron analizados por espectrofotometría de absorción atómica. Una vez concluida la experimentación, se enfrió súbitamente el reactor y se separaron los residuos del licor de lixiviación.

3.5 Experimentos lixiviación de las fases puras (galena y/o pirita) a temperaturas moderadas (130-170°C).

Los experimentos fueron realizados sobre la fracción -149/+74 μm de muestras puras de galena y pirita (Wards Scientific Inc.), antes fueron tamizadas en seco y en húmedo. Los experimentos de lixiviación fueron llevados a cabo en un autoclave de 2 litros de capacidad.

El reactor fue cargado con un 1 litro de solución de ácido nítrico (0.13-0.65 M HNO₃), preparados con agua desionizada (resistencia: 18.2 mW⁻¹cm⁻¹) y agentes químicos de grado analítico. Galena (3 g) y pirita (2 g) fueron encapsulados en una esfera de vidrio e introducido en el reactor. El contenido del reactor fue calentado a la temperatura deseada (130-170°C). Una vez alcanzado esto, la agitación fue iniciado (600 rpm) rompiendo la esfera de vidrio y liberando los sólidos. Muestras líquidas fueron tomadas y analizadas por espectrofotometría de absorción atómica (Perkin-Elmer, model 3300).



Una vez completada la experimentación, el reactor fue enfriada y los residuos filtrados para su análisis por difracción de rayos-X (D8 FOCUS BRUKER AXS). Muestras solidas fueron caracterizadas química y mineralógicamente antes y después de los experimentos de lixiviación. Las figuras 9 y 10 muestran el espectro de difracción de rayos-X para las muestras de galena y pirita empleadas, donde se puede observar la pureza de estas.

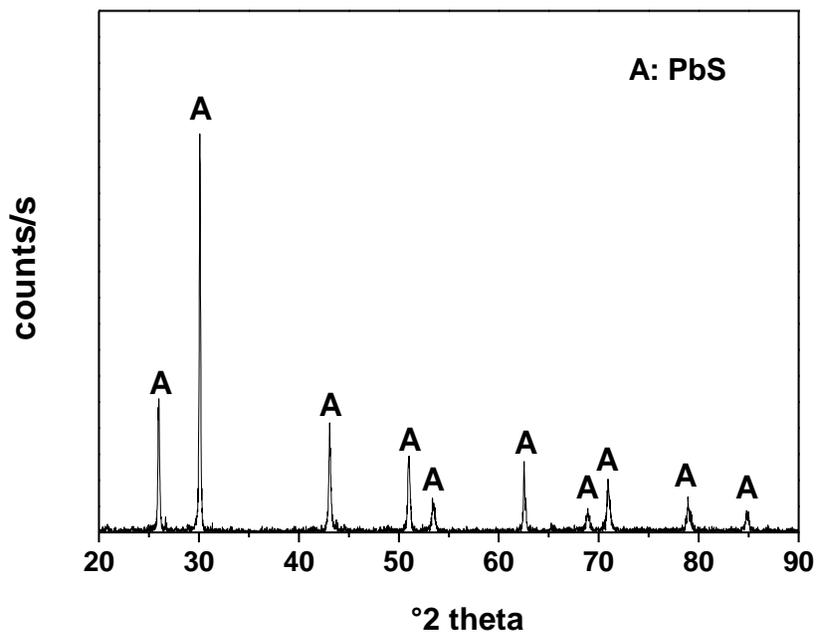


Figura 9. Difractograma de la galena usada en los experimentos.

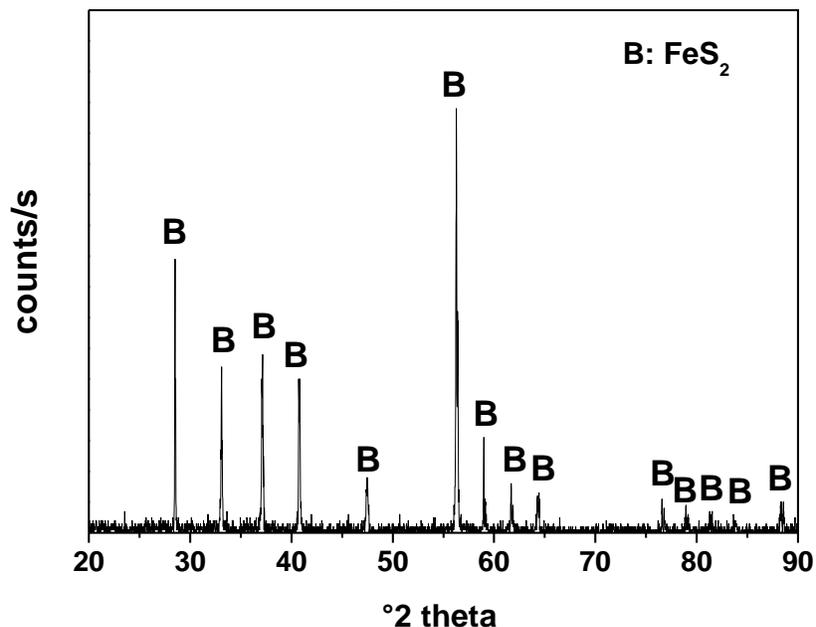


Figura 10. Difractograma de la pirita usada en los experimentos.



4. RESULTADOS Y DISCUSIONES.

EXPERIMENTOS DE MICROELECTROLISIS SOBRE CPE-PbS, PARA CONOCER LOS PROCESOS DE OXIDO-REDUCCIÓN DEL MINERAL.

4.1 Comportamiento electroquímico de la galena en medio de nitratos.

En esta sección se presenta el estudio voltamperométrico de la galena, en medio de nitratos HNO_3 1 M, empleando para ello electrodos de pasta de carbón-mineral, y un material aglomerante no conductor (aceite de silicón). Los electrodos preparados a partir de este tipo de aglomerante son adecuados para estudiar el comportamiento electroquímico de compuestos minerales que exhiben una buena conducción electrónica, como el caso de la galena. Una ventaja de estos electrodos es que la especie electroactiva localizada en el seno del material del electrodo no participa en la reacción electroquímica debido a las propiedades aislantes del aglomerante, tomando parte en esta solamente aquellas especies que se encuentran en la interfase electrodo – solución.

4.1.1 Proceso de oxidación de la galena en soluciones de nitratos.

En esta parte del estudio se analizó el comportamiento anódico de la galena (PbS) en soluciones ácidas. Para la determinación de los procesos de óxido – reducción del mineral, se obtuvieron voltamperogramas sobre CPE-Galena (70:30% peso) con soluciones experimentales de HNO_3 1 M, a una velocidad de barrido de 100 mV s^{-1} , en el intervalo de potencial de $-1.2 \leq E \leq 1$, con agitación del electrolito. El barrido de potencial se inició en dirección negativa y positiva a partir del potencial de circuito abierto (OCP).

Tabla 5. Potenciales de circuito abierto para galena en medio de nitratos.

Medio electrolítico	OCP (V vs SSE)
HNO_3 1.0 M	-0.46



4.1.2 Estudio voltamperométrico de galena en medio de HNO_3 1.0 M.

4.1.2.1 Influencia en la dirección de barrido.

En las figuras 11, 12, 13 y 14 se trazaron voltamperogramas en soluciones de 1.0 M HNO_3 con agitación del electrolito, mostrándose la comparación entre los voltamperogramas iniciados en dirección positiva y dirección negativa.

4.1.2.2 Potencial de inversión anódico.

Este estudio consistió en obtener curvas voltamperometricas, variando el potencial de inversión anódico. El potencial de inversión anódico impuesto, fue variando en el intervalo de $0.35 \leq E \leq 1$, En las figuras 7, 8 y 9 se muestran la influencia del potencial.

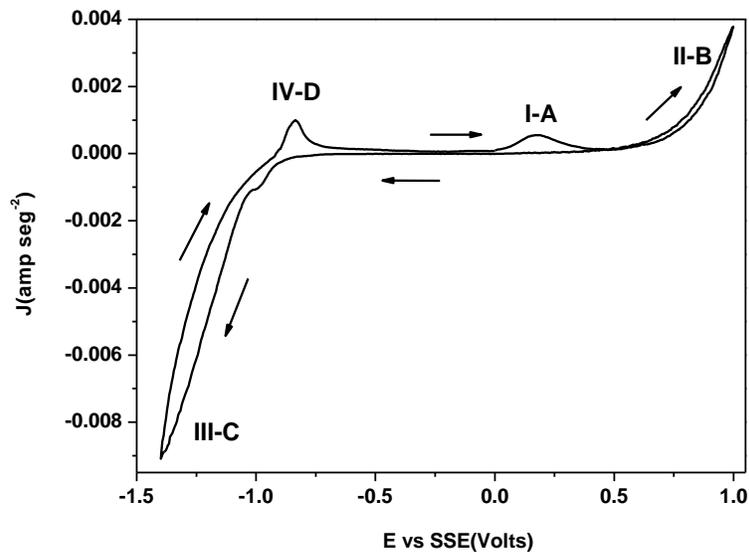


Figura 11. Voltamperogramas típicos obtenidos en CPE-galena (70:30 peso) en 1.0 M HNO_3 y 100 mV s^{-1} .

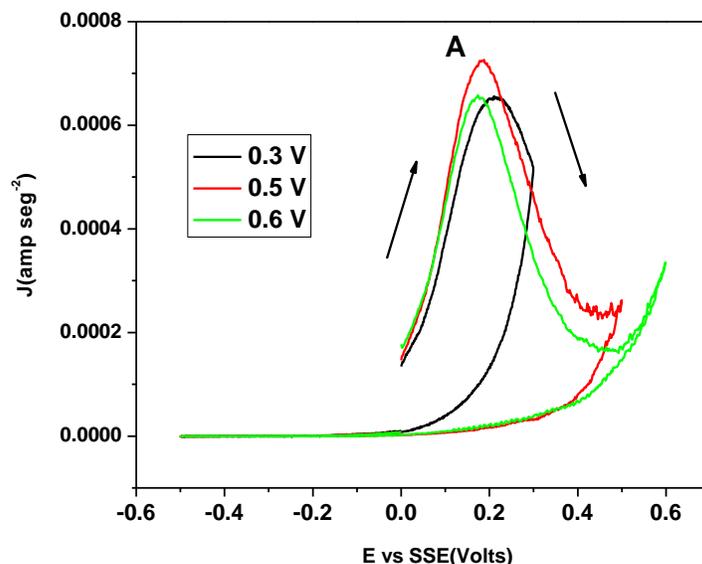


Figura 12. Voltamperogramas típicos obtenidos en CPE-galena (70:30 peso) en 1.0 M HNO₃ y 100 mV s⁻¹.

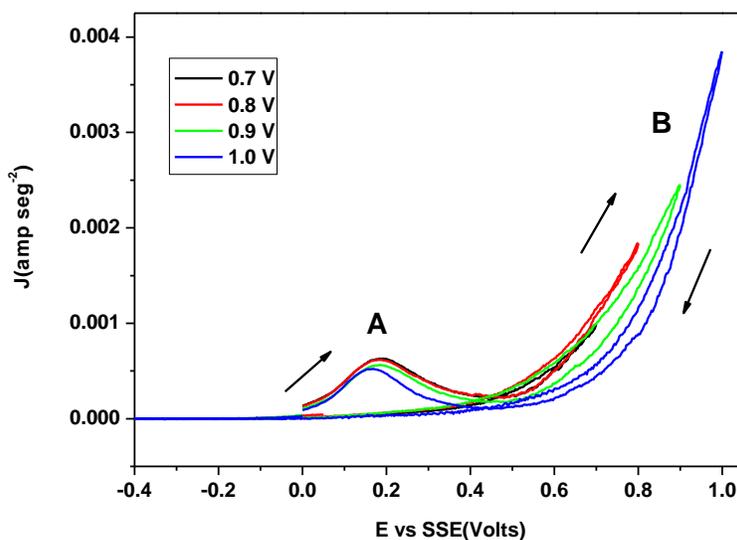


Figura 13. Voltamperogramas típicos obtenidos en CPE-galena (70:30 peso) en 1.0 M HNO₃ y 100 mV s⁻¹.

En los voltamperogramas se observa que se inicia un proceso de oxidación (I-A), el cual comienza al potencial de 0.2 V en HNO₃ 1 M, para continuar con un proceso de oxidación (II-A), que inicia a un potencial de 0.45 V. Después hay un pico de reducción (III-A) en -0.9 V y finalmente tener un pico de oxidación (IV-A) en -0.8 V.

Las reacciones de oxidación (I-A), (II-A) y (IV-A) asociadas a dichos procesos pueden

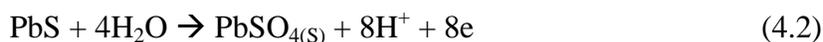


representarse de la siguiente manera:

c) Potencial anódico E^{λ^+}



$$E^* = 0.2 \text{ V}$$

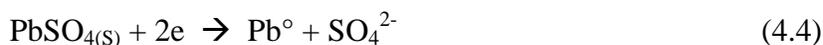


$$E^* = 0.5 \text{ V}$$



$$E^* = -0.8 \text{ V}$$

La reacción de reducción (III-A) se puede expresar:



$$E^* = -0.9 \text{ V}$$

4.1.2.3 Potencial de inversión catódico.

Este estudio consistió en obtener curvas voltamperométricas, variando el potencial de inversión catódico. El potencial de inversión catódico impuesto, fue variando en el intervalo de $-0.8 \leq E \leq -1.2$. En la figura 14 se muestran la influencia del potencial.

Analizando el voltamperograma se observa que inicialmente hay un pico de reducción (I) en -0.9 V y posteriormente hay un pico de oxidación (II) en -0.85 V , otro (III) en 0.2 V y finalizar con uno en (IV) en 0.6 V .

Las reacciones de oxidación (II), (III) y (IV) asociadas a dichos procesos pueden representarse de la siguiente manera:

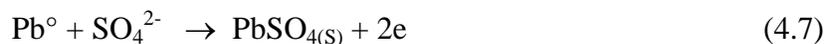
d) Potencial anódico E^{λ^+}



$$E^* = -0.85 \text{ V}$$



$$E^* = 0.2 \text{ V}$$



$$E^* = 0.6 \text{ V}$$

La reacción de reducción (I) puede representarse como:



$$E = -0.9 \text{ V}$$

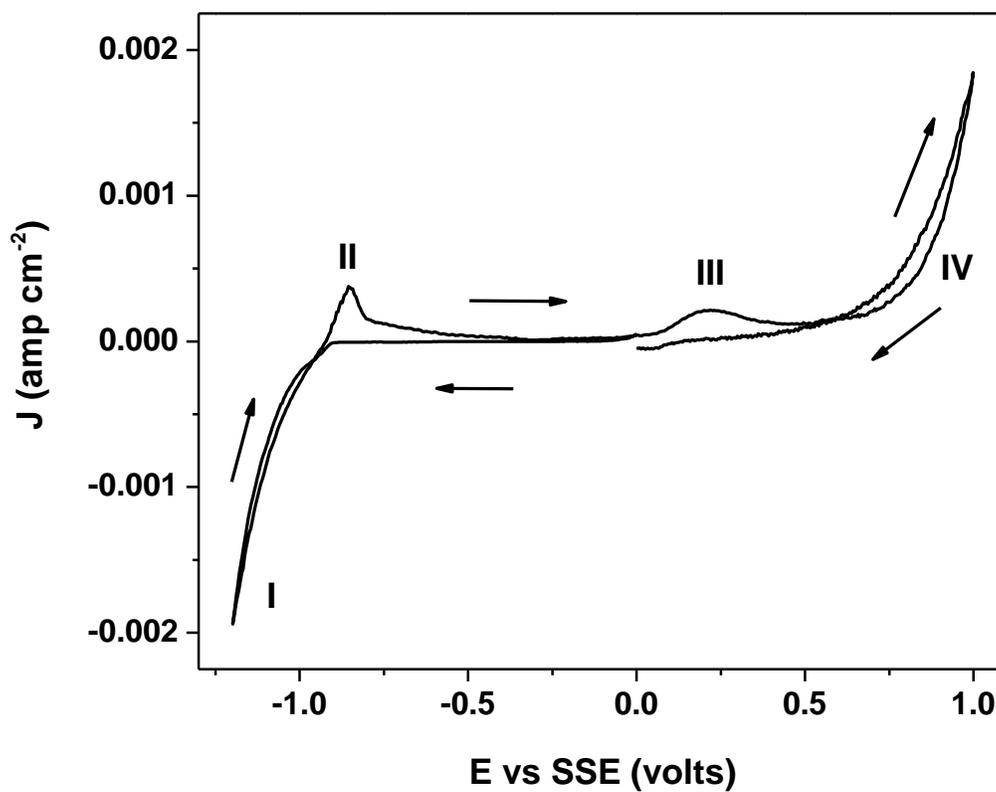


Figura 14. Voltamperogramas típicos obtenidos en CPE-galena (70:30 peso) en 1.0 M HNO₃ y 100 mV s⁻¹.

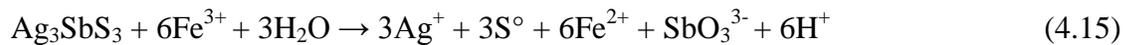


4.2 ESTUDIO DE LIXIVIACIÓN DEL CONCENTRADO Pb-Ag-Zn, FASES PURAS (GALENA Y/O PIRITA) CON ÁCIDO NITRICO-ÁCIDO CITRICO A 130°C.

La lixiviación de galena, argentita, pirargirita y pirita en soluciones de ácido nítrico puede ser representadas por las siguientes reacciones^[17]:



El ion férrico, producido en la reacción (4.12), puede actuar como un agente oxidante adicional, disolviendo la galena^[17], pirargirita y la argentita^[59] como se indica abajo:



El ion ferrosos generado en la reacción (4.13-4.14) puede ser regenerado por el ácido nítrico presente en la solución y vuelve a actuar como agente oxidante^[17].



El ion férrico también puede hidrolizarse con el agua para formar akaganeita (FeO.OH) a temperaturas de alrededor de 130° y hematita a temperaturas arriba de 130°C^[60]:



El ion nitrato puede reaccionar con la plata en solución, formando la siguiente especie:

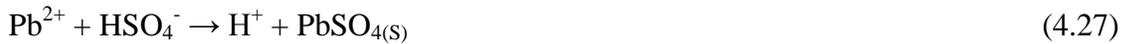
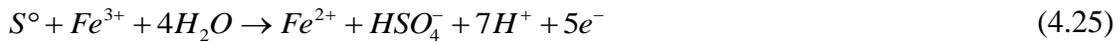


El ácido nítrico puede formar complejos débiles con el plomo, formando las siguientes especies:

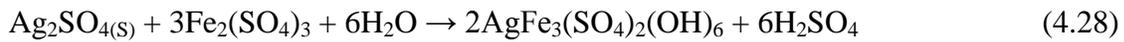




Sin embargo, el azufre elemental producido puede ser oxidado a iones bisulfatos tanto por el ácido nítrico como por el ion ferrico, los cuales se pueden combinar con la plata y plomo en solución para formar sulfato de plata y plomo.



Los iones ferricos, junto con el sulfato de plata y la anglesita forman argento-jarrosita y plumbojarrosita a pH de 1 a temperatura elevadas:



4.2.1 CONSTRUCCIÓN DE LOS DIAGRAMAS TERMODINÁMICOS PARA EL SISTEMA Ag-NO₃-SO₂-H₂O Y Pb-NO₃-SO₂-H₂O A 130°C.

Por lo anterior, para la argentita y galena, se requiere un análisis termodinámico para conocer las condiciones apropiadas de lixiviación. En el caso de soluciones nitradas, la presencia de Ag(I), Pb(II) y azufre, producen 32 especies solubles, 6 especies gaseosas y 19 especies solidas (ver Tabla 6, en el apéndice I). Dada la co-existencia del número tan grande de especies, es conveniente emplear un software que generen representaciones graficas. El programa Medusa fue usado para generar representaciones graficas^[60], utilizando un algoritmo desarrollado por Erickson^[61], el cual minimiza la energía libre de los equilibrios considerados. Con el uso de este software, se pueden construir diagramas de Pourbaix, predominancia y especiación, seleccionando la cantidad y concentración iniciales de cada componente, y así analizar la influencia que tiene cada uno de ellos en la especiación de la solución. Es importante mencionar que Medusa© incluye una base de datos, Hydra©, la cual fue corroborada, corregida y complementada con datos de la base NIST^[62], corregidas para la temperatura de 130°C con el programa de cómputo H.S.C. Chemistry versión 5.11 (valores reportados en la Tabla 6). Las condiciones empleadas para la construcción de cada diagrama se encuentran en la Tabla 7.



Tabla 7. – Concentraciones en mol L⁻¹ y condiciones empleadas para la construcción de los diagramas termodinámicos mostrados en las figuras 11-15.

Figura	[NO ₃ ⁻]	[SO ₄ ²⁻]	E (mV) vs SHE	pH
11	0.65	-	-1 a 1.8	0 a 4
12	0.65	-	-1 a 1.8	0 a 4
13	0.65	0.022	-0.2 a 1.5	0 a 4
14	0.65	0.022	0.1 a 1.8	0 a 4
15	0.65	0.022	-	0 a 3

Los diagramas presentados en esta sección fueron elaborados considerando una solución nitrada con la siguiente composición: 0.65 M NO₃⁻, 0.022 M SO₄²⁻, 0.012 M Pb(II) y 0.0036 M Ag(I). Las concentraciones de plata, plomo y sulfatos fueron calculadas considerando que durante la lixiviación de 10 gL⁻¹ de concentrado, todo el sulfuro es convertido a sulfato.

De acuerdo a las reacciones (4.9) y (4.11), el ion nitrato oxida al Ag₂S y PbS, liberando iones plata y plomo. Los diagramas de zona bi-dimensionales (zona de predominancia, PZD), incluyendo diagramas tipo Pourbaix, son utilizados para entender la química de complejación de la solución, variando la concentración de dos componentes, manteniendo la otra constante.

El diagrama de Pourbaix para el sistema Ag-NO₃-H₂O a 130°C (0.0036 M Ag(I) y 0.65 M NO₃⁻, sin sulfatos) se muestra en la figura 15, variando el potencial y pH de la solución. La zona de predominancia muestra que el Ag(I) puede existir en soluciones de nitrato arriba de E > 0.5 V a valores de pH entre 0 y 4, mientras el ion sulfato no esté presente. Debajo de este potencial, el Ag(I) se reduce a Ag⁰. A E > 1.4 V, el Ag(I) se transforma a Ag₂O₃. La figura demuestra la gran solubilidad de Ag(I) en soluciones nitradas.

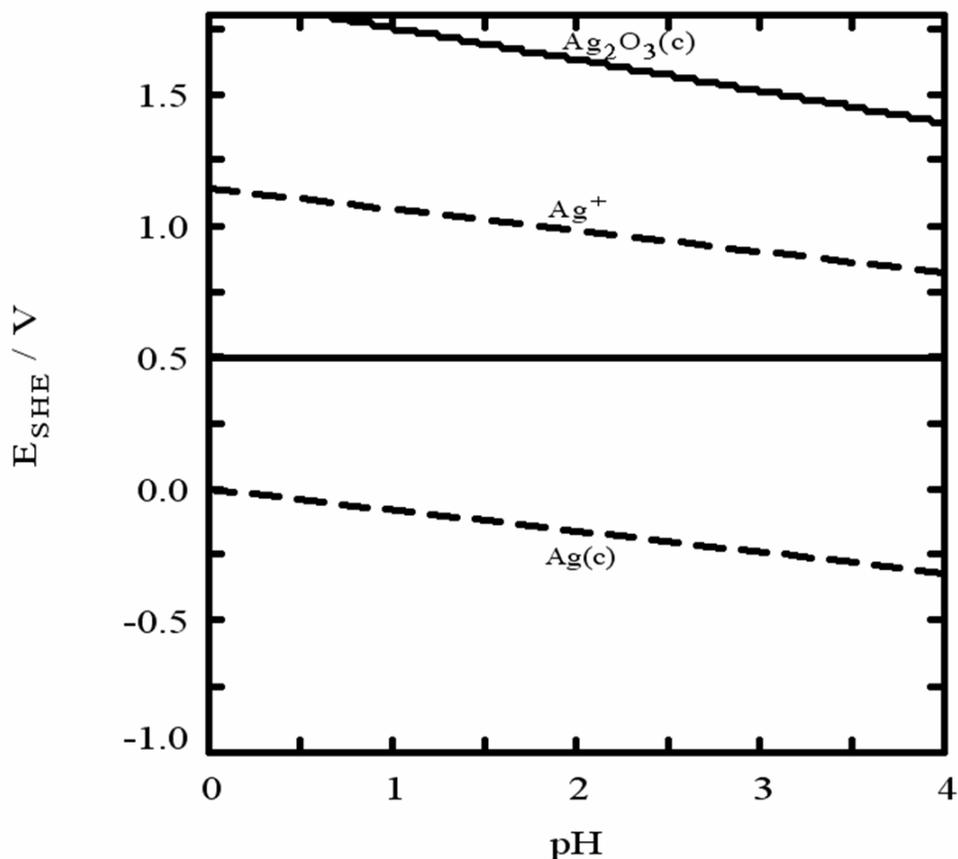


Figura 15. Diagrama E_{SHE} -pH del sistema Ag-NO₃-H₂O a 130°C con la siguiente composición: 0.0036 M Ag(I) y 0.65 M NO₃⁻.

La figura 16 muestra el diagrama para el sistema Pb-NO₃-H₂O a 130°C (0.012 M Pb(II) y 0.65 M NO₃⁻), donde se puede observar que el plomo es soluble en potenciales entre -0.25 < E > 1.0-1.6 V y 0 < pH > 4, donde los compuestos solubles Pb(NO₃)₂, PbNO₃⁺ y Pb²⁺ están presentes. Fuera de este rango las especies solida Pb_(s) y PbO_{2(s)} predominan.

La figura 17 muestra el diagrama tipo Pourbaix para el sistema Pb-NO₃-SO₄-H₂O a 130°C, considerando las concentraciones de plomo, sulfato y nitrato usadas en la experimentación. Como puede observarse, la galena puede ser oxidada en soluciones de ácido nítrico en un amplio rango de potencial. Para la galena, la transformación a anglesita domina toda la zona limitando la solubilidad del plomo. Por otra parte, la plata es soluble en todo el intervalo de pH Ag⁺ (Figura 18).

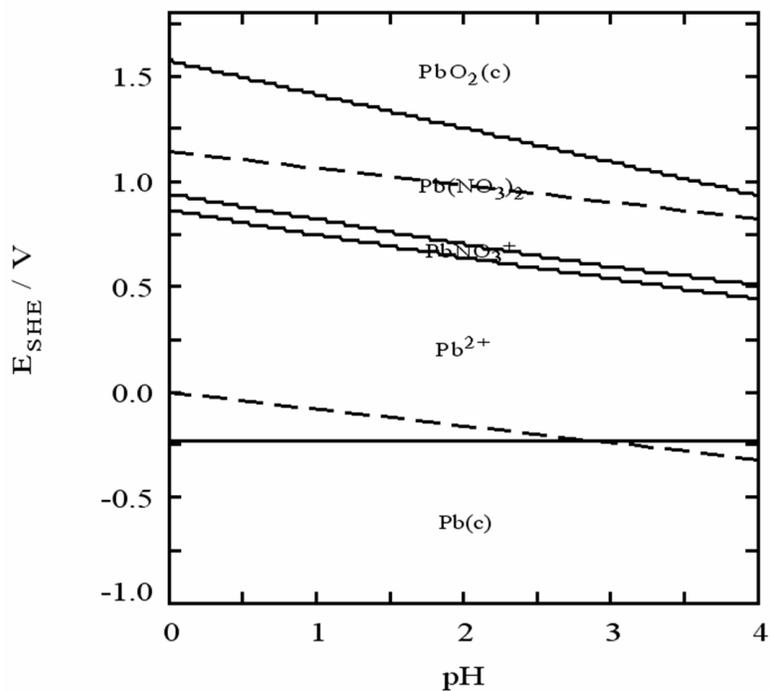


Figura 16. Diagrama E_{SHE} -pH del sistema $\text{Pb-NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ a 130°C con la siguiente composición: 0.0012 M Pb(II) y 0.65 M NO_3^- .

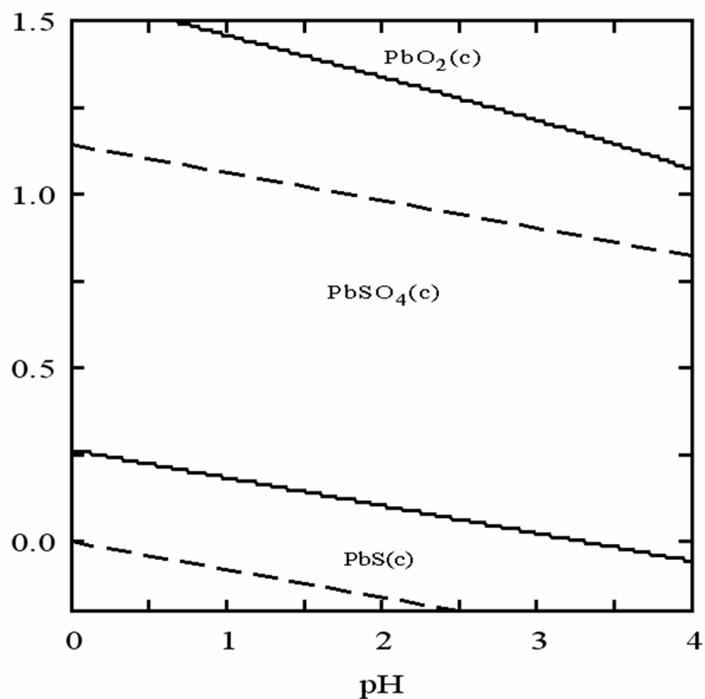


Figura 17. Diagrama E_{SHE} -pH del sistema $\text{Pb-NO}_3\text{-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ a 130°C con la siguiente composición: 0.0012 M Pb(II), 0.022 M SO_4^{2-} y 0.65 M NO_3^- .

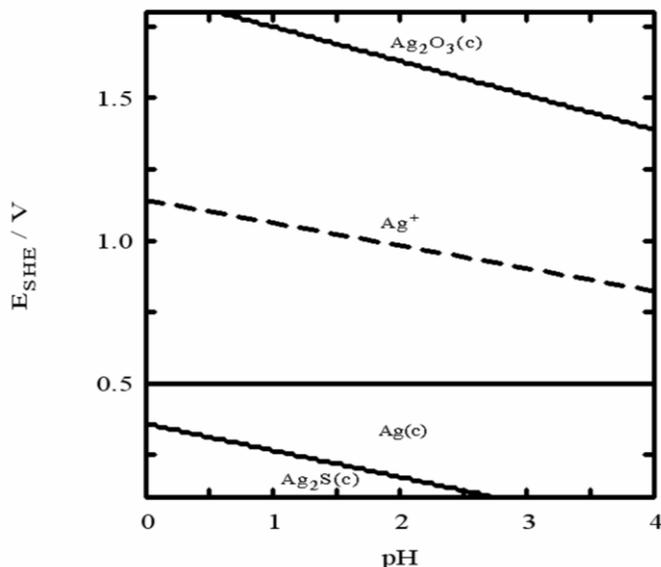


Figura 18. Diagrama E_{SHE} -pH del sistema $Ag-NO_3-SO_4-H_2O$ a $130^\circ C$ con la siguiente composición: $0.0036 M Ag(I)$, $0.022 M SO_4^{2-}$ y $0.65 M NO_3^-$.

La figura 19 es un diagrama de distribución de especies para plomo en un rango de pH de 0-3 a potencia de 0.7 V. Puede observarse que aunque predomine la fase sólida $PbSO_{4(S)}$, en realidad hay tres especies solubles Pb^{2+} , $PbNO_3^+$ y $Pb(NO_3)_2$, esto a $pH > 1$. Sin embargo, se debe enfatizar que este efecto puede ser menos notable con altas relaciones solido/liquido.

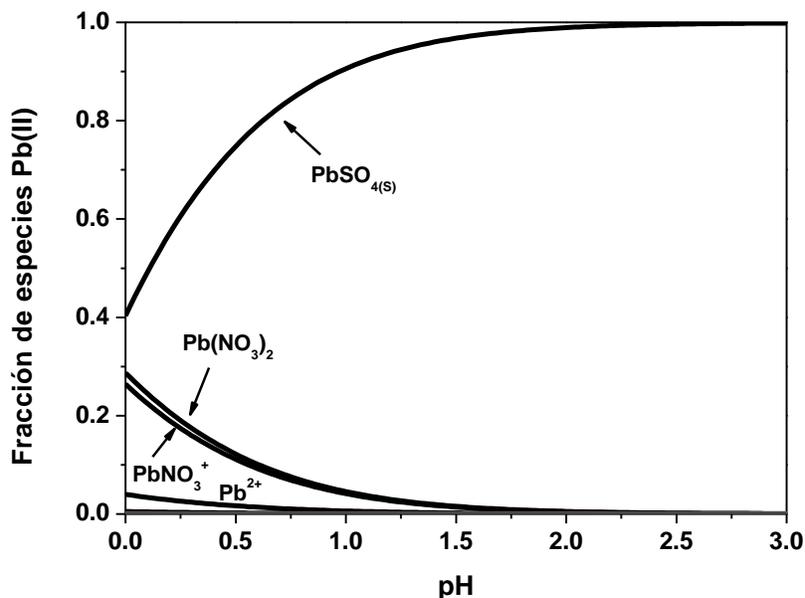


Figura 19. Diagrama de distribución de especies del sistema $Pb-NO_3-SO_4-H_2O$ a $130^\circ C$ con la siguiente composición: $0.0012 M Pb(II)$, $0.022 M SO_4^{2-}$ y $0.65 M NO_3^-$.



4.2.2 RESULTADOS DE LA LIXIVIACIÓN

4.2.2.1 EXPERIMENTOS DE OXIDACIÓN ACUOSA DE AZUFRE ELEMENTAL, TRABAJANDO A ARRIBA DEL PUNTO DE FUSIÓN DEL AZUFRE (119°C).

4.2.2.2 Comportamiento del azufre elemental en una solución de nitratos.

Un experimento independiente fue realizado con sulfuro de sodio y azufre elemental, estos fueron adicionados a la solución en el reactor en una esfera de vidrio, únicamente pequeñas cantidades (~1%) de azufre fue convertido a sulfato (ver figura 20), el resto se aglomeró y se encontró adherido a las paredes del reactor o flotando sobre la superficie de la solución. Se observa la estabilidad del azufre a altas temperaturas por lo tanto alienta esta investigación con el concentrado plomo-plata-zinc.

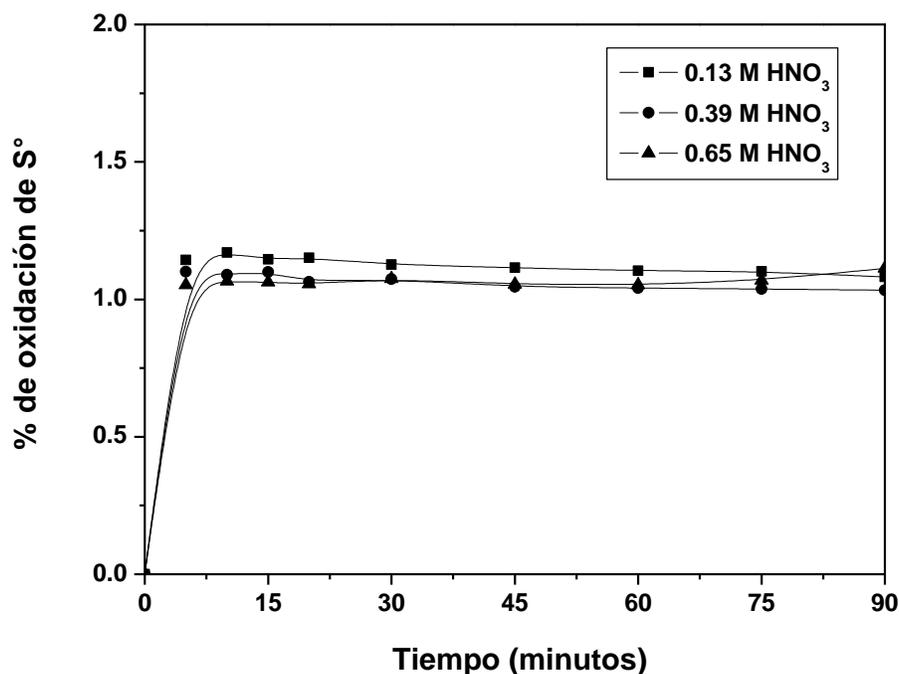


Figura 20. Efecto de la concentración de HNO₃ sobre la disolución de azufre. Condiciones experimentales: 2.15 gL⁻¹ S°, 130°C y 600 rpm.



4.2.2.3 PRUEBAS DE LIXIVIACIÓN DEL CONCENTRADO DE Pb-Ag-Zn CON HNO₃.

Los experimentos de lixiviación fueron realizados sobre el concentrado plomo-zinc-plata, usando soluciones de 0.13, 0.39 y 0.65 M HNO₃, que corresponden a 3, 9 y 15 veces, respectivamente, la cantidad estequiométrica necesaria para convertir todos los sulfuros contenidos en el mineral a azufre elemental (reacciones (4.9), (4.10), (4.11) y (4.12)). Los resultados de la extracción de plata y plomo se muestran en las figuras 21 y 22, respectivamente. La tabla 8 muestra los valores del pH final, medidos a temperatura ambiente, con las concentraciones de ácido nítrico iniciales. En cada caso, un apreciable incremento del pH fue observado, como se predice en las reacciones de oxidación de sulfuros de las reacciones (4.9), (4.10) y (4.12).

Tabla 8. pH final, [HNO₃] inicial y temperatura de algunos experimentos seleccionados.

pH final	1.49	0.92	0.69	0.67	0.66
[HNO ₃], M	0.13	0.39	0.65	0.65	0.65
Temperatura, °C	130	130	130	150	170

Se puede observar en la figura 21 que, con bajas concentraciones de ácido, únicamente el 20 % de la plata fue disuelta, probablemente porque todo el agente oxidante fue consumido durante los primeros 30 minutos, no únicamente en la reacción para formar azufre elemental, sino también para producir sulfato. Con 0.39 y 0.65 M, la extracción de plata alcanzó 70 y 100% en 90 minutos de experimentación. Estos resultados concuerdan con la predicción de la completa solubilidad de la plata bajo las condiciones de estudio en el diagrama de predominancia (Figuras 15 y 18), esto se debe a que hay suficiente agente oxidante para reaccionar con los sulfuros.

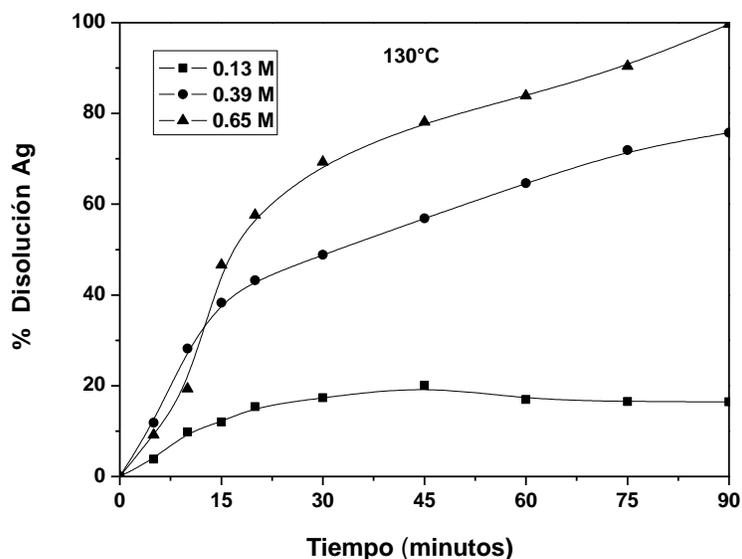


Figura 21. Efecto de la concentración de HNO₃ sobre la disolución de plata. Condiciones experimentales: 10 g L⁻¹ concentrado Pb-Zn-Ag, 600 rpm y 130°C.

La figura 22 muestra la disolución de plomo a 130°C. Con 0.13 m HNO₃, una extracción de 20 % de Pb fue observada entre los 5-10 minutos. Sin embargo, en este caso, la producción de iones sulfatos causa la precipitación de anglesita (PbSO₄) y consume tres veces más nitrato comparado con la generación de azufre. En 0.39 M HNO₃, 50 % de plomo fue lixiviado durante los primeros 10 minutos y entonces la concentración de plomo fue estable; con 0.65 M HNO₃, 80 % de Pb fue lixiviado.

De acuerdo a la predicción termodinámica del diagrama de distribución de especies que se muestra en la figura 19, la solubilidad del plomo se aproxima al 35 % a pH=0.3, el resto empieza a precipitarse como anglesita. El hecho que la solubilidad sea alta implica que por lo menos una proporción del sulfuro fue oxidado a azufre elemental, de este modo permite que la especie Pb(II) este en solución.

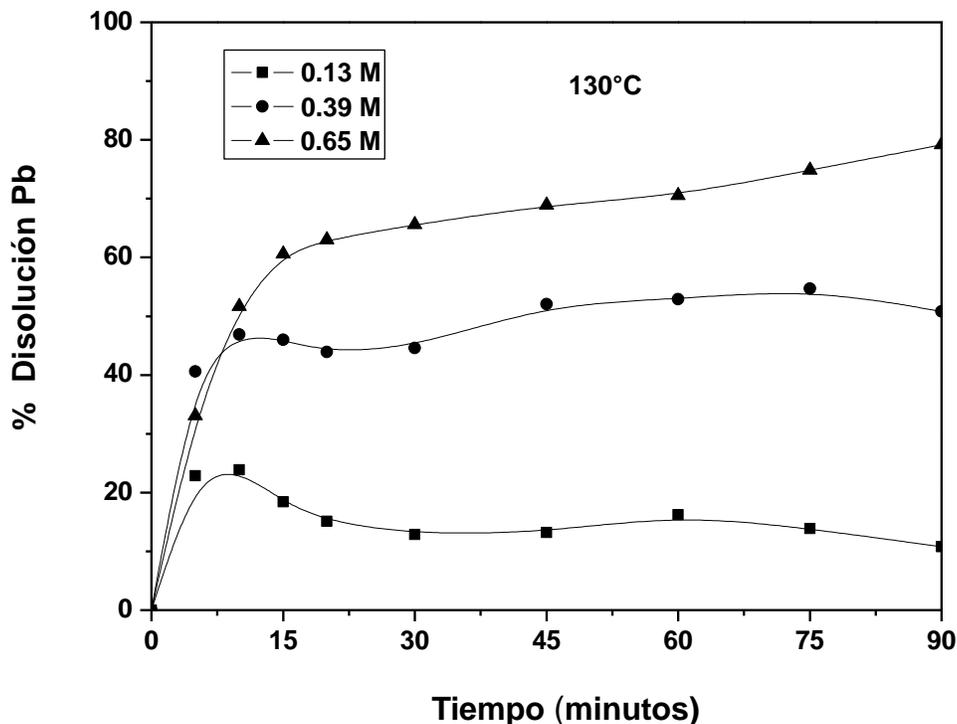


Figura 22. Efecto de la concentración de HNO_3 sobre la disolución de plomo. Condiciones experimentales: 10 g L^{-1} concentrado Pb-Zn-Ag, 600 rpm y 130°C .

La figura 23 muestra los difractogramas de rayos X del concentrado y los residuos a 130°C . Antes de la lixiviación, el sulfuro está presente como ion sulfuro. Una vez oxidado, primero se forma el azufre elemental y después el ion sulfato (SO_4^{2-}), el cual precipita al ion plomo, principalmente como anglesita (PbSO_4), con pequeñas cantidades de pumblo-jarrosita ($\text{PbFe}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12}$), debido a la simultánea oxidación de la pirita presente.

La acidez del licor lixiviado juega un papel importante en la precipitación de las pumblo-jarrositas, debido a que valores cercanos a 0.8 son óptimos para su formación, cuando los valores de pH son arriba de 1.4 favorecen la formación de akaganeita ($\text{FeO}(\text{OH})$)^[59,63]. Por esta razón el plomo no está completamente disuelto, a pesar del hecho de que la galena remanente no está en los residuos. El hierro, presente como pirita, se reporta en los residuos como akaganeita ($\text{FeO}(\text{OH})$) y pumblo-jarrosita. Por esta razón, únicamente 60 y 80 % de disolución fue alcanzado, usando 0.39 y 0.65 M HNO_3 , respectivamente (Figura 16).

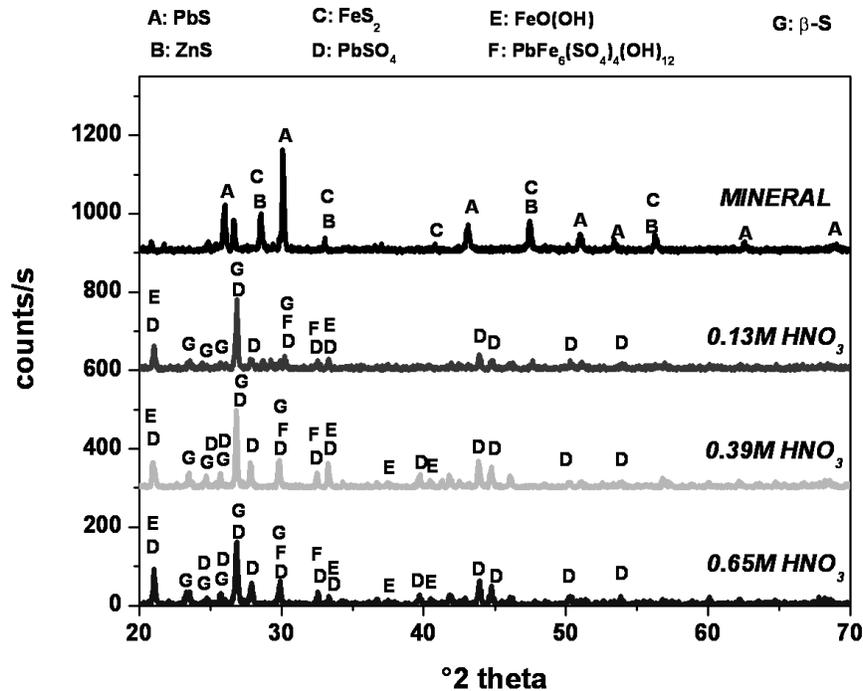


Figura 23. Difractogramas de rayos X del concentrado Pb-Zn-Ag y los residuos de lixiviación a 130°C y tres diferentes concentraciones de HNO₃.

Para confirmar el comportamiento de la pirita en soluciones de ácido nítrico, una serie de experimentos de lixiviación se realizaron con FeS₂ pura, con una cantidad equivalente (2 g L⁻¹) a la que está presente en 10 gramos de concentrado Pb-Ag-Zn en exámenes previos. Los resultados presentados en la figura 24 muestran que el incremento en la disolución de hierro es debido a la concentración de ácido nítrico. Probablemente, el hierro esté presente en la solución como Fe (III) y actuó como un agente oxidante adicional para la galena y argentita. La figura 25 muestra el efecto del ácido nítrico sobre la pirita contenida en el concentrado Pb-Ag-Zn, donde se observa que con 0.13 M de ácido se tiene una extracción del 25 % en los primeros 30 minutos; sin embargo después de este tiempo empieza la precipitación del hierro en forma de pumblojarosita y/o de FeO(OH). Con 0.39 y 0.65 M de HNO₃ hay un comportamiento similar, teniéndose 60 % de extracción en los primeros 30 minutos, para después empezar a predominar la precipitación del hierro. Cabe mencionar que comparando las dos gráficas de hierro, tanto de la fase pura como la del concentrado hay una notable diferencia, en el primer caso no hay una influencia marcada de la precipitación del Fe(III), cosa que si sucede con el concentrado donde la presencia de iones Pb(II) y sulfatos provocan la precipitación del hierro en solución.

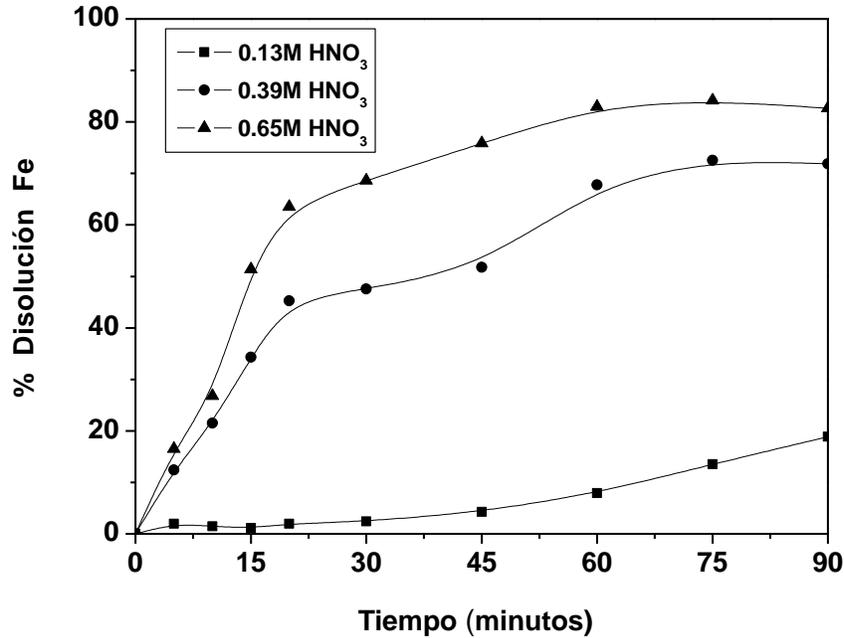


Figura 24. Efecto de la concentración de HNO₃ sobre la disolución de pirita. Condiciones experimentales: 2 g L⁻¹ concentrado de pirita , 600 rpm y 130°C.

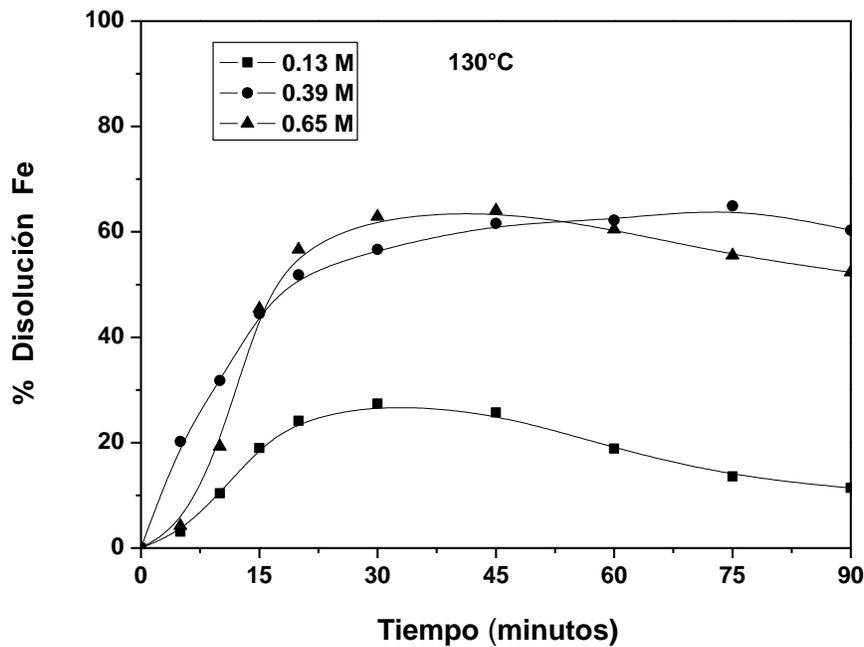


Figura 25. Efecto de la concentración de HNO₃ sobre la disolución de hierro. Condiciones experimentales: 10 g L⁻¹ concentrado Pb-Ag-Zn, 600 rpm y 130°C.



Experimentos sobre el concentrado Pb-Ag-Zn usando tres diferentes concentraciones de ácido nítrico se realizaron a 150 y 170°C. El comportamiento de la lixiviación de plata se muestra en la figura 26 para altas concentraciones de ácido a 130, 150 y 170°C. Se observa un efecto negativo es observado, debido a que la extracción se detiene y la plata empieza a precipitar después de los 30 minutos a temperaturas altas. Tendencias similares se observaron a bajas concentraciones de HNO₃ (Figuras 27 y 28). El descenso en la solubilidad de la plata no ocurre inmediatamente, pero únicamente después de que grandes cantidades de Fe (III) están presentes en la solución, causan la formación de argento-jarositas.

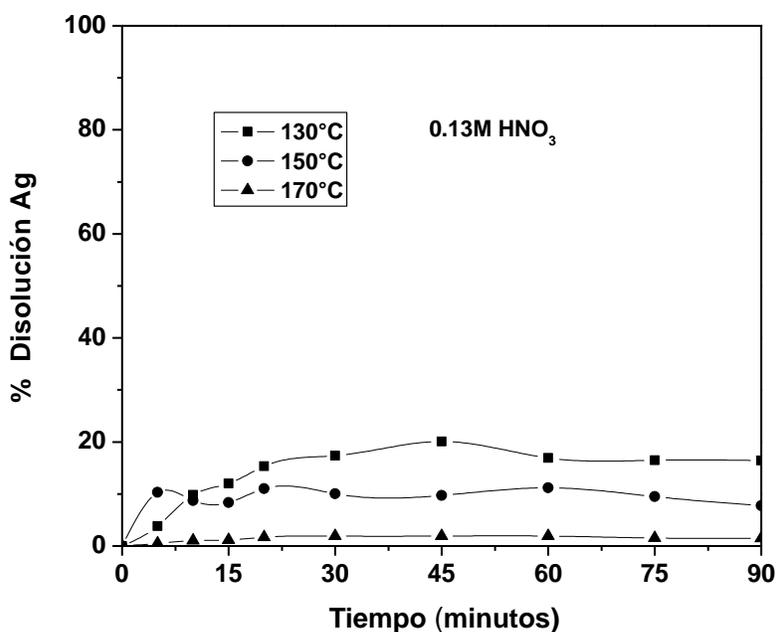


Figura 26. Efecto de la temperatura sobre la disolución de plata. Condiciones experimentales: 10 g L⁻¹ concentrado Pb-Ag-Zn, 600 rpm y 0.13M HNO₃.

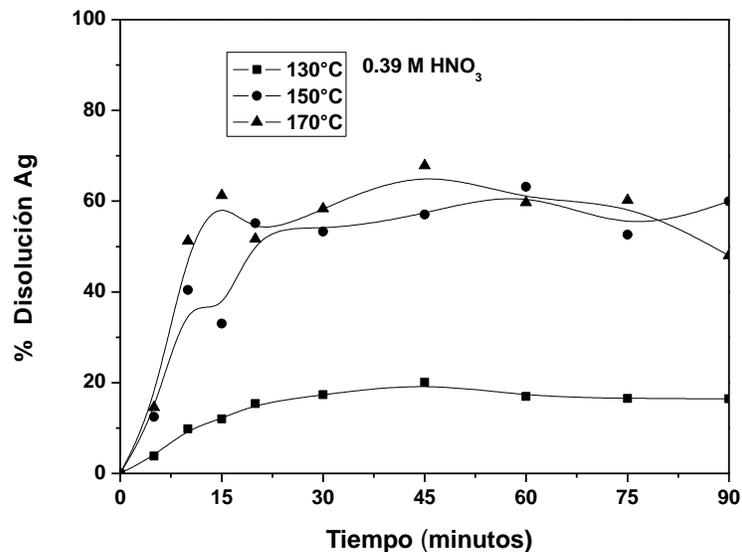


Figura 27. Efecto de la temperatura sobre la disolución de plata. Condiciones experimentales: 10 g L^{-1} concentrado Pb-Ag-Zn, 600 rpm y 0.39 M HNO_3 .

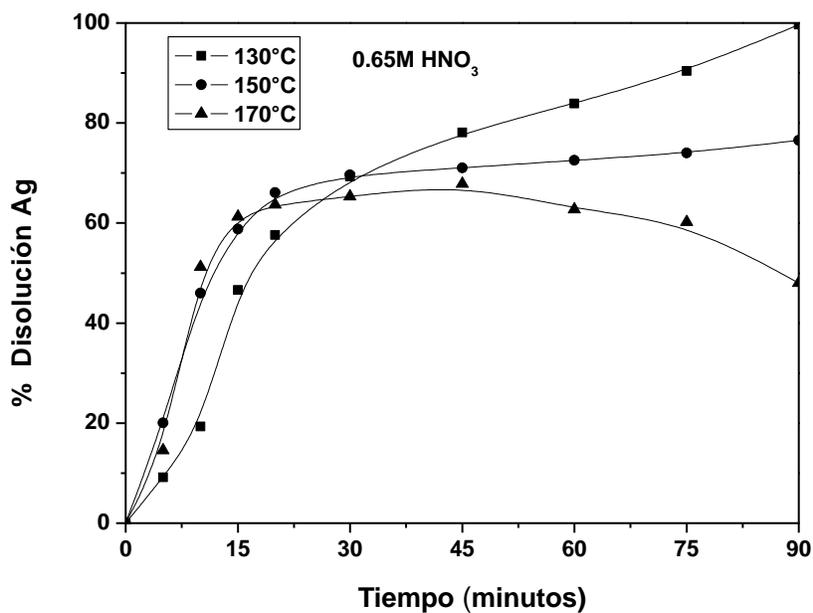


Figura 28. Efecto de la temperatura sobre la disolución de plata. Condiciones experimentales: 10 g L^{-1} concentrado Pb-Ag-Zn, 600 rpm y 0.65 M HNO_3 .



La extracción de plomo en todos los casos muestra un comportamiento al de la plata (Figuras 29, 30 y 31). Para ambos metales, la mejor extracción (100% para plata y 80% para plomo) fue obtenida con 0.65 M HNO₃ a 130°C.

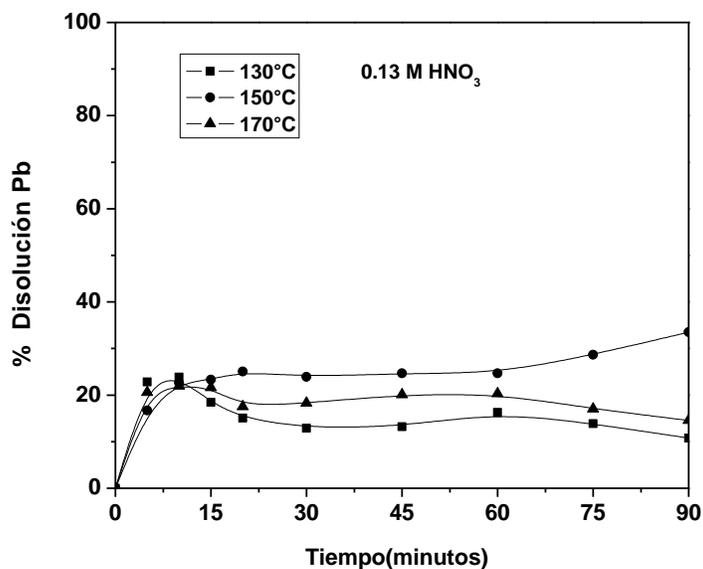


Figura 29. Efecto de la temperatura sobre la disolución de plomo. Condiciones experimentales: 10 g L⁻¹ concentrado Pb-Ag-Zn, 600 rpm y 0.13M HNO₃.

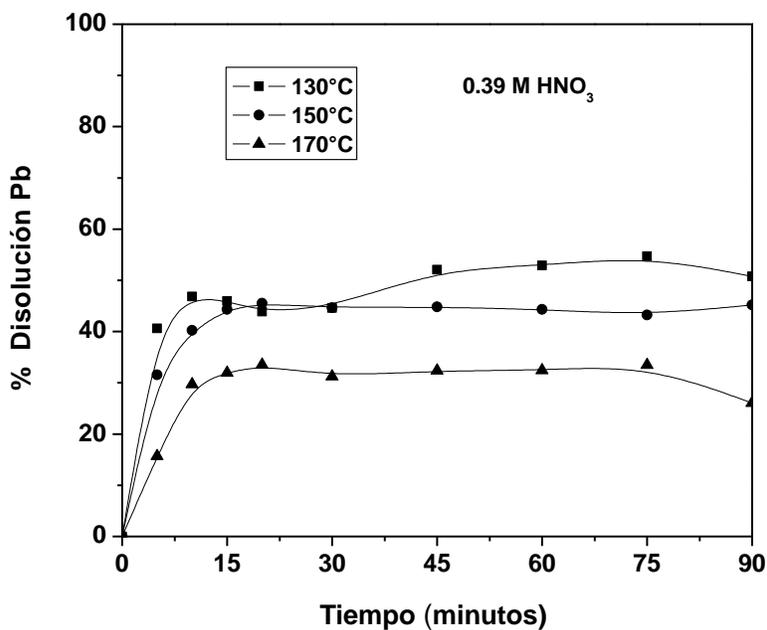


Figura 30. Efecto de la temperatura sobre la disolución de plomo. Condiciones experimentales: 10 g L⁻¹ concentrado Pb-Ag-Zn, 600 rpm y 0.39M HNO₃.

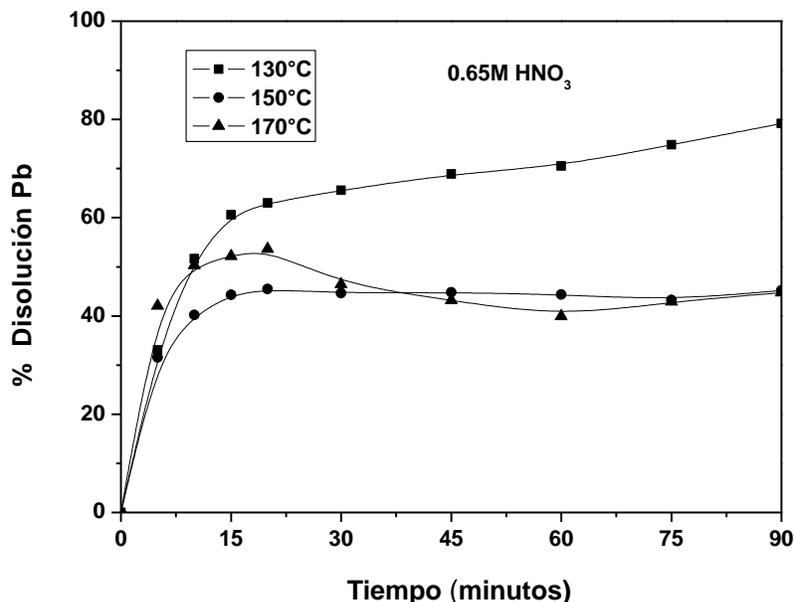


Figura 31. Efecto de la temperatura sobre la disolución de plomo. Condiciones experimentales: 10 g L^{-1} concentrado Pb-Ag-Zn, 600 rpm y 0.65M HNO_3 .

Aunque los resultados muestran un alto porcentaje de especies solubles de plata y plomo a 130°C , sobre una escala absoluta, la solubilidad de ambos está limitada inevitablemente a bajas recuperaciones cuando las relaciones solido/liquido se aumente.

Aunque los iones férricos y sulfatos están omnipresentes en esas condiciones de operación, es importante considerar la importancia de complejar los iones metálicos para evitar la re-precipitación y por lo tanto garantizar su extracción.

4.2.2.4 ESTUDIO DE LIXIVIACIÓN DEL CONCENTRADO Pb-Ag-Zn CON ACIDO NITRICO-ACIDO CITRICO A 130°C .

Para disminuir la precipitación de la plata, es posible utilizar un ligando adicional que forma complejos solubles con dicho ion. El objetivo de este trabajo es estudiar la lixiviación ácida de plata y hierro, a partir de un concentrado complejo de sulfuros, usando como agente oxidante ácido nítrico y agente complejante (ácido cítrico), arriba del punto de fusión de azufre (119°C), para determinar las mejores condiciones de disolución de los sulfuros de plata.



De acuerdo con las reacciones (4.9), (4.10), (4.11) y (4.12), el ion nitrato oxida a los sulfuros y sulfosales metálicas, liberando iones plata y hierro. En el caso de soluciones nitradas, la presencia de Ag(I), Fe(III) y azufre, produce 39 especies solubles, 7 especies gaseosas y 19 especies sólidas (ver Tabla 9, en el Apéndice II). Los diagramas presentados en esta parte fueron elaborados considerando una solución nitrada con la siguiente composición: 0.65 M NO_3^- , 0.022 M SO_4^{2-} , 0.015 M Fe(III) y 0.0036 M Ag(I). Las concentraciones de plata, hierro y sulfatos fueron calculadas considerando que durante la lixiviación de 10 g L^{-1} de concentrado, todo el sulfuro es convertido a sulfato.

El diagrama de Pourbaix para el sistema Ag- NO_3 - SO_4 - H_2O a 130°C , considerando las concentraciones de plata, sulfato y nitrato usadas en los experimentos, aparece en la Figura 18. Como puede observarse, el sulfuro de plata puede ser oxidado en soluciones de ácido nítrico en un amplio rango de potencial. La plata es soluble en un amplio intervalo de pH, como Ag^+ .

La Figura 32 muestra el diagrama de Pourbaix para el sistema Fe- SO_4 - H_2O a 130°C , donde se puede observar que la pirita puede pasar a solución y formar FeHSO_4^+ en el intervalo de potencial de 0.25 a 0.7 V. A potenciales mayores, se forman fases sólidas, tales como hematita y la jarosita, dependiendo el pH de la solución.

A un E_{SHE} de 0.8, el hierro puede precipitar en forma de hematita (a pH mayores de 0.8) o como jarosita (pH menores de 0.8), con la presencia minoritaria de algunas especies solubles (FeHSO_4^{2-} , Fe(III) y FeOH^{2+}), de acuerdo al diagrama de distribución de especies del sistema Fe(III)- SO_4 - H_2O a 130°C (Figura 33).

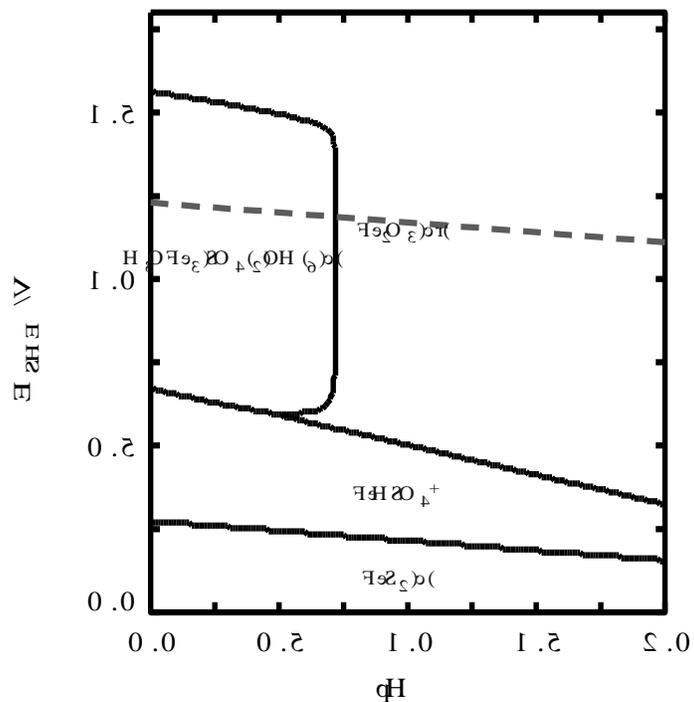


Figura 32. Diagrama E_{SHE} -pH del sistema Fe-SO₄-H₂O a 130 °C con la siguiente composición: 0.015 M Fe(III) y 0.022 M SO₄²⁻.

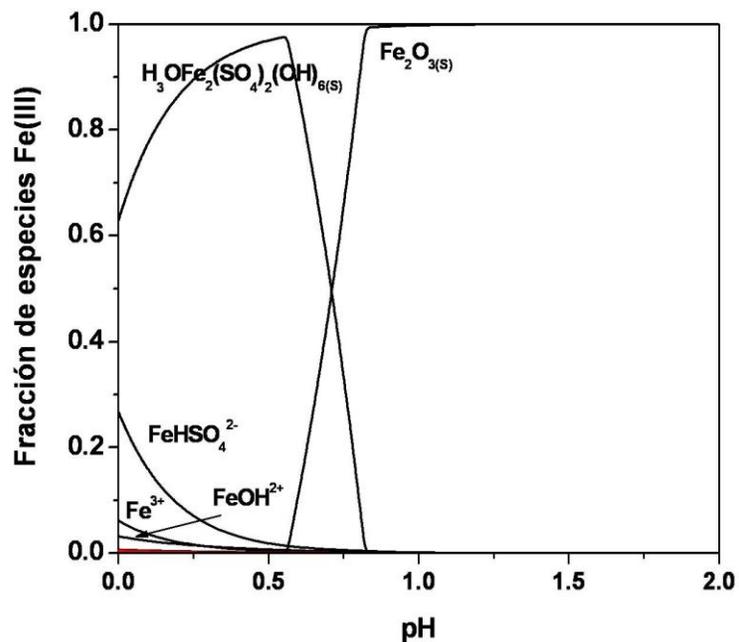


Figura 33. Diagrama de distribución de especies para el sistema Fe(III)-SO₄-H₂O a 130 °C con la siguiente composición: 0.015 M Fe(III) y 0.022 M SO₄²⁻.



El ácido cítrico actúa como agente complejante para el ion férrico. La Figura 34 muestra el diagrama de distribución de especies para el sistema Fe(III)-Citrato-SO₄-H₂O a 130°C, donde se observa que la especie predominante a pH menores de 1 es el Fe(HCit)⁺ y a pH mayores de 1 la especie que predomina es el Fe₂Cit₂(OH)₂²⁻. Cabe mencionar que no se encontraron constantes de complejación del ion citrato con la plata, aunque hay evidencia en la literatura de que existen^[64].

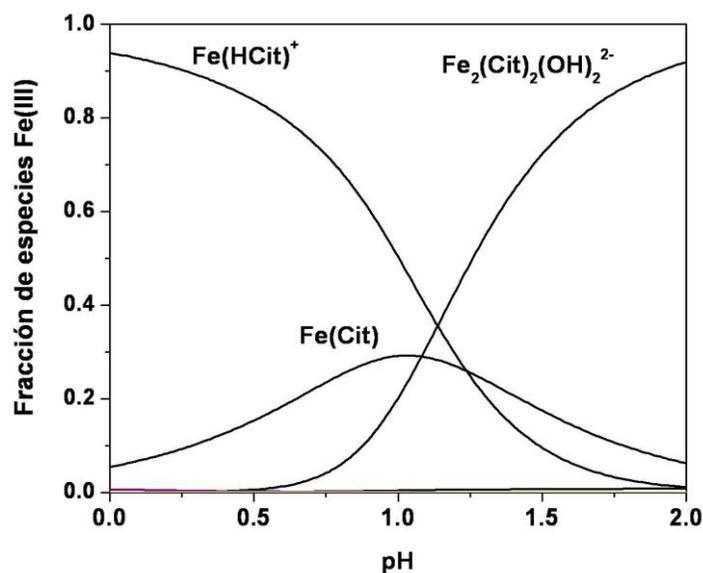


Figura 34. Diagrama de distribución de especies para el sistema Fe(III)-Citrato-SO₄-H₂O a 130°C con la siguiente composición: 0.015 M Fe(III), 0.163 M Citrato y 0.022 M SO₄²⁻.

El Fe(III) en presencia de solución con iones citratos puede estar en solución sin problemas de precipitación. En la Figura 35, se puede observar que la pirita pasa a solución formando especies solubles, tales como Fe(HCit)⁺, Fe₂(Cit)₂(OH)₂²⁻ y Fe(H₂Cit)⁺, dependiendo del pH y E_{SHE} de la solución.

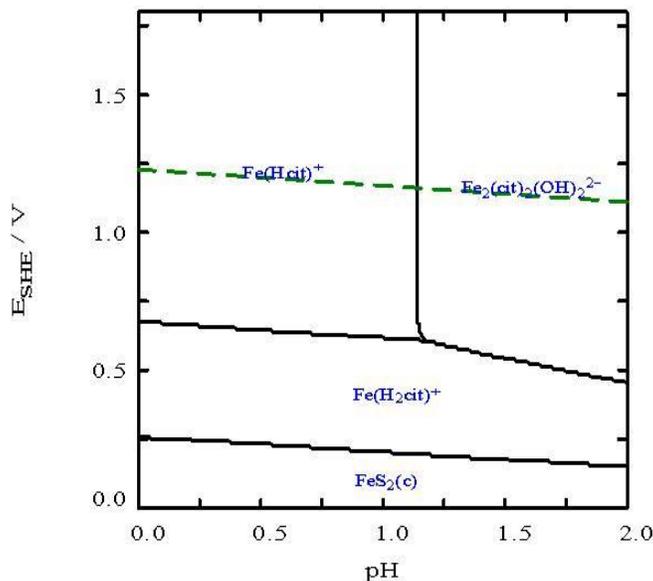


Figura 35. Diagrama E_{SHE} -pH del sistema Fe-Citrato- SO_4 - H_2O a $130\text{ }^\circ\text{C}$ con la siguiente composición: 0.015 M Fe(III) , 0.163 M Citrato y $0.022\text{ M }SO_4^{2-}$.

La mayor concentración de especies Fe(III) en solución puede contribuir a la aceleración de la oxidación de otras fases minerales.

4.2.2.5 Resultados de la lixiviación.

Los experimentos de lixiviación se realizaron variando la concentración del ácido nítrico, 0.13 , 0.39 y 0.65 M HNO_3 correspondientes a 3, 9 y 15 veces la cantidad necesaria para convertir todos los sulfuros contenidos en el concentrado a azufre elemental. La concentración de ion citrato fueron de 0.054 y 0.163 M , correspondiente a 1 y 3 veces la cantidad estequiométrica necesaria para complejar todos los iones metálicos. Los resultados de la extracción de plata se muestran en las Figuras 36, 37 y 38. La disolución de hierro se plasma en las Figuras 39, 40 y 41.

La Figura 36 muestra que, con bajas concentraciones de ácido nítrico (0.13 M), se disolvió únicamente el 20 % de plata, probablemente porque todo el agente oxidante fue consumido durante los primeros 30 minutos, no únicamente en las reacciones para formar azufre, sino también para producir sulfato. Adicionando 0.054 y 0.163 M de ácido cítrico se tiene 15 y 20 % de plata en solución respectivamente en los primeros 10 minutos de lixiviación, para después tener un ligero descenso en la extracción de plata debido posiblemente a la



precipitación de plata como plata metálica, como fue observado por Caswell y colaboradores (2002).

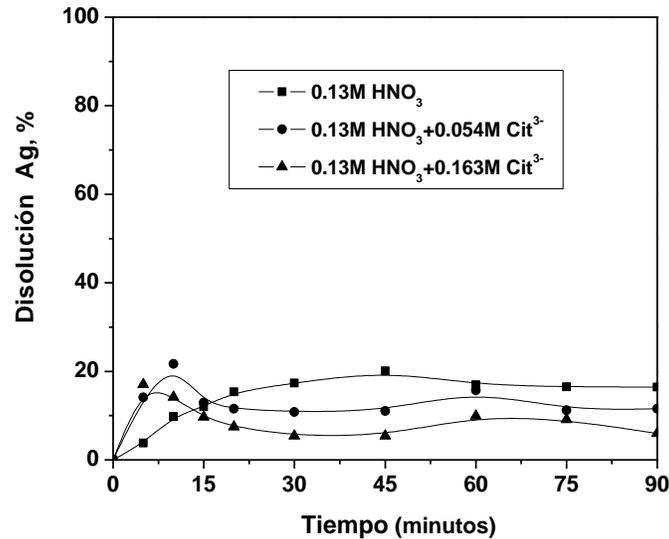


Figura 36. Efecto de la concentración de ácido cítrico sobre la disolución de plata. Condiciones experimentales: 10 g L⁻¹ concentrado Pb-Ag-Zn, 0.13M HNO₃, 600 rpm y 130°C.

Con 0.39 M de ácido nítrico, la extracción de plata alcanzó 70 % a los 90 minutos de experimentación. Por otra parte, con 0.054 y 0.163 M de ácido cítrico, se obtuvieron 65 y 50 % de extracción de plata a los 45 minutos, respectivamente, debido posiblemente al aumento en la producción de sulfatos, lo cual promueve la formación de Ag-jarrosita, ó la reducción de la Ag(I) provocado por la descomposición del citrato.

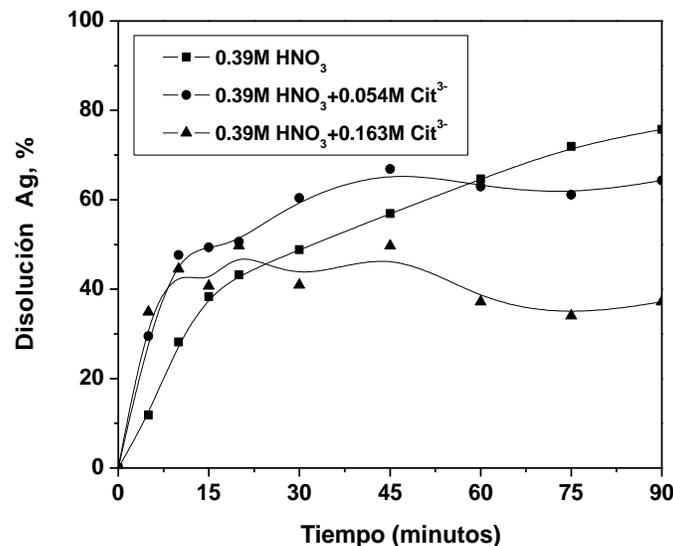


Figura 37. Efecto de la concentración de ácido cítrico sobre la disolución de plata. Condiciones experimentales: 10 g L⁻¹ concentrado Pb-Ag-Zn, 0.39M HNO₃, 600 rpm y 130°C.



Con 0.65 M de ácido nítrico, se alcanzó el 100 % de extracción de plata a los 90 minutos. Agregando 0.054 y 0.163 M de ácido cítrico se aumenta la extracción de plata debido a que el hierro(III) en solución se compleja con el ion citrato, disminuyendo su disponibilidad para formar argentojarosita. Estos últimos resultados concuerdan con la predicción de la completa solubilidad de la plata bajo las condiciones estudiadas, de acuerdo con el diagrama de predominancia (Figura 18), mientras haya suficiente agente oxidante para reaccionar con el sulfuro. Adicionalmente, al mantenerse soluble el Fe(III), se acelera la velocidad de oxidación de las fases de plata, observada en las Figuras 36-38.

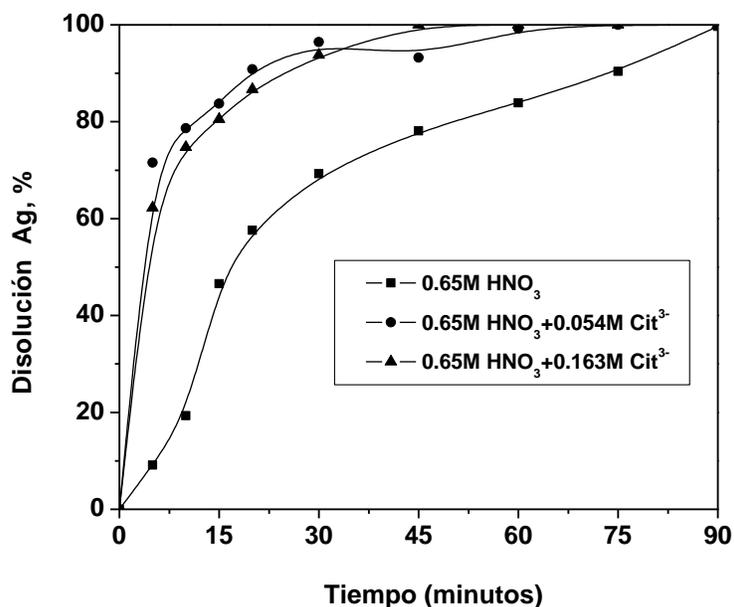


Figura 38. Efecto de la concentración de ácido cítrico sobre la disolución de plata. Condiciones experimentales: 10 g L⁻¹ concentrado Pb-Ag-Zn, 0.65M HNO₃, 600 rpm y 130°C.

La disolución de hierro con 0.13 M de ácido nítrico se observa en la Figura 39, donde a los 30 minutos se alcanza una extracción de hierro del 30 %, para después tener un descenso en la disolución. El diagrama de predominancia del sistema Fe-SO₄-H₂O (Figura 34) y el distribución de especies del sistema Fe(III)-SO₄-H₂O predicen la precipitación del hierro, lo cual se corrobora con el descenso en la extracción del hierro (Figura 39). Sin embargo, adicionando 0.054 y 0.163 M de ácido cítrico se logran extracciones del 30 y 50 % respectivamente a los 30 minutos de lixiviación. Después de este tiempo permanece



constante la disolución, lo que indica que el ácido nítrico se haya agotado y el ion férrico se haya complejoado con el ion cítrico.

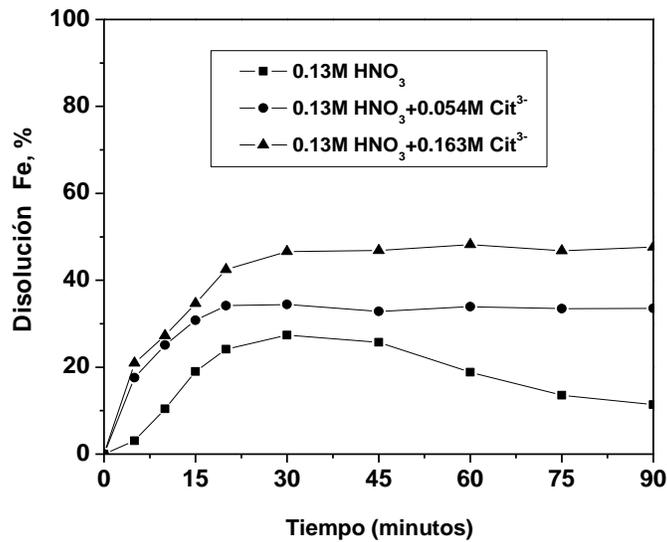


Figura 39. Efecto de la concentración de ácido cítrico sobre la disolución de hierro. Condiciones experimentales: 10 g L⁻¹ concentrado Pb-Ag-Zn, 0.13M HNO₃, 600 rpm y 130°C.

Con 0.39 M de ácido nítrico, se obtiene 60 % de extracción de hierro a los 45 minutos; por otra parte con 0.054 y 0.163 M de ácido cítrico se logra aumentar en 10% la eficiencia en la extracción de hierro a los 45 minutos. Lo anterior muestra que hierro esta precipitando en presencia de ácido nítrico, ya sea por la hidrólisis del Fe(III) o formando fases solidas como hematita o Ag-jarositas.

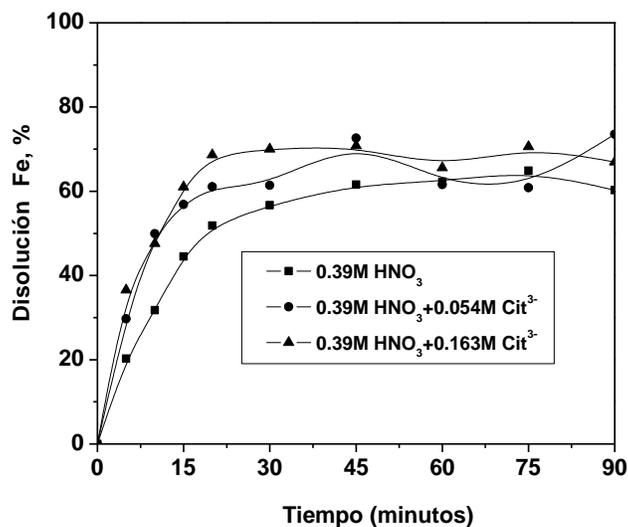


Figura 40. Efecto de la concentración de ácido cítrico sobre la disolución de hierro. Condiciones experimentales: 10 g L⁻¹ concentrado Pb-Ag-Zn, 0.39M HNO₃, 600 rpm y 130°C.



Con 0.65 M de ácido nítrico, se tiene 60 % de disolución de hierro a los 45 minutos y luego hay precipitación de hierro. Pero agregando 0.054 de ácido cítrico la extracción de hierro aumenta, lográndose 80 % de disolución a los 90 minutos. Con 0.63 M de ácido cítrico se logra tener al hierro en solución en un 100% a los 20 minutos sin problemas de formación de fases sólidas.

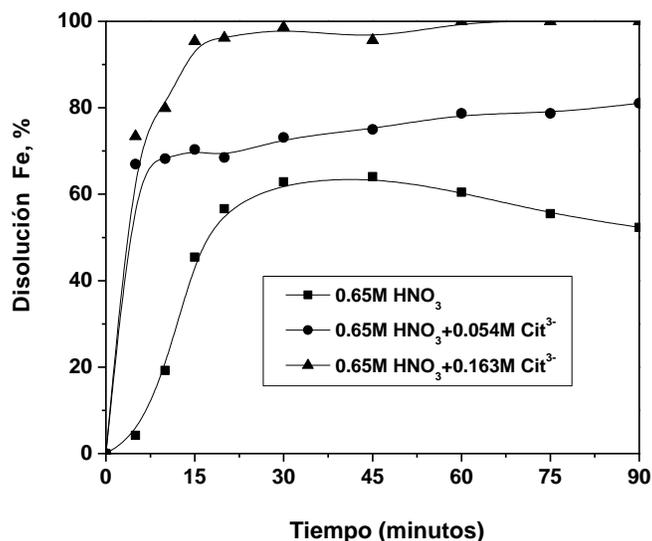


Figura 41. Efecto de la concentración de ácido cítrico sobre la disolución de hierro. Condiciones experimentales: 10 g L⁻¹ concentrado Pb-Ag-Zn, 0.65M HNO₃, 600 rpm y 130°C.

El comportamiento de la lixiviación de plata y hierro se muestra en las Figuras 28 y 42, respectivamente, para altas concentraciones de ácido nítrico (0.65 M) a 130, 150 y 170°C. Se observa un efecto negativo: la extracción de plata (Figura 28) se detiene y empieza la precipitación después de los 30 minutos a temperaturas de 150 y 170°C. Es lógico suponer que la oxidación de azufre elemental a iones bisulfatos se acelera con la temperatura. Sin embargo, esto no ocurre inmediatamente, para plata las mejores extracciones (100 %) se obtuvieron con 0.65 M HNO₃ a 130°C.

En el caso del hierro la extracción se detiene prácticamente entre 20 y 30 minutos (Ver Figura 42), después de esta tiempo se acelera la precipitación del hierro en forma de hematita, jarosita y Ag-jarosita.

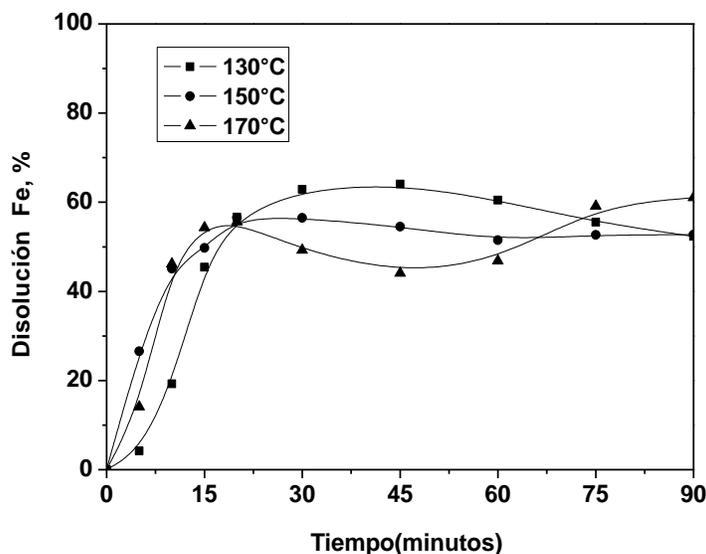


Figura 42. Efecto de la temperatura sobre la disolución de hierro. Condiciones experimentales: 10 g L^{-1} concentrado de Pb-Ag-Zn, 600 rpm and 0.65 M HNO_3 .

4.2.2.6 ESTUDIO DE LIXIVIACIÓN DE LAS FASES PURAS (GALENA Y/O PIRITA) CON ÁCIDO NITRICO A 130°C .

El objetivo de este trabajo es estudiar la oxidación y precipitación de fases puras de galena y pirita en soluciones de ácido nítrico, el cual afecta la eficiencia del proceso de lixiviación del concentrado Pb-Ag-Zn.

Es conveniente llevar a cabo un análisis termodinámico para determinar las especies más estables en la lixiviación de galena y pirita. En el caso de soluciones nitradas, la presencia de Pb(II), Fe(III) y azufre, producen 57 especies solubles, 11 especies gaseosas y 24 especies sólidas (ver Tabla 10, en el apéndice III). Las condiciones empleadas para la construcción de cada diagrama se encuentran en la Tabla 11.

Los diagramas presentados aquí consideran una solución con la siguiente composición: 0.65 M NO_3^- , $0.022 \text{ M SO}_4^{2-}$, 0.012 M Pb(II) y 0.015 M Fe(III) .

Las concentraciones de hierro, plomo y sulfatos fueron calculadas considerando la lixiviación de 3 g L^{-1} y 2 g L^{-1} de galena y pirita, respectivamente.

Los datos termodinámicos de la reacción de formación de pumblojarosita fueron estimados de energía libres de Gibbs de formación de pumblojarosita ($\Delta G_{f,25^\circ\text{C}}^\circ = -3022 \text{ kJ mol}^{-1}$) y sus correspondientes iones^[65]. A 130°C , la energía de plumbojarosita fue calculada



asumiendo que el $\Delta C_p \sim 0$ y tomando el $S^\circ_{25^\circ\text{C}} = 545 \text{ J mol}^{-1} \text{ deg}^{-1}$ reportada por Kashkay y colaboradores^[65] para jarosita de potasio.

Tabla 11. – Condiciones empleadas y concentraciones en mol L⁻¹ para la construcción de cada diagrama, mostrado en las figuras 43-46.

Figura	[NO ₃ ⁻]	[SO ₄ ²⁻]	E (V) vs SHE	pH
43	0.65	0.022	-0.5 a 1.7	-0.5 a 2
44	0.65	0.022	-0.5 a 1.7	-0.5 a 2
45	0.65	0.022	1.0	-0.5 a 2
46	0.65	0.022	1.0	-0.5 a 2

4.2.2.7 Discusiones y resultados.

4.2.2.8 Análisis termodinámico.

De acuerdo con las reacciones (4.11) y (4.12), el ion nitrato puede oxidar tanto a la galena como a la pirita, produciendo iones Pb(II) y Fe(III). El uso de gráficos multidimensionales para predecir la posibilidad termodinámica de lixiviación bajo condiciones específicas. Los diagramas de zona bi-dimensionales (zona de predominancia, PZD), incluyendo diagramas tipo Pourbaix, son utilizados para entender la química de complejación de la solución, variando la concentración de dos componentes, manteniendo la otra constante.

La figura 43 muestra el diagrama del sistema Pb-Fe-NO₃-SO₄-H₂O para plomo a 130°C (0.012 M Pb(II) y 0.65 M NO₃⁻), donde se puede observar que la galena se disuelve en soluciones nitradas en un rango de potencial de $-0.1 < E > 1.2-1.6 \text{ V}$ y $-0.5 < \text{pH} > 4$, formando los complejos solubles (NO₃)₂, PbNO₃⁺ y Pb(II). A altos potenciales, aparecen las especies sólidas PbSO_{4(s)} y PbO_{2(s)}. Esta muestra que es posible obtener al plomo en solución, aunque a altos potenciales el plomo puede ser precipitarse.

La figura 44 muestra el diagrama de Pourbaix calculado para el sistema Fe-Pb-NO₃-SO₄-H₂O para hierro a 130°C, donde la pirita se disuelve como las especies soluble Fe(II), Fe(III) y FeOH²⁺ a valores de pH entre -0.5 a 2.0 y rango de potencial de -0.5 a 1.8 V. Las fases sólidas como son Fe₃O_{4(s)}, Fe(OH)_{3(s)} y plumbojarosita, aparecen a valores de pH



arriba de 0.8 a altos potenciales de oxidación. Es importante mencionar que las condiciones de acidez en todos los experimentos fue de rango de 0.6-0.8 pH.

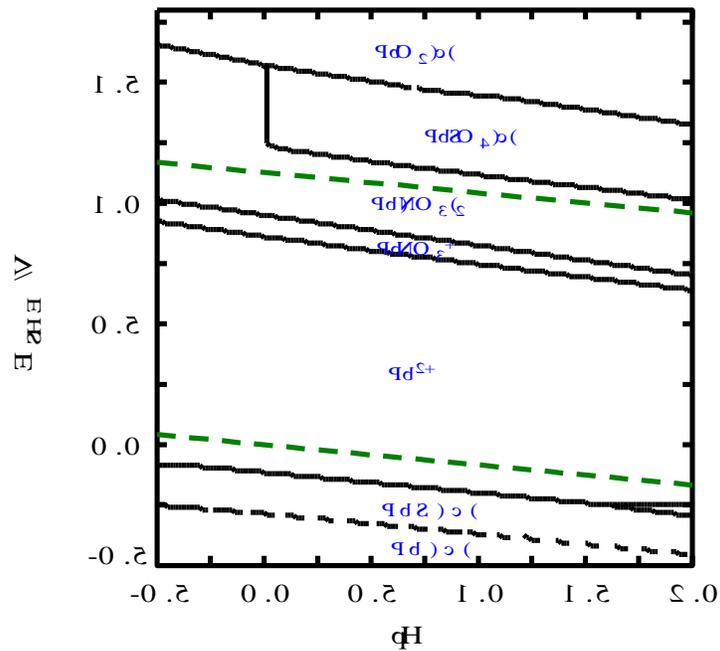


Figura 43. Diagrama E_{SHE} -pH para el sistema Pb-Fe-NO₃-SO₄ a 130°C con la siguiente composición: 0.012 M Pb(II), 0.015M Fe(III), 0.022 M SO₄²⁻ y 0.65 M NO₃⁻.

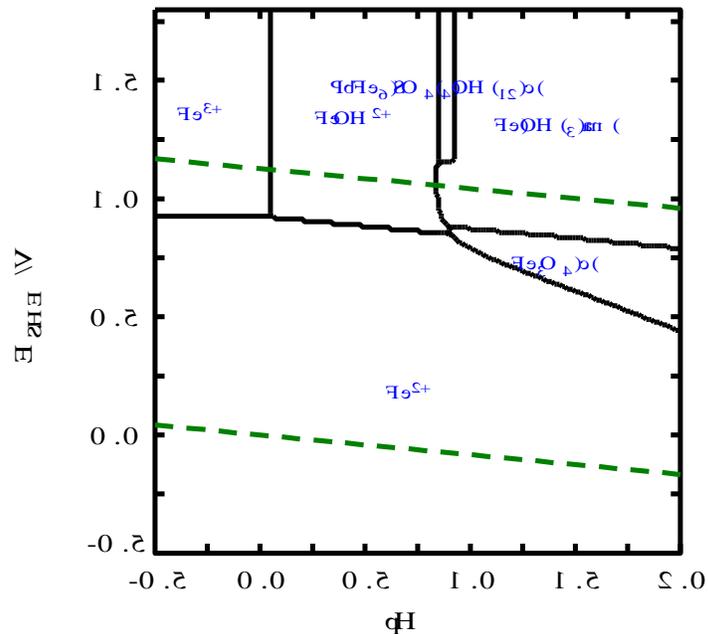


Figura 44. Diagrama E_{SHE} -pH para el sistema Fe-Pb-NO₃-SO₄ a 130°C con la siguiente composición: 0.015M Fe(III), 0.012 M Pb(II), 0.022 M SO₄²⁻ y 0.65 M NO₃⁻. Las fases solidas Goetita (FeOOH_(s)), H₃OFe₃(SO₄)₂(OH)_{6(s)}, y FeS_(s) no fueron incluidas en estos cálculos porque en la experimentación no hay evidencia de su formación.



La figura 45 muestra el diagrama de distribución de especies a 130°C en el rango de pH de -0.5 – 2.0 para un potencial de 0.7 V. La fase solida $\text{PbSO}_4(s)$ es predominante a $\text{pH} > 0.5$. Entre $\text{pH} 0.8$ y 1.0 , la plumbojarosita ($\text{PbFe}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12}(s)$), aparece, representando alrededor del 8 % del plomo en el sistema. Las especies solubles, como son Pb^{2+} , PbNO_3^+ y $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, están presentes a valores de pH menores de 0.5.

El diagrama de distribución de especies para hierro a 130°C (Figura 46) muestra especies solubles únicamente a valores de pH menores de 0.8. Sin embargo, a $\text{pH} > 0.8$, las fases solidas se empiezan a formar (plumbojarosita e hidróxido de hierro) y estas predominan a arriba de $\text{pH} = 1.0$.

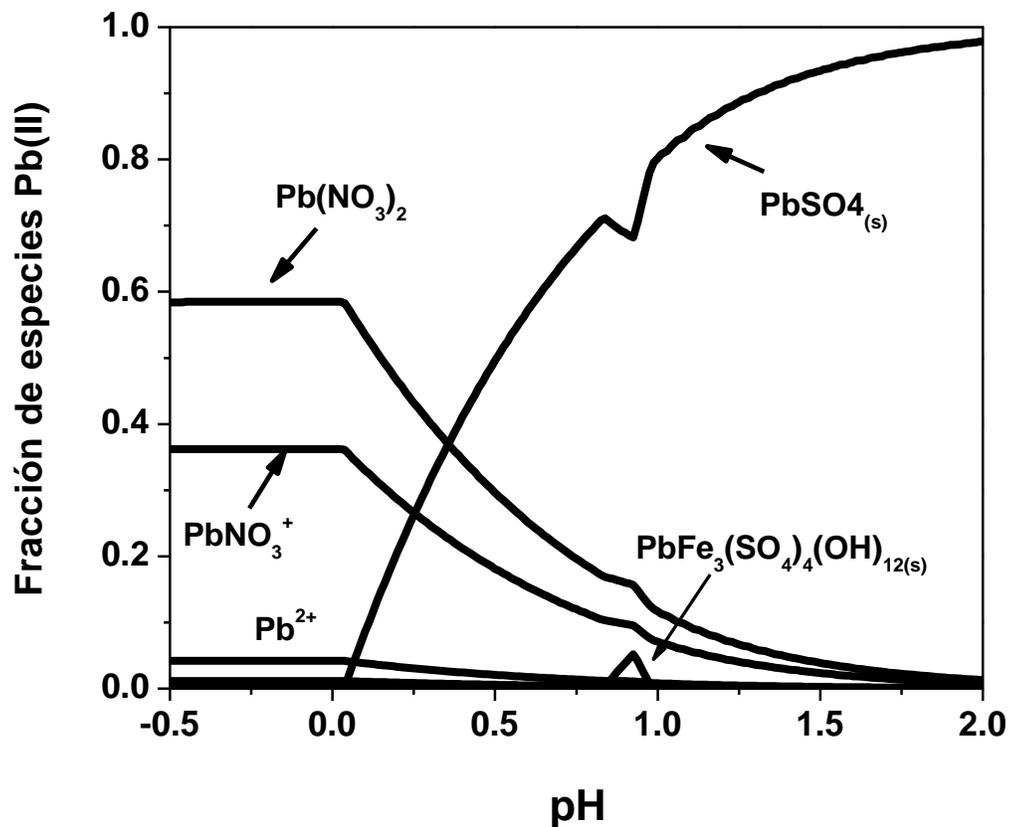


Figura 45. Diagrama de distribución de especies para el sistema $\text{Pb(II)-Fe(III)-NO}_3\text{-SO}_4$ a 130°C con la siguiente composición: 0.012 M Pb(II) , 0.015M Fe(III) , 0.022 M SO_4^{2-} y 0.65 M NO_3^- .

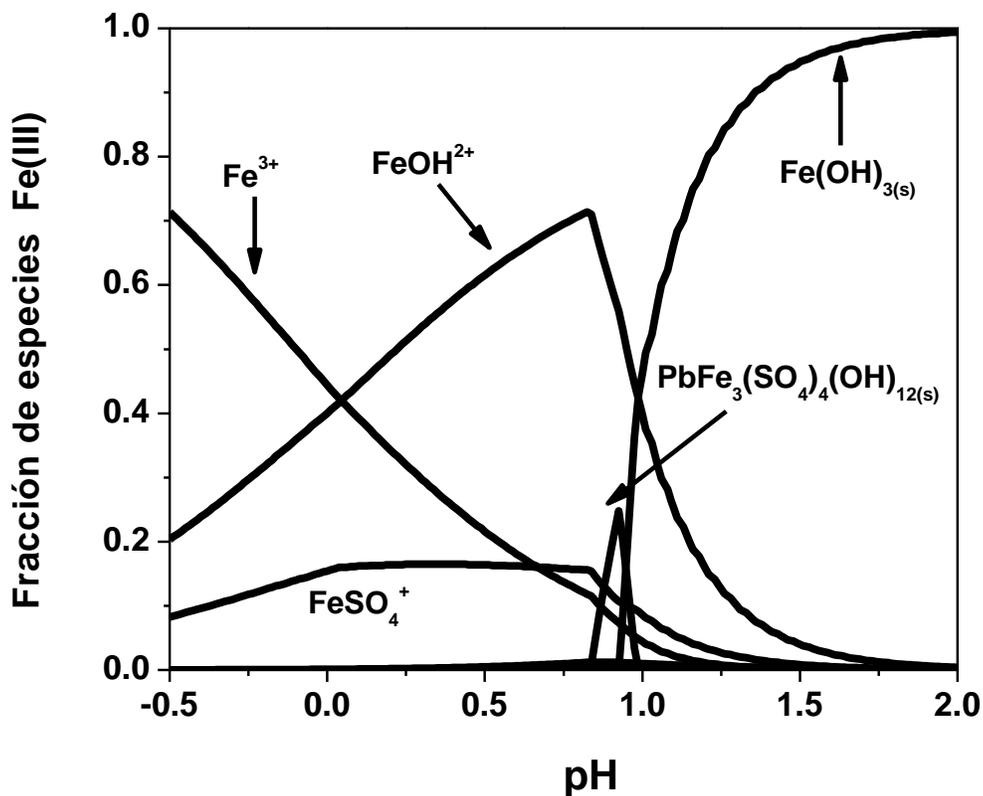


Figura 46. Diagrama de distribución de especies Fe(III)-Pb(II)-NO₃-SO₄ a 130°C con la siguiente composición: 0.015M Fe(III), 0.012 M Pb(II), 0.022 M SO₄²⁻ y 0.65 M NO₃⁻.

4.2.2.9 Resultados de lixiviación

Los experimentos de lixiviación fueron realizados variando la concentración de ácido nítrico entre 0.13 – 0.91 M, este rango de concentraciones corresponden a la cantidad estequiometrica de acido nítrico requerida para reaccionar con toda la galena (3g L⁻¹) y pirita (2g L⁻¹), cuando se lixivio junto y siete veces este valor. El comportamiento de la extracción y caracterización para galena, lixiviada separadamente se muestran en las figuras 47 y 51. En la figura 47, la concentración estequiometrica de acido (0.13 M) únicamente lixivia cantidades muy pequeñas de plomo debido a la reducción del acido nítrico. Para altas concentraciones, la tendencia es similar, niveles de aproximadamente 40 % se logran durante los primero 15 minutos. La baja conversión para 0.91 M es debido a la pasivación por el incremento de formación de sulfato. El análisis de rayos-X de los residuos (Figura 48) muestra principalmente galena sin reaccionar con pequeñas cantidades de anglesita. Esto indica claramente la pasivación de la superficie, previniendo su oxidación.

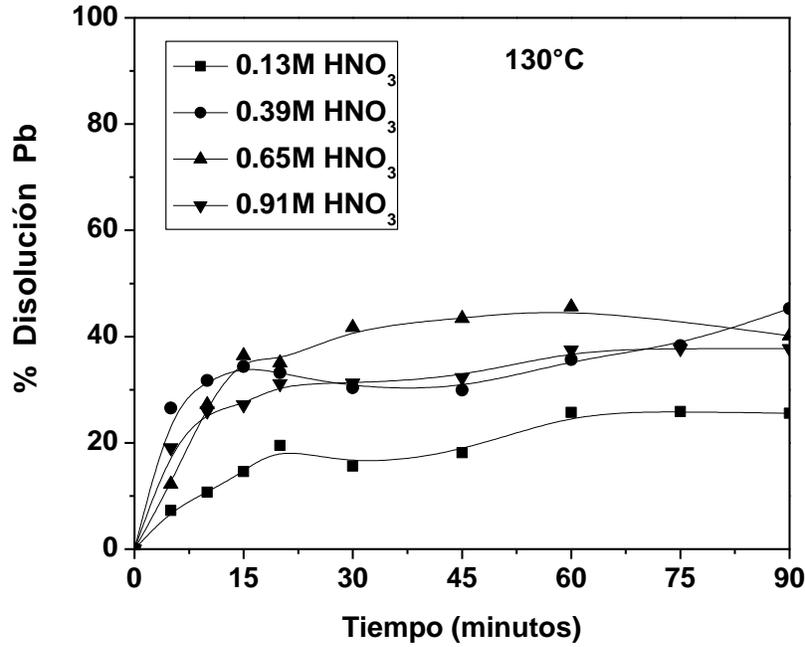


Figura 47. Efecto de la concentración de HNO₃ sobre la disolución de Pb. Condiciones experimentales: 3 g L⁻¹ PbS, 600 rpm y 130°C.

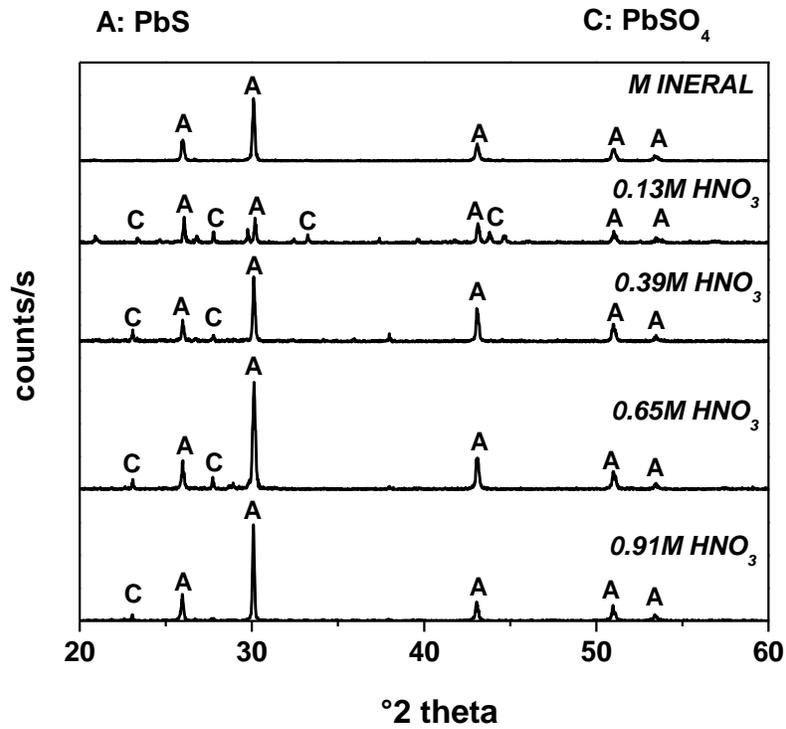
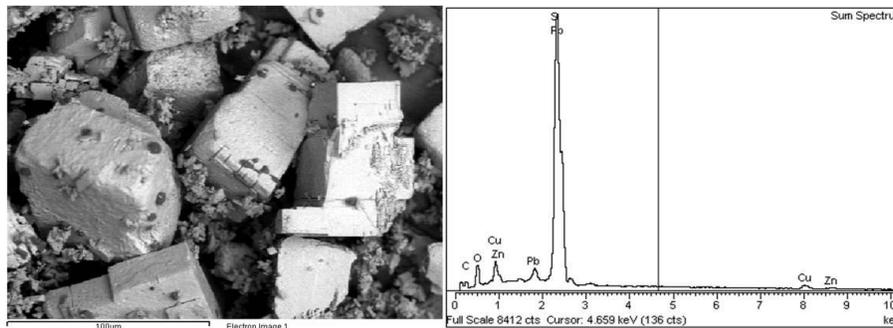


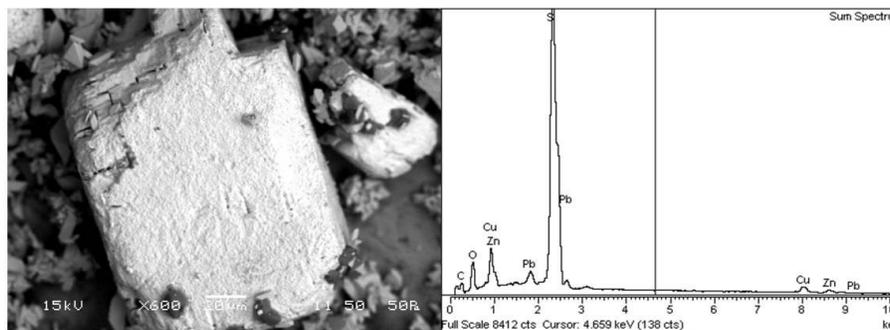
Figura 48. Difractogramas de rayos-X para la galena inicial y residuos de lixiviación tratados a 130°C y cuatro diferentes concentraciones HNO₃.



Las figuras 49 a) y 49 b), muestran las imágenes del SEM de los residuos de lixiviación con 0.13 M de ácido nítrico con amplificación de 300 X y 600 X, se puede observar cristales cúbicos (galena sin reaccionar). Además de presentar agregados granulares (anglesita y azufre elemental). Con el propósito de analizar el campo de la imagen, se realizó un microanálisis de campo, los resultados se presentan en el espectro de las figuras 49 a) y 49 b), donde claramente se puede observar que los elementos predominantes son el plomo y el azufre. La distribución de cada elemento detectado, se puede observar en la serie de imágenes a color de la figura 50, donde el mapeo en rayos-X confirma la presencia de galena sin reaccionar, con pequeñas cantidades de anglesita adheridos a los cubos. La tabla 12, muestra el análisis químico de las partículas analizadas en el SEM, donde los elementos predominantes son plomo, azufre y oxígeno; corroborando claramente la presencia de galena sin reaccionar y anglesita.



a)



b)

Figura 49. Imágenes del SEM y análisis por EDS a diferentes magnificaciones para los residuos de lixiviación tratados a 130°C y 0.13M HNO₃.

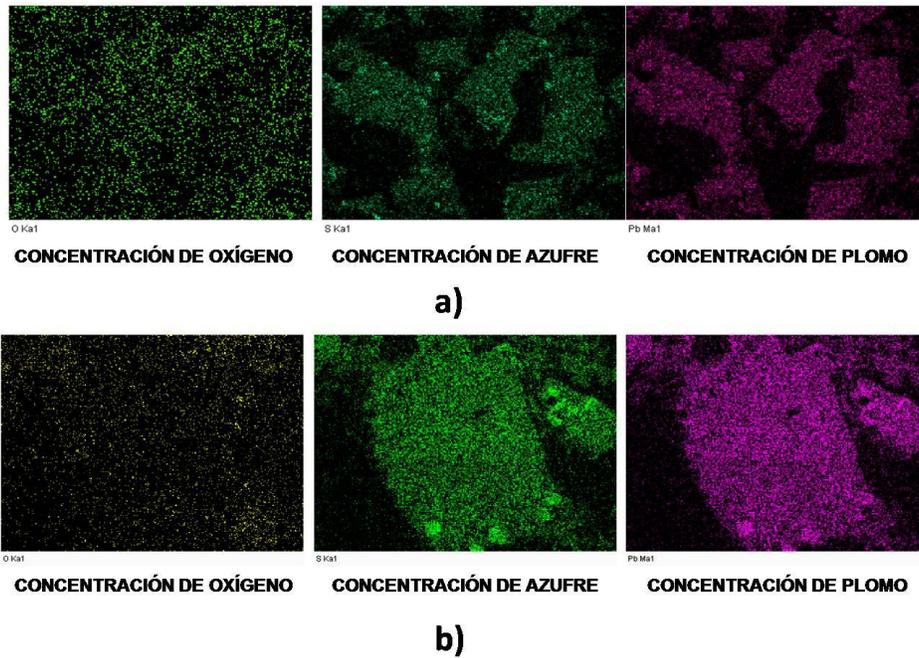


Figura 50. Imágenes de mapeo de distribución de elementos de los residuos de lixiviación tratados a 130°C y 0.13M.

Tabla 12. Análisis químico de los residuos de lixiviación tratados a 130°C y 0.13M.

Imagen a)		Imagen b)	
Elemento	% Peso	Elemento	% Peso
O K	7.60	O K	27.59
S K	14.06	S K	21.12
Pb M	64.40	Pb M	16.02

El comportamiento de la lixiviación de galena con la variación de la temperatura a 0.65 M HNO₃ se muestra en la figura 51, cuando esta se incrementa hay un efecto notable sobre la disolución de plomo durante los primeros 20 minutos. Sin embargo, a largos tiempos, el plomo en solución disminuye debido a la formación de sulfato y en consecuencia la precipitación de sulfato de plomo.

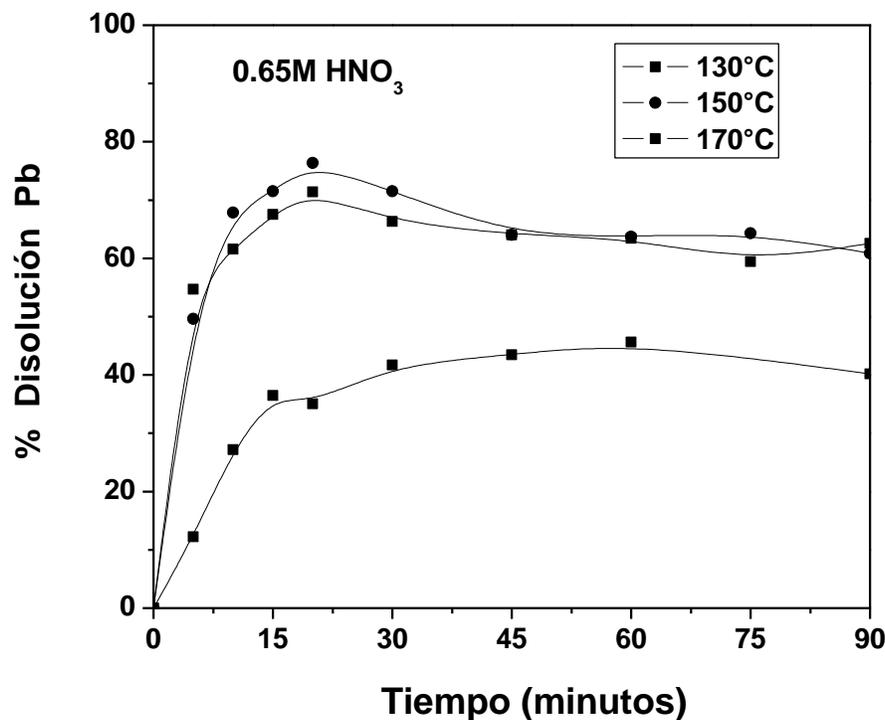
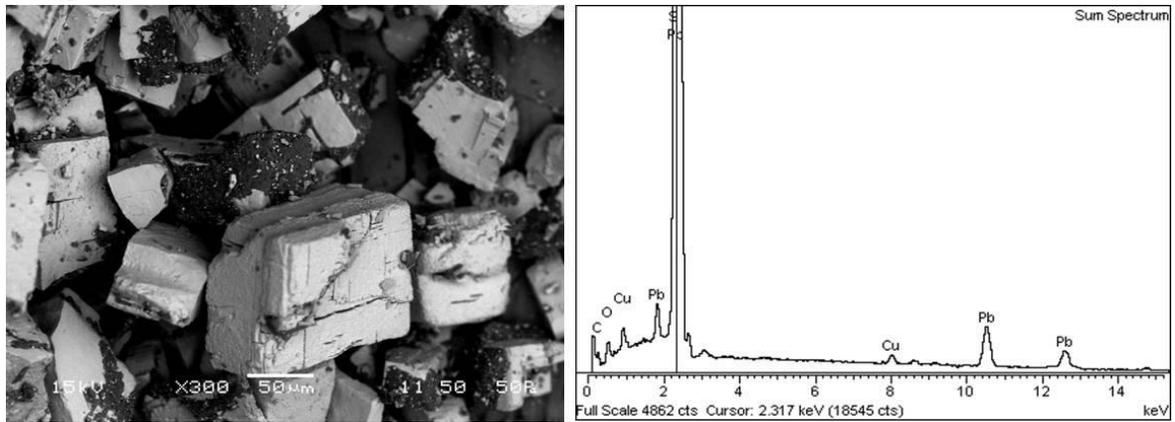


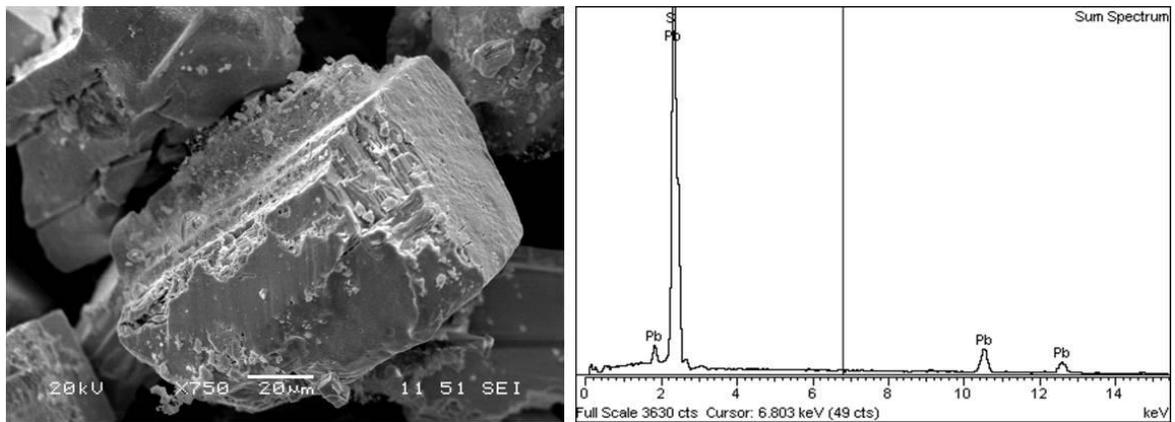
Figura 51. Efecto de la temperatura sobre la disolución de galena. Condiciones experimentales: 3 g L^{-1} PbS, 600 rpm y 0.65 M HNO_3 .

Para corroborar esto se realizó un estudio por medio de SEM a los residuos de lixiviación para 0.65 M de HNO_3 a 130 y 150°C (Figuras 52 y 53). Las figura 52, muestran las fotomicrografías a) con una amplificación de 300 X se observa cristales cúbicos (galena sin reaccionar), sobre la superficie presentan costras de con una tonalidad oscura (posiblemente azufre elemental), El espectro a) corresponde al campo de observación de la fotomicrografía a). En la fotomicrografía b) con una amplificación de 750 X se tomó sobre un cristal cúbico (galena), en la imagen se observa sobre la superficie fracturada una topografía fibrosa, El espectro de la figura b), corresponde al campo de observación de la fotomicrografía b).

La tabla 13, muestra el análisis químico de las partículas analizadas en el SEM, En el microanálisis del campo de observación se obtuvo la siguiente composición química semicuantitativa donde los elementos predominantes son plomo, azufre; corroborando claramente la presencia de galena sin reaccionar, además de azufre elemental.



a)



b)

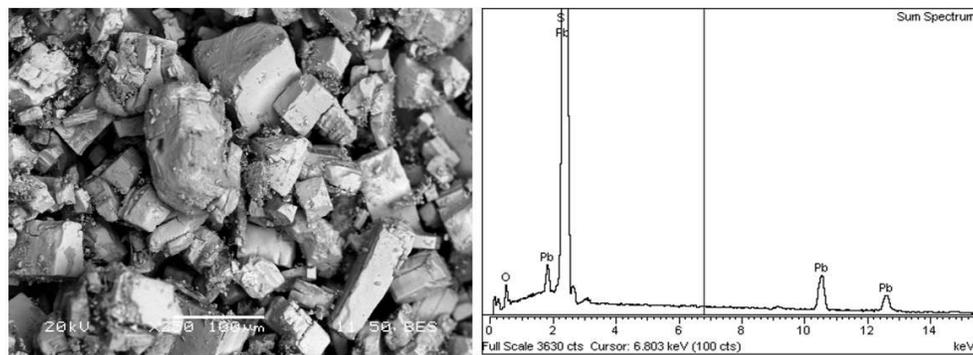
Figura 52. Imágenes del SEM y análisis por EDS a diferentes magnificaciones para los residuos de lixiviación tratados a 130°C y 0.65M HNO₃.

Tabla 13. Análisis químico de los residuos de lixiviación tratados a 130°C y 0.65M.

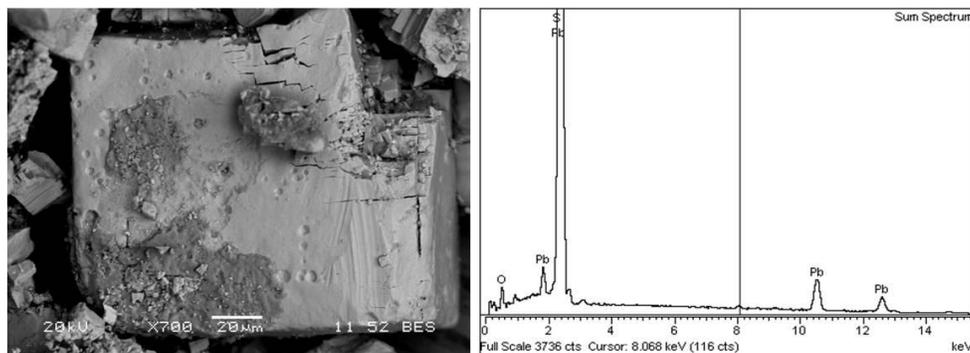
Imagen a)		Imagen b)	
Elemento	% Peso	Elemento	% Peso
O K	8.12		
S K	12.46	S K	3.39
Pb M	61.18	Pb M	18.23



La figura 53 a) muestra fotomicrografía con una amplificación de 250 X se observa cristales cúbicos (galena sin reaccionar) y con forma de tablillas. Además, presentan costras y agregados granulares (anglesita, en esta se realizó un microanálisis campo para determinar la composición química. El espectro 53 a), corresponde al campo de observación de la fotomicrografía 54 a). Los elementos presentes son: Oxígeno, Azufre y Plomo. En la fotomicrografía 53 b) con una amplificación de 700 X se sobre un cristal cúbico (galena sin reaccionar). En la imagen se puede observar una fractura con una topografía fibrosa. En esta zona, se realizó un microanálisis de campo donde se detectaron los elementos del espectro 53 b). Los elementos presentes son: Oxígeno, Azufre y Plomo.



a)



b)

Figura 53. Imágenes del SEM y análisis por EDS a diferentes magnificaciones para los residuos de lixiviación tratados a 150°C y 0.65M HNO₃.

La tabla 14, muestra el análisis químico de las partículas analizadas en el SEM, En el microanálisis del campo de observación se obtuvo la siguiente composición química semicuantitativa donde los elementos predominantes son plomo, azufre; corroborando claramente la presencia de galena sin reaccionar, además de azufre elemental.



Tabla 14. Análisis químico de los residuos de lixiviación tratados a 130°C y 0.65M.

Imagen a)		Imagen b)	
Elemento	% Peso	Elemento	% Peso
O K	2.96	O K	3.75
S K	5.97	S K	6.84
Pb M	36.13	Pb M	45.42

Haciendo una comparación entre las figuras 52 y 53, se muestra claramente que el ácido nítrico ataca inicialmente a la galena, cosa que sucede inicialmente en los primeros 15 minutos de lixiviación, después de este tiempo la galena se pasiva.

Por otra parte, la figura 54 muestra el comportamiento de la lixiviación de pirita pura a 130°C con diferentes concentraciones de ácido nítrico. Con 0.13 M HNO₃, la extracción inicial es muy baja; sin embargo, después de los 20 minutos la reacción se acelera, probablemente a la presencia de Fe(III) (formado a través de la reacción (4)), el cual actúa como un fuerte agente oxidante para S₂²⁻ que se encuentra inicialmente en la pirita. Altas concentraciones de ácido nítrico incrementan la velocidad de disolución a valores máximos, después de esto ocurre la precipitación, probablemente como hidróxido de hierro, de acuerdo a la figura (46).

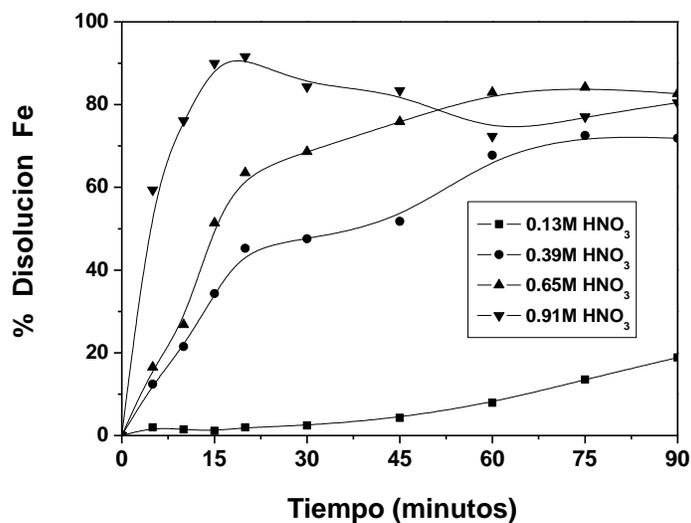


Figura 54. Efecto de la concentración de ácido nítrico sobre la disolución de pirita. Condiciones experimentales: 2 g L⁻¹ FeS₂, 600 rpm y 130°C.



Sin embargo, cuando la galena y pirita son lixiviadas juntas, algunas diferencias interesantes pueden ser observadas. El comportamiento de las extracciones de plomo y hierro, lixiviadas juntas a 130 ° C, es mostrada en las figuras 55 y 56, respectivamente.

La extracción de plomo a 130°C (Figura 55) con 0.13M de ácido nítrico muestra una velocidad de reacción muy baja, pero en cambio después de los 15 minutos hay un aumento en la extracción de plomo. Con tres veces la cantidad estequiometrica (0.39 M), la extracción de plomo alcanza su valor máximo en los primeros 15 minutos (58 %), después de este tiempo ocurre la precipitación debido a la oxidación de azufre elemental a sulfato, provocando de sulfatos de plomo (anglesita y/o pumblojarosita). El mismo efecto, pero más pronunciado se observa usando 0.65 y 0.91 M, donde aproximadamente el 50 % del plomo es extraído en los primeros 15 minutos, para después descender en la extracción debido a la precipitación. Este comportamiento difiere de la experimentación con galena pura, en las cuales no se alcanzan altas conversiones iniciales, y permanecen los valores constantes (Figura 47).

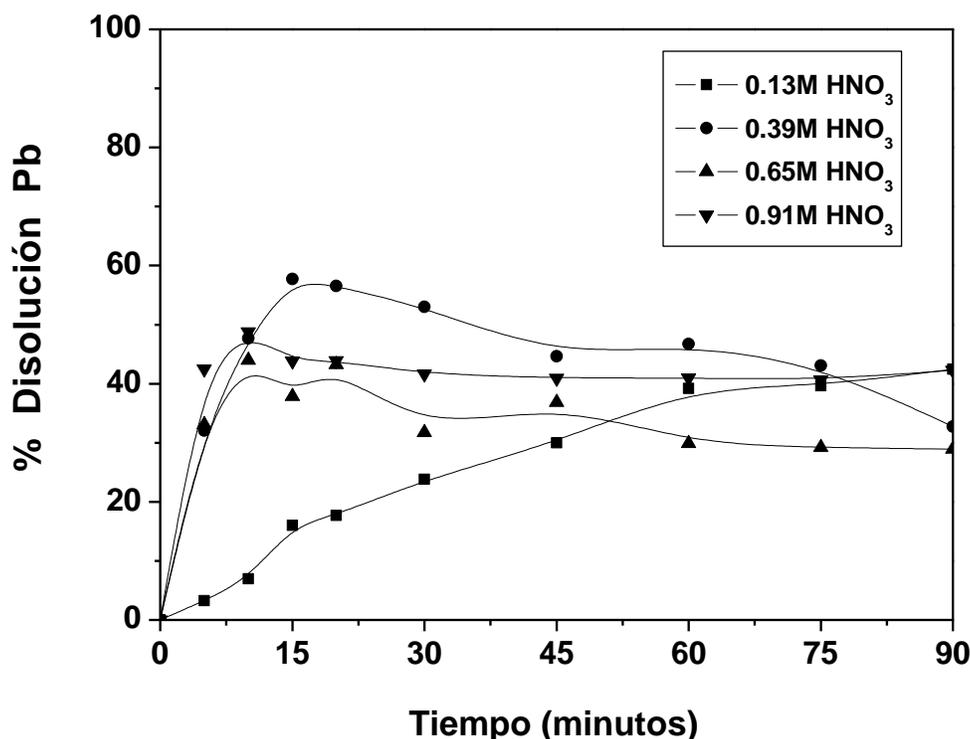


Figura 55. Efecto de la concentración de ácido nítrico sobre la disolución de plomo. Condiciones experimentales: 3 g L⁻¹ PbS, 2 g L⁻¹ FeS₂, 600 rpm y 130°C.



La figura 56 muestra el efecto de la concentración de ácido nítrico sobre la disolución de pirita a 130°C en una mezcla de galena-pirita, donde los resultados son muy similares a los encontrados con pirita pura. Sin embargo, a concentraciones altas (0.65 y 0.91 M), aunque la extracción es al principio mas cuantitativa, este alcanza un valor máximo y entonces el hierro precipita, como ocurre cuando hay ausencia de plomo.

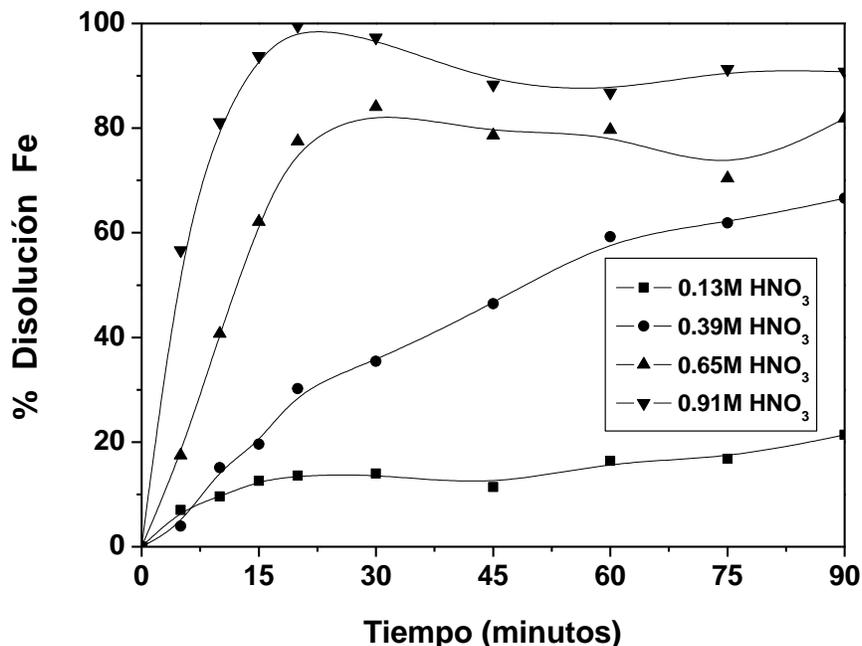


Figura 56. Efecto de la concentración de ácido nítrico sobre la disolución de hierro. Condiciones experimentales: 3 g L⁻¹ PbS, 2 g L⁻¹ FeS₂, 600 rpm y 130°C.

Sin embargo, viendo la comparación de los residuos lixiviados (Figura 57), hay una marcada diferencia. En la lixiviación de galena sin pirita, hay galena sin reaccionar con pequeñas cantidades de anglesita; pero cuando la pirita está presente no hay evidencia de galena sin reaccionar en los residuos; los residuos consisten en anglesita con pequeñas cantidades de pumblojarosita. Esto demuestra que la presencia de pirita y/o iones férricos promueven la cinética de oxidación de galena. Sin embargo, en algún tiempo, el azufre puede ser oxidado a sulfato, causando la precipitación de ambos (Pb(II) y Fe(III)).

Estos últimos resultados tienen implicaciones negativas para el tratamiento de concentrados de plomo de baja ley, debido a que la lixiviación de galena y la precipitación del plomo en solución incrementarían el consumo de ácido nítrico debido al incremento en la concentración de sulfatos.



La evolución de la oxidación con el incremento de la concentración puede ser seguida observando los difractogramas de rayos-X de los diferentes residuos a 130°C (Figura 58). En los residuos tratados con 0.13 M de ácido nítrico; hay todavía galena y pirita sin reaccionar, los cuales coexisten con pequeñas cantidades de anglesita. Cuando la galena y pirita es lixiviada con altas concentraciones de ácido nítrico, las fases originales del mineral están ausentes, mientras los picos de la anglesita y pumblojarosita crecen con el incremento de la concentración de ácido.

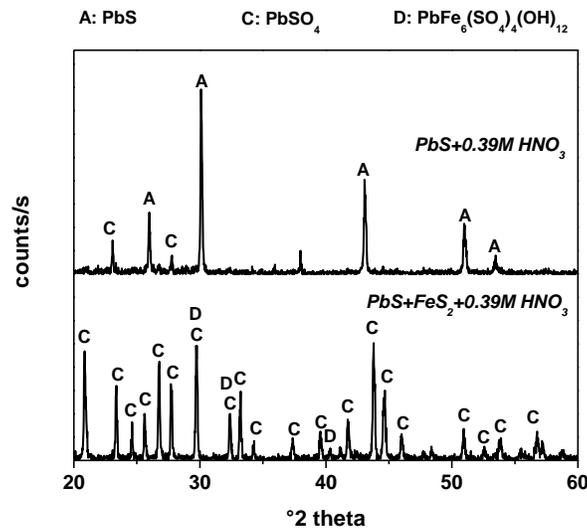


Figura 57. Difractogramas de rayos-X de galena y residuos de galena+pirita lixiviados con 0.39 M HNO₃ a 130°C.

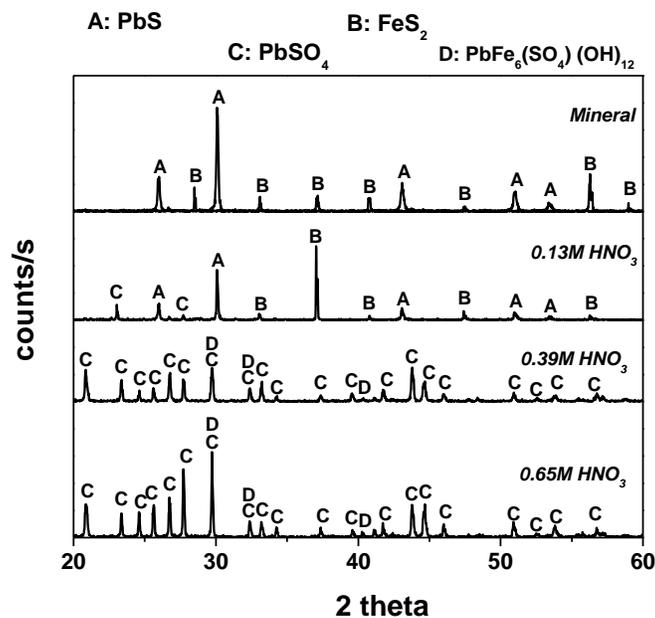


Figura 58. Difractogramas de rayos-X de la mezcla original galena-pirita y los residuos tratados a 130°C y tres diferentes concentraciones de HNO₃.



El efecto de la temperatura sobre la extracción de plomo y hierro a 0.65 M de HNO_3 es mostrado en las figuras 59 y 60. En estas condiciones, es clara la formación de anglesita, debido a la oxidación del azufre elemental, limitando la solubilidad del plomo.

Esto ocurre muy pronto en el proceso ($t < 15$ minutos) y después hay un descenso en la concentración de hierro ($t > 30$ minutos). Ambos minerales (pirita y galena) reaccionan completamente (Figura 61). Pequeñas cantidades de pumblojarosita son producidos, por la precipitación de iones férricos.

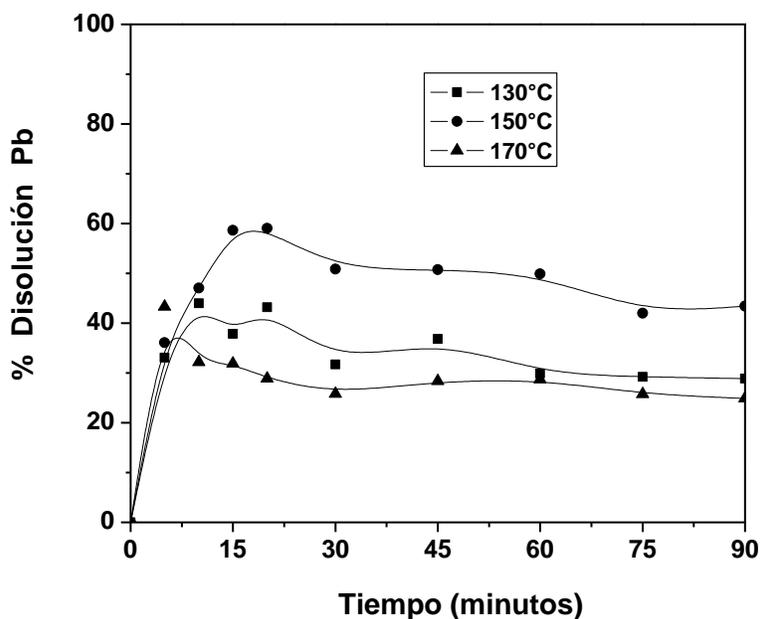


Figura 59. Efecto de la temperatura sobre la extracción de plomo. Condiciones experimentales: 3 g L^{-1} PbS , 2 g L^{-1} FeS_2 , 600 rpm y 0.65M HNO_3 .

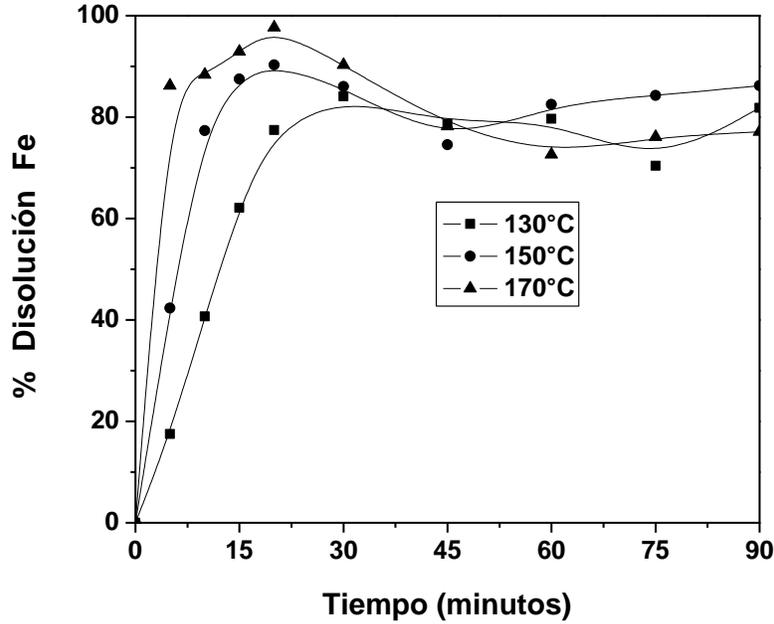


Figura 60. Efecto de la temperatura sobre la extracción de hierro. Condiciones experimentales: 3 g L⁻¹ PbS, 2 g L⁻¹ FeS₂, 600 rpm y 0.65M HNO₃.

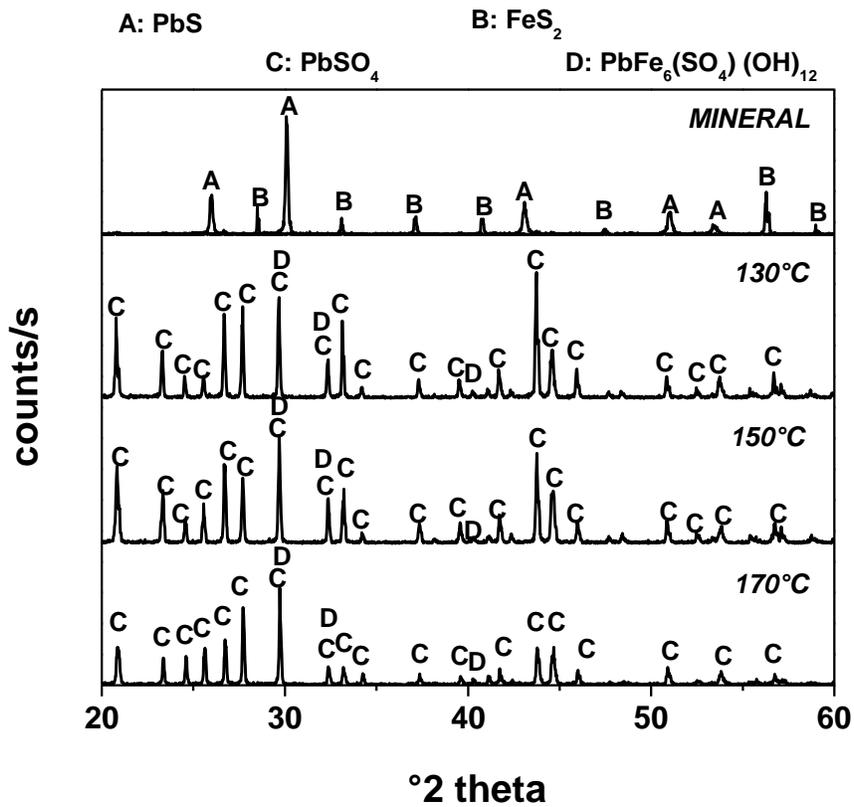
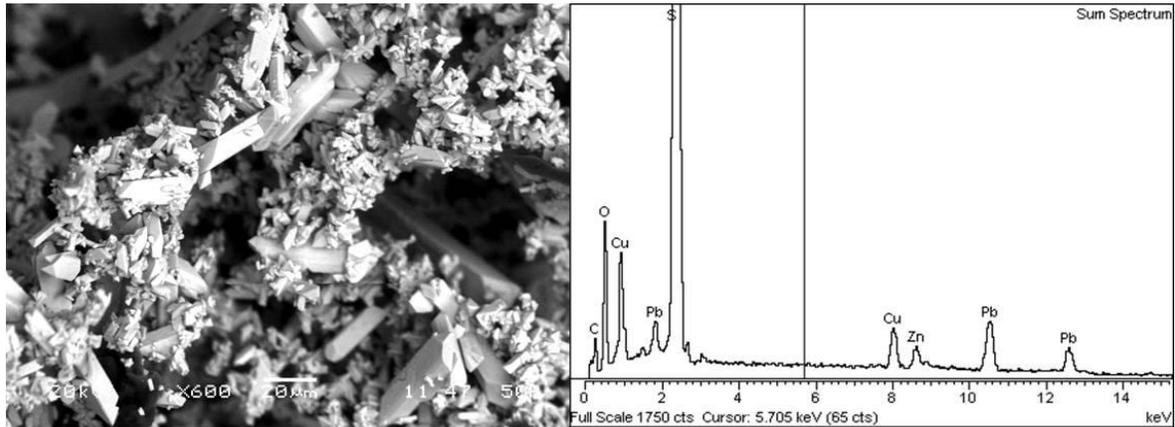


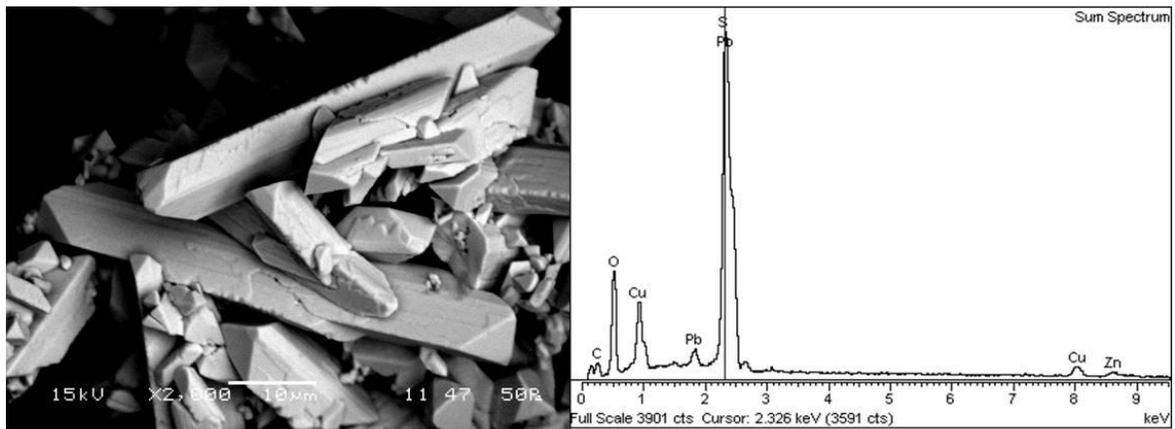
Figura 61. Difractogramas de rayos-X de la mezcla original galena-pirita y los residuos tratados a 0.65 M HNO₃ y tres diferentes temperaturas.



Se realizó un análisis con SEM a los residuos lixiviados con 0.65 M de HNO_3 a 130, 150 y 170°C (ver figuras 62, 63 y 64), donde claramente se muestra la formación de anglesita y desaparición de la galena y pirita. Corroborando con los resultados de difractograma de la figura 61.

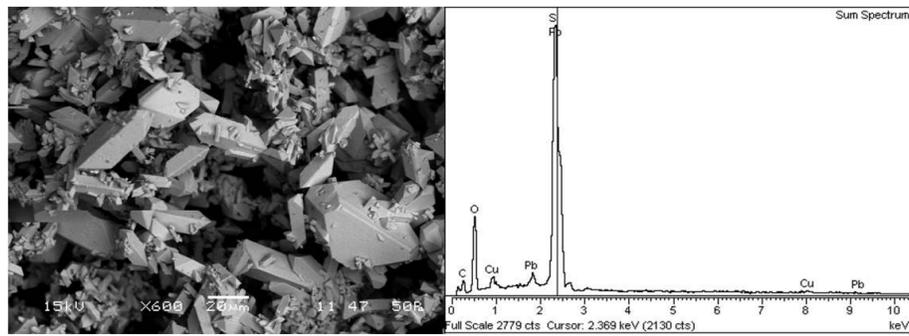


a)

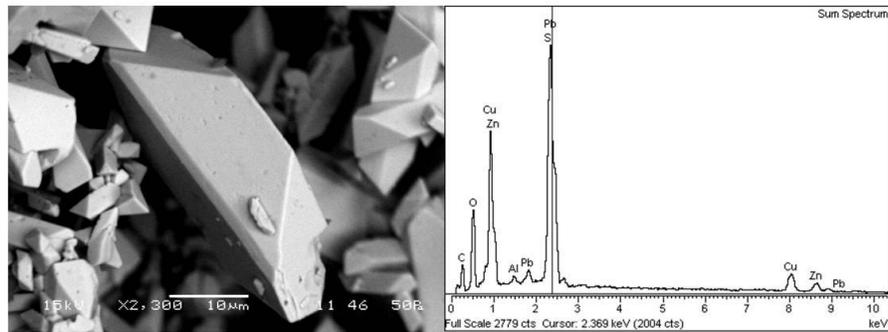


b)

Figura 62. Imágenes del SEM y análisis por EDS a diferentes magnificaciones para los residuos de lixiviación tratados a 130°C y 0.65M HNO_3 .

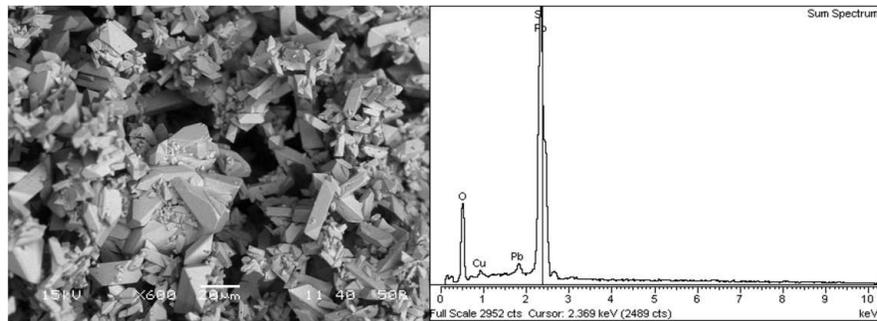


a)

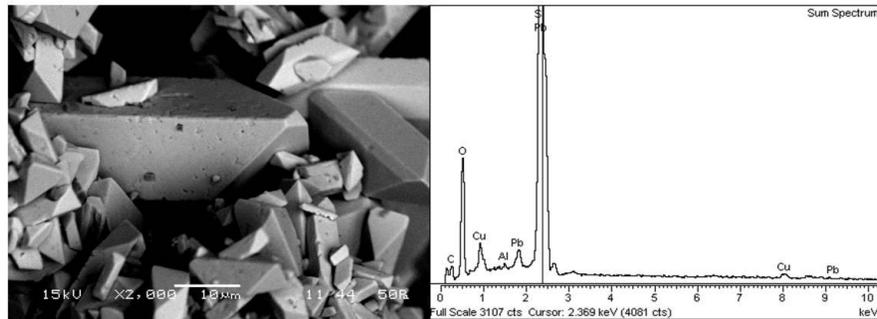


b)

Figura 63. Imágenes del SEM y análisis por EDS a diferentes magnificaciones para los residuos de lixiviación tratados a 130°C y 0.65M HNO₃.



a)



b)

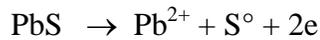
Figura 64. Imágenes del SEM y análisis por EDS a diferentes magnificaciones para los residuos de lixiviación tratados a 130°C y 0.65M HNO₃.



5. CONCLUSIONES.

En el estudio de voltamperometría cíclica se encontró que la oxidación de galena, ocurre en dos etapas.

- En potenciales menores de 0.2 V vs. SSE, la galena se oxidan de acuerdo a la siguiente reacción:



- Cuando el potencial impuesto es mayor que 0.2 V vs. SSE, la oxidación de la galena ocurre formando sulfato de plomo de acuerdo a:



En los experimentos de oxidación acuosa de azufre elemental, operando a arriba del punto de fusión del azufre (119°C) se encontró:

- A 130°C se tiene una disolución cercana al 1.1% con concentraciones de 0.13-0.65 M HNO_3 . El azufre elemental se funde y aglomera trabajando a 130°C, evitando su reacción hacia la formación del sulfato.

A partir de los experimentos de lixiviación del mineral con ácido nítrico se puede concluir lo siguiente:

- De acuerdo a los resultados de los experimentos sobre el concentrado Pb-Zn-Ag, lixiviados con ácido nítrico a temperaturas moderadas, se encontró que el incremento en la concentración de ácido favorece la disolución de los metales. La extracción de plata y plomo alcanzó 100 y 80 %, respectivamente, antes de los 90 minutos. Aunque los residuos mostraron una reacción total de la galena, el plomo en solución precipitó como anglesita y pumblojarosita. Un examen de lixiviación de pirita con ácido nítrico, demostró que este mineral también reacciona bajo estas condiciones, liberando iones ferricos en la solución, los cuales probablemente combinados con la anglesita, plata y los iones sulfatos formen la pumblojarosita y argentojarosita. Altas temperaturas incrementan la velocidad de precipitación de plata y plomo.



A partir de los experimentos de lixiviación del mineral con ácido nítrico-acido cítrico se puede concluir lo siguiente:

- De acuerdo a los resultados de la experimentación sobre el concentrado de Pb-Zn-Ag lixiviado con ácido nítrico-acido cítrico a temperaturas arriba del punto de fusión del azufre, se encontró que la concentración de ácido nítrico favorece la disolución de plata a 130°C. La extracción de plata con 0.65 M ácido nítrico se logra al 100 % a los 90 minutos. El ion citrato acelera la velocidad de disolución de los minerales de plata, alcanzándose extracciones del 100 % a los 45 minutos. La pirita reacciona con el ácido nítrico, formando iones ferricos en solución, los cuales combinados con sulfato de plata e iones sulfatos forman Ag-jarosita. Cuando se encuentra ácido cítrico en la solución lixivante, el Fe (III) se compleja con el ion citrato, resultando en extracciones de hierro cercano al 100% a concentraciones elevadas de ácido nítrico y 130°C. El aumento en la temperatura acelera la precipitación de hierro, debido a la formación de fases sólidas (FeO.OH, jarositas, Ag-jarositas).

En los experimentos de lixiviación de las fases puras (galena y/o pirita) con ácido nítrico se encontró:

- La oxidación acuosa de galena y pirita, separadas y juntas, fue estudiada en diferentes concentraciones de ácido nítrico (0.31-0.91 M) y temperatura (130-170°C). Los residuos de lixiviación de galena sola, únicamente consisten en galena sin reaccionar con pequeñas cantidades de anglesita (PbSO₄). Por otra parte, en todas las concentraciones de ácido nítrico, de los residuos de la mezcla galena-pirita presentan altas fases oxidadas (anglesita y pumblojarosita), teniendo una completa oxidación el mineral original. El incremento en la concentración de HNO₃ favoreció la disolución de pirita (primeros 30 minutos), pero el plomo precipita al ion férrico debido a la formación de sulfato. Para plomo, el incremento en la concentración de ácido nítrico promueve la formación de sulfato, llevando a precipitar al plomo en solución. Se encontró que la presencia de pirita acelera la oxidación de galena. La temperatura no tiene un efecto favorable en la disolución de plomo y hierro debido al incremento en la formación de iones bisulfatos, los cuales eventualmente precipitan al hierro y plomo, formando hidróxido y pumblojarosita para el hierro, y anglesita y pumblojarosita para el plomo.

**6. BIBLIOGRAFIA.**

1. Lu Ke-Yuan, Chen Chia-Yung., "Conversion of galena to lead carbonate in ammonium carbonate solution – a new approach to lead hydrometallurgy". Elsevier Science Publishers B.V. *Hidrometallurgy*, 17 (1986), pp 73-83.
2. Adebayo, A.O., Ipinmoroti, K.O., Ajayi, O.O., 2006. Leaching of sphalerite with hydrogen peroxide and nitric acid solutions. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering* 5(2), 167-177.
3. Ekinci, Z., Çolak, S., Çakýcý, A., Saraç, H., 1998. Leaching kinetics of sphalerite with pyrite in chlorine saturated water. *Minerals Engineering* 11(3), 279–283.
4. Dutrizac, J.E, "The leaching of sulphide Minerals in Chloride Media". *Hydrometallurgy*, 29 (1992), pp. 1-45.
5. Habashi, F., 2005. Hydrometallurgy of lead. *Metall* 59(3), 114-118.
6. Nava, J., Gonzalez, I., 2007. Las técnicas electroquímicas y los electrodos de pasta de carbón en el estudio de los mecanismos de disolución de minerales metálicos. *Bol. Soc. Quim. Mex*, 1(1), 2-18.
7. Paul R. L., Nicol M. J., Diggle J. W. & Saunders A. P.; The electrochemical behaviour of galena (lead sulphide)-II Cathodic reaction, *Electrochim. Acta*, 23 (1978) 635-639.
8. Gardener, J. R., & Woods, R.; A study of the surface oxidation of galena cyclic voltametry, *J. Electroanal. Chem.*, 100 (1979) 447-459.
9. Lamache, M., Bauer, D., & Pegouret, J.; Comportament electrochimique de la galene (PbS) dans les conditions de pH proches de cells de la flottation, *Electrochim. Acta*, 12 (1981) 1845-1850.
10. Dandapani B., & Ghali E., 1982. The nature of passivation of lead sulfide during anodic dissolution in hydrochloric acid. *J. Electrochem. Soc.*, 129 (1982) 271-276.
11. Sivienas, P., & Foulkes, F. R.; Cathodic reactions of natural galena in perchloric acid, *Electrochim. Acta*, 9 (1984) 1215-1223.
12. Ahlberg, E., & Asbjornsson, J.; Carbon paste electrode in mineral processing: An electrochemical study of galena, *Hydrometallurgy*, 34 (1993) 171-185.
13. Cisneros-González, I., Oropeza-Guzmán, M. T., & González, I.; An electrochemical study of galena concentrate in perchlorate medium at pH 2.0: the influence of chlorides ions, *Electrochim. Acta*, 17 (2000) 2729-2741.



14. Nava J. L., Oropeza M. T. & González I., Electrochemical characterisation of sulfur species formed during anodic dissolution of galena concentrate in perchlorate medium at pH = 0. *Electrochim. Acta*, 47 (2002) 1513-1525.
15. Mikhlin, Y., Kuklinskiy, A., Mikhlina, E., Kargin, V. & Asanov, I., Electrochemical behaviour of galena (PbS) in nitric acid and perchloric acid, *J. of Appl. Electrochem.*, 34 (2004) 37-46.
16. Holmes, P.R., Crundwell, F.K., 1995. Kinetic aspects of galvanic interaction between minerals during dissolution. *Hydrometallurgy* 39, 353-375.
17. Pashkov, G.L., Mikhlina, E.V., Kholmogorov, A.G., Mikhlin, Y.L., 2002. Effect of potential and ferric ions on lead sulfide dissolution in nitric acid. *Hydrometallurgy* 63, 171–179.
18. Kim, S.H., Henein, H., Warren, G.W., 1986. An investigation of the thermodynamics and kinetics of the ferric chloride brine leaching of galena concentrate, *Metallurgical Transactions B*, 17(1), 29-39.
19. Dutrizac, J.E., Chen, T.T. 1990. The effect of the elemental sulfur reaction product on the leaching of galena in ferric chloride media, *Metallurgical Transactions B*, 21(6), 935-943.
20. Awakura, Y., Kamei, S., Majima, H., 1980. A kinetic study of nonoxidative dissolution of galena in aqueous acid solution. *Metallurgical Transactions B*, 11(3), 377–381.
21. Nuñez, C., Espiell, F., Garcia-Zayas, J., 1988. Kinetics of nonoxidative leaching of galena in perchloric, hydrobromic, and hydrochloric acid solutions. *Metallurgical Transactions B*, 19(4), 541–546.
22. Nuñez, C., Espiell, F. and Garcia-Zayas, J. 1990. Kinetics of galena leaching in hydrochloric acid-chloride solutions, *Metallurgical Transactions B*, 21(1), 11-17.
23. Haver, F.P., Wong M.M. 1976. Ferric chloride-brine leaching of galena concentrate, U.S. Bureau of Mines RI 8105.
24. Morin, D., Gaunand, A., Renon, H., 1985. Representation of the kinetics of leaching of galena by ferric chloride in concentrated sodium chloride solutions by a modified mixed kinetics model. *Metallurgical Transactions B*, 16(1), 31–39.
25. Dutrizac, J.E. 1986. The dissolution of galena in ferric chloride media. *Metallurgical Transactions B*, 17(1), 5–17.



26. Fuerstenau, M.C., Chen, C.C., Han, K.N., Palmer, B.R., 1986. Kinetics of Galena Dissolution in Ferric Chloride Solutions . Metallurgical Transactions. B, 17(3), 415–423.
27. Warren, G.W., Kim, S.H., Heinen, H., 1987. The effect of chloride ion on the ferric chloride leaching of galena concentrate. Metallurgical Transactions B, 18, 59–69.
28. Balaz, P., 1996, Influence on solid state properties on ferric chloride leaching of mechanically activated galena. Hydrometallurgy 40(3), 359–368.
29. Pinaev, A.K., Novinskii, N.I. 1981. "Lead", U.S.S.R. Patent 840175.
30. Chen, A., Dreisinger, D.B. 1994. The ferric fluosilicate leaching of lead concentrates" part I. kinetic studies. Metallurgical Transactions B, 25, 473–480.
31. Fuerstenau, M.C., Nebo, C.O., Elango, B.V., Han, K.N., 1987. The kinetics of leaching of galena with ferric nitrate. Metallurgical Transactions. B, 18(1), 25–30.
32. Halikia, I., Zoumpoulakis, L., Christodoulou, E., 2002. Lead sulphide leaching kinetics in nitric acid solutions. Erzmetall 55 (3), 166–175.
33. Kholmogorov, A.G., Pashkov, G.L., Mikhlina, E.V., Shashina, L.V., Zhizhaev, A.M., 2003. Activation of hydrometallurgical treatment of PbS in nitric solutions. Chemistry for Sustainable Development 11, 879–881.
34. Aydogan, S., Erdemoglu, M., Ukar, G., Aras, Ali., 2007. Kinetics of galena dissolution in nitric acid solutions with hydrogen peroxide. Hydrometallurgy 88, 52–57.
35. Holloway, P.C., Merriam, K.P., Etsel, T.H., 2004. Nitric acid leaching of silver sulphide precipitates, Hydrometallurgy 74(3-4), 213–220.
36. Morales, A. J., Villaseñor. C.M., “Distribución geográfica de los minerales de plata en las provincias argentíferas de la República Mexicana vista a través de un SIG”, Boletín de Mineralogía 18, 25-26 (2008).
37. Daugherty, E. W., A. E., Drobnick, J. L., “Oxidation of metal sulfides”, German Offenlegungsschrift 2,232,570, February 8 (1973).
38. Kennecott Cooper, “Extraction of metals from sulfides ores with nitric acid”, Japan Kokai Tokyo 79, 47,804, April 14 (1979).
39. Kunda, W., “Process for the recovery of silver values from silver-containing material which also contains iron and arsenic”. U. S. Patent 4,331,469, May 25 (1982).



40. Posel, J.G., “Nitric acid leaching process for the recovery of cooper, nickel, and silver from polysulfide ores of the same”, Canadian Patent 992,749, July 7 (1976).
41. Raudsepp, R., Beattie, M. J. V., “Recovery of precious metals from pyrite or arsenopyrite via nitrate route”. Australian Patent 582,961, April 13 (1989).
42. Zarate, R. G., Lapidus, G.T., Morales, R.D., “Pressure leaching of a lead–zinc–silver concentrate with nitric acid at moderate temperatures between 130 and 170 °C”. *En Prensa Hydrometallurgy*, (2010).
43. Bjorling, G., Kolta, G.A. 1964. Oxidizing leach of sulfide concentrates and other materials catalyzed by nitric acid. *Proceedings, 7th International Mineral Processing Congress*, New York, 127-138.
44. Long, H., Dixon, D., (2004). Pressure oxidation of pyrite in sulfuric acid media: a kinetic study. *Hydrometallurgy* 73, 335–349.
45. Papangelakis, V.G., Demopoulos, G. P. 1991, Acid pressure oxidation of pyrite: reaction kinetics. *Hydrometallurgy* 26, 309–325.
46. Peters, E. 1992. Hydrometallurgy process innovation. *Hydrometallurgy* 29, 431-459.
47. Anderson, C.G., Harrison, K.D.. 1990. Optimization of nitric-sulfuric pressure leaching of silver from refractory sulfide concentrates. In *Precious Metals 1990: Proceedings of 14th International Precious Metals Conference*. TMS, Warrendale, Pa.
48. Beattie, M.J.V., and A. Ismay. 1990a. The Arseno process-an update. Paper presented at 90th Annual Meeting of Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, Edmonton, AB, Canada.
49. Foo, K.A., Bath, M.D. 1989. Trends in the treatment of refractory ores. Paper presented at the Colorado Mining Association 92nd Western Mining Conference, Denver, CO, February 8-10.
50. Fair, K.J., Schneider, J.C., Van Weert, G., 1986. Prochem’s NITROX process. *CIM Bull.* 79, 84-85.
51. Fair, K.J., Schneider, J.C., Van Weert, G. 1986. Options in the Nitrox process. in *Proceedings of International Symposium on Gold Metallurgy. Volume 1*. Edited by. R.S. Salter, D.M. Wyslouzil, and G.W. McDonald. New York: Pergamon Press pp. 279-291.



52. Taylor, P.R., Jin, Z., Spangler, M. 1989. Metallurgy of refractory gold ores - an overview. Proceedings of International Gold Expo. 1989. Chicago, IL: Engineering & Mining Journal.
53. Beattie, M.J.V., and A. Ismay. 1990b. Applying the Redox process to arsenical concentrates. *Journal of Metals* 42(1), 31-35.
54. Anderson. C. 1996. Theoretical considerations of sodium nitrite oxidation and fine grinding in refractory precious metal concentrate pressure leaching. *Mineral & Metallurgical Processing Journal* 13(1), 4-11.
55. Anderson. C. 2004. Applications of NSC pressure leaching. *Pressure Hydrometallurgy 2004*, Edited by M.J Collins and V.G. Papangelakis, pp. 855-886.
56. Kingsley, G.E., 1924. Production of lead solutions from lead ore. Canadian Patent No: CA 238665.
57. Anderson, C. G., 2003, Alkaline sulfide recovery of gold utilizing nitrogen species catalyzed pressure leaching, *Hydrometallurgy 2003*, Volume 1: Leaching and Solution Purification, TMS, 2003.
58. Scaini, M.J., Bancroft, G.M., Lorimer, J.W., Maddox, L.M., 1995. The interaction of aqueous silver species with sulphur-containing minerals as studied by XPS, AES, SEM, and electrochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(13), 2733-2747.
59. Riveros, P.A., Dutrizac, J.E., 1997. The precipitation of hematite from ferric chloride media. *Hydrometallurgy* 46, 85-104.
60. Puigdomenech, I., 2004. Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms (MEDUSA), *Inorganic Chemistry*, Royal Institute of technology, Stockholm, Sweden.
61. Eriksson, G., 1979. An algorithm for the computation of aqueous multicomponent, multiphase equilibria. *Analytica Chimica Acta* 112, 375-383.
62. National Institute of Standards and Technology (NIST), 2004. Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes. NIST Standard Reference Database 46, Version 8.0.
63. Dutrizac, J.E., 2004. The behaviour of the rare earths during the precipitation of sodium, potassium and lead jarosites. *Hydrometallurgy* 73, 11-30.
64. Caswell, K.K., Bender, C.M., Murphy, C.J., "Seedless, surfactantless wet chemical synthesis of silver nanowires", *Nano Letters*, 3(5), 667-669 (2003).

APENDICE I

Tabla 6. Constantes de estabilidad críticas para la formación de especies de plata y a 130°C, con Ag^+ , Pb^{2+} , NO_3^- and SO_4^{2-} como componentes iniciales.

Especies	$\log K_{130^\circ\text{C}}$	Especies	$\log K_{130^\circ\text{C}}$	Especies	$\log K_{130^\circ\text{C}}$
Ag^{2+}	-26.2	PbSO_4	0.708	$\text{Ag}_2\text{O}_{(s)}$	-10.772
AgNO_3	-1.351	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	-43.02	$\text{Ag}_2\text{O}_{3(s)}$	-88.37
AgOH	-10.115	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_3^-$	-0.317	$\text{Ag}_2\text{SO}_{4(s)}$	4.741
H_2	-0.12	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_4^{2-}$	-2.366	$\text{AgO}_{(s)}$	-23
$\text{H}_{2(g)}$	0	$\text{Ag}(\text{HS})_2^-$	59.28	$\text{Pb}_{(s)}$	-4.156
H_2SO_4	-4.38	AgHS	33.21	$\text{Pb}(\text{OH})_{2(s)}$	-11.144
HNO_3	-3.435	$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	158.43	$\text{Pb}_2\text{O}_{3(s)}$	-45.19
HS^-	22.97	H_2S	29.54	$\text{Pb}_3\text{O}_{4(s)}$	-54.11
HSO_4^-	3.443	$\text{H}_2\text{S}_{(g)}$	30.98	$\text{PbO}_{(s)}$	-9.62
NH_3	76.75	HNO_2	22.21	$\text{PbO:PbSO}_4(s)$	1.334
O_2	-59.79	$\text{N}_{2(g)}$	152.02	$\text{PbSO}_4(s)$	8.528
$\text{O}_{2(g)}$	-57.15	$\text{NH}_{3(g)}$	76.75	$\text{PbO:2PbSO}_4(s)$	-6.114
OH^-	-11.849	NH_4^+	83.86	$\text{PbO:3PbSO}_4(s)$	-14.633
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	1.245	$\text{NO}_{(g)}$	36.26	$\text{Ag}_2\text{S}_{(s)}$	48.96
$\text{Pb}(\text{OH})_2$	-23.139	$\text{Pb}(\text{HS})_2$	58.47	$\text{AgNO}_{2(s)}$	22.11
$\text{Pb}_3(\text{OH})_4^{2+}$	-18.697	$\text{Pb}(\text{HS})_3^-$	83.13	$\text{PbO}_{2(s)}$	-36.08
$\text{Pb}_4(\text{OH})_4^{4+}$	-15.667	S^{2-}	12.03	$\text{PbS}_{(s)}$	34.54
$\text{Pb}_6(\text{OH})_8^{2+}$	-34.34	$\text{SO}_{2(aq)}$	7.52	$\text{S}_{(s)}$	26.13
PbNO_3^+	1.015	$\text{SO}_{2(g)}$	7.97		
PbOH^+	-6.53	$\text{Ag}_{(s)}$	8.63		

APENDICE II

Tabla 9. Constantes de Estabilidad Criticas para la formación de especies de plata e hierro a 130°C, con Ag^+ , Fe^{3+} , NO_3^- , Citrato $^{3-}$ y SO_4^{2-} como los componentes iniciales.

Especies	$\log K_{130^\circ\text{C}}$	Especies	$\log K_{130^\circ\text{C}}$	Especies	$\log K_{130^\circ\text{C}}$
Ag^{2+}	-26.2	$\text{O}_{2(\text{g})}$	-57.15	$\text{SO}_{2(\text{aq})}$	7.52
AgNO_3	-1.35	OH^-	-11.85	$\text{SO}_{2(\text{g})}$	7.97
AgOH	-10.12	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	-43.02	$\text{Ag}_{(\text{s})}$	8.63
Fe^{2+}	11.47	$\text{Ag}(\text{HS})_2^-$	59.28	$\text{Ag}_2\text{O}_{(\text{s})}$	-10.77
$\text{Fe}(\text{Cit})$	11.43	AgHS	33.21	$\text{Ag}_2\text{O}_{3(\text{s})}$	-88.37
$\text{Fe}(\text{Cit})\text{OH}^-$	8.52	$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	158.43	$\text{Ag}_2\text{SO}_{4(\text{s})}$	4.74
$\text{Fe}(\text{HCit})^+$	16.00	$\text{Fe}(\text{Cit})^-$	17.39	$\text{AgO}_{(\text{s})}$	-23.0
$\text{Fe}(\text{OH})_2^+$	-3.22	$\text{Fe}(\text{H}_2\text{Cit})^+$	24.02	$\text{Ag}_2\text{S}_{(\text{s})}$	48.96
$\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$	6.93	$\text{Fe}(\text{HCit})$	21.44	$\text{AgNO}_2_{(\text{s})}$	22.11
$\text{Fe}_2(\text{Cit})_2(\text{OH})_2^{2-}$	22.75	$\text{Fe}(\text{HCit})(\text{Cit})^{3-}$	24.63	$\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$	-0.25
$\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$	-3.63	$\text{Fe}_2(\text{Cit})_2(\text{OH})_2^{4-}$	19.89	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2_{(\text{s})}$	12.73
FeOH^{2+}	-0.29	FeOH^+	-0.29	$\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{s})}$	5.34
$\text{H}(\text{Cit})^{2-}$	6.60	FeSO_4	9.65	$\text{FeO.OH}_{(\text{s})}$	2.41
H_2	-0.12	H_2S	29.54	$\text{H}_3\text{O.Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_{6(\text{s})}$	19.86
$\text{H}_{2(\text{g})}$	0	$\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$	30.98	$\text{Fe}_{(\text{s})}$	-0.63
H_2SO_4	-4.38	HNO_2	22.21	$\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}$	2.27
HNO_3	-3.44	$\text{N}_{2(\text{g})}$	152.02	$\text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{s})}$	10.72
HS^-	22.97	$\text{NH}_{3(\text{g})}$	76.75	$\text{FeS}_{(\text{s})}$	38.74
HSO_4^-	3.44	NH_4^+	83.86	$\text{FeS}_2_{(\text{s})}$	71.64
NH_3	76.75	$\text{NO}_{(\text{g})}$	36.26	$\text{FeSO}_4.7\text{H}_2\text{O}_{(\text{s})}$	13.36
O_2	-59.79	S^{2-}	12.03	$\text{S}_{(\text{s})}$	26.13

APENDICE III

Tabla 14. Constantes de estabilidad críticas para la formación de especies de hierro y plomo a 130°C, con Fe³⁺, Pb²⁺, NO₃⁻ and SO₄²⁻ como componentes iniciales.

<i>Especies</i>	<i>log K_{130°C}</i>	<i>Especies</i>	<i>log K_{130°C}</i>	<i>Especies</i>	<i>log K_{130°C}</i>
Fe ²⁺	10.915	SO ₃ ²⁻	-4.16	S ₄ ²⁻	88.2
Fe(OH) ²⁺	-2.649	Pb(NO ₃) ³⁻	-0.415	S ₄ O ₆ ²⁻	56.98
Fe ₂ (OH) ₂ ⁴⁺	-2.43	Pb(NO ₃) ₄ ²⁻	-2.76	S ₅ ²⁻	103.7
FeOH ²⁺	-0.045	N ₂	144.37	S ₆ ²⁻	136.17
FeSO ₄ ⁺	4.986	FeOH ⁺	-0.045	SO _{2(aq)}	8.12
H ₂	-0.124	FeSO ₄	9.627	SO _{2(g)}	8.5
H _{2(g)}	0.0	H ₂ N ₂ O ₂	81.73	Fe(OH) _{3(am)}	0.18
H ₂ O ₂	-42.23	H ₂ S	28.26	Fe ₂ (SO ₄) _{3(c)}	15.059
H ₂ SO ₄	-3.526	H ₂ S _(g)	29.74	Fe ₂ O _{3(cr)}	6.205
HNO ₃	-3.121	H ₂ S ₂ O ₃	30.72	FeOOH _(cr)	2.794
HS ⁻	21.67	HNO ₂	21.09	H ₃ OFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) _{6(c)}	22.616
HSO ₄ ⁻	3.739	HO ₂ ⁻	-71.251	Pb _(c)	-4.132
N ₂ O _{4(g)}	20.06	HS ₄ ⁻	73.86	Pb(OH) _{2(c)}	-10.876
NH ₃	72.62	HS ₅ ⁻	96.58	Pb ₂ O _{3(c)}	-42.97
NO ₂ ⁻	18.30	HSO ₃ ⁻	4.22	Pb ₃ O _{4(c)}	-51.51
NO _{2(g)}	11.08	N _{2(g)}	144.37	PbO _(cr)	-9.199
O ₂	-56.14	N ₂ H ₄	123.43	PbO:PbSO _{4(c)}	1.836
O _{2(g)}	-53.69	N ₂ H ₅ ⁺	129.45	PbSO _{4(c)}	8.709
O ₃	-104.15	N ₂ O _(g)	103.56	PbSO ₄ :2PbO _(c)	-5.327
O _{3(g)}	-101.65	N ₂ O ₂ ²⁻	65.02	PbSO ₄ :3PbO _(c)	-13.485
OH ⁻	-11.642	NH _{3(g)}	72.62	PbFe ₆ (SO ₄) ₄ (OH) _{12(c)}	29.823
Pb(NO ₃) ₂	1.216	NH ₄ ⁺	79.22	Fe _(c)	-0.270
Pb(OH) ₂	-22.543	NH ₄ SO ₄ ⁻	120.187	Fe(OH) _{2(c)}	2.584
Pb ₃ (OH) ₄ ²⁺	-18.13	NO _(g)	34.72	Fe ₃ O _{4(c)}	11.874
Pb ₄ (OH) ₄ ⁴⁺	-15.232	Pb(HS) ₂	55.74	FeS _(c)	37.39
Pb ₆ (OH) ₈ ⁴⁺	-33.445	Pb(HS) ₃ ⁻	79.09	FeS _{2(c)}	68.751
PbNO ₃ ⁺	0.986	S ²⁻	10.95	FeSO ₄ :7H ₂ O _(c)	13.193
PbOH ⁺	-6.615	S ₂ ⁻	59.71	PbO _{2(c)}	-34.27
PbSO ₄	0.883	S ₂ ²⁻	36.72	PbS _(c)	32.87
S ₂ O ₃ ²⁻	25.85	S ₂ O ₆ ²⁻	-2.94	S _(c)	25.04
S ₂ O ₈ ²⁻	-39.84	S ₃ ²⁻	62.55		