



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS
EXTRACTIVAS

**“ PURIFICACIÓN Y CONCENTRACIÓN DE PLOMO PROVENIENTE DE
LICORES DE LIXIVIACIÓN DE GALENA A ELEVADA PRESIÓN Y
TEMPERATURA POR MEDIO DE RESINAS DE INTERCAMBIO ”**

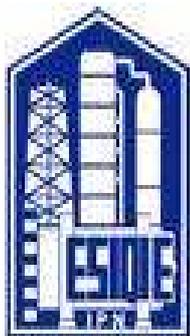
T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
INGENIERO EN METALURGIA Y MATERIALES.**

P R E S E N T A:

CAROLINA PÉREZ ROJAS

DIRECTOR DE TESIS: DR. FRANCISCO JAVIER JUAREZ ISLAS.



MÉXICO D.F.

DICIEMBRE 2010



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
DEPARTAMENTO DE EVALUACIÓN Y SEGUIMIENTO ACADÉMICO



T-177-10.

México, D. F., a 28 de octubre del 2010.

A la C. Pasante.
CAROLINA PÉREZ ROJAS
Cerrada de Jilgueros No. 15
San Rafael
Chamapa 2da. Sección
Naucalpan de Juárez
Estado de México
C.P. 53660

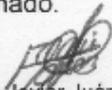
Boleta: 2007320514 Carrera: IMM Generación: 2006-2010

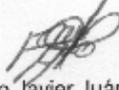
Mediante el presente se hace de su conocimiento que este Departamento acepta que el C. Dr. Francisco Javier Juárez Islas sea orientador en el Tema que propone usted desarrollar como prueba escrita en la opción **Tesis Individual**, con el título y contenido siguiente:

"Purificación y concentración de Plomo proveniente de licores de lixiviación de Galena a elevada presión y temperatura por medio de resinas de intercambio".

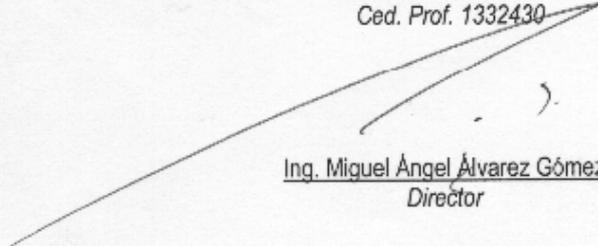
Resumen.
Introducción.
I.- Antecedentes.
II.- Consideraciones teóricas.
III.- Estudio termodinámico.
IV.- Desarrollo experimental.
V.- Resultados y análisis
Conclusiones.
Bibliografía.

Se concede un plazo máximo de un año, a partir de esta fecha, para presentarlo a revisión por el Jurado asignado.


Dr. Francisco Javier Juárez Islas
Presidente de la Academia de Metalurgia
Extractiva


Dr. Francisco Javier Juárez Islas
Profesor Asesora o Directora
Ced. Prof. 1332430


Ing. Teresa Quevedo Saines
Jefa del Dpto. de Evaluación y
Seguimiento Académico


Ing. Miguel Ángel Álvarez Gómez
Director

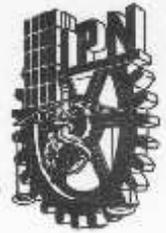


SECRETARÍA
DE
EDUCACIÓN PÚBLICA

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS

Departamento de Evaluación y Seguimiento Académico



T-177-10

México, D. F., a 24 de noviembre de 2010

A la C. Pasante:
CAROLINA PÉREZ ROJAS
Presente

Boleta:
2007320514

Carrera:
IMM

Generación:
2006-2010

Los suscritos tenemos el agrado de informar a Ustedes, que habiendo procedido a revisar el borrador de la modalidad de titulación correspondiente, denominado:

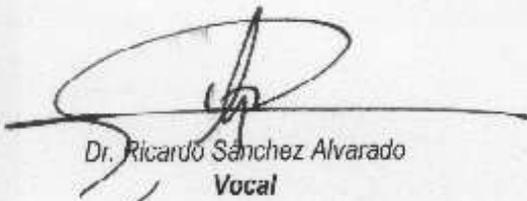
"Purificación y concentración de Plomo proveniente de licores de lixiviación de Galena a elevada presión y temperatura por medio de resinas de intercambio".

encontramos que el citado trabajo de **TESIS INDIVIDUAL**, reúne los requisitos para autorizar el Examen Profesional y **PROCEDER A SU IMPRESIÓN** según el caso, debiendo tomar en consideración las indicaciones y correcciones que al respecto se le hicieron

Atentamente

JURADO


Dr. Francisco Javier Juárez Islas
Presidente


Dr. Ricardo Sánchez Alvarado
Vocal


Dr. Elias Rangel
Salinas
Secretario

RESUMEN

La mayoría de los procesos de producción mundial de Plomo se originan del tratamiento en el horno de soplo y de la sinterización de concentrado de Galena. El polvo rico en plomo y emisiones de gases emanados de las plantas es un problema persistente, y la dilución de gases de SO₂ del sinter son problemas de gran dificultad y los procesos anticontaminantes son costosos.

Por lo anterior, existen motivos para desarrollar vías alternas que permitan producir Plomo, los métodos hidrometalúrgicos de concentrados de Plomo son una buena opción, puesto que con su empleo se disminuye la emisión de gases y resultan más higiénicos y selectivos en comparación con los métodos pirometalúrgicos. La reacción de la Galena con el Ácido Nítrico es muy rápida y produce Azufre elemental en estado sólido, lo cual representa una gran ventaja en el proceso, comparado con los métodos clásicos pirometalúrgicos donde se obtiene SO₂ gaseoso.

Por estas razones, en el presente trabajo se plantea como vía alterna de purificación de los licores provenientes de la lixiviación de Galena con Ácido Nítrico y con Citratos a elevada presión y temperatura, en autoclave, el empleo de resinas de intercambio iónico del tipo catiónico [Dowex 21K (H)] y aniónico [Dowex G-26 (H)], mediante un proceso de carga de los licores de lixiviación y descargas con diferentes ácidos y agua desionizada, teniendo como variables la concentración de los ácidos y el pH del agua, y de esta manera determinar las condiciones adecuadas y la efectividad de cada una de las resinas empleadas para la purificación y concentración del Plomo.

Determinándose que el empleo de resina aniónica para el tratamiento de soluciones de nitratos es poco factible con los reactivos planeados en el desarrollo experimental, mientras que para el caso de los citratos, empleando ambos tipos de resina, la eficiencia se ve afectada por las concentraciones del ácido cítrico.

INDICE

RESUMEN	i
LISTA DE TABLAS	v
LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE GRÁFICAS	vii
INTRODUCCIÒN	1
I. ANTECEDENTES	4
1.1. METALURGIA DEL PLOMO. [4]	4
1.1.1 Reseña histórica del Plomo	4
1.1.2 Propiedades del Plomo [4]	5
1.1.2.1 Propiedades físicas [4]	5
1.1.2.2 Propiedades químicas [4]	5
1.1.3 Minerales, yacimientos y menas [4]	8
1.2 PRODUCCIÒN DE PLOMO	8
1.2.1 PROCESO CONVENCIONAL PARA LA OBTENCIÒN DE PLOMO A PARTIR DE GALENA.	8
1.2.1.1 Tostaci3n de concentrados de Plomo	8
1.2.1.2 Fusión de concentrado no tostado de Plomo	10
1.2.1.3 Fusión de concentrados de Plomo en horno de cuba [5]	11
1.2.1.4 Ablandamiento del bulli3n base [5]	13
1.2.1.5 Proceso Parkes (Desplatado)	13
1.3 Métodos hidrometalúrgicos	15
1.4 Lixiviación [7]	15
1.4.1 Métodos de Lixiviación [8]	16

II.	CONSIDERACIONES TEÓRICAS	22
2.1.	Hidrometalurgia del plomo con nitratos	22
2.2	Purificación y concentración [6]	24
2.3	Intercambio iónico [15]	25
2.3.1	Principios generales	25
2.3.2.	Métodos y equipo	26
2.3.3	Materiales de intercambio iónico.	28
2.3.4	Mecanismo de intercambio.	30
2.3.5.	Capacidad de intercambio.	31
2.3.6.	Cambio de Volumen (Hinchazón)	32
2.3.6.1	Factores que favorecen el cambio de Volumen	33
2.3.6.2	Importancia del cambio de Volumen	33
2.3.7	Selectividad	34
2.3.8	Efecto de los agentes acomplejantes en fase acuosa	35
2.3.9	Regeneración	35
2.3.10	Aplicaciones	36
2.3.10.1	Recuperación de Uranio a partir de licores de lixiviación	36
2.3.10.2	Separación de metales	38
III.	ESTUDIO TERMODINÁMICO	40
3.1	Diagramas de distribución de especies	40
3.1.1.	Distribución de especies de Plomo con Nitratos	41
3.1.2.	Distribución de especies de Plomo con Acetatos	42
3.1.3.	Distribución de especies de Plomo con Cloruros	43
3.1.4.	Distribución de especies de Plomo con Citratos.	44
3.2	Diagramas de Pourbaix	45

3.2.1	Diagramas de Pourbaix de Plomo con Nitratos	48
IV.	DESARROLLO EXPERIMENTAL	50
4.1	Materiales y reactivos	50
4.1.1	Reactivos	50
4.1.2	Material	50
4.2	Equipo	51
4.3	Secuencia experimental	53
4.4	Análisis de muestras	56
4.5	Condiciones de experimentación	57
V.	RESULTADOS Y ANALISIS	59
5.1	Caracterización mineralógica.	59
5.2	Efecto de los reactivos de despojo	60
5.3	Efecto del despojo en varias etapas.	64
5.4	Efecto de la Concentración del Ácido Cítrico	68
VI.	CONCLUSIONES	75
	BIBLIOGRAFÍA	76

LISTA DE TABLAS

	PÁGINA
TABLA 1.- Propiedades físicas del Plomo	7
TABLA 2.- Propiedades químicas del Plomo	8
TABLA 3.- Reactivos para la experimentación	51
TABLA 4.- Características de las resinas	53
TABLA 5.- Condiciones para la lixiviación	59
TABLA 6.- Condiciones para la purificación con la resina aniónica	60
TABLA 7.- Análisis químico para los concentrados de la lixiviación	61
TABLA 8.- Resultados del experimento 1	62
TABLA 9.- Resultados del experimento 2	66
TABLA 10.- Resultados del experimento 3	64
TABLA 11.- Resultados del experimento 4	64
TABLA 12.1.- Resultados de la carga, experimento 5	65
TABLA 12.2.- Resultados de la descarga, experimento 5	67
TABLA 13.- Resultados, experimento 6	68
TABLA 14.1.- Resultados de la resina aniónica experimento 7	71
TABLA 14.2.- Resultados de la resina catiónica, experimento 7	74
TABLA 15.1.- Resultados de la resina aniónica, experimento 8	71
TABLA 15.2.- Resultados de la resina catiónica, experimento 8	74
TABLA 16.1.- Resultados de la resina aniónica, experimento 9	72
TABLA 16.2.- Resultados de la resina aniónica, experimento 10 52	75

LISTA DE FIGURAS

	Página
FIGURA 1.- Horno de cuba	13
FIGURA 2.- Esquema de la lixiviación <i>in situ</i>	18
FIGURA 3.- Equipos de lixiviación por agitación	21
FIGURA 4.- Mecanismo de intercambio catiónico	27
FIGURA 5.- Columna de intercambio para la recuperación de Uranio	39
FIGURA 6.- Botón de diagrama	41
FIGURA 7.- Ejemplo de diagrama de distribución de especies	42
FIGURA 8.- Distribución de especies del Plomo con Nitratos	43
FIGURA 9.- Distribución de especies del Plomo con Acetatos	44
FIGURA 10.- Distribución de especies del Plomo con Cloruros	44
FIGURA 11.- Distribución de especies del Plomo con Citratos	45
FIGURA 12.- Selección del elemento principal	47
FIGURA 13.- Especificaciones del diagrama	48
FIGURA 14.- Diagrama de Pourbaix	49
FIGURA 15.- Diagrama de Pourbaix del Plomo con Nitratos	50
FIGURA 16.- Reactor Autoclave	53
FIGURA 17.- Diagrama de proceso para la obtención de la solución lixivante	54
FIGURA 18.- Diagrama de proceso de la purificación de la solución lixivante	56
FIGURA 19.- Montaje de resinas	57
FIGURA 20.- Espectrofotómetro de absorción atómica	58

LISTA DE GRÁFICAS

	Página
GRÁFICA 1.- Descarga experimento 1	62
GRÁFICA 2.- Descarga experimento 2	63
GRÁFICA 3.- Descarga experimento 3	64
GRÁFICA 4.- Descarga experimento 4	65
GRÁFICA 5.- Descarga experimento 5	68
GRÁFICA 6.- Descarga experimento 6	69
GRÁFICA 7.- Descarga de la resina aniónica, experimentos 7, 8 y 9	72
GRÁFICA 8.- Descarga de la resina catiónica, experimentos 7, 8 y 9	75
GRÁFICA 9.- Efecto de la concentración del ácido cítrico	76



INTRODUCCIÓN

Las tecnologías en uso para la extracción y reciclado de Plomo datan del siglo XIX y principios del siglo XX. Durante los años setentas la modernización implicó la introducción de extensas unidades que mejoraron la labor, la productividad energética y la construcción para disminuir las emisiones en respuesta a las rigurosas medidas de seguridad ambiental. Las industrias reorganizaron los procesos y el reciclaje del metal como la chatarra de las baterías de Plomo, escorias y desperdicios metálicos para concentrar Plomo.

La mayor parte de la producción mundial de Plomo proviene del tratamiento en el horno de sople y la sinterización de concentrado de Galena. El polvo rico en Plomo y emisiones de gases emanados de las plantas es un problema persistente, y la dilución de gases de SO_2 del sinter son problemas de gran dificultad y los procesos anticontaminantes son costosos. Hay algunas razones para que el cambio de tecnología sea necesario. La primera es el crecimiento de restricciones sobre la descarga de los desechos gaseosos, sólidos y líquidos de las plantas metalúrgicas. La segunda es la necesidad del uso de menas, las cuales no pueden ser tratadas por los procesos usados convencionalmente en el presente y, tercero, es que estos nuevos procesos o el cambio en los ya existentes, pueden mejorarse bajo algunas (no todas) circunstancias. [1]

Un tratamiento hidrometalúrgico es un proceso en el cual, el metal o metales beneficiables son disueltos con un disolvente adecuado que de preferencia no ataque a la ganga o material residual. A continuación, el metal puede recuperarse de la disolución en una forma relativamente pura por cristalización, por un proceso combinado de extracción por solventes y electrólisis o por precipitación.

Los tratamientos hidrometalúrgicos de concentrados de Plomo son una opción recomendable, por los problemas de fugas de SO_2 , higiene en la planta y selectividad con respecto a otros metales. La lixiviación con Nitratos ofrece opciones y ventajas de los procesos en húmedo como son minimizar la formación y producción de Azufre elemental para evitar emisiones de SO_2 .



INTRODUCCIÓN



La reacción de Galena con ácido nítrico se lleva a cabo muy rápidamente. La reacción produce Azufre elemental en estado sólido que es una gran ventaja en este proceso, comparado con los métodos clásicos pirometalúrgicos donde se obtiene SO_2 gaseoso.

El primer intento de estudio de una reacción química bajo presión fue realizada en 1859 por el químico ruso N. Beketoff cuando estudiando en la universidad de Sorbona en París, Beketoff encontró que la Plata puede ser precipitada desde una solución de Nitrato de Plata que fue calentada bajo presión de Hidrógeno. [2]

La Galena (PbS) es el único sulfuro de mineral de Plomo de importancia comercial. Los concentrados de Galena son fácilmente procesados por métodos pirometalúrgicos, pero persisten problemas con la fuga de emisiones de SO_2 en algunas operaciones, y en todas las plantas son preocupantes los problemas higiénicos causados por el Plomo, Cadmio, etc. En suma, el costo económico de remplazar el equipo obsoleto en las plantas de Plomo es alto, por las normas internacionales de ecología, la fundición está en duda como un medio para obtener Plomo. Los procesos hidrometalúrgicos ofrecen muchas opciones para resolver estos problemas y se han desarrollado numerosos estudios de lixiviación y electro-obtención de Plomo. En este caso, grandes cantidades de minerales de Plomo han hallado respuesta al problema de contaminación, la atención es ahora directamente a materiales en estado natural de minerales de sulfuros complejos. Desafortunadamente la molienda de minerales de sulfuros complejos está limitada por problemas mineralógicos, donde, en minerales de sulfuros complejos la galena es frecuentemente desplazada de la esfalerita o la calcopirita de tamaños muy pequeños por métodos convencionales de flotación.

Hay causas como los problemas ambientales relacionados a la obtención del Plomo por vía pirometalúrgica y la complejidad de los concentrados asociados a la Galena que hacen posible que el procesamiento de los minerales de Plomo vía hidrometalúrgica lleguen a ser desarrollados. [3]

El Plomo se ha revelado como un metal sumamente tóxico. Por esta razón, las regulaciones de emisiones, tanto en la planta como en los alrededores, son muy estrictas.



INTRODUCCIÓN



En cuanto al efecto tóxico en el hombre, ya fue detectado desde la antigüedad, encontrándose enfermedades en metalúrgicos y en fabricantes de cerámica que usaban el Plomo y sus compuestos; la enfermedad se conoce bajo el nombre de saturnismo.

Las mayores emisiones al ambiente procedían de las gasolinas pero hoy en día esta tasa ha bajado drásticamente al producirse, cada vez más, gasolina sin Plomo.

Las fábricas de Plomo han contaminado mucho el ambiente en el pasado, registrándose medidas en su entorno muy por encima de las permitidas.

El Plomo se ingiere de los alimentos y de los objetos usados; en particular, los niños utilizaron en el pasado juguetes acabados con pinturas que contenían este metal, lo que les produjo intoxicaciones.

En las áreas de trabajo, el nivel de Plomo debe ser inferior a 0.1 mgm^{-3} . El polvo finísimo ($0.1\text{-}1\mu\text{m}$) es el más peligroso pues pasa a la sangre al respirarlo. La absorción gástrica es importante, alcanza en los niños el 25% y se queda en los huesos y tejidos en equilibrio con el contenido en la sangre.

El efecto en la ingestión de cantidades peligrosas de Plomo en el cuerpo es la inhibición de la síntesis de la hemoglobina. También se conocen los efectos nocivos de grandes ingestiones de plomo en el sistema nervioso, aunque ahora son raras, incluso en las fábricas. El daño renal es claro y puede ser grave.

Por lo anterior, se pretende obtener una vía alterna basada en el uso de resinas de intercambio iónico para oxidar los complejos iónicos de Plomo y posteriormente, procesarlos por electrodeposición, cementación y/o reducción química.



OBJETIVOS

Purificar y concentrar el licor de Plomo proveniente de la lixiviación de Galena con Ácido Nítrico a elevada presión y temperatura, mediante el estudio termodinámico de la solución de lixiviación en función del empleo de los diagramas de distribución de especies y Pourbaix, así como determinar las condiciones óptimas para obtener las especies adecuadas para su posterior oxidación, utilizando resinas iónicas para la purificación y concentración de los iones metálicos de Plomo.



I. ANTECEDENTES

1.1. METALURGIA DEL PLOMO. [4]

1.1.1 Reseña histórica del Plomo

La reducción de los óxidos de Plomo y la obtención del metal se sitúan entre el quinto y cuarto milenio antes de Cristo; estas operaciones se localizan en el Próximo y Medio Oriente y, en particular, en distintos lugares de Egipto. Los primeros usos del Plomo se relacionan con el labrado de vasos, cuencos y copas, también aleados con cobre; posteriormente se comienza a usar en monedas, estatuas, recubrimientos, sellados, fijaciones de hierro en piedras, canales, conducciones de agua, etc.

El nombre del Plomo viene del latín *Plumbum* que significa *Plomo o caño de agua* (hecho con Plomo); en realidad el metal se conocía como *plumbum nigrum* para diferenciarlo del estaño, llamado *plumbum album*.

En la edad media destacan explotaciones de plomo de diversas partes de Europa: España, Alemania, Inglaterra, Bohemia, etc. El plomo adquirió importancia en usos diversos: techumbres, vidrios de ventanas, tubos y conducciones, y fundiciones diversas que se siguen utilizando hoy. También el plomo lo usaron los alquimistas para diferentes aplicaciones. El uso en proyectiles de armas de fuego comienza en cuanto se dispone de las mismas.

. Actualmente, las explotaciones más importantes de plomo se encuentran en países como Australia, Canadá, Perú, México e incluso, Estados Unidos.

Este metal, está rodeado últimamente, de un importante descrédito por su carácter contaminante. Por ello, las tuberías de agua se han sustituido por tuberías de materiales poliméricos, y el uso del plomo en las gasolinas, que mejoraba claramente el índice de octano, se está abandonando, e incluso quieren poner restricciones a la munición de caza ante lo que se ha denominado la *siembra de plomo* en los campos de cultivo. No obstante, la curva de consumo sigue creciendo y es que su uso en acumuladores o baterías es, hasta el momento, insustituible en la industria de la automoción a la que se dedica casi la mitad de



ANTECEDENTES



la producción. El uso en la industria del vidrio y en ciertos equipos químicos, así como insonorización y en protección radiológica le hace, muchas veces, imprescindible.

1.1.2 Propiedades del Plomo [4]

El plomo tiene color gris metálico que pasa de brillante, cuando se pule, a gris plomo, azulado, cuando se oxida por los agentes atmosféricos. Su pasivación a la oxidación cuando se expone a un ambiente húmedo, recubriéndose de un carbono básico insoluble, le hizo ideal para conducir agua potable; no hace tantos años, debido también a su maleabilidad y facilidad para soldar a baja temperatura, era el material común en las conducciones de agua de las viviendas de donde hoy ha sido desplazado por la pequeña solubilidad producida por algún tipo de agua de manantial, que ha determinado, al parecer, la ingestión de tasas peligrosas de plomo en algunas poblaciones.

1.1.2.1 Propiedades físicas [4]

Entre las propiedades físicas destaca su alta densidad, bajo punto de fusión, y el ser blando y maleable, lo que permite trabajarlo con facilidad, fundamentalmente, para producir chapas delgadas y tubos. En la tabla 1 se resumen las principales propiedades físicas del Plomo.

1.1.2.2 Propiedades químicas [4]

El plomo tiene una magnífica resistencia a la corrosión en el aire y en presencia de humedad.

El ataque del plomo por reactivos solamente se realiza cuando las condiciones son oxidantes y la sal de plomo que se forma es soluble. Por ello los ácidos, como el clorhídrico, solo le atacan a concentraciones muy elevadas. El ácido fluorhídrico no le ataca, ello se debe al alto sobrepotencial de Hidrógeno gas sobre el plomo. Sin embargo, el ácido nítrico ataca al plomo incluso a concentraciones relativamente bajas. También los ácidos orgánicos atacan al plomo en presencia de oxígeno. Tampoco resiste el ataque de las bases fuertes pues se forman plumbatos. Tabla 2.



ANTECEDENTES



PROPIEDAD	UNIDAD	VALOR
Densidad (20°C)	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	11.336
Punto de fusión	°C	327
Punto de ebullición	°C	1.740
Calor latente de fusión	$\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	23.4
Calor latente de volatilización	$\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	862
Presión de vapor	KPa	980°C: 0.133 1160°C: 1.33 1500°C: 26.7 1600°C: 53.3
Calor específico medio	$\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	0-100°C: 0.131 0-300°C: 0.136
Conductividad térmica	$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	0°C: 0.355 300°C: 0.316
Dureza Brinell (20°C)	GPa	16.5
Módulo de Young	%	50
Resistencia a la tracción	Mpa	150C: 5

TABLA 1.- Propiedades físicas del Plomo



ANTECEDENTES



PROPIEDADES	UNIDAD	VALOR
Sistema Periódico		Grupo 48
Número atómico		B2
%Valencia		+2 y +4
Peso atómico		207.21
Radio atómico	nm	0.175
Sistema Cristalino		FCC
Isótopos		208, 206, 207 y 204
Radio iónico	nm	(+2): 0.118 (+4): 0.070
Equivalente electroquímico	$\text{g} \cdot \text{A}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$	3.685
Potencial de reducción estándar	V	Pb^{2+} : -0.126 Pb^{4+} : +0.783
Electronegatividad		1.6

TABLA 2.- Propiedades químicas del Plomo



1.1.3 Minerales, yacimientos y menas [4]

El plomo es un mineral poco abundante en la corteza terrestre, por lo que los yacimientos de Plomo son acumulaciones puntuales de fases neumatolíticas y, especialmente, hidrotermales, de baja temperatura, en las que el metal se moviliza hacia la corteza, donde queda acumulado en forma de filones de sulfuros: impregnando masas de calizas y dolomitas; con carácter disperso en sedimentos; en depósitos de metasomatismo o sustitución y en depósitos de relleno, en bolsadas.

Hay algunos yacimientos de plomo, muchos ya agotados, donde el mineral sulfurado ha sufrido, a nivel de las monteras (recubrimiento superficial) de los depósitos, la acción meteorizante del medio ambiente; ahí aparecen minerales oxidados, del tipo anglesita, u otros en los que la acción del medio transformó los sulfuros de plomo en carbonatos. Estos yacimientos están asociados a algunos de los anteriores.

Los depósitos de plomo son en un 75% mixtos cinc-plomo, en un 20% predominantemente plomo y el resto asociados a minerales de cobre y otros.

Existe una asociación natural de la plata con los minerales de plomo, tanto es así que el 70% de la plata se recupera en el proceso del plomo.

1.2. PRODUCCIÓN DE PLOMO

1.2.1. PROCESO CONVENCIONAL PARA LA OBTENCIÓN DE PLOMO A PARTIR DE GALENA.

1.2.1.1 Tostación de concentrados de Plomo

Los concentrados de sulfuro de plomo se tuestan con el fin de lograr una alta desulfurización y también aglomeración; logrado lo anterior, constituyen una carga adecuada para el siguiente proceso de fusión reductora en horno de cuba.

La tostación de tiro, o sinterización, es el método de tostación que se aplica.



ANTECEDENTES

El lecho está formado por concentrado de sulfuro de plomo, polvo de chimenea, finos de retorno del sinter y fundente de caliza para la siguiente operación del horno de cuba. Esta última se agrega al sinter para que vaya inicialmente mezclada y precalentada antes de llegar al horno.

La ventaja que se aduce para la sinterización de tiro ascendente es que impide que se tapen las rejillas con el plomo fundido que se forma durante el proceso de tostación, por la reacción del sulfuro de plomo con el óxido y el sulfato de plomo:



Un problema que presenta la sinterización de sulfuros de plomo es reducir suficientemente el contenido de azufre, de aproximadamente 12% a sólo 1%, para obtener el material oxidado requerido para la alimentación del horno de cuba y lograr esta desulfurización sin liberar suficiente calor para que se funda la carga en proceso y comience a gotear hacia la caja de viento. Un remedio para esto es la doble sinterización. Con ésta, la primera alimentación de sinter con 12% de azufre, se hace pasar por la máquina de sinterización a velocidad más bien rápida y con encendido ligero; no se hace en este caso, intento alguno para obtener una buena torta de sinter. Se logra así la eliminación de azufre, bajando su contenido del 12% al 6%. Este primer sinter se tritura para exponer los sulfuros no oxidados; se agrega agua, la cual al vaporizarse deja una torta de sinter porosa, celular; y luego se resinteriza la mezcla. La reducción del azufre en esta segunda pasada va del 6% a aproximadamente 1%, que es el contenido deseado en el calcinado final de sinterización.

Generalmente se deja suficiente azufre (6%) después de la primera pasada sobre la máquina de sinterización, para que haya suficiente combustible para encenderse en la segunda pasada. Sin embargo, en el caso de que sea bajo el azufre en la primera pasada, puede mezclarse una pequeña cantidad de concentrados sin tostar o de carbón mineral o



ANTECEDENTES



coque, para proporcionar suficiente calor de reacción durante la segunda pasada de sinterización.

La cantidad de aire que se utiliza diluye de tal forma el gas SO_2 que se está produciendo, que su concentración resulta demasiado baja, por lo que no es adecuada para tratamiento en planta de ácido sulfúrico, a menos que se seccione el área del hogar para permitir la separación aislada de los primeros gases de tostación, los cuales tienen un alto contenido de SO_2 y pueden aprovecharse. En general el contenido de SO_2 de los gases está entre 1.5 y 5%. [5]

1.2.1.2 Fusión de concentrado no tostado de Plomo

Se pueden emplear hornos eléctricos en combinación con la fusión instantánea; los hornos eléctricos son del tipo de resistencia con electrodos sumergidos en la escoria.

El horno tiene ladrillo de magnesita en el fondo semirredondo y ladrillo de cromo-magnesita en las paredes y el techo. Se aplica presión por medio de resortes sobre las paredes, alrededor del horno para mantener en su lugar los refractarios laterales y del fondo, y que no floten debido al pesado baño metálico.

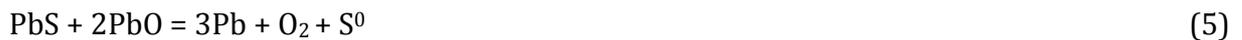
El concentrado de sulfuro de plomo mezclado y sin tostar, con 77% a menos 325 mallas y secado al 2% de humedad, se carga junto con el polvo de chimenea recuperado y con piedra caliza a través de aberturas dispuestas en el techo entre los dos grupos de electrodos, en el extremo del horno opuesto a la chimenea de escape de gases. A través de las mismas aberturas del techo se introducen unas boquillas y se dirigen chorros horizontales de aire contra el material de alimentación, en el cual inducen dos remolinos o vórtices entre los dos espacios comprendidos entre los tres electrodos. Cuatro corrientes de aire dirigidas tangencialmente producen un remolino entre los electrodos sin tener que depender de ningún soporte de confinamiento aportado por las paredes del horno.

Este movimiento da suficiente tiempo de reacción, aún en la corta distancia de 1.65 m que hay entre el techo y la capa de escoria para oxidar la mayor parte del azufre a SO_2 , oxidar el plomo, el hierro y el zinc que hay en la carga. En la zona de combustión instantánea la temperatura es de 1150 °C. Después de ocurrir la fusión instantánea, las



ANTECEDENTES

gotas de líquido y las porciones que aún permanecen sólidas se juntan en el baño de escoria, en el cual se completan las reacciones de tostación-reducción para oxidar el resto del PbS con el PbO existente en el polvo de chimenea retornado en la escoria y aún más reducir el PbO a Pb:



Posteriormente la escoria y el plomo se separan en dos capas; en la parte superior la escoria de óxidos que contiene hierro, calcio y zinc y el plomo líquido en la capa inferior.

Periódicamente se carga coque pulverizado sobre la parte superior de la escoria para reducir el óxido de plomo que contiene la escoria que se elimina y una vez reducido pase a la capa de plomo metálico.

El concentrado de sulfuro de plomo contiene 75% de plomo, y de este se recupera 98% como plomo con un 3% de azufre aproximadamente; se extrae intermitentemente por orificio de picada por la piqueta que hay en la parte media lateral del horno en lotes de 70 toneladas. La escoria también se extrae periódicamente por los orificios de picada que hay en el extremo del horno, opuesto a la abertura de la chimenea. Esta escoria contiene 4.5% de PbO, a pesar de la adición del coque pulverizado para mantener al mínimo el PbO, y 20% de ZnO. [5]

1.2.1.3 Fusión de concentrados de Plomo en horno de cuba [5]

La mayor parte del Plomo extraído en los yacimientos se reduce en el horno de cuba. El concentrado de Galena que llega a la fundición es complejo porque además de ganga, lleva consigo sulfuros de Zinc, Hierro, Cobre; Antimonio y Arsénico. Por lo que la carga de Plomo debe pasar previamente, por los hornos de sinterización Dwight-Lloyd para llevarse a cabo la aglomeración con la finalidad de que no se forme una cantidad indebida de mata durante la fundición en el horno de cuba. (Figura 1)



ANTECEDENTES

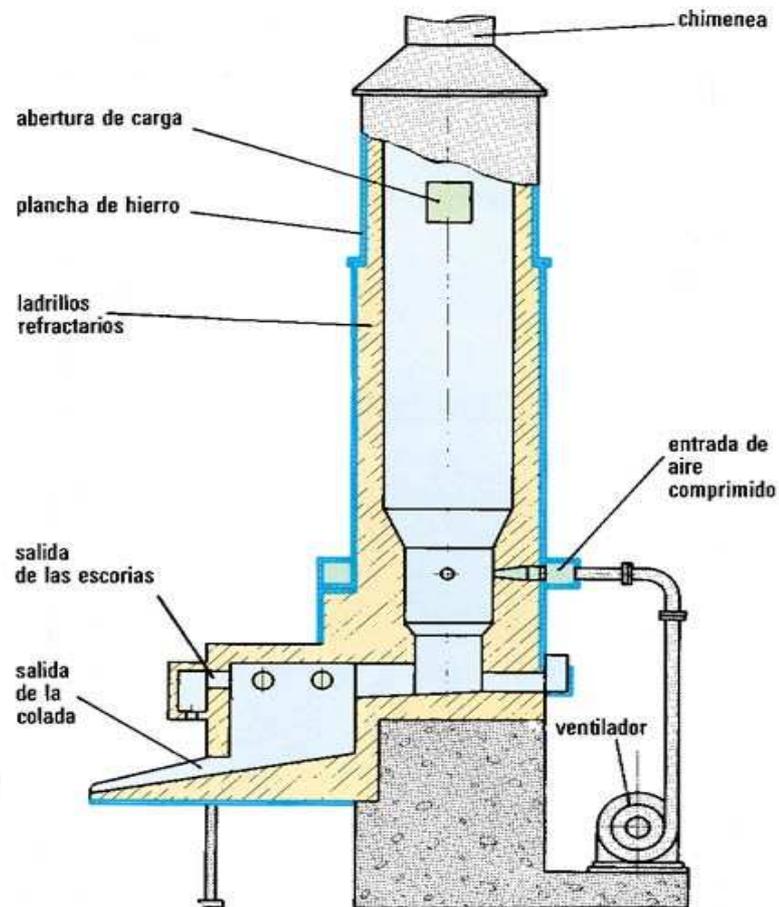


FIGURA 1.- Horno de cuba

En este paso el Hierro, añadido en el horno como chatarra, descompone el sulfuro, óxidos o silicatos de Plomo, para liberarlo.

Los concentrados sulfurados que contiene alto porcentaje de sílice deben tratarse por este proceso, mientras que las menas de Plomo oxidadas pueden fundirse directamente para dar un bullión impuro. Este método de fusión de los concentrados de Plomo se basa en la reducción de Óxido de Hierro por Carbono u Óxido de Carbono y en la reducción entre el Sulfuro de Plomo y el Sulfato o el óxido de Plomo, para dar lugar, mediante una descomposición doble, a la formación de Plomo y anhídrido sulfuroso. Las reacciones que se efectúan durante este proceso son las siguientes:



ANTECEDENTES



Las reacciones entre el Óxido, el Sulfato y el Sulfuro de Plomo liberan al Plomo, que puede perderse como consecuencia de la oxidación. La proporción del óxido y del sulfato de Plomo formados dependerán de la temperatura alcanzada, de la admisión de aire y de la naturaleza de los minerales asociados con la carga.

1.2.1.4. Ablandamiento del bullión base [5]

El bullión debe someterse a una operación de ablandamiento previo antes de pasar por el Proceso Parkes para la recuperación de oro y plata. Este proceso de ablandamiento consiste en separar una parte de las impurezas como arsénico, antimonio y cobre, con objeto de acortar y abaratar el proceso pues el cobre y el antimonio, aumentan en consumo de zinc en el desplatado. Durante el ablandamiento el bullión de plata debe mantenerse a una temperatura de 370 a 380 °C dentro de un horno con atmósfera oxidante y durante un periodo de dos horas, que es suficiente para que se forme una espuma (espuma de cobre)¹ que consta principalmente de cobre, azufre, arsénico y plomo. Después del ablandamiento, la temperatura del baño se eleva hasta el rojo (600 – 650 °C) durante doce horas en el horno para que imperen condiciones oxidantes. El Plomo, Arsénico, Antimonio y Estaño se oxidan dando la formación de una escoria de litargirio. El Antimonio es difícil de separar, por lo que se recomienda añadir más litargirio bajo agitación para acelerar el proceso. Una vez reblandecido el bullión, la escoria se desnata y se envía para someterla a un nuevo tratamiento. Esta operación tiene una duración de veinticuatro horas.

1.2.1.5. Proceso Parkes (Desplatado)

El proceso de ablandamiento no da lugar a la obtención de plomo comercial debido al hecho de que, además de cantidades considerables de impurezas, todavía

¹ PbO con 2% Cu, 2% Sb y una cantidad considerable de Au y Ag



ANTECEDENTES



contiene oro y plata que sería conveniente recuperar. Este lingote puede refinarse por el proceso Parkes. [5]

El proceso de desplatado se basa en el hecho de que cuando se pone en contacto el Plomo, conteniendo plata y oro, con Cinc fundido, el Plomo se satura en Cinc, con aproximadamente 0.6% de este metal, y se produce un paso de los metales preciosos al Cinc en exceso. Si se enfría se produce la cristalización de una aleación Plata-Cinc que flota sobre el baño metálico. Esta costra se separa y se trata para recuperar de ella los metales preciosos.

En el sistema de desplatado en discontinuo se hace pasar el Plomo por un recipiente que contiene Cinc y en el que la temperatura va desde 600°C en la parte alta a 75°C en la parte baja. El Plomo no ablandado se introduce a 650°C en el recipiente de desplatado. Mientras desciende, el Plomo se satura en Cinc y va cediendo los metales preciosos a este metal a la vez que disminuye la temperatura.

Cuando se llega cerca del punto de solidificación del Plomo precipitan cristales de Ag-Zn que suben a la superficie del metal fundido donde se separan las capas del Cinc y del mismo Plomo. Este Cinc se va, simultáneamente, enriqueciendo en Plata y Plomo hasta que con el paso de mucho plomo alcanza el 15% de Ag y el 20% de Pb. En este momento, el Cinc comienza a solidificar en cristales por lo que se retira y se pone con Cinc fresco.

El plomo que atravesó el Cinc se recoge en la parte de abajo del recipiente; como contiene de 3 a 4 ppm de Ag y 0.6% de Zn, lógicamente, se debe someter a tratamiento para la recuperación del Cinc disuelto.

Después del desplatado, hay que tratar el Plomo y los cristales ricos en Plata y oro para eliminar de ellos el Cinc cristalizado y el Plomo empapado al desnatarlos.

El desplatado se puede hacer en discontinuo o en continuo, sin embargo, lo más conveniente es hacer el desplatado en dos pasos. En una caldera, se depositan las costras de Plata y Cinc, ya cargado de procesos anteriores, sobre unos 250kg de Plomo ablandado, a unos 450°C y removiendo continuamente la mezcla. La costra que se separa, si ya es rica, se retira para aprovechamiento de la Plata.



ANTECEDENTES



En un segundo tratamiento, se agrega más Cinc, se remueve, se enfría cerca de la solidificación y se separan más cristales Ag-Zn, que son los que se recirculan a un nuevo proceso, con metal Plomo nuevo, muy probablemente como cristales siembra. El Plomo después del segundo tratamiento baja su contenido en Plata a unas 6 ppm.

Hoy día, a pesar de las ventajas del proceso continuo, parece que el tratamiento en dos pasos, se está imponiendo pues usa menos Cinc y tiene menores costos de operación.

[6]

1.3. Métodos hidrometalúrgicos

Los métodos hidrometalúrgicos para la recuperación del plomo de sus concentrados, están frecuentemente divididos en las siguientes etapas: [3]

- Pre-tratamiento: La etapa de conversión produce compuestos adecuados para la disolución
- Disolución: La disolución de concentrados o formación de compuestos.
- Tratamiento de la solución: remover impurezas y precipitación de compuestos del plomo.
- Recuperación: Etapa de producción del plomo metálico.

1.4 Lixiviación [7]

La Lixiviación, es uno de los procesos de recuperación relativamente nuevo en la metalurgia extractiva. La palabra lixiviación procede del latín "*Lixivia*" que significa lejía. La palabra lixiviación se usa para describir el proceso mediante el cual se lava una sustancia pulverizada con el objetivo de extraer de ella las partes que resulten solubles. Es así, que en minería el término lixiviación se define como un proceso hidrometalúrgico. Esto significa que, con la ayuda del agua como medio de transporte, se usan químicos específicos para separar los minerales valiosos (y solubles en dichos líquidos) de los no valiosos. Este proceso permite trabajar yacimientos que suelen ser calificados de baja ley (y por tanto de más alto costo de producción por tonelada) siempre que la operación minera involucre una



ANTECEDENTES

actividad a gran escala. Es decir, que la lixiviación es un proceso de recuperación que hará económico un proyecto conforme se trabajen mayores volúmenes de material.

El proceso de lixiviación requiere de la preparación adecuada y responsable del área donde se va a realizar la acción de lixiviar. Para ello, los trabajos de acondicionamiento velan por no generar impactos negativos al ambiente y al mismo tiempo lograr que el proceso sea eficiente. Entre los trabajos que se realizan, cabe mencionar los estudios previos de suelo, agua y aire, que brindan información valiosa para el diseño y seguimiento del proceso. Las áreas de terreno dedicadas a este proceso son lugares amplios y llanos sobre la que se coloca una membrana impermeable (conocida como geo-membrana) que aislará el suelo de todo el proceso químico que se ejecutará arriba.

Además, en toda el área se acondiciona:

- Un sistema de cañerías distribuidas homogéneamente que se utilizan para transportar y rociar la sustancia lixivante sobre el mineral.
- Un sistema de tuberías (sistema de drenaje) especiales que recogen las soluciones que se irán filtrando a través del material apilado durante el proceso.

Complementariamente se construye una poza (cerca a la zona de lixiviación) en la que se acumulan los líquidos que se obtengan de la lixiviación que luego deben ser tratados para lograr la recuperación final del material fino que se encuentran atrapados en ellos.

1.4.1. Métodos de Lixiviación [8]

❖ Lixiviación in situ

Este método ha sido aplicado para agotar el Cobre de minerales subterráneos y a las minas que contienen el mineral de Cobre con un grado demasiado bajo para el funcionamiento sustentable. Es operado sin el retiro del mineral de la mina. El agua se



ANTECEDENTES



distribuye a través del mineral con un sistema de aspersores equipados en las tuberías para efectuar una distribución uniforme y evitar así la canalización.

La lixiviación *in situ* se refiere a la aplicación de soluciones directamente a un cuerpo mineralizado.

Por lo general, estas operaciones presentan actualmente un gran interés por los bajos costos de inversión y operación que se requieren, y que posibilitan recuperar valores metálicos que de otra manera no podrían ser extraídos. Los bajos costos son consecuencia de evitar o al menos disminuir los costos de extracción minera, el transporte del mineral a la planta y de los desechos finales del proceso, y la construcción de una planta de lixiviación. Generalmente, la recuperación es baja (< 50%).

Las soluciones que se obtienen de este proceso, pasan a una etapa de purificación y concentración para la separación del metal valor contenido en la solución.

Dependiendo de la zona a lixiviar, que puede ser subterránea o superficial, se distinguen tres tipos de lixiviación *in situ*:

- Tipo I: Se trata de la lixiviación de cuerpos mineralizados fracturados situados cerca de la superficie, sobre el nivel de las aguas subterráneas. Puede aplicarse a minas en desuso, en que se haya utilizado el "block caving", o que se hayan fracturado hidráulicamente o con explosivos.
- Tipo II: Son lixivitaciones IN SITU aplicadas a yacimientos situados a cierta profundidad bajo el nivel de aguas subterránea, pero a menos de 300-500 m de profundidad. Estos depósitos se fracturan en el lugar y las soluciones se inyectan y se extraen por bombeo.
- Tipo III : Se aplica a depósitos profundos, situados a más de 500 m bajo el nivel de aguas subterráneas



ANTECEDENTES

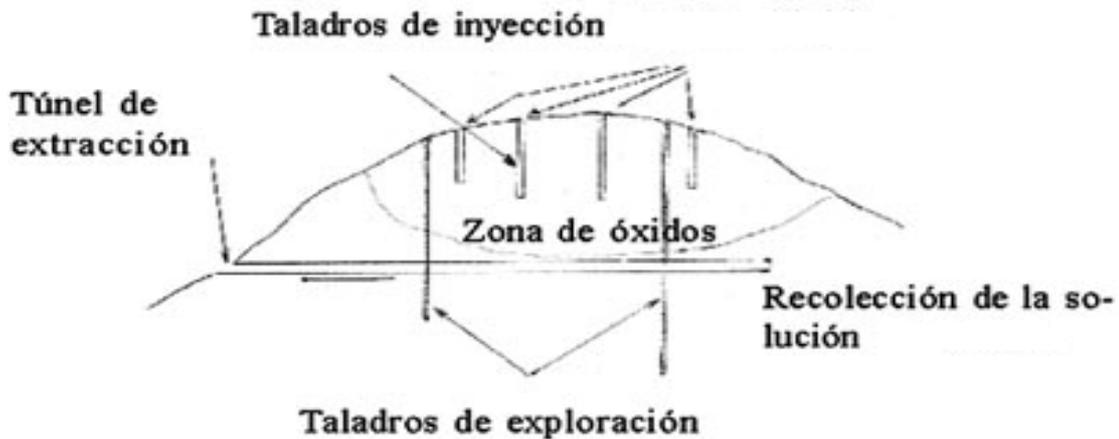


Fig. 2.- Esquema de la lixiviación *in situ*

❖ Lixiviación por montones

La lixiviación por montones, como el método antedicho, depende en gran parte de la oxidación de los minerales del sulfuro por la exposición al agua y al aire. Es un método útil para tratar los minerales de desmontaje de calidad inferior.

Los montones grandes del mineral (100 000 toneladas) acumulados, los cantos rodados que son colocados en el inferior para asegurar el drenaje de la solución y la circulación del aire (Oxígeno). El agua y la solución estéril se aplican en la parte superior a través de aspersores. La solución se infiltra, oxidando la Pirita, la solución disuelta del sulfato de cobre pasa a través de los montones y se acumula en colectores.

La recuperación de Cobre se efectúa de manera similar a los métodos anteriormente mencionados, teniendo Hierro precipitado como desecho.

La secuencia de operación es repetida para cada montón, y como la reacción es muy lenta se requiere un largo periodo de tiempo para efectuar una extracción económicamente redituable. Una extracción del 60 por ciento puede tardar hasta cuatro años en lograrse, mientras que se llegan a requerir hasta diez años para extraer un 85 por ciento.



ANTECEDENTES



❖ Lixiviación en tanques

Este método, es el que se emplea con mayor frecuencia, la lixiviación se lleva a cabo dentro de un tanque. Dependiendo de la naturaleza y del tamaño de la materia prima, dos tipos de operación pueden ser distinguidos. Si el material es muy poroso un tamaño grueso puede ser tolerado, y el solvente se puede infiltrar a través de una cama inmóvil del material.

Cuando el mineral no es poroso y tiene una resistencia al flujo de solvente demasiado alta, debe mantenerse en suspensión por la agitación en contacto con el solvente por efecto del material en solución.

Filtración. El término filtración, significa el paso de un solvente a través de una cama inmóvil del material a tratar. Se realiza en un tanque circular de madera, de hierro o de concreto, que posee una parte inferior plana, y una rejilla, compuesta generalmente por una tira paralela de madera cubierta con un paño. Los tanques se llenan del material, el cual se distribuye automáticamente para asegurar así, una distribución uniforme. Después de que se ha efectuado la lixiviación, el material se puede descargar de varias formas dentro de los tanques. La excavación por los cubos de arriba accionados eléctricamente del gancho agarrador es quizás uno de los métodos más satisfactorios. Donde el agua es abundante, el mineral agotado se puede regar hacia fuera a través una puerta de descarga en la parte inferior de los tanques. El método de lixiviación por filtración fue utilizado extensivamente en la época contemporánea, para la recuperación de Oro y Cobre, pero en la práctica moderna, ha sido desplazada por los otros métodos que permiten ahorrar tiempo y trabajo.

❖ Lixiviación por agitación

En este método el solvente y el material son reunidos en contacto íntimo por agitación con el equipo conveniente, con separación subsecuente de la solución y de tizones impregnados. La agitación se puede efectuar mecánicamente o con aire comprimido.



ANTECEDENTES



Tipo mecánico. En esta máquina los sólidos se mantienen en suspensión dentro de un tanque circular que tiene un propulsor en la parte inferior, que gira sobre un eje vertical central. El flujo circulatorio a alta velocidad previene la sedimentación y asegura la mezcla íntima y el contacto del sólido con el solvente. Cuando la solución se mantiene por un tiempo largo, se emplean tanques de agitación sucesivos conectados en serie, así aseguran la continuidad de la operación.

Agitadores de aire comprimido. Éstos funcionan generalmente por el principio de elevación de aire, introduciendo aire comprimido por la parte inferior de una pipa vertical dónde está contenida la pulpa. Las burbujas de aire que se mezclan con la pulpa causan una disminución en la densidad del líquido en la pipa, con respecto a un volumen equivalente de líquido a otra parte en el tanque, el líquido que se eleva a la parte superior de la pipa por presión hidrostática, donde se conecta en cascada nuevamente dentro del tanque, causando así una circulación continua de la pulpa. Al elevar la pulpa, la agitación violenta causa la aireación excelente; por lo tanto el método se utiliza en la cianuración del oro, en la hidrometalurgia del cinc y otros procesos.

Los tanques de elevación de aire comúnmente tienen 10-20 pies de diámetro y hasta 50 pies de alto. La presión requerida es de 20 a 30 lb-in^{-2} . Fueron desarrollados originalmente en Pachuca en México, por lo tanto se conocen como tanques Pachuca.

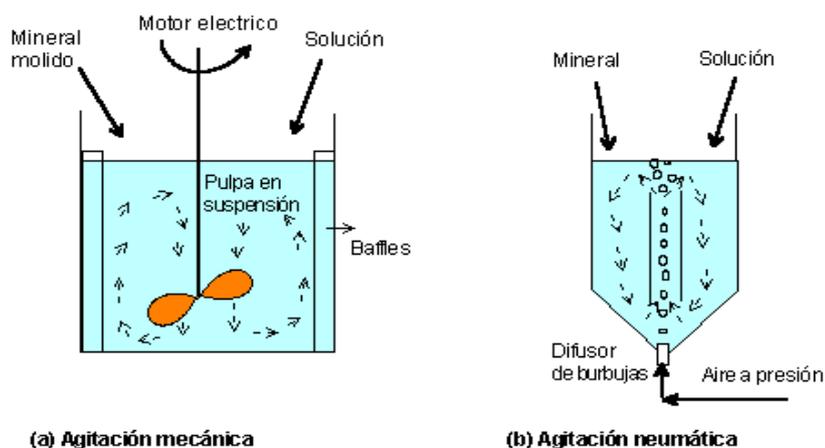


FIGURA 3.- Equipos de lixiviación por agitación



ANTECEDENTES



❖ **Lixiviación contracorriente**

Este método implica el lavado continuo de sólidos contenidos en las pulpas por decantación. Aunque originalmente éste método fue utilizado exclusivamente en el proceso de cianuración, actualmente se utiliza en una gran variedad de procesos de extracción hidrometalúrgicos.

El método se trabaja con una serie de espesadores que funcionan de tal manera que el flujo de los sólidos y la solución se dan contra corriente. Se coloca cada uno de los espesadores con una elevación levemente mayor que la del espesador que lo precede de modo que el desbordamiento claro fluya de un espesador a otro por gravedad, la pulpa que era transferida por bombeo se desborda con una velocidad menor. Así hay dos flujos separados de material en direcciones opuestas, la pulpa empobrecida que fluye sucesivamente hacia el final de la descarga del residuo, mientras que el cuerpo principal de la solución, se mueve en dirección opuesta, enriqueciéndose progresivamente.

❖ **Lixiviación a presión**

La disolución es favorecida por el aumento de la temperatura y de la presión, particularmente cuando la solución debe ser asistida por la presencia de una fase gaseosa.

Uno de los más viejos y mejores ejemplos conocidos del uso de presiones altas es el proceso Bayer, en el cual se digiere la bauxita con sosa cáustica concentrada como soluto para formar una solución de alúmina. La digestión de presión con temperaturas altas, se ha utilizado ampliamente en años recientes para recuperar el Uranio de su mineral y para lixiviar metales tales como el Cobre, el Níquel y el Cobalto de minerales sulfurados. El proceso inverso, es decir, la precipitación de la solución, puede también ser efectuada con un reactivo gaseoso a altas presiones, tal como el hidrógeno o el sulfuro de hidrógeno.



II. CONSIDERACIONES TEÓRICAS

2.1. Hidrometalurgia del plomo con nitratos

El uso de Ácido Nítrico como reactivo de lixiviación con respecto al H_2SO_4 , es limitado debido a que su costo es más alto. Sin embargo, es un método atractivo para la recuperación de metales básicos debido a que el Ácido Nítrico es un fuerte agente oxidante que puede ser fácilmente reciclado por adición de Oxígeno directamente en la lixiviación o usando una oxidación externa de óxido nitroso.

El empleo del Ácido Nítrico para extraer metales de minerales sulfurados, ha sido de interés desde el siglo XIX, pero su alto costo y la poca disponibilidad de la tecnología apropiada para su regeneración, eran impedimentos importantes para la comercialización de métodos de tratamiento a base de este reactivo. La literatura nos muestra un amplio número de investigaciones divulgadas que se han referido a procesos de lixiviación con el Ácido Nítrico de los sulfuros de Cobre, Níquel, Plomo y Molibdeno, [9]

La cinética y el mecanismo de disolución de sulfuros metálicos en Ácido Nítrico así como la formación de azufre elemental y sulfatos son poco comprendidos. Se puede establecer que la producción de sulfatos aumenta con el incremento de la concentración de Ácido y el potencial de electrodo de la pirita y otros minerales, mientras el azufre elemental es oxidado a sulfato muy rápidamente (Dropper y Shang, 1955 [10]; Flatt y Woods, 2000 [11]), sin embargo, las conclusiones acerca del efecto de la temperatura sobre el rendimiento de los sulfatos es contradictorio (Bjorling y Kohtla, 1964[12]; Flatt y Woods, 2000 [10]). Se encontró que el Hierro, el Cobre y los iones de Plata aceleran la disolución de los sulfuros metálicos en soluciones de Ácido Nítrico (Mulak, 1987[13]), así como en otros medios de oxidación

El comportamiento del sulfuro de plomo (PbS) en soluciones de HNO_3 ha recibido poca atención. Peters y Vizsolnyi (1969) [14] propusieron que la química de lixiviación de galena con ácido nítrico está dada por:



CONSIDERACIONES TEÓRICAS



Con esta ecuación el Plomo puede disolverse usando 0.23 gramos de concentrado por cada gramo de ácido nítrico usado, ellos encontraron una disolución del 82% de concentrado de plomo de Pine Point (78.2% Pb) en 2 horas y un 91% en 10 horas con una concentración inicial de ácido nítrico de 120gl^{-1} (1.9M) y una solución final con un pH de 2.4 conteniendo en el licor 120gl^{-1} de Pb. Si esta lixiviación fuese usada para el proceso de obtención de plomo, se necesitaría una etapa de purificación (para remover el hierro y el zinc de la solución, pero también para remover los nitratos residuales, los cuales pueden interferir en la electro-refinación). Esta purificación puede lograrse adicionando PbO para neutralizar el ácido e hidrolizar el hierro, cobre y zinc; y con PbO₂ se reduce la oxidación de las formas del nitrógeno. Para la producción final del plomo puede emplearse la electro-refinación.

La electro-refinación del plomo desde soluciones de nitrato no es tan directa como es la electro-refinación del cobre o del zinc de soluciones de sulfatos. Hay dos complicaciones:

1.- El Plomo no solo se deposita sobre el cátodo como metal, también en el ánodo como PbO₂.



2.- El Ácido Nítrico reduce al cátodo y puede disolver los depósitos de Plomo cuando los contenidos de ácido exceden los 10gl^{-1} (0.18M).

Tal procesamiento de Plomo tiende a producir la mitad de Plomo metálico y la otra mitad de dióxido de Plomo, el cual puede ser comercializado.



CONSIDERACIONES TEÓRICAS



Los resultados de la lixiviación con Ácido Nítrico pueden contener Azufre elemental, Sulfato de Plomo, Sulfato de Zinc, metales preciosos e impurezas. Si el proceso con Ácido Nítrico puede ser viable, el tratamiento de los residuos puede llevarse a cabo.

2.2. Purificación y concentración [6]

La purificación y/o concentración de los licores de lixiviación es la etapa intermedia en la mayoría de los procesos hidrometalúrgicos y se sitúa, por tanto, entre el ataque inicial de la materia prima y la precipitación.

Dependiendo de la naturaleza de las materias primas, del tipo de reactivo de lixiviación utilizado y de la propia lixiviación realizada, los licores producidos pueden ser de varias clases. Las disoluciones más fáciles de procesar son las que contienen el metal de interés en una concentración adecuada, además de, por supuesto, pequeñas cantidades de impurezas que no interfieren en el proceso posterior. La recuperación de los metales valiosos de estos licores de lixiviación es posible directamente, o bien después de una precipitación selectiva de las impurezas.

Los licores de lixiviación necesitan distintos tratamientos en función de que tengan alguna de las siguientes características:

- 1.- Que sean pobres con respecto al metal primario.
- 2.- Que estén cargados con dos o más metales de interés.
- 3.- Que estén cargados con dos metales de lixiviación similar.
- 4.- Que estén altamente contaminados con impurezas.

El metalurgista depende de varias posibilidades para poder lograr la purificación de las disoluciones: *precipitación de un compuesto, cementación, extracción con disolventes orgánicos, cambio de ión utilizando las resinas adecuadas y adsorción sobre carbón activado.* La extracción con disolventes y el cambio de ión son las operaciones que permiten, además de purificar, concentrar las disoluciones en los metales de interés y por ello han abierto nuevos campos de tratamiento que han transformado las aplicaciones de la hidrometalurgia y de la propia metalurgia extractiva.



2.3. Intercambio iónico [15]

Las primeras tentativas de utilizar los fenómenos de intercambio iónico, se remontan al año de 1906, para el ablandamiento de agua, usando los silicatos naturales y sintéticos. Las mejoras en las características de las resinas sintéticas a base de materia orgánica permitieron ampliar su uso potencial en el proceso de intercambio iónico debido a su estabilidad y alta capacidad. En un principio, el intercambio iónico se utilizó para la recuperación de Cobre metálico, de los licores inútiles de la industria cuproamónical del Latón, Chatarra de Plata de la fabricación de la película fotográfica, y chatarra de Cromo de electrochapado. El Uranio fue el primer metal a ser recuperado de soluciones de lixiviación por el intercambio de iones a gran escala, y las investigaciones hechas en este campo permitieron ampliar las posibilidades de usar el intercambio de iones para recuperar otros metales de soluciones de la lixiviación.

Los procesos de intercambio son especialmente útiles en el tratamiento de soluciones muy diluidas, con la concentración del ion del metal del orden de 10 ppm o menos. Para las soluciones con la concentración del ion del metal sobre 1%, este método no es muy viable. El fenómeno de intercambio iónico ocurre en rocas, arenas, suelos, vidrio, madera, lanas, algodón, y otros los materiales.

El intercambio iónico se utiliza para remover un catión o anión indeseable y sustituirlo por otro ion que no interfiera. Es posible ajustar las condiciones de tal manera que se pueda separar una mezcla de cationes o aniones de la muestra.

2.3.1 Principios generales

Un intercambiador de iones es un marco o una matriz que lleva una carga eléctrica que puede ser positiva o negativa. Esta es compensada por los iones de signo opuesto, llamados *contra iones*. Los iones del mismo signo que están en el marco se llaman *co-iones*. Los contra iones están libres de moverse dentro del marco y se pueden substituir por otros iones del mismo signo, mientras que los iones fijos no son móviles. Cuando la matriz lleva iones cargados positivamente, el intercambiador es un *intercambiador aniónico*, puesto que puede intercambiar aniones con los contra iones. De forma similar, un



CONSIDERACIONES TEÓRICAS



intercambiador catiónico es capaz de intercambiar cationes con sus contra iones. Las reacciones de intercambio se representan de la siguiente forma:

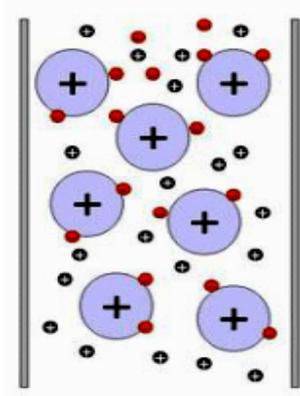
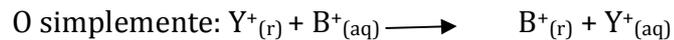
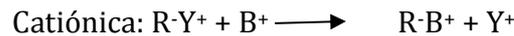
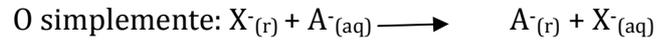
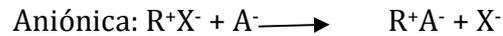
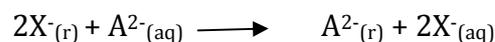


Fig. 4.- Mecanismo de intercambio catiónico

Si los intercambios de iones son diferentes en valencia, después de cargar y balancear la masa, se preservan los equilibrios totales. Por ejemplo, si A^{2-} es intercambiada por X^- y B^{2+} por Y^+ , las ecuaciones puede ser representadas como sigue:



2.3.2. Métodos y equipo

Los procesos de intercambio iónico se pueden conducir por lotes en columnas, sobre una base semicontinua en sistemas de resina-en-pulpa, o continuamente en un sistema elaborado de columnas.



❖ **Columnas**

Puesto que el intercambio de iones es una operación del equilibrio, el grado de separación de dos especies que se pueda alcanzar en una sola operación de carga es limitado por el valor del coeficiente de distribución.

Las separaciones se realizan en columnas que se pueden considerar para consistir en una gran cantidad de equilibrios repetidos de la carga entre la solución y la resina. La operación eficiente de una columna depende del flujo de la solución, del tamaño de partícula de la resina, y de dimensiones de la columna. Las columnas que comúnmente se emplean son las que tienen 2m de diámetro y 4m de altura. Para evitar la canalización en la cama, la resina debe tener el mismo tamaño de partícula. También, se debe dejar un espacio en la tapa de la cama para permitir la extensión de la resina durante el proceso del intercambio.

❖ **Resina en pulpa**

En algunos minerales las soluciones de lixiviación son fangosas y difíciles de filtrar, y la producción de licores de lixiviación claros para las operaciones de columna es costosa y consume mucho tiempo. Para hacer frente a estas dificultades, se ha ideado un método semicontínuo de carga; es el método de resina-en-pulpa (RIP). En este método, los licores de lixiviación se alimentan dentro de tanques, los cuales tienen cestas de alambre-acoplamiento, 28 mallas, o aberturas de 0.6mm, conteniendo resina de grado-grueso (10-20 mallas), son movidos continuamente hacia arriba y hacia abajo por un mecanismo de intercambio, de modo que el lecho de resina amplíe en el canal descendente de la pulpa y se comprime otra vez en la carrera ascendente. El tamaño de cestas es de 40x40x40 cm a 180x180x180 cm, de la tapa de la cesta que ha sido abierta.

❖ **Sistema continuo**

Este sistema funciona a contracorriente y puede manejar la solución clara o turbia. Se compone de tres torres: La columna de absorción, el compartimiento de medición, y la columna de elución. La columna de absorción abarca un número de compartimientos separado por las placas de orificio en las cuales hay un volumen medido de resina. La solución de la lixiviación se incorpora en la parte inferior de la columna y fluye en canal



CONSIDERACIONES TEÓRICAS

ascendente de la resina. La resina en los compartimientos es fluidificada por el flujo ascendente, pero el flujo es así que regulado que no lleva la resina para arriba en el compartimiento siguiente arriba. Asimismo, la velocidad ascendente no permite que la resina caiga en el compartimiento de abajo. Durante la operación las muestras se recogen del efluente y cuando la brecha de iones se detecta, la resina de los compartimientos más bajos se descarga en la columna de medición como mezcla. Siguiendo sobre esto, la resina del siguiente compartimiento superior es transferido en el compartimiento más bajo y alternadamente la resina en todos los compartimientos superiores se transfiere progresivamente a partir de un compartimiento al compartimiento vacío abajo.

Cuando el compartimiento más alto se vacía, se enjuaga inmediatamente y de esta manera, la resina de la columna de elución está lista para recibir una carga y para limpiar la resina del compartimiento de medición. Mientras tanto, se elimina cualquier materia suspendida que pudiera adherirse a la resina de este compartimiento. Después de esto, la resina se transfiere de forma fluidificada a la parte inferior de la columna de elución.

2.3.3 Materiales de intercambio iónico.

Intercambiadores Inorgánicos

Los materiales inorgánicos son naturales o sintéticos. La Analita y la Chabazita pertenecen al grupo de las Zeolitas. La estructura cristalina de la zeolita consiste en SiO_4 y AlO_4 tetraédricos que tengan sus átomos de oxígeno en campo común. Desde entonces el aluminio es trivalente, la red cristalina lleva una carga eléctrica negativa. Esto es balanceado por el álcali o los cationes de tierras alcalinas que no ocupan posiciones fijas, pero está libre de moverse alrededor de la red. La presencia de estos iones positivos móviles en las zeolitas, les confieren la capacidad intercambiar cationes.

Los aluminosilicatos con características de intercambio iónico también se han sintetizado, por ejemplo, por la fusión de la sosa, del caolín, del feldespato, etc., o por la formación de precipitados gelatinosos del silicato de aluminio del sulfato-sodio solución



CONSIDERACIONES TEÓRICAS



con el NaOH, y secado. Los métodos hidrotérmicos también han utilizado, por ejemplo, por cristalización a elevada temperatura y presión para formar soluciones acuosas que contienen SiO_2 , Al_2O_3 , y el álcali. Este método es el que se emplea actualmente; los productos son muy similares a material natural y una variedad de productos pueden ser preparados. Así, el silicio se puede substituir por Fe, Mn, V o P. También, intercambiadores basados en ZrO_2 y P_2O_5 son preparados por precipitación del fosfato de la solución del cloruro del circonio por H_3PO_4 . En este caso también una variedad de productos pueden ser preparados, por ejemplo, el circonio se puede substituir por Th, Sn o Ti y el fósforo se pueden substituir por As, Mo, o W.

Intercambiadores Orgánicos

Los primeros intercambiadores orgánicos usados eran carbones sulfonados. Éstos son ahora reemplazados por la resina sintética. Éstas consisten en una red elástica tridimensional de las cadenas del hidrocarburo que llevan grupos iónicos fijos. La carga de los grupos es balanceada por los contra iones móviles.

Las resinas sintéticas de intercambio iónico aparecieron en 1935 y desde entonces han encontrado una amplia aplicación en el ablandamiento y desionización del agua, purificación de soluciones y separación de iones.

La introducción de grupos tales como SO_3H^+ por sulfonación, es decir, la reacción con H_2SO_4 concentrado, hace soluble a la macromolécula del hidrocarburo en agua. Pero las resinas de intercambio iónico que contienen a tales grupos son hechas insolubles por el entrelazado, es decir, interconectando las varias cadenas del hidrocarburo. El grado de entrelazado determina las características físicas de las resinas. Los métodos principales de preparar estos materiales son los siguientes:

- *Resinas de fenol formaldehído.*- Condensación de los polímeros lineares p-substituidos de la producción del fenol formaldehído.



CONSIDERACIONES TEÓRICAS

El grado de entrelazado puede ser ajustado variando el contenido de fenol en la mezcla de reacción. Sin embargo, este método es, obsoleto.

- *Resinas de poliestireno.*- La polimerización, del estireno genera un poliestireno linear. Sin embargo si se agrega el divinil benceno, se obtiene una matriz ligada.

El grado de ligadura puede ser ajustado variando el contenido del divinil benceno en las mezclas de reacción. Actualmente, las resinas se preparan con este método y son químicamente más estables. Los grupos funcionales, aniónicos o catiónicos, se incorporan en cualquier monómero antes de la polimerización, o en el polímero mismo.

Tipos.

Hay cuatro tipos de intercambiadores orgánicos sintéticos:

- Intercambiador de catión de ácido-débil, conteniendo grupos $-\text{COOH}$
- Intercambiadores de catión de ácido-fuerte, conteniendo grupos $-\text{SO}_3\text{H}$
- Intercambiadores de anión de la base débil, conteniendo los grupos aminas.
- Intercambiadores de anión de base-fuerte. La fuerza baja de la resina puede ser aumentada usando las aminas substituidas.

Una importante resina usada extensivamente en metalurgia extractiva es la amberlita IRA 400.

2.3.4 Mecanismo de intercambio.

Ionización y asociación de grupos ionogénicos

La interacción entre los grupos fijos de iones y los contra iones ocurre. Así, mientras las resinas de ácido fuerte o de base fuerte se ionizan totalmente, las resinas de ácidos débiles y de bases débiles no lo hacen. La ionización de las últimas dos resinas depende del pH de la solución externa. Los grupos de ácidos débiles no ionizan a pH bajo, mientras que los grupos de bases débiles no ionizan a pH alto. Por lo tanto, bajo éstas condiciones, el intercambio iónico disminuye considerablemente.



CONSIDERACIONES TEÓRICAS



El intercambiador de iones prefiere el contra ión que forma pares de iones más fuertes, o enlaces, con los grupos iónicos fijos. Las interacciones de esta clase son probables si los grupos iónicos fijos son similares en estructura a los precipitados o a los agentes acomplejantes que reaccionan con el contra ión por ejemplo:

- Formación de enlaces entre los aniones del ácido carboxílico y los iones de H^+
- Resinas con grupos que se asemejan a dicrilamina (que precipita el agente para el potasio) sea altamente selectivo para el potasio.

2.3.5. Capacidad de intercambio.

La capacidad de la resina de intercambio iónico es la cantidad de iones que puede intercambiar por cada gramo de esta. La capacidad de las resinas sulfonadas de intercambio catiónico suele ser aproximadamente 5meqg^{-1} de la resina seca, en forma hidrogenada, o 1.8meqml^{-1} de resina húmeda.

La capacidad máxima. Éste es el número de grupos ionógenos por gramo de resina libre de solutos y de solventes absorbidos. El peso de una resina depende de su forma iónica. La forma del cloruro se utiliza para un cambiador de anión y no la forma del OH^- , porque es más difícil determinar el peso seco de este último. El secado de una resina se realiza a vacío debajo de $50\text{ }^\circ\text{C}$ y durante la noche.

La capacidad eficaz. Éste es el número de contra iones intercambiables por la cantidad especificada de resina. Es igual que la capacidad máxima para las resinas de ácido fuerte y de bases fuertes, porque la resina se ioniza totalmente, es decir, el número de grupos cambiables iguala los números de grupos ionógenos. Pero, es más bajo para resinas de ácido débil y bases débiles, porque la resina no se ioniza totalmente. La capacidad eficaz para las resinas no ionizadas depende de:

- pH de la solución externa porque no ionizan a los grupos de ácidos débiles a pH bajo, mientras que no ionizan a los grupos de bases débiles con pH alto. Por lo tanto, una resina de ácido débil absorberá pocos iones de Na^+ del ácido que de la solución alcalina.



CONSIDERACIONES TEÓRICAS

- Concentración de solución externa. Para una resina no ionizada en la forma de H^+ , el alto intercambio con Na^+ , aumenta la concentración de iones de Na^+ :



La fuerte afinidad de tal resina con el H^+ solamente puede ser superada por el aumento de la concentración del ion contrario en la solución externa.

La capacidad de la resina es determinada experimentalmente titulando la resina con un ácido o una base.

2.3.6. Cambio de Volumen (Hinchazón)

Cuando una resina de intercambio iónico seca se sumerge en agua, una considerable cantidad de agua se toma, y como resultado, la resina se hincha. Esta característica de la hinchazón es también conocida en las gomas naturales.

Una resina se hincha en un grado limitado solamente: un equilibrio se logra más allá de que la hinchazón no procede porque la tendencia a hincharse es contrariada por las fuerzas elásticas en la matriz. Las zeolitas naturales y sintéticas no se hinchan a ningún grado apreciable porque la estructura cristalina no es elástica. Una resina tiende a hincharse por las razones siguientes:

- El fijador y el ion contrario tienden a solvatare.
- La solución iónica altamente concentrada dentro de las resinas tiene una tendencia a ser diluida al estar en contacto con agua debido a la ósmosis².
- Los grupos iónicos fijos vecinos se rechazan uno a otro electrostáticamente y tienden así a estirar la cadena de la matriz.
- La repelencia depende de la constante dieléctrica del medio en el cual se sumerge la resina. Así, en una resina seca, esta será diferente de la de una resina sumergida en agua.

² La ósmosis es la difusión del agua de una solución diluida (una región de alta concentración de agua) a través de una membrana semi-permeable a una solución más concentrada (una región de baja concentración de agua)



2.3.6.1 Factores que favorecen el cambio de Volumen

- Bajo grado de ligadura
- Alta capacidad de intercambio, de un grupo más iónico, implicado dentro de la resina.
- Contra iones grandes y fuertes. Una resina en forma del Cs^+ se expande cuando se substituye el ión de Cs^+ por Rb^+ , y se amplía aún más cuando el Rb^+ es substituido por K^+ , Na^+ , o Li^+ . Esta secuencia es igual que la de volúmenes iónicos hidratados. Los volúmenes iónicos de iones hidratados aumentan de Cs^+ a Li^+ el revés de iones no hidratados.
- Completa ionización en el interior de la resina. Las resinas de ácido débil se inflaman menos en forma de H^+ que en forma del ión álcali; la inflamación de base débil en base libre es mejor que en forma de cloruro. Lo contrario ocurre para el ácido fuerte y la base fuerte.
- Una baja concentración de electrolitos en la solución externa favorece el incremento de volumen. puesto que un aumento en la concentración reduce la diferencia de la presión osmótica entre el interior de la resina y la fase acuosa, o la fuerza impulsora para que la absorción de solvente sea menor.

2.3.6.2 Importancia del cambio de Volumen

El aumento de volumen es una práctica de considerable importancia, especialmente para una columna de operación. Por lo regular se usan presiones altas para la conversión en el interior de la cama, a menos que se tomen las precauciones, una columna puede estallar, o los movimientos en la cama pueden ocurrir causando canalización. Por consiguiente, cualquier factor que disminuya esta tensión es favorecido por la resina. También, la resina en su estado hinchado tiene selectividad máxima debido a la tendencia a relajarse. La resina, por lo tanto, estará lista para intercambiar sus iones contrarios por otros si este intercambio causa la relajación.



2.3.7. Selectividad

Un intercambiador de iones intercambia sus contra-iones en preferencia con otros iones en la solución por ciertas razones físicas y químicas. La base de la preferencia en la solución diluida en resinas catiónicas es como sigue:

- Es preferible un contra ión superior puesto que está altamente cargado, el ion es atraído fuertemente a los iones fijos. Así, Th^{4+} substituiría La^{3+} , La^{3+} substituyen Ca^{2+} y Ca^{2+} substituye Na^{2+} .
- Para los iones cargados de forma similar, es preferible el que tiene el volumen solvatado más pequeño puesto que disminuye la hinchazón, y así la matriz elástica se relajará, es decir, se contrae. La selectividad de los iones del álcali, por ejemplo, es del orden $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ \leq \text{Cs}^+$, es decir, Cs^+ es de mayor preferencia para la resina en comparación con Li^+ . También, $\text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$ and $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$. Esta secuencia es igual que la del grado de decremento de iones hidratados.
- El contra-ión que interactúa más fuertemente con la matriz, por ejemplo, para la formación de enlaces o atracción electrostática, es preferible. Así, los iones de ácido carboxílico prefieren al H^+ como contra-iones, y las resinas picrilaminas prefieren los iones de potasio.
- La selectividad aumenta con la disminución de la concentración de la solución externa, porque en soluciones diluidas la hinchazón será máxima y la resina tiende a relajarse.
- El incremento de las ligaduras de la resina incrementan su selectividad. Los contra-iones grandes se pueden estéricamente excluir de los poros estrechos del cambiador.



2.3.8. Efecto de los agentes complejantes en fase acuosa

La distribución de coeficientes (D) para números grandes de iones metálicos está disponible en una variedad de ácidos con diferentes concentraciones. Puede observarse que con el aumento de la concentración ácida, el valor de D cambia grandemente. La razón de esto es la presencia de dos efectos que puedan consolidarse u oponerse, dependiendo de las características químicas del ion del metal y del ácido en cuestión:

- En ácidos diluidos, las resinas se hinchan más que en ácidos concentrados y por consiguiente, el intercambio de iones aumenta.
- Con el incremento de la concentración del ácido, tiene lugar la formación de complejos

2.3.9. Regeneración

Al cargar una resina en forma A con el contra ión B, la resina debe tener preferencia por el ion B. La fuerte preferencia de la resina para el ion B es, sin embargo, indeseable en la etapa de elución debido a la dificultad de regenerar la resina.

La selectividad de la resina puede ser invertida de tal manera que el equilibrio sea favorable en las etapas de absorción y elución.

Algunas veces, es más conveniente despojar en un paso y regenerar la resina en otro.

En la columna de operación, los iones con fuerte afinidad por el intercambiador se acumularan en las primeras capas de la columna, cerca de la entrada. La mayoría de los iones son retenidos fuertemente por el intercambiador en la etapa de regeneración. En este caso, la regeneración contra corriente tiene la ventaja de evitar que el ión sea fuertemente atraído por toda la columna. Además, si alguna materia suspendida es retenida en la superficie de la cama, está se puede remover fácilmente en la primera fracción del enjuague contra-corriente.



CONSIDERACIONES TEÓRICAS



Envenenamiento. Una resina puede ser envenenada cuando es incapaz de hacer un intercambio con los iones que normalmente intercambiaba. Esto resulta cuando ciertos iones impuros presentes en la solución se adhieren a la resina pero no se eliminan con el agente de despojo, así se acumulan y disminuyen gradualmente la capacidad de la resina. Para restaurar la resina, se deben emplear otros agentes de despojo, para eliminar estos venenos.

2.3.10. Aplicaciones

En la actualidad, el intercambio iónico es una técnica muy utilizada, aunque se emplea tanto en la recuperación de metales a partir de disoluciones de lixiviación como en el tratamiento de efluentes y residuos metalúrgicos. [16]

El cambio de ión es un fenómeno frecuente en la naturaleza, por ejemplo, tiene lugar en los aluminosilicatos del suelo ya que estos sólidos tienen una red tridimensional a la cual se asocian los iones que forman distintos tipos de efluentes en contacto con ellos. Estos procesos de intercambio asociados a los suelos, se conocen desde hace por lo menos 150 años pero la primera resina de intercambio iónico se preparó mucho más recientemente.

2.3.10.1 Recuperación de Uranio a partir de licores de lixiviación

El Uranio existe en soluciones de Sulfato como ión uranilo UO_2^{2+} , como un complejo no cargado $UO_2(SO_4)$, así como los complejos aniónicos $[UO_2(SO_4)_2]^{2-}$ y $[UO_2(SO_4)_3]^{4-}$ dependiendo de la cantidad de iones SO_4^{2-} en solución. Puede, por lo tanto, ser absorbido tanto por la resina catiónica, como por la aniónica. La absorción por resina catiónica tiene la ventaja de que únicamente algunos metales forman complejos aniónicos y se absorben junto con el uranio, por ejemplo, iones Férricos, Arsenatos, Cromatos, Vanadatos, Permanganatos, y Molibdenatos. La absorción de ión férrico y Vanadio (V) puede ser eliminada por la reducción de ferrosos y Vanadio (III) (Por ejemplo, adicionando SO_2) puesto que el ión ferroso y vanadio (III) no se absorbe.



CONSIDERACIONES TEÓRICAS

La absorción de Uranio de soluciones de lixiviación con H_2SO_4 está en función de la concentración de SO_4^{2-} debido a su influencia en el anión del uranio formado. Bajo condiciones de equilibrio, la cantidad de Uranio absorbido incrementa cuando la relación $[\text{SO}_4^{2-}] / [\text{U}]$ es menor a 2. Para valores más altos, el exceso de SO_4^{2-} compite con el complejo de Sulfato de Uranio por los sitios de la resina, resultando así, una disminución de la absorción. La concentración de iones Hidrógeno también juega un papel importante. Cuando los valores de pH son menores a 1.5 no hay suficientes iones SO_4^{2-} para el suministro de complejos de Sulfato de Uranio a partir de los iones de HSO_4^- predominantes. Para valores de pH arriba de 6, el Uranio precipita. Cuando los licores de lixiviación contienen fosfatos o Arsenatos, la precipitación de Uranio puede ocurrir con valores de pH menores a 6. Por lo tanto, los valores óptimos de pH usualmente son de 2 a 2.5.

El Uranio tetravalente es absorbido por la resina mucho más lentamente que el hexavalente. El Uranio solo puede absorberse de soluciones de lixiviación con Carbonatos por medio de intercambio iónico debido a la existencia de complejos de carbonato $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$.

El Uranio puede ser absorbido por las resinas con soluciones diluidas de H_2SO_4 y H_3PO_4 pero no de soluciones diluidas de HCl y HNO_3 , pues estos dos ácidos se emplean como agentes de despojo. Cuando se absorbe de licores de lixiviación de Ácido Sulfúrico, la elución de uranio es precedida por una banda de sulfato, la cual puede ser descargada con el fin de prevenir la contaminación del despojante por la acumulación de SO_4^{2-} en el despojante reciclado.



CONSIDERACIONES TEÓRICAS

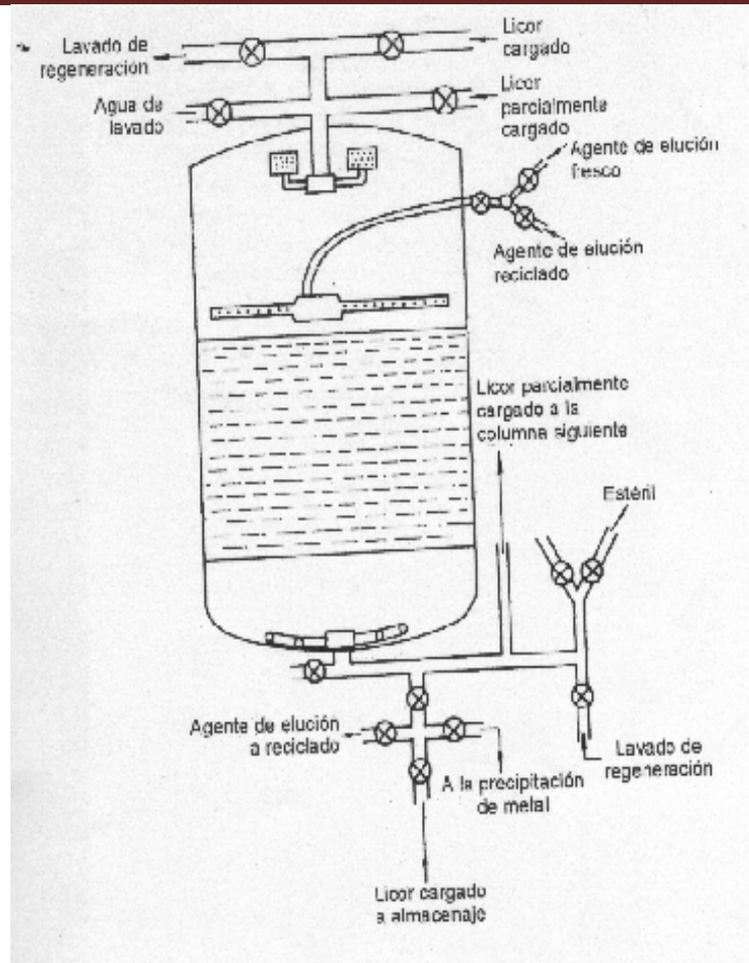


Fig. 5.- Columna de intercambio para la recuperación de Uranio [4]

2.3.10.2 Separación de metales

Para separar dos o más iones metálicos de una solución, se puede seguir alguno de los siguientes métodos:

- **Absorción selectiva.** Esta es usualmente alcanzada por el ajuste de la fase acuosa de tal manera que la absorción de uno de los iones es más favorable que el otro. Algunas veces, puede ser posible seleccionar una resina tal que cuando la solución se pasa a través de la columna, uno de los iones es retenido mientras el otro no.



CONSIDERACIONES TEÓRICAS

- **Descarga selectiva.** En este método, los iones deseados son retenidos en la columna, pero en la etapa de elución, se elige un reactivo de descarga que elimine solamente uno de los iones y no afecte al otro. El intercambio aniónico también puede aplicarse para la separación de Circonio y Hafnio basándose en la absorción de fluoruros complejos $[\text{ZrF}_6]^{2-}$ y $[\text{HfF}_6]^{2-}$. La descarga se lleva a cabo con una mezcla de HCl 0.2M y HF 0.01M, en este caso el Circonio se despoja primero. La separación de Niobio y Tantalio se basa en la absorción de complejos de cloruro en una resina aniónica con una mezcla de HCl 9M y HF 0.05M; la descarga se hace con el mismo medio.
- **Descarga Cromatográfica.** Algunas veces, el reactivo descarga los dos iones pero a diferentes velocidades, y esto es posible, por lo tanto, se consigue un ion bueno en la primera etapa de descarga y el segundo en la etapa posterior. Para controlar la separación de los iones durante la descarga, generalmente es necesario tomar pequeñas muestras del efluente en cortos períodos de tiempo y analizarlos, o en algunos casos, el efluente se analiza continuamente. La separación de lantánidos generalmente se hace por este método. Los lantánidos son muy similares químicamente, por ello, su separación por intercambio iónico es uno de los logros más excepcionales en la metalurgia extractiva.



III. ESTUDIO TERMODINÁMICO

3.1 Diagramas de distribución de especies

Para elaborar los diagramas de distribución de especies, se empleó un software especializado, este es el programa HYDRA; MEDUSA, y para ello se siguen los pasos que se enlistan a continuación (los pasos enlistados se emplearon para construir un diagrama de Fe):

- 1) Comenzar el HYDRA y seleccionar encendido el “Fe” en la tabla periódica.
- 2) Seleccionar encendido “Fe 2+” en la lista de componentes disponibles. “H+” y el “Fe 2+” serán enumerados como componentes seleccionados.
- 3) Seleccione encendido el menú pull-down “archivo/excepto” y salga.
- 4) Seleccionar encendido el botón MEDUSA para salvar el fichero de datos y para hacer un diagrama. Incorpore un nombre de fichero, por ejemplo “IRON2”.
- 5) La ventana principal de la MEDUSA aparecerá, seleccione encendido el menú pull-down “funcionado con/haga un diagrama”. Una nueva ventana aparece seleccionar qué tipo de diagrama se quiere. Chasque encendido el botón del diagrama en la esquina superior izquierdo de la ventana.

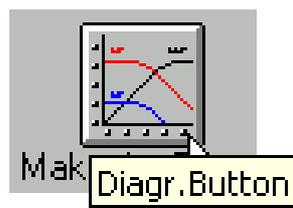


Fig. 6.- Botón de diagrama

Los cálculos serán hechos por un programa de la consola. Cuando se acaban los cálculos el diagrama se exhibe en una ventana, como el que se muestra en la figura.

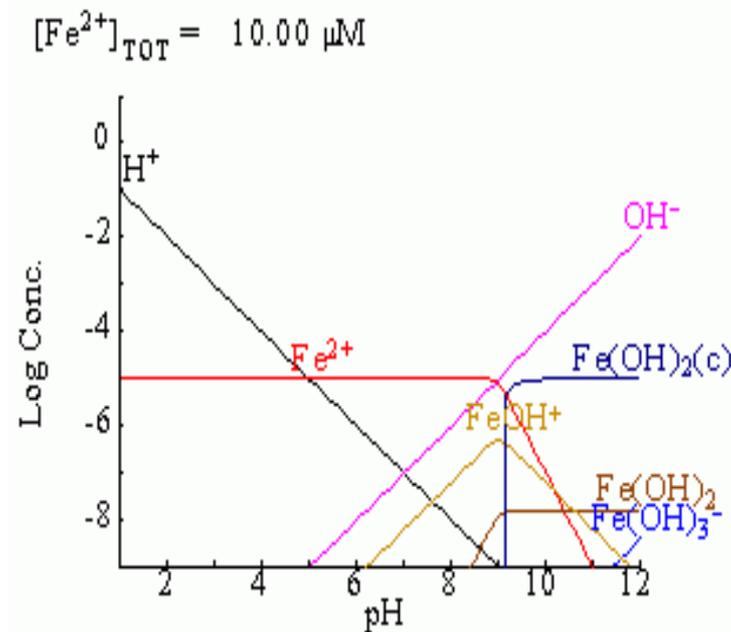


Fig.7.- Ejemplo de diagrama de distribución de especies

Este diagrama logarítmico demuestra la distribución de los productos de la hidrólisis del FE (II) en función del pH. FE (OH)₂ (c) precipitados en el pH de 9.1

NOTA.- Para el presente trabajo, los diagramas se realizaron tomando en cuenta condiciones normales de presión y temperatura.

3.1.1. Distribución de especies de Plomo con Nitratos

La figura que se presenta a continuación, muestra el diagrama de distribución de especies entre el Plomo y los Nitratos.

Para un pH de 0 a 6 se tiene una solubilidad de 0.6 y la especie que se genera es $PbNO_3^+$, con una solubilidad de 0.15 (15%), y trabajando con solubilidades de aproximadamente 0.3 y pH de 0 a 6, se obtiene Pb^{2+} .

Por el contrario, si variamos es rango de pH de 4 a 14 con una solubilidad de 1, obtendremos $Pb(OH)_2$.



ESTUDIO TERMODINÁMICO



Con esto, podemos concluir que para obtener las especies que nos interesa, es conveniente manejar un pH ácido.

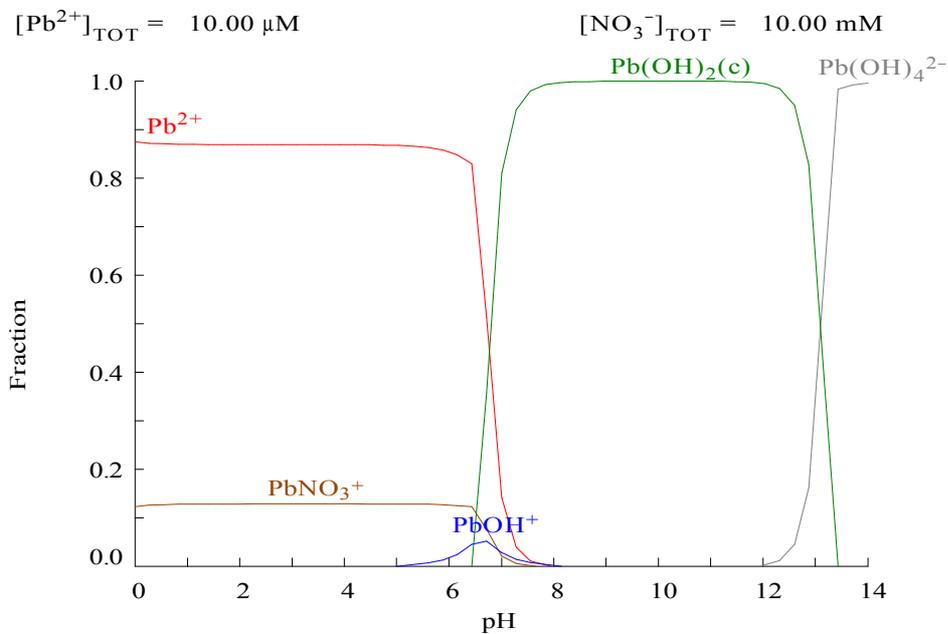


Figura 8.- Distribución de especies de Plomo con Nitratos

3.1.2. Distribución de especies de Plomo con Acetatos

Para el caso de los acetatos, en el diagrama se puede observar que al trabajar con pH ácido, que se obtiene Pb^{2+} y si pasamos de pH ácido a básico, se genera $Pb(CH_3COOH)^-$ y $Pb(CH_3COOH)_2$.

En cambio, si solo se trabaja con un pH alcalino, las especies que se obtienen son Hidróxidos.

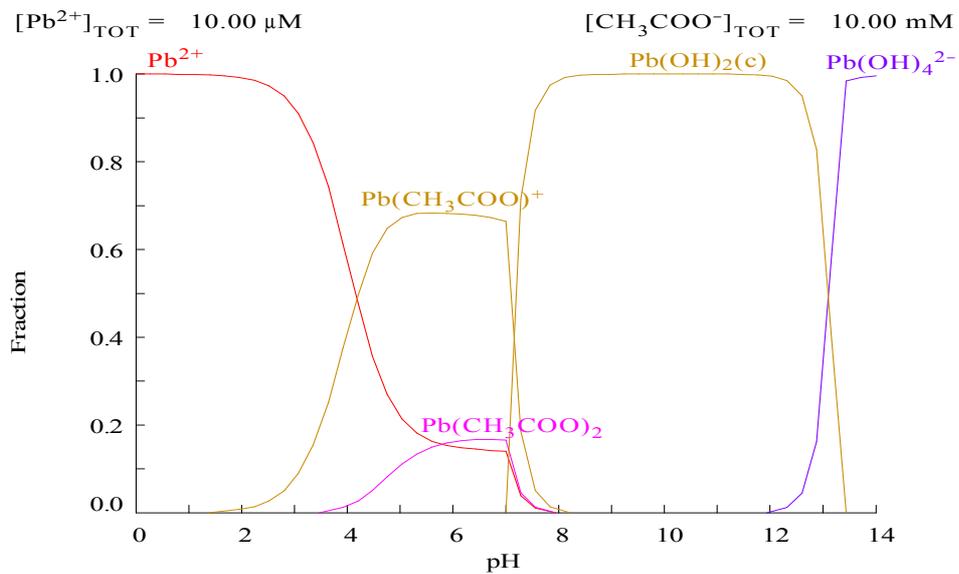


Figura 9.- Distribución de especies de Plomo con Acetatos

3.1.3. Distribución de especies de Plomo con Cloruros

Como podemos observar en el diagrama de los Cloruros, trabajando con pH ácido, favorecemos la formación de especies negativas y la solubilidad máxima que se alcanza es de un 70%.

Sin embargo, si pasamos de pH ácido a básico la solubilidad se incrementa a hasta un 100%, pero las especies que se forman son Hidróxidos.



ESTUDIO TERMODINÁMICO

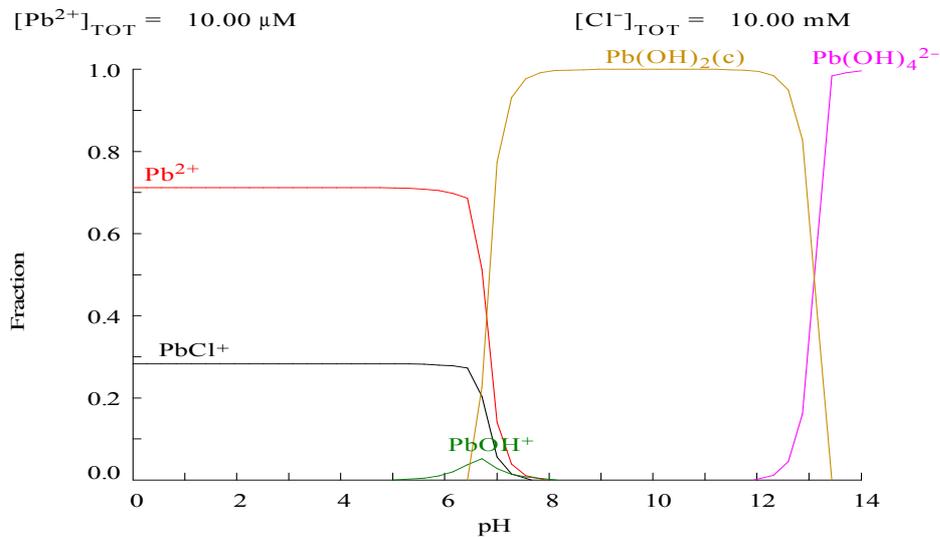


Figura 10.- Distribución de especies de Plomo con Cloruros

3.1.4. Distribución de especies de Plomo con Citratos.

Para el caso de los Citratos, el diagrama muestra que si se maneja un pH de 0 a 5, es decir, trabajando con ácidos se facilita la producción de especies catiónicas.

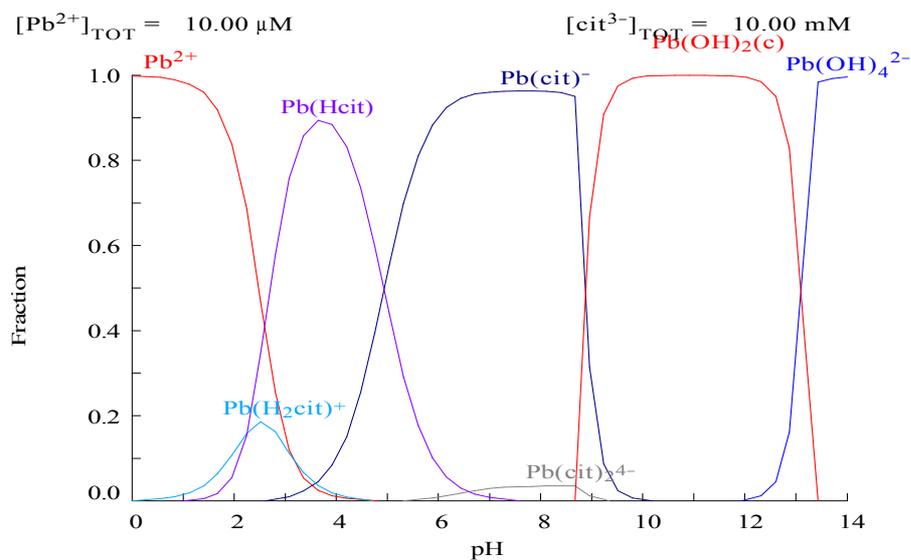


Figura 11.- Distribución de especies de Plomo con Citratos



3.2 Diagramas de Pourbaix

Los diagramas de Pourbaix (Eh-pH) demuestran las áreas termodinámicas de la estabilidad de diversas especies en una solución acuosa. Las áreas de la estabilidad se presentan en función del pH y de las escalas electroquímicas del potencial. Los límites generalmente superiores y más bajos de la estabilidad de agua también se demuestran en los diagramas con las líneas de puntos. Estos diagramas se han tomado tradicionalmente de diversos manuales. Sin embargo, en la mayoría de los manuales estos diagramas están disponibles solamente para un número limitado de temperaturas, de concentraciones y de combinaciones del elemento.

Para la construcción de estos diagramas, se utilizó el programa HSC 5.11. El módulo Eh-pH de la química de HSC permite la construcción de diagramas de una manera altamente flexible y rápida, ya que se pueden dibujar los diagramas en la temperatura y la concentración deseada.

El módulo Eh-pH se basa en STABCAL que realiza cálculos de la estabilidad para los sistemas acuosos.

La selección del diagrama de Eh-pH en el menú principal de HSC demostrará la forma Eh-pH. El usuario debe especificar el sistema químico, que será utilizado para calcular el diagrama en esta forma.

Asumamos que el sistema contiene el Cu, S y H₂O. Los pasos siguientes se deben especificar para crear el diagrama:

- 1) **Seleccione el elemento principal:** Seleccione un elemento de la lista. Este elemento será utilizado como el elemento “principal” en el primer diagrama, es decir toda la especie, que se demuestran en el diagrama, contendrá este elemento. El usuario puede cambiar fácilmente la selección principal del elemento más tarde en la forma del diagrama (vea la fig. 8). El Cu se ha seleccionado en este ejemplo, pero S se puede seleccionar al elemento principal presionando el botón de S.



ESTUDIO TERMODINÁMICO

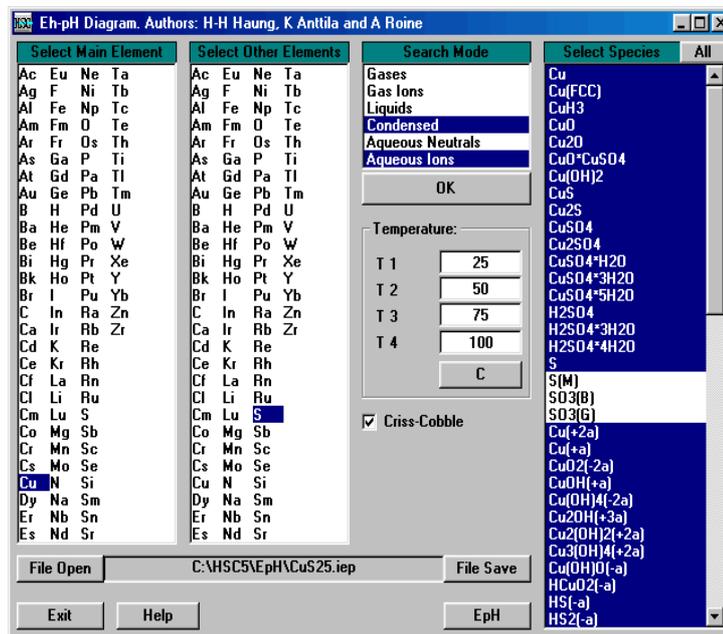


Fig. 12.- Selección del elemento principal

- 2) **Seleccione otros elementos:** Seleccione otros elementos al sistema. Hasta 7 elementos pueden ser seleccionados pero se recomienda utilizar menos, porque la gran cantidad de elementos y las especies aumentan el tiempo de cálculo y podrían causar algunos otros problemas. S se ha seleccionado en este ejemplo. Nota: No es necesario seleccionar H y O, porque éstos siempre se incluyen automáticamente.
- 3) **Modo de búsqueda:** Esta selección especifica el tipo de especie, que será recogida de la base de datos..
- 4) **Autorización:** Presione *OK* para comenzar la búsqueda de la base de datos.
- 5) **Seleccione la especie:** Usted puede seleccionar generalmente todas las especies del diagrama presionando todo. En algunos casos, sin embargo, es útil quitar las especies innecesarias del sistema. Esto disminuirá el tiempo de cálculo y simplificará diagramas. Los datos de ciertas especies pueden ser poco fiables, especialmente si la clase de la confiabilidad de la especie no es 1 en la base de datos. Tal especie se puede rechazar del sistema químico.



ESTUDIO TERMODINÁMICO



- 6) **Temperatura:** El usuario debe especificar por lo menos una temperatura para el diagrama. Hasta cuatro temperaturas se pueden especificar para dibujar los diagramas combinados, que demuestran el efecto de la temperatura. Las temperaturas 25, el °C 50, 75 y 100 se han seleccionado en este ejemplo (figs.as 8 y 9).
- 7) **Eh-pH:** Presione Eh-pH para comenzar el cálculo del diagrama. También puede presionar *archivo-guardar* para guardar los datos para el uso posterior
- 8) **Diagrama:** Presionar el botón de Eh-pH demostrará la forma de la especificación del diagrama.

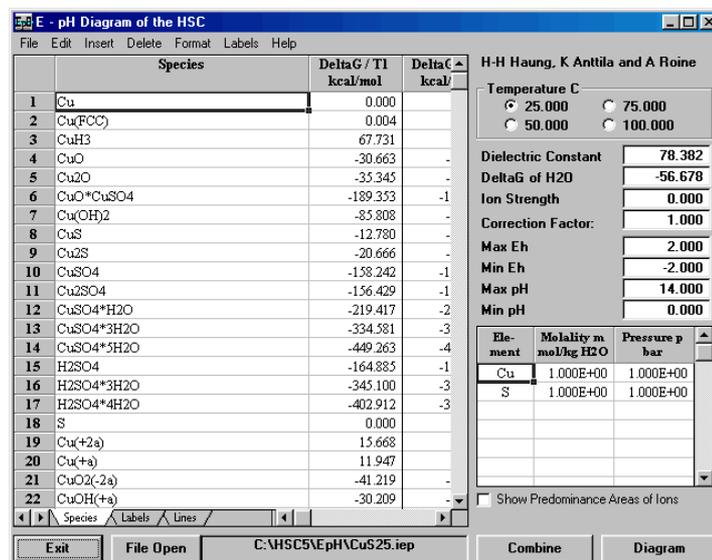


Fig. 13.- Especificaciones del diagrama

Los diagramas Eh-pH calculados se demuestran en la fig.10. En la ventana del diagrama es posible, por ejemplo, modificar el formato del diagrama. Las líneas negras sólidas demuestran las áreas de la estabilidad de la especie más estable en el pH y en la escala de Eh. Las líneas cianicas punteadas demuestran las áreas de estabilidad más altas y más bajas del agua. Las áreas de la estabilidad de iones se demuestran con las líneas de puntos azules si "las áreas del predominio de la demostración la opción de los iones" se han seleccionado, consideran fig. 14.

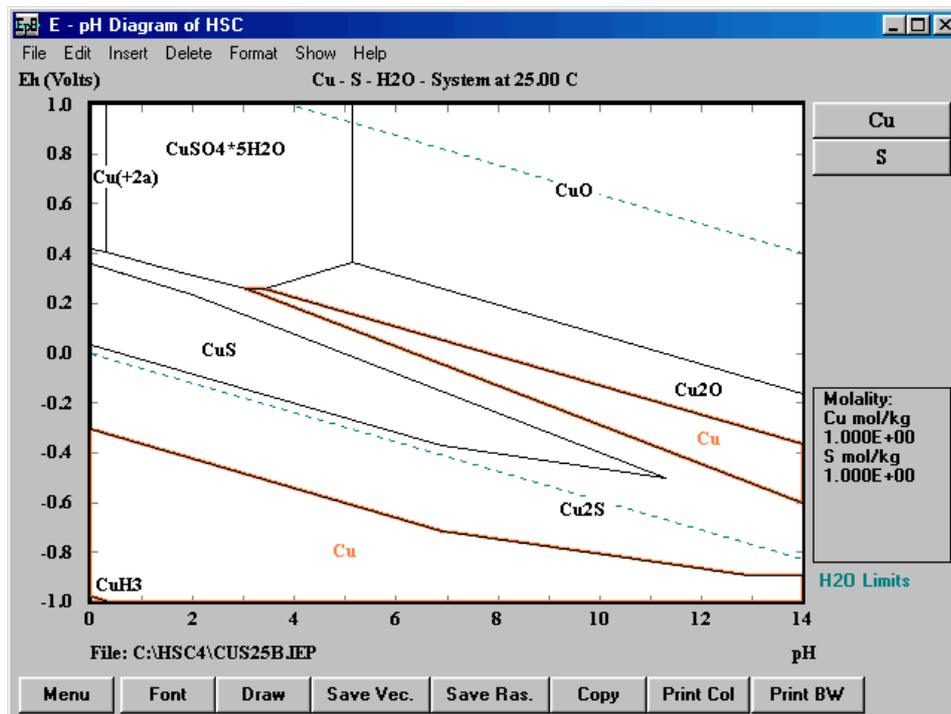


Fig. 14.- Diagrama de Pourbaix

3.2.1 Diagramas de Pourbaix de Plomo con Nitratos

El diagrama que se presenta a continuación, nos muestra los equilibrios que se presentan en el sistema de Plomo con Nitratos a 100°C, podemos observar que en escalas de pH y valores de potencial positivos, las especies predominantes son los hidróxidos y sulfatos de Plomo, así como también lo óxidos., mientras que si se trabaja con potenciales negativos, se genera Plomo elemental, Amoniaco, Azufre en forma aniónica y algunos de los diferentes ácidos de azufre.



ESTUDIO TERMODINÁMICO

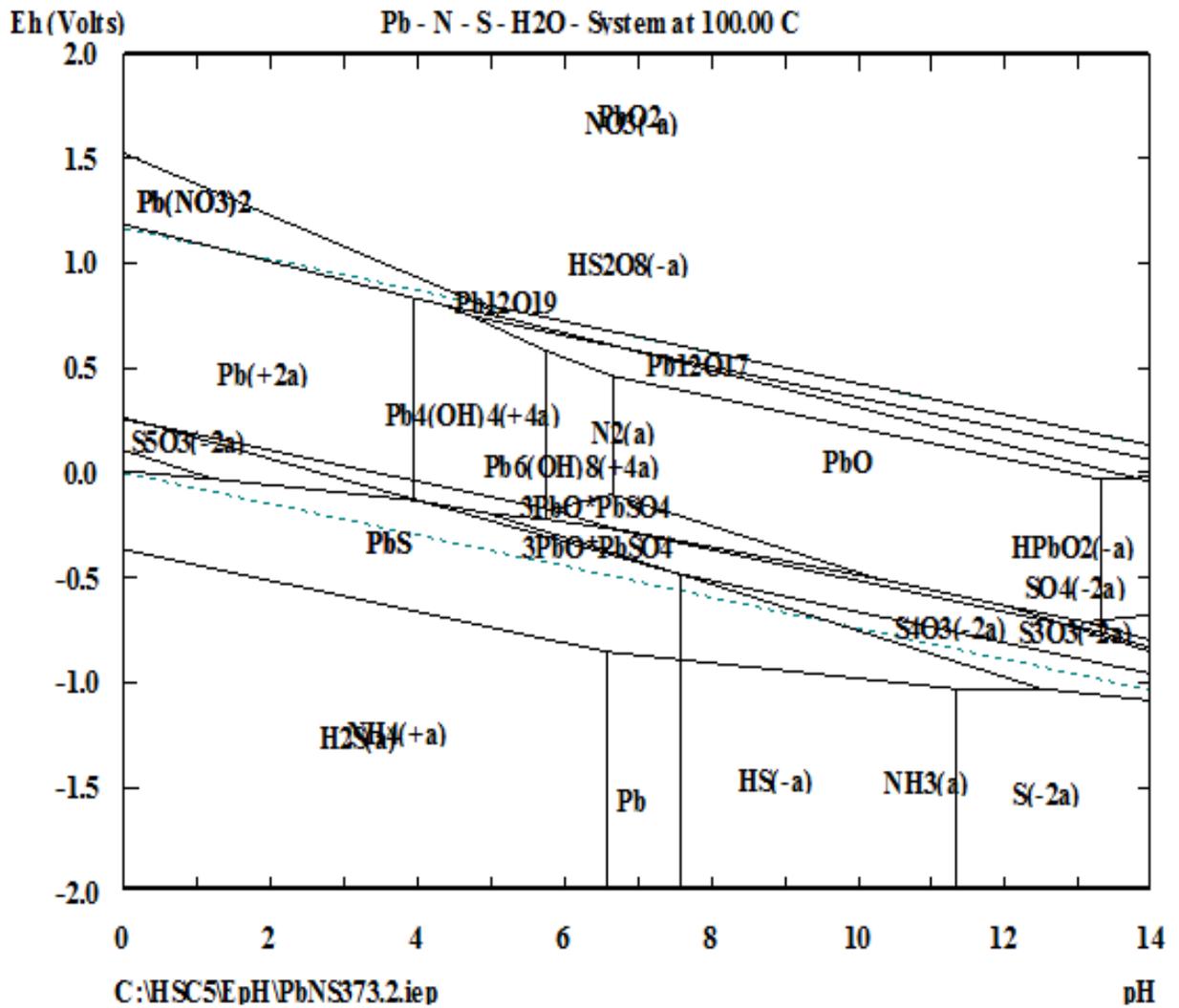


Figura 15.- Diagrama de Pourbaix del Plomo con Nitratos



IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1 Materiales y reactivos

Los materiales utilizados en la experimentación son los siguientes:

4.1.1 Reactivos

En la siguiente tabla se enlistan los reactivos que se emplean durante la experimentación con su respectiva pureza.

REACTIVOS	PUREZA (%)
Agua desionizada	----
Ácido nítrico (HNO ₃)	65.5
Ácido acético (CH ₃ COOH)	99.8
Ácido clorhídrico (HCl)	37.5
Ácido Cítrico (C ₆ H ₈ O ₇ *H ₂ O)	100
Hidróxido de Sodio (NaOH)	97.7
Nitrato de plomo Pb(NO ₃) ₂	99.9
Quebracho	-----

Tabla 3.- Reactivos para la experimentación

4.1.2 Material

- 1) Matraces aforados de 10, 100 y 1000mL
- 2) Probeta de 100 mL
- 3) Embudo de Separación o Decantación
- 4) Pipetas 1mL



- 5) Pro-pipeta o Pera de Succión
- 6) Frascos goteros de 15mL
- 7) Soporte universal
- 8) Columnas de 500mL de plástico graduadas
- 9) Pizeta
- 10) Cronómetro
- 11) Resina de intercambio catiónico Dowex G-26(H)
- 12) Resina de intercambio aniónico Dowex 21K
- 13) Fibra de vidrio

4.2 Equipo

a) Reactor autoclave

Para preparar la solución lixivante, el equipo empleado fue un reactor a presión (Autoclave) de Titanio grado 4, con capacidad para 2 litros, marca Parr, modelo 4842.

El reactor es calentado externamente por medio de resistencias eléctricas que están conectadas a un controlador de temperatura que registra la temperatura por medio de un termopar y permite controlarla con una variación de $\pm 2^{\circ}\text{C}$. Además, cuenta con un controlador de velocidad de agitación, con un sistema de válvulas en la parte superior, por donde se introducen los gases (Oxígeno), se purga el reactor, una válvula de seguridad, un tubo muestreador y un sistema de enfriamiento en la parte superior. La presión del sistema se registra en un manómetro colocado en la parte superior del reactor. La inyección del Oxígeno se hace a través de un regulador conectado entre un tanque de Oxígeno y el reactor.



Figura 16.- Reactor Autoclave.

b) Resinas

PROPIEDAD	UNIDADES	RESINA ANIÓNICA Dowex 21K (H)	RESINA CATIÓNICA Dowex G-26 (H)
Capacidad total de intercambio	eqL ¹	2.0	1.2
Contenido de agua	%	45-52	50-58
Granos no agrietados	%	95	90-100
Densidad de partícula	gmL ⁻¹	1.22	690
Hinchazón total (Na ⁺ → H ⁺)	%	-----	7
Hinchazón total (Cl ⁻ → OH ⁻)	%	20	-----
Gripo funcional		Amina cuaternaria	Ácido Sulfónico

Tabla 4.- Especificaciones de las resinas



4.3 Secuencia experimental

a) Obtención de la solución lixiviada

- 1.- La solución lixiviante se preparó agregando Ácido Nítrico en agua destilada (32.5mL de HNO_3), para preparar 1 litro de solución 0.1N.
- 2.- Se pesan 20 gramos de Mineral y 0.2 gramos de quebracho y se agregan al reactor, junto con la solución.
- 3.- Se enciende el equipo y se establecen las condiciones de experimentación (Temperatura de 100°C , 10 atmósferas de presión y una velocidad de 100 revoluciones por minuto).
- 4.- Al llegar a la temperatura deseada, se enciende el motor del tacómetro y a partir de ese momento, se cuenta el de preparación del licor, hasta llegar a 3.5 horas.
- 5.-Luego de transcurrido este tiempo, el reactor se apaga y se deja enfriar y el licor obtenido, pasa a filtración para retirar residuos sólidos.

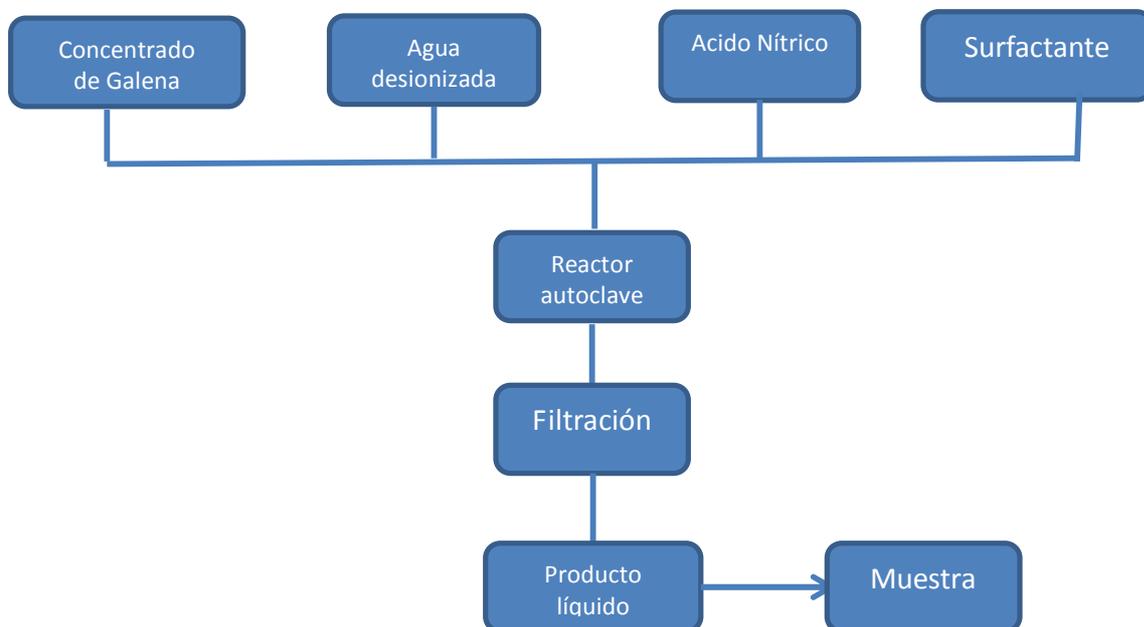


Figura 17.- Diagrama de proceso para la obtención de la solución lixiviante



b) Purificación de la solución lixiviada

- 1.- La solución obtenida se hará pasar por una resina de intercambio iónico aniónica.
 - 2.- La solución se coloca en el embudo de separación y posteriormente se hace pasar por la columna previamente preparada, a una velocidad de percolación de 10ml/min.
 - 3.- Se toma una muestra representativa de 10 ml por cada 100ml percolados y se preparan 3 diluciones de cada una (ambas de 10ml). La primer dilución será de 1/10, es decir, un ml de muestra representativa y el resto de agua desionizada, la segunda será 1/100, es decir, 1ml de la dilución 1/10 y el resto de agua desionizada, y finalmente la tercera dilución será de 1/1000.
 - 4.- Para despojar la resina, se emplearon diferentes reactivos, dependiendo el caso, estos son Ácido Clorhídrico, Ácido Acético, Hidróxido de Sodio y Agua desionizada, variando sus concentraciones y rangos de pH, pero manteniendo constante el su velocidad de percolación, la cual fue de 10ml/min.
- En todas las etapas de despojo, se tomó una muestra representativa de 20 ml por cada 100ml percolados de cada despojo y se preparan 3 diluciones de cada una (ambas de 10ml). La primer dilución será de 1/10, la segunda de 1/100 y la última de 1/1000.
- 5.- Las muestras se llevan análisis en espectrofotómetro de absorción atómica.

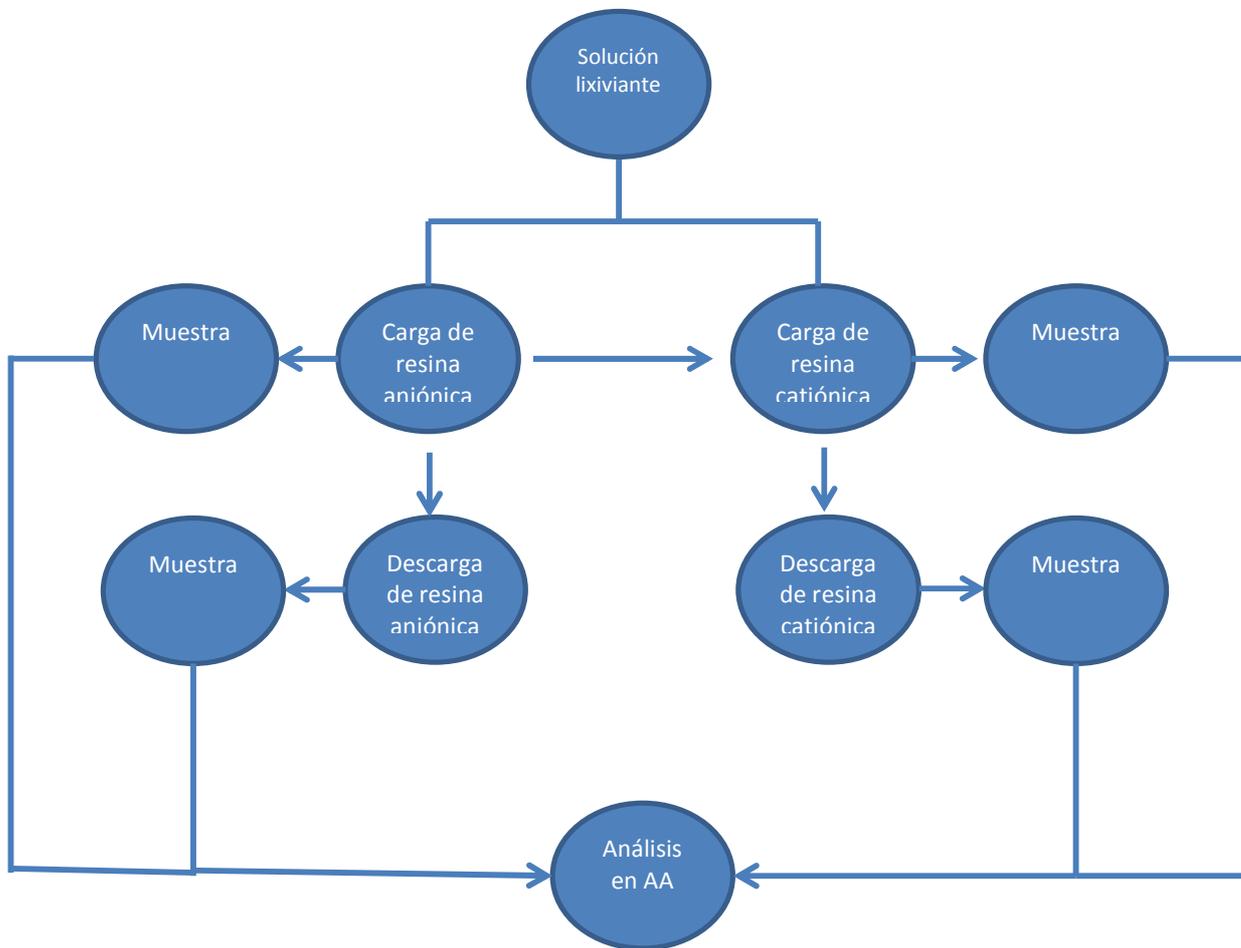


Figura 18.- Diagrama de proceso para la purificación de la solución lixiviante.

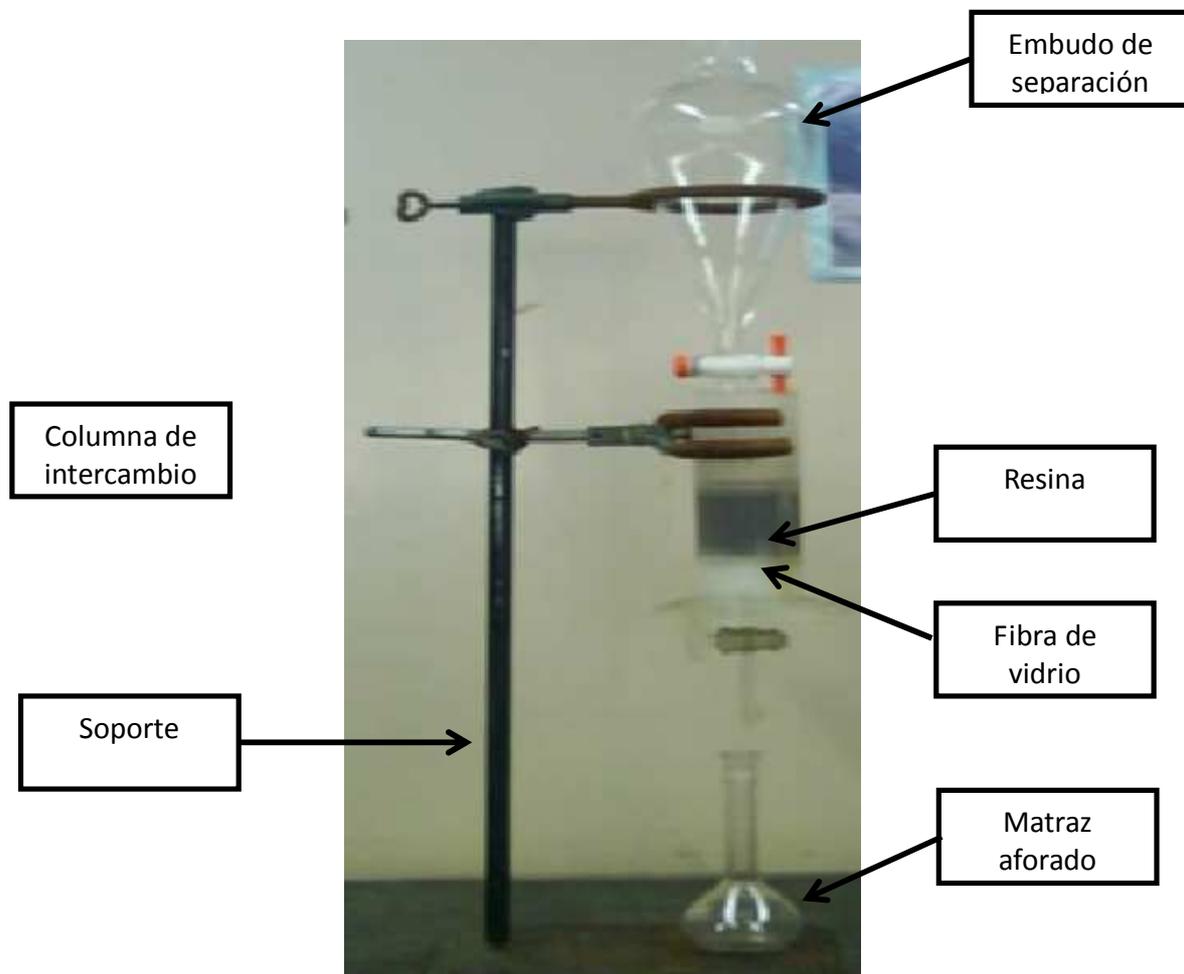


Fig. 19.- Montaje de las resinas

4.4 Análisis de muestras

Para el análisis de las muestras, se empleó un espectrofotómetro de absorción atómica marca Perkin Elmer modelo AA300.

La técnica de absorción que se empleó fue la de absorción con flama, que nebuliza la muestra y luego la disemina en forma de aerosol dentro de una llama de aire acetileno.



Figura 20.- Espectrofotómetro de absorción atómica

4.5. Condiciones de experimentación

Para la lixiviación

EXPERIMENTO	Condiciones
1 a 6	Solución lixivante: Ácido cítrico Temperatura: 100°C Presión de Oxígeno. 140psi Velocidad de Agitación: 100rpm Ácido Nítrico 0.1N 0.2g de quebracho 20g de concentrado
7, 8 y 9	Temperatura: 125°C Presión de Oxígeno. 147psi Velocidad de Agitación: 100rpm 4, 6 y 8g de Ácido Cítrico (100, 200 y 300% de exceso respectivamente) 10g de concentrado 9 gramos de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ pH: 5.5

Tabla 5.- Condiciones para la lixiviación



DESARROLLO EXPERIMENTAL



Para la etapa de purificación con la resina aniónica se tiene como condiciones generales la velocidad de percolación tanto para las etapas de carga, como para los despojos, que fue de 10ml/min. La carga para los experimentos 1 a 6 se hizo con licores de lixiviación con nitratos y la de los experimentos 7, 8 y 9 se hizo con licores de lixiviación con citratos.

La cantidad de resina con la que se trabajo fue de 60g de cada una y se colocaron de forma individual dentro de una columna de intercambio que contenía una capa de fibra de vidrio (15g).

EXPERIMENTO	DESPOJO
1	HCl 0.1N
2	CH ₃ COOH 0.1N
3	NaOH (pH= 9) Agua desionizada (pH= 5)
4	HCl 0.1N CH ₃ COOH 0.1N
5	Ácido Cítrico (C ₆ H ₈ O ₇ *H ₂ O) 0.1N NaOH (pH=9) Agua desionizada (pH=5)
6	Ácido Cítrico 0.3N Agua desionizada (pH=5) NaOH (pH=10)
7	Ácido Cítrico 0.1N
8	Ácido Cítrico 0.2N
9	Ácido Cítrico 0.3N

Tabla 6.- Condiciones para la purificación con la resina aniónica

La resina aniónica solo se empleó en los experimentos 7, 8 y 9 y se emplearon las mismas condiciones de despojo que en la resina aniónica.



RESULTADOS Y ANÁLISIS



V. RESULTADOS Y ANALISIS

5.1 Caracterización mineralógica.

Los concentrados que se utilizaron para la experimentación fueron donados por la Compañía Metalúrgica Mexicana Peñoles S.A de Torreón Coahuila. Estos se disolvieron y sometieron a análisis por espectrofotometría de absorción atómica y los resultados se muestran en las siguientes tablas:

Especie	Concentrado para lixiviación con nitratos	Concentrado para lixiviación con citratos
	%	%
Pb	70	19
Fe _{TOTAL}	4.2	10
Cu	3.0	0.55
Zn	3.8	18
Ag	0.08	0.7
Au	0.002	0.005
S	16.7	----
SiO ₂	0.6	----
Fe ²⁺	19	----

Tabla 7.- Análisis químico para el concentrado de la lixiviación con nitratos.



RESULTADOS Y ANÁLISIS

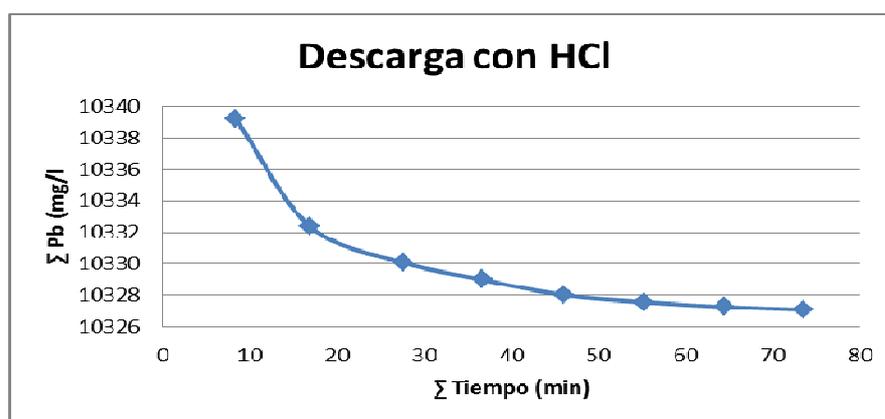


5.2 Efecto de los reactivos de despojo

Para analizar el efecto de los reactivos de despojo, se consideran los primeros cuatro experimentos, para los cuales se emplearon licores de lixiviación de Galena con Nitratos, cuyo mineral de Plomo tenía una ley de Plomo de 70%, es decir, de los 20 gramos adicionados en la etapa de lixiviación, 14 fueron de Plomo. Como reactivos de despojo se ocupó HCl 1N, CH₃COOH 1N, NaOH (pH=9) y Agua desionizada. Los resultados de dichos experimento se presentan a continuación.

EXPERIMENTO 1							
Carga				Descarga			
Tiempo	Σ Tiempo (min)	Pb (mg/l)	Σ Pb (mg/l)	Tiempo	Σ Tiempo	Pb (mg/l)	Σ Pb (mg/l)
0	0	0	0	0	0	0	10366.67
9.18	9.18	21.6	1378.4	8.39	8.39	27.45	10339.22
10.48	19.66	28.88	2749.52	8.45	16.84	6.822	10332.398
9.02	28.68	133.4	4016.12	10.8	27.64	2.33	10330.068
9.8	38.48	87.05	5329.07	9.02	36.66	1.082	10328.986
9.15	47.63	180.8	6548.27	9.4	46.06	0.9831	10328.003
9.2	56.83	141.8	7806.47	9.2	55.26	0.4436	10327.559
9.11	65.94	126.1	9080.37	9.15	64.41	0.3041	10327.255
10.32	76.26	113.7	10366.67	9.17	73.58	0.1995	10327.056

Tabla 8.- Resultados del experimento 1



Gráfica 1.- Descarga experimento 1

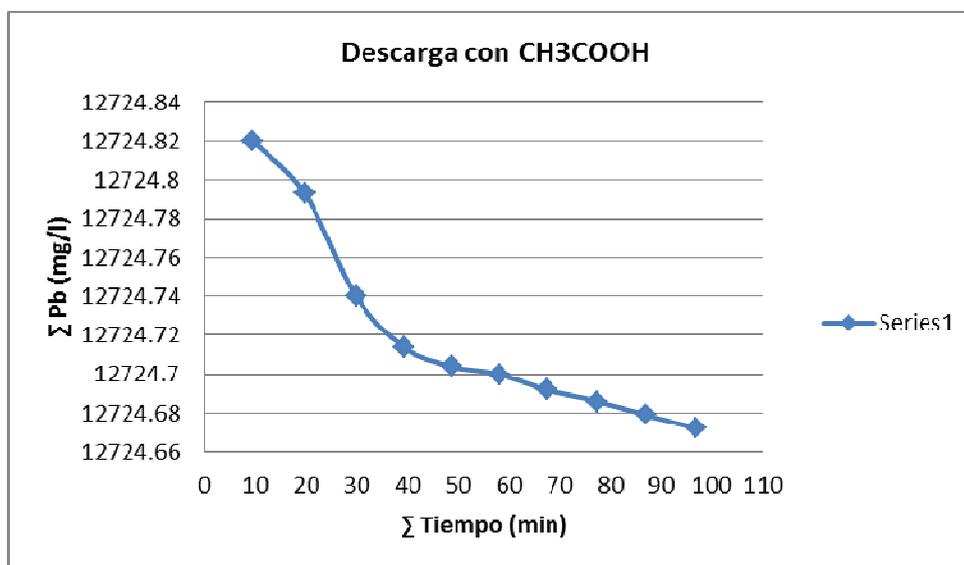


RESULTADOS Y ANÁLISIS



EXPERIMENTO 2							
Carga				Descarga			
Tiempo	Σ Tiempo (min)	Pb (mg/l)	Σ Pb (mg/l)	Tiempo	Σ Tiempo (min)	Pb (mg/l)	Σ Pb (mg/l)
0	0	0	0	0	0	0	12739
9.45	9.45	47.78	1352.22	9.55	9.55	14.18	12724.82
9.3	18.75	94.82	2657.4	10.2	19.75	0.027	12724.793
9.56	28.31	125	3932.4	10.15	29.9	0.053	12724.74
9.55	37.86	127	5205.4	9.35	39.25	0.026	12724.714
9.53	47.39	139.8	6465.6	9.4	48.65	0.01	12724.704
9.57	56.96	130.4	7735.2	9.4	58.05	0.004	12724.7
9.53	66.49	145	8990.2	9.3	67.35	0.008	12724.692
9.48	75.97	159.5	10230.7	10	77.35	0.006	12724.686
9.5	85.47	137.8	11492.9	9.55	86.9	0.007	12724.679
10.1	95.57	153.9	12739	10.05	96.95	0.007	12724.672

Tabla 9.- Resultados del experimento 2



Gráfica 2.- Descarga experimento 2

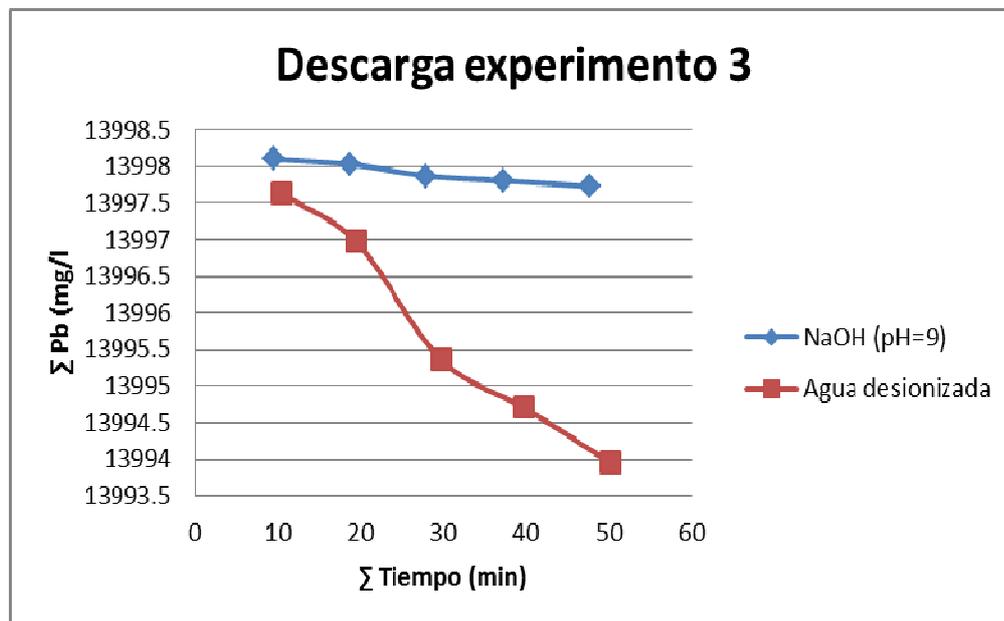


RESULTADOS Y ANÁLISIS



EXPERIMENTO 3											
CARGA				DESCARGA							
				NaOH (pH=9)				Agua desionizada			
Tiempo	Σ Tiempo (min)	Pb (mg/l)	Σ Pb (mg/l)	Tiempo	Σ Tiempo (min)	Pb (mg/l)	Σ Pb (mg/l)	Tiempo	Σ Tiempo (min)	Pb (mg/l)	Σ Pb (mg/l)
0	0	0	0	0	0	0	12600.096	0	0	0	12599.72
10.38	10.38	0.096	1399.904	9.47	9.47	0.01	12600.086	10.43	10.43	0.101	12599.618
9.3	19.68	0.118	2799.786	9.18	18.65	0.065	12600.021	9	19.43	0.658	12598.96
9.1	28.78	0.185	4199.601	9.35	28	0.161	12599.86	10.34	29.77	1.616	12597.344
10.39	39.17	0.221	5599.38	9.37	37.37	0.066	12599.794	10.06	39.83	0.66	12596.684
10.39	49.56	0.221	6999.159	10.37	47.74	0.075	12599.719	10.46	50.29	0.751	12595.933
10.05	59.61	0.213	8398.946								
9.2	68.81	0.21	9798.736								
9.2	78.01	0.209	11198.527								
9.35	87.36	0.209	12598.318								
11.4	98.76	0.209	12600.096								

Tabla 10.- Resultados del experimento 3



Gráfica 3.- Descarga experimento 3

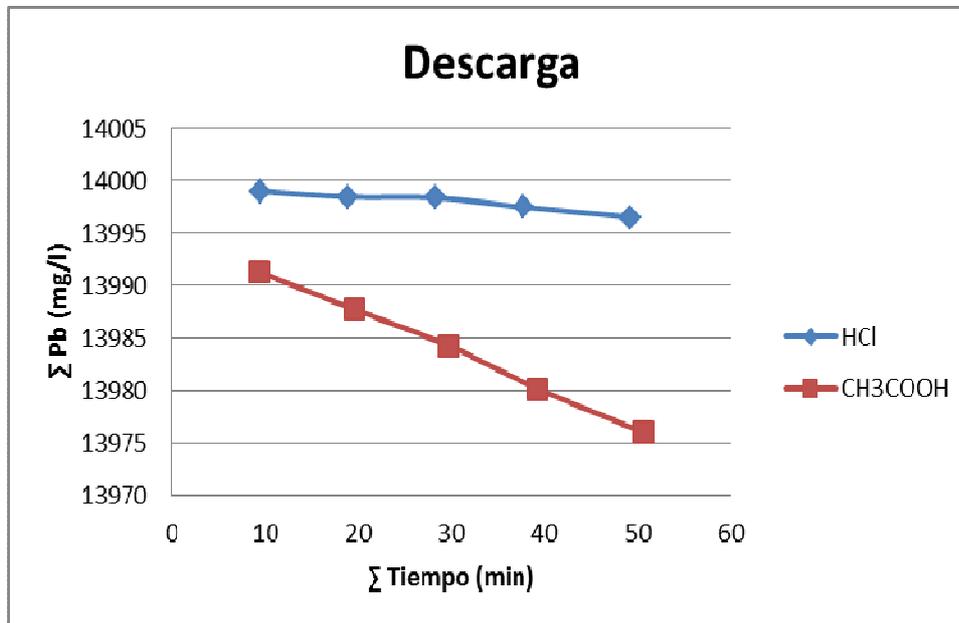


RESULTADOS Y ANÁLISIS



EXPERIMENTO 4											
CARGA				DESCARGA							
				HCl 1N				CH ₃ COOH 1N			
Tiempo	Σ Tiempo (min)	Pb (mg/l)	Σ Pb (mg/l)	Tiempo	Σ Tiempo (min)	Pb (mg/l)	Σ Pb (mg/l)	Tiempo	Σ Tiempo (min)	Pb (mg/l)	Σ Pb (mg/l)
0	0	0	0	0	0	0	13999.689	0	0	0	13996.53
10.2	10.2	0.017	1399.983	9.5	9.5	0.662	13999.027	9.4	9.4	5.21	13991.317
10.37	20.57	0.032	2799.951	9.45	18.95	0.556	13998.471	10.2	19.6	3.553	13987.764
10.57	31.14	0.032	4199.919	9.43	28.38	0.072	13998.399	10.15	29.75	3.475	13984.289
10.4	41.54	0.033	5599.886	9.4	37.78	0.911	13997.488	9.5	39.25	4.095	13980.194
10.36	51.9	0.032	6999.854	11.39	49.17	0.961	13996.527	11.35	50.6	4.134	13976.06
10.3	62.2	0.031	8399.823								
10.35	72.55	0.031	9799.792								
10.4	82.95	0.031	11199.761								
10.23	93.18	0.042	12599.719								
10.29	103.47	0.03	13999.689								

Tabla 11.- Resultados del experimento 4



Gráfica 4.- Descarga experimento 4



RESULTADOS Y ANÁLISIS



Las gráficas 1, 2, 3 y 4, muestran los resultados para cada uno de los experimentos, que solo se realizaron con la resina aniónica.

La gráfica 1, presenta la descarga de Plomo con HCl 1N, donde se observa que se obtuvo una cantidad muy pequeña de Plomo en relación a la cantidad de Plomo captada durante la etapa de carga.

En el experimento 2 (Gráfica 2), se observa que la resina captó 1261mg de Plomo, es decir, menos del 10% del Plomo total, del cual, al realizar el despojo con Ácido Acético 1N, se recuperan menos de 20mg.

Para el tercer experimento, el despojo se llevó a cabo en dos etapas, una con 500 ml de NaOH (pH=9) y otra con 500 ml agua desionizada, y como se puede ver en la gráfica 3, tanto el Hidróxido de Sodio, como el agua desionizada, despojan cantidades demasiado pequeñas con respecto la carga.

Por último, para el experimento 4, el despojo también se llevó a cabo en dos etapas, una con Ácido Clorhídrico 1N y la segunda con Ácido Acético 1N, pero variando las cantidades de los reactivos, pues se emplearon 500ml de cada uno, y como podemos apreciar en la gráfica 4, a pesar de haber cargado prácticamente el 100% de Plomo, estos reactivos no captaron ni un 10% de este, lo cual demuestra, que estos reactivos son poco viables para el despojo de las resinas de intercambio aniónico, pues tal como se observa en los diagramas de distribución de especies de Plomo con cloruros y acetatos, trabajando con rangos de pH ácido, se favorece la formación de especies catiónicas.

5.3 Efecto del despojo en varias etapas.

Para este caso, se consideraron los experimentos 5, 6, para los cuales al igual que en los casos anteriores, solo se ocupó la resina aniónica y el licor tenía las mismas características. Para el despojo, se empleó Ácido Cítrico (0.1N), NaOH (con ajuste de pH) y agua desionizada.



RESULTADOS Y ANÁLISIS



Los resultados se muestran a continuación:

CARGA EXPERIMENTO 5			
Tiempo	Σ Tiempo (min)	Pb (mg/l)	Σ Pb (mg/l)
9.19	9.19	0.2315	1399.7685
9.27	18.46	0.2434	2799.5251
9.21	27.67	0.2462	4199.2789
9.16	36.83	0.2478	5599.0311
9.2	46.03	0.2479	6998.7832
9.18	55.21	0.2484	8398.5348
9.15	64.36	0.2483	9798.2865
9.16	73.52	0.2482	11198.0383
9.17	82.69	0.2483	12597.79
9.15	91.84	0.2481	13997.5419

Tabla 12.1.- Resultados de la carga, experimento 5

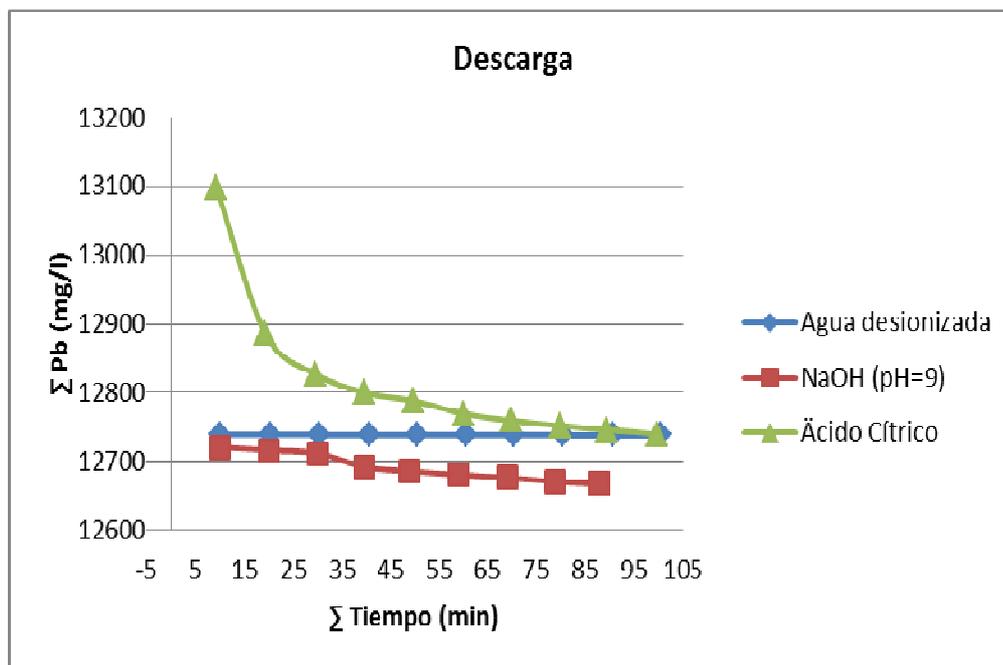


RESULTADOS Y ANÁLISIS



EXPERIMENTO 5											
Ácido Cítrico				Agua desionizada				NaOH (pH=9)			
Tiempo (min)	Σ Tiempo (min)	Pb (mg/l)	Σ Pb (mg/l)	Tiempo (min)	Σ Tiempo (min)	Pb (mg/l)	Σ Pb (mg/l)	Tiempo (min)	Σ Tiempo (min)	Pb (mg/l)	Σ Pb (mg/l)
0	0	0	13997.542	0	0	0	12739.812	0	0	0	12738.17
9.3	9.3	900.2	13097.3419	10	10	0.3977	12739.4142	10.02	10.02	17.64	12720.529
10.05	19.35	212.2	12885.1419	10.22	20.22	0.2121	12739.2021	10	20.02	4.24	12716.289
10.07	29.42	57.74	12827.4019	10	30.22	0.1469	12739.0552	10.04	30.04	4.46	12711.829
10.24	39.66	27.45	12799.9519	10.3	40.52	0.1962	12738.859	10.02	39.5	19.85	12691.979
10.25	49.91	12.02	12787.9319	10	50.52	0.2601	12738.5989	9.46	49.08	6.33	12685.649
10.34	60.25	18.61	12769.3219	10.01	60.53	0.062	12738.5369	9.58	59.09	4.93	12680.719
9.59	69.84	9.88	12759.4419	10.01	70.54	0.0554	12738.4815	10.01	69.2	4.47	12676.249
10.04	79.88	7.51	12751.9319	10	80.54	0.0605	12738.421	10.11	78.76	5.42	12670.829
9.56	89.44	5.78	12746.1519	10.06	90.6	0.1318	12738.2892	9.56	87.76	3.32	12667.509
10.19	99.63	6.34	12739.8119	10	100.6	0.1202	12738.169	9	87.76	0	12667.509

Tabla 13.2.- Resultados de la descarga, experimento 5



Gráfica 5.- Descarga experimento 5

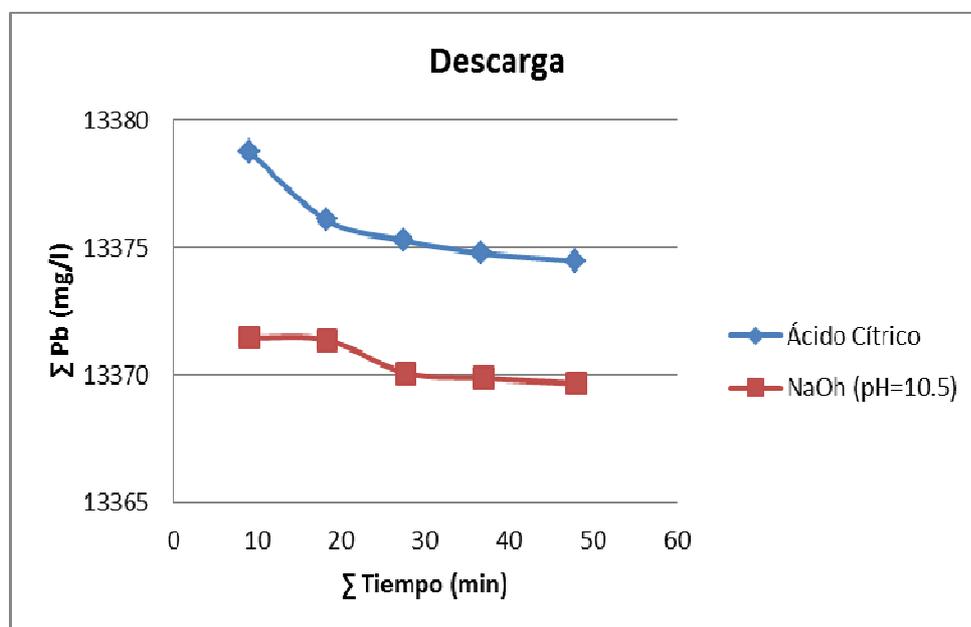


RESULTADOS Y ANÁLISIS



EXPERIMENTO 6											
CARGA				DESCARGA							
				Ácido Cítrico				NaOH (pH=10)			
Tiempo	Σ Tiempo (min)	Pb (mg/l)	Σ Pb (mg/l)	Tiempo	Σ Tiempo (min)	Pb (mg/l)	Σ Pb (mg/l)	Tiempo	Σ Tiempo (min)	Pb (mg/l)	Σ Pb (mg/l)
0	0	0	0	0	0	0	13489.77	0	0	0	13374.47
9.54	9.54	21.74	1378.26	9	9	111	13378.77	9.09	9.09	3	13371.47
9.26	18.8	48.94	2729.32	9.28	18.28	2.7	13376.07	9.23	18.32	0.1	13371.37
10	28.8	56.77	4072.55	9.23	27.51	0.8	13375.27	9.48	27.8	1.3	13370.07
9.47	38.27	46.27	5426.28	9.21	36.72	0.5	13374.77	9.2	37	0.2	13369.87
9.51	47.78	29.88	6796.4	11.22	47.94	0.3	13374.47	11.06	48.06	0.2	13369.67
9.5	57.28	21.41	8174.99								
9.58	66.86	75.02	9499.97								
9.51	76.37	88.89	10811.08								
9.54	85.91	74.8	12136.28								
10.45	96.36	46.51	13489.77								

Tabla 13.- Resultados de la carga, experimento 6



Gráfica 6.- Descarga experimento 6



RESULTADOS Y ANÁLISIS



En la gráfica 5, se observa que de los tres reactivos empleados durante la etapa de despojo, el Ácido Cítrico logra despojar la mayor cantidad del Plomo que se cargó, mientras que el agua desionizada y el NaOH (pH=9), despojaron cantidades mucho menores, sin embargo, se puede apreciar, que el NaOH, despoja cantidades de Plomo ligeramente más altas en relación a las que se obtuvieron con el agua desionizada.

Para el experimento 6, el despojo solo se hizo en dos etapas, una con Ácido Cítrico y otra con Hidróxido de Sodio (Con un pH=10), pero esta vez, solo se ocuparon 500 ml de cada uno.

Durante la etapa de carga, la resina logró captar una cantidad mínima de Plomo, sin embargo, al igual que en el experimento 5, el Ácido Cítrico fue el reactivo que presentó los mejores resultados, permitiéndonos despojar una cantidad de Plomo más alta en comparación con el hidróxido de Sodio.

5.4 Efecto de la Concentración del Ácido Cítrico

Para el análisis de la concentración de Ácido Cítrico, se consideraron los experimentos 7, 8 y 9, en los que se utilizaron ambas resinas, así como licores de lixiviación con Citratos (variando su concentración), que inicialmente, se pasaron por la resina aniónica para cargarla, y la solución de descarga de esta etapa, se pasó por la resina catiónica y para el despojo, de ambas resinas se empleó Ácido Cítrico con diferentes concentraciones.

Los resultados se obtenidos, para estos experimentos se muestran a continuación:



RESULTADOS Y ANÁLISIS



EXPERIMENTO 7 (RESINA ANIÓNICA)							
Carga				Descarga (Ácido Cítrico 0.1N)			
Tiempo	Σ Tiempo (min)	Pb (mg/l)	Σ Pb (mg/l)	Tiempo	Σ Tiempo (min)	Pb (mg/l)	Σ Pb (mg/l)
0	0	0	0	0	0	0	0
10.1	10.1	16.85	125.65	9.56	9.56	247.2	247.2
10.03	20.13	13.1	129.4	9.5	19.06	140.9	388.1
10	30.13	40.48	102.02	9.52	28.58	28.1	416.2
9.55	39.68	38.57	103.93	9.45	38.03	36.05	452.25
9.57	49.25	34.3	108.2	9.53	47.56	32.48	484.73
9.4	58.65	106.3	36.2	10.06	57.62	18.58	503.31
9.42	68.07	31.48	111.02	10.22	67.84	18.41	521.72
12.13	80.2	42.12	100.38	10.25	78.09	13.08	534.8
			816.8	10.12	88.21	25.2	560
				14	102.21	16.5	576.5

Tabla 14.1.- Resultados de la resina aniónica, experimento 7

EXPERIMENTO 8 (RESINA ANIÓNICA)							
Carga				Descarga (Ácido Cítrico 0.2N)			
Tiempo	Σ Tiempo (min)	Pb (mg/l)	Σ Pb (mg/l)	Tiempo	Σ Tiempo (min)	Pb (mg/l)	Σ Pb (mg/l)
0	0	0	0	0	0	0	0
10.08	10.08	28.88	134.12	9.56	9.56	24.12	24.12
9.55	19.63	27.47	135.53	10.03	19.59	36.81	60.93
9.37	29	23.08	139.92	10.07	29.66	70.46	131.39
9.42	38.42	82.85	80.15	9.3	38.96	25.05	156.44
9.37	47.79	30.94	132.06	9.35	48.31	31.29	187.73
9.4	57.19	40.92	122.08	10	58.31	29.1	216.83
9.42	66.61	17.72	145.28	9.54	67.85	36.97	253.8
13.3	79.91	33.12	129.88	10.08	77.93	23.73	277.53
		284.98	1019.02	10.1	88.03	29.79	307.32
				14.01	102.04	18.15	325.47

Tablas 15.1.- Resultados de la resina aniónica, experimento 8

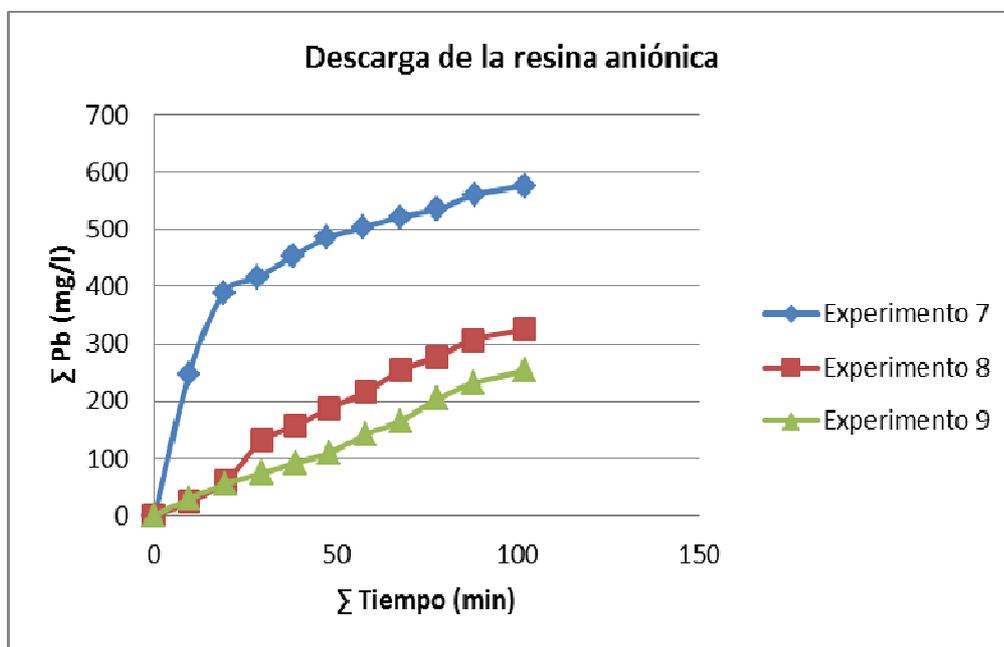


RESULTADOS Y ANÁLISIS



EXPERIMENTO 9 (RESINA ANIÓNICA)							
Carga				Descarga (Ácido Cítrico 0.3N)			
Tiempo	Σ Tiempo (min)	Pb (mg/l)	Σ Pb (mg/l)	Tiempo	Σ Tiempo (min)	Pb (mg/l)	Σ Pb (mg/l)
0	0	0	0	0	0	0	0
9.54	9.54	31.23	113.37	9.56	9.56	29.86	29.86
9.46	19	70.12	74.48	10.03	19.59	26.01	55.87
10.15	29.15	32.56	112.04	10.07	29.66	18.27	74.14
9.3	38.45	26.03	118.57	9.3	38.96	18.12	92.26
9.56	48.01	27.06	117.54	9.35	48.31	17.97	110.23
10.15	58.16	37.56	107.04	10	58.31	31.86	142.09
10.05	68.21	22.43	122.17	9.54	67.85	23.54	165.63
9.4	77.61	24.31	120.29	10.08	77.93	37.65	203.28
12.05	89.66	26.2	118.4	10.1	88.03	27.93	231.21
		297.5	1003.9	14.01	102.04	22.06	253.27

Tablas 16.1.- Resultados de la resina aniónica, experimento 9



Gráfica 7.- Descarga de la resina aniónica, experimentos 7, 8 y 9.



RESULTADOS Y ANÁLISIS



Para el caso de estos tres últimos experimentos, se emplearon licores de lixiviación de Plomo con citratos, sin embargo, la cantidad de ley de Plomo fue diferente para cada prueba.

En el experimento 7, la ley del mineral fue de 1425mg de Plomo por litro, es decir, que en cada muestra teníamos 142.5 mg de Plomo y los resultados nos muestran que la resina aniónica capta poco más de 800mg (más de un 50% del Plomo) durante la carga, delos cuales, el ácido cítrico logra despojar más de la mitad

Para los experimento 8 y 9, se varió la concentración del ácido cítrico durante la etapa de despojo, de 0.2N para el experimento 8 y 0.3N para el experimento 9, pero como podemos observar en las tablas y gráficas, se presenta el mismo comportamiento que en el experimento 7, pero con variaciones en las cantidades de Plomo captado y despojado, pues la ley del mineral del experimento 8 era de 1630mg de Plomo por litro y la del experimento 9 fue de 1446mg por litro.

Esta resina fue utilizada en los primeros 6 experimentos, para tratar licores de lixiviación con nitratos, y como ya se analizó en los resultados, los reactivos empleados para la etapa de despojo, captaron cantidades mínimas del Plomo que se cargó en cada etapa, así que al adicionar a la resina ácido cítrico para el despojo, este reacciona con los iones de $Pb(NO_3)_4^{2-}$ que la resina contiene, generando con ello la formación de $Pb(NO_3)_3^-$.

Esto se ve reflejado en el diagrama de distribución de especies de Plomo con citratos, el cual indica que entre más ácido sea el pH de los Citratos, se facilita más la formación de citratos de Plomo en forma aniónica.



RESULTADOS Y ANÁLISIS



EXPERIMENTO 7 (RESINA CATIÓNICA)							
Carga				Descarga (Ácido Cítrico 0.1N)			
Tiempo	Σ Tiempo (min)	Pb (mg/l)	Σ Pb (mg/l)	Tiempo	Σ Tiempo (min)	Pb (mg/l)	Σ Pb (mg/l)
0	0	0	0	0	0	0	0
10.1	10.1	49.2	559	10.45	10.45	23.6	23.6
9.35	19.45	58.5	500.5	9.25	19.7	90.9	114.5
9.38	28.83	29.7	470.8	10.16	29.86	48.55	163.05
9.4	38.23	50.8	420	10.05	39.91	18.9	181.95
9.54	47.77	13.7	406.3	10.14	50.05	26.1	208.05
9.55	57.32	26.3	380	10.16	60.21	11.4	219.45
10.45	67.77	32.8	347.2	10.19	70.4	40.98	260.43
Pb Cargado = 201mg/l				10.35	80.75	0.02	260.45
				10.2	90.95	0	260.45
				10.35	101.3	0	260.45

Tabla 14.2.- Resultados de la resina catiónica, experimento 7

EXPERIMENTO 8 (RESINA CATIÓNICA)							
Carga				Descarga (Ácido Cítrico 0.2N)			
Tiempo	Σ Tiempo (min)	Pb (mg/l)	Σ Pb (mg/l)	Tiempo	Σ Tiempo (min)	Pb (mg/l)	Σ Pb (mg/l)
0	0	0	610.98	0	0	0	0
10.16	10.16	102.4	508.58	11	11	30.8	30.8
10.3	20.46	149.3	359.28	10.5	21.5	75.3	106.1
10	30.46	73.5	285.78	10.57	32.07	39.9	146
9.45	39.91	33	252.78	10.47	42.54	35.3	181.3
9.59	49.5	37.5	215.28	10.26	52.8	14.8	196.1
10.2	59.7	63.6	151.68	10.1	62.9	23.96	220.06
13.58	73.28	31.6	120.08	10.12	73.02	64.6	284.66
Pb Cargado = 490.9mg/l				10.28	83.3	62.3	346.96
				10.48	93.78	11.3	358.26
				13.3	107.08	92.5	450.76

Tablas 15.2.- Resultados de la resina catiónica, experimento 8

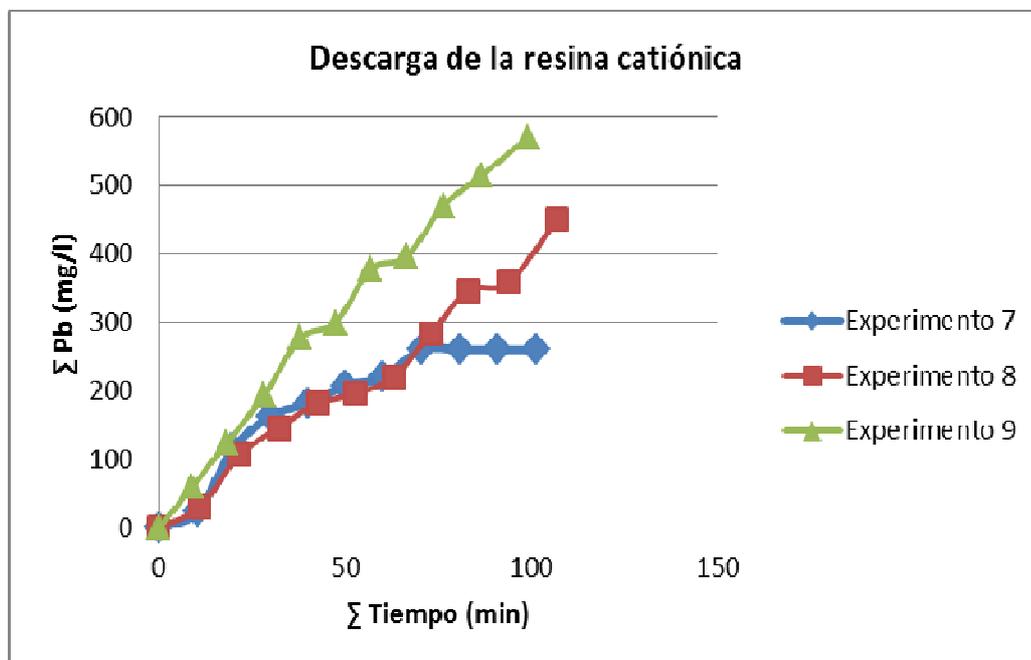


RESULTADOS Y ANÁLISIS



EXPERIMENTO 9 (RESINA CATIÓNICA)							
Carga				Descarga (Ácido Cítrico 0.3N)			
Tiempo	Σ Tiempo (min)	Pb (mg/l)	Σ Pb (mg/l)	Tiempo	Σ Tiempo (min)	Pb (mg/l)	Σ Pb (mg/l)
0	0	0	442.1	0	0	0	0
9.55	9.55	70.3	371.8	9	9	61	61
9.27	18.82	98.7	273.1	9.3	18.3	63.9	124.9
9.55	28.37	77.2	195.9	10.03	28.33	69.9	194.8
9.47	37.84	65.5	130.4	9.56	37.89	82.2	277
10.07	47.91	62.7	67.7	9.47	47.36	22.8	299.8
10.13	58.04	30.6	37.1	9.58	56.94	78	377.8
13.42	71.46	24.1	13	9.46	66.4	18.5	396.3
Pb Cargado = 429.1				10.01	76.41	74.2	470.5
				10.03	86.44	43.2	513.7
				12.53	98.97	55.8	569.5

Tablas 16.2.- Resultados de la resina catiónica, experimento 9



Gráfica 8.- Descarga de la resina catiónica, experimentos 7, 8 y 9.



RESULTADOS Y ANÁLISIS

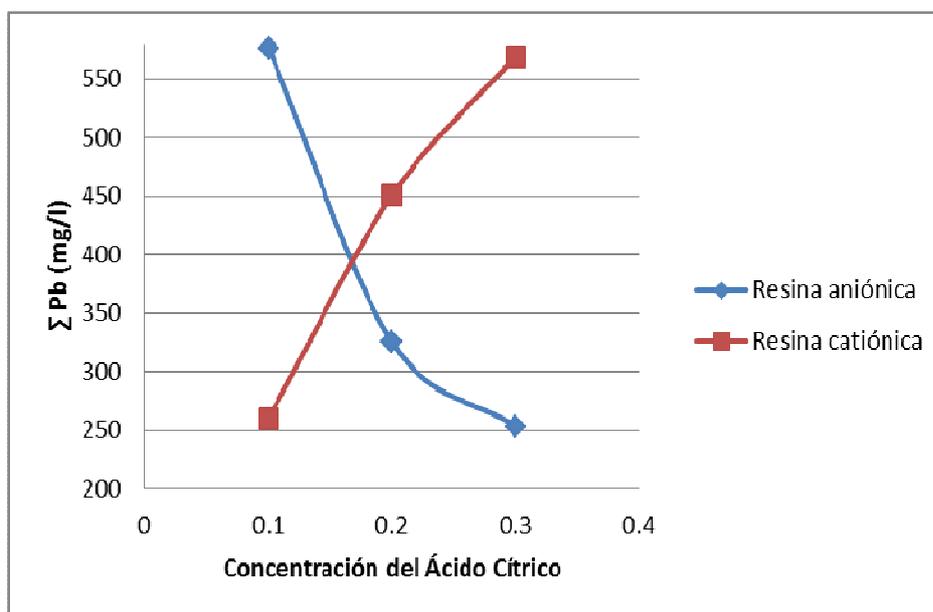


Para el despojo de la resina catiónica, en los resultados de los tres experimentos se puede apreciar que el ácido cítrico despojo cantidades más altas de Plomo de las que captó durante la carga.

El hecho de que se haya presentado este comportamiento en los resultados obtenidos puede deberse a que a diferencia de la resina aniónica, la resina catiónica que se empleó para estas tres últimas pruebas, era nueva, pues en las pruebas anteriores, está no se ocupaba, sin embargo, la resina despojó más Plomo del que captó durante la etapa de carga, lo cual nos lleva a plantear que la resina catiónica pudiera contener Plomo en su matriz.

Finalmente, es importante mencionar en la resina aniónica, entre mayor sea la concentración de ácido cítrico, disminuye la cantidad de Plomo despojado, contrario a lo que ocurre en la resina catiónica, pues en esta a mayor concentración de ácido cítrico, mayor es la concentración de Plomo despojado.

Este comportamiento se visualiza claramente en la siguiente gráfica:



Gráfica 9.- Efecto de la concentración del ácido cítrico durante el despojo.



VI. CONCLUSIONES

Para el caso de los licores de lixiviación de Plomo con Nitratos, es conveniente emplear ambas resinas para purificar y concentrar el Plomo, pues si solo se utiliza la de intercambio aniónico, se estará recuperando únicamente el Plomo contenido en forma aniónica y se deja de lado el que se encuentra en forma catiónica, que como se pudo apreciar en los resultados, se encuentra contenido en una cantidad considerable.

El Ácido Acético, el Ácido Clorhídrico, el agua desionizada y el Hidróxido de Sodio, son agentes de despojo poco efectivos cuando se tratan licores de lixiviación con Nitratos por medio de la resina de intercambio aniónico mientras que el Ácido Cítrico presenta una mayor efectividad.

Cuando se usan licores de lixiviación de Galena con Citratos y se someten a un proceso de purificación con resinas de intercambio iónico (empleando en un primer paso la resina aniónica y en segundo la catiónica), se logra concentrar más de la mitad del Plomo total, pues además de obtenerlo en forma aniónica, también se concentra en forma catiónica, sin embargo, debido a los resultados obtenidos mediante este proceso, se plantea que para trabajos posteriores, se invierta el mecanismo de purificación, es decir, que en una primera etapa se use la resina catiónica y posteriormente la aniónica, para analizar si con esto se obtiene un mejor resultado. Así mismo, se recomienda someter la resina catiónica a una etapa de despojo con Ácido Cítrico sin una carga previa y de esta manera analizar si está contiene Plomo.

Para el despojo de la resina de intercambio aniónico con ácido cítrico, mientras más alta sea la concentración del ácido, menos Plomo se despoja.

Por el contrario, para el despojo de la resina catiónica con ácido cítrico, la cantidad de Plomo despojado, será proporcional a la concentración del ácido.



BIBLIOGRAFÍA

- 1) Dutrizac, J.E., "The Leaching of Sulphide Minerals in Chloride Media". *Hidrometallurgy* 29, (1992), pp 1-45
- 2) Habashi F., "A short history of hidrometallurgy". *Hidrometallurgy* 79 (2005), pp15-22
- 3) Subagja, R and Fuwa A., "New Hidrometallurgical Process Development for Lead Recovery from Their Minerals". *The Mining and Metallurgical Institute of Japan, Volume 5 No. 2, (1998). Pp 1-23*
- 4) Gill, C., B., *Metalurgia Extractiva no ferrosa*, Editorial Limusa, México 1989, Pp. 55-85
- 5) Bray J. L., *Metalurgia Extractiva de los metales no ferrosos*, Ediciones Interciencia, Madrid, España (1968) . pp. 405 - 409
- 6) Ballester Antonio, Verdaja Luis Felipe, Sancho José, "Metalurgia Extractiva, fundamentos", Vol. 1 y 2, Ed. Síntesis, Madrid, España (1990) Pp. 397, 398, 507.
- 7) www.ucm.es/info/metal/transpare/Ballester/Premat12.pdf
- 8) W.H Dennis, *Extractive Metallurgy Principles and Application*, Ediciones Pitman and Sons LTD, Londres, Inglaterra 1965, pp 241-248
- 9) C.K Gupta, T.K Mokherjee, "Hidrometallurgy in Extraction Processes" Vol. I y II, Ed. CRC Press, Boston U:S:A (1990) pp 98-103
- 10) Droppert, D.J, Shang, Y., 1995. The leaching behavior of nickeliferous pyrrhotite concentrates in hot nitric acid. *Hidrometallurgy* 39, 1969-1982



BIBLIOGRAFÍA

- 11) Flatt, J. R., Woods, R., 2000. Oxidation of pyrite in nitric acidic solutions: relation to treatment of refractory gold ores. In Woods, R., Doyle, F. (Eds.), *Electrochemistry in Mineral and Metal Processing V*. The Electrochem. Soc., Pennington, Nj, pp. 152-163
- 12) Bjorling, G., Koita, G.A., 1964. Oxidizing leach of sulphide concentrates and others materials catalyzed by nitric acid. VII Int. Mineral Processing Congr., Part III. Gordon and Breach Sc, (1987) 25-29i. Publ., New Cork, pp. 127-138
- 13) Fuerstenau M.C., Nebo C.O, Elango B.V, Han K.N, "The kinetics of leaching galena with ferric nitrate, *Metallurgical Transactions B*. Volume 18B
- 14) Rath, P.C., Paramguru, R.K and Jena, P.K., "Kinetics of Dissolution of Sulphide Minerals in Ferric Chloride Solution. 1: Dissolution of Galena, Sphalerite and Chalcopyrite". *Trans. Inst. Min. Metall.*, 97 (1998): C150 – C158
- 15) Habashi Fathi, *Textbook of Hydrometallurgy*, Laval University, Segunda Edición, pp 406-431 Quebec City Canadá (1999)
- 16) Skoog / West "Química Analítica" Ed. Mc Graw Hill, Cuarta Edición, Pág. 725.(2002)