



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

**ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERIA QUÍMICA E
INDUSTRIAS EXTRACTIVAS**

**“LIXIVIACIÓN DE GALENA A ELEVADA PRESIÓN Y TEMPERATURA
EMPLEANDO: ÁCIDO CÍTRICO, CARBONATO, ACETATO Y
CITRATO DE AMONIO”**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
INGENIERO EN METALURGIA Y MATERIALES.
P R E S E N T A:
GODINEZ MORENO ERIKA NAYELLI

DIRECTOR DE TESIS: DR. FRANCISCO JAVIER JUÁREZ ISLAS.



México D.F.

Diciembre del 2010



SECRETARIA
DE
EDUCACION PUBLICA

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS

DEPARTAMENTO DE EVALUACIÓN Y SEGUIMIENTO ACADÉMICO



T-178-10.

México, D. F., a 25 de octubre de 2010.

Al C. Pasante:
ERIKA NAYELLI GODÍNEZ MORENO
Calle 17 # Manzana 22
Bosques de la Colmena
Nicolás Romero
Estado de México
C.P. 54478

Boleta:
2007320245

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:

"Lixiviación de Galena a elevada presión y temperatura empleando: ácido cítrico, carbonato, acetato y citrato de amonio".

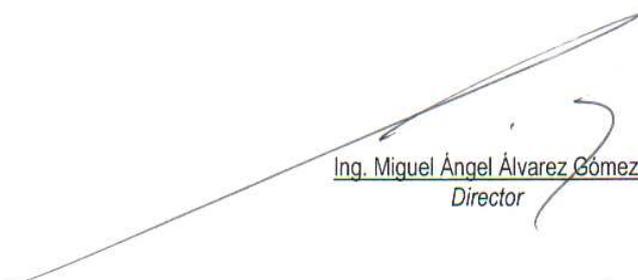
- Resumen
- Introducción
- I.- Generalidades.
- II.- Estudio Termodinámico.
- III.- Desarrollo Experimental.
- IV.- Resultados y análisis de resultados.
- Conclusiones.
- Bibliografía.
- Apéndice.

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 Asesor o Director
Ced. Prof. 1332430


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


Ing. Miguel Ángel Álvarez Gómez
Director



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS



Departamento de Evaluación y Seguimiento Académico

SECRETARIA
DE
EDUCACION PUBLICA

T-178-10

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

A la C. Pasante:
ERIKA NAYELLI GODÍNEZ MORENO
Presente

Boleta:
2007320245

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:

“Lixiviación de Galena a elevada presión y temperatura empleando: ácido cítrico carbonato, acetato y citrato de amonio”.

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. Elías Rangel
Salinas
Secretario

CONTENIDO

	Página
LISTA DE FIGURAS	I
LISTA DE TABLAS	II
LISTA DE GRÁFICAS	III
RESUMEN	IV
INTRODUCCIÓN	1
I GENERALIDADES	3
1.1 INTRODUCCIÓN	3
1.1.1 Extracción de metales	4
1.2 PIROMETALÚRGIA DEL PLOMO	6
1.2.1 Proceso Parkes	8
1.2.2 Problemas ambientales	10
1.3 HIDROMETALÚRGIA DEL PLOMO	11
1.3.1 Lixiviación	11
1.3.1.1 Métodos de lixiviación	12
1.3.2 Lixiviación a presión	14
1.3.3 Lixiviación de sulfuros	16
1.3.3.1 Sulfuros solubles en medio alcalino	17
1.3.3.2 Lixiviación de especies sulfuradas en ambiente oxidante	17
1.3.3.3 Uso de oxígeno como agente oxidante para la lixiviación de sulfuros	18
1.3.3.4 Uso de oxígeno y agua	18
1.3.4 Antecedentes	19
1.3.4.1 Medios de lixiviación de la Galena	19
1.3.4.2 Lixiviación Amoniacal de Sulfuros	20
II ESTUDIO TERMODINÁMICO	21

2.1 DIAGRAMAS DE POURBAIX	21
2.1.1 HSC Chemistry	22
2.1.2 Construcción de diagramas de Pourbaix	23
2.1.2.1 Diagrama de Pourbaix para sistema Pb-H ₂ O a 125 °C	24
2.1.2.2 Diagrama de Pourbaix para sistema Ag-H ₂ O a 125 °C	24
2.1.2.3 Diagrama de Pourbaix para sistema Ag-S-H ₂ O a 125 °C	25
2.1.2.4 Diagrama de Pourbaix para sistema Pb-S-H ₂ O a 125 °C	25
2.1.2.5 Diagrama de Pourbaix para sistema Pb-C-S-H ₂ O a 125 °C	26
2.1.2.6 Diagrama de Pourbaix para sistema Ag-C-S-H ₂ O a 125 °C	26
2.1.2.7 Diagrama de Pourbaix para sistema Ag-N-S-H ₂ O a 125 °C	27
2.1.2.8 Diagrama de Pourbaix para sistema Pb-N-S-H ₂ O a 125 °C	27
2.2 DIAGRAMAS DE DISTRIBUCIÓN DE ESPECIES	28
2.2.1 Diagrama de Distribución de Especies	28
2.2.1 Construcción de Diagramas de Distribución de Especies	28
2.2.1.1 Hydra & MEDUSA	28
2.2.2 Diagramas de distribución de especies de los sistemas para carbonato; Pb ²⁺ -CO ₃ ²⁻ , Ag ⁺ -CO ₃ ²⁻ .	30
2.2.3 Diagramas de distribución de especies de los sistemas para amonio; Pb ²⁺ -NH ₃ , Ag ⁺ -NH ₃ .	31
2.2.4 Diagramas de distribución de especies de los sistemas para nitrato; Pb ²⁺ -NO ₃ ⁻ , Ag ⁺ -NO ₃ ⁻ .	32
2.2.5 Diagramas de distribución de especies de los sistemas para acetato; Pb ²⁺ -CH ₃ COO ⁻ , Ag ⁺ -CH ₃ COO ⁻ .	33
2.2.6 Diagrama global de distribución de especies de todos los sistemas empleados en la lixiviación para plomo	34
2.2.7 Diagrama global de distribución de especies de todos los sistemas empleados en la lixiviación para plata.	34
III DESARROLLO EXPERIMENTAL	35
3.1 EXPERIMENTACIÓN	35
3.1.1 Concentrado	35

3.1.2 Reconstrucción mineralógica	35
3.1.3 Reactivos	36
3.2 DESCRIPCIÓN DE EQUIPO	36
3.2.1 Equipo de experimentación	36
3.2.2 Equipo para análisis de muestras	37
3.2.2.1 Análisis de muestras líquidas	37
3.2.2.2 Análisis de muestras sólidas	37
3.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	38
3.3.1 Procedimiento para la lixiviación de Galena	38
3.4 VARIABLES DE EXPERIMENTACIÓN	39
3.5 DIAGRAMA DE FLUJO DEL DESARROLLO EXPERIMENTAL	40
4 RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	41
4.1 CONDICIONES EXPERIMENTALES	41
4.2 RESULTADOS DE LA DISOLUCIÓN DE PLOMO	42
4.3 RESULTADOS DE LA DISOLUCIÓN DE PLATA	42
4.4 ANÁLISIS DE RESULTADOS	43
4.4.1 LIXIVIACIÓN CON CARBONATO DE AMONIO	43
4.4.1.1 Efecto del pH	43
4.4.1.2 Efecto de agente modificador de pH	44
4.4.2 LIXIVIACIÓN CON CITRATO DE AMONIO	46
4.4.2.1 Efecto del pH	46
4.4.3 LIXIVIACIÓN CON ACETATO DE AMONIO	49
4.4.3.1 Efecto de pH	49
4.4.4 LIXIVIACIÓN CON ÁCIDO CÍTRICO	53
4.4.4.1 Efecto de la concentración de ácido cítrico.	53
CONCLUSIONES	55
BIBLIOGRAFÍA	57
APÉNDICE	58

LISTA DE FIGURAS

	Página
<i>Figura 1 Diagrama de flujo de una refinería de plomo (Cortesía de la Compañía Metalúrgica Mexicana Peñoles S.A de C.V.)</i>	6
<i>Figura 2. Energía libre molar parcial de la solución de plata en plomo líquido, y la integral de energía libre de formación de la aleación Ag-Zn a 340°C.</i>	9
<i>Figura 3. Proceso Parkes para el desplatado de plomo.</i>	9
<i>Figura 4 Diagrama de flujo del proceso Sherritt Gordon</i>	15
<i>Figura 5. Procesos de lixiviación para especies sulfuradas</i>	16
<i>Figura 6. Especificaciones del sistema químico para la construcción de diagramas Eh-pH</i>	23
<i>Figura 7 Diagrama de Pourbaix del sistema Pb-H₂O a 125°C</i>	24
<i>Figura 8 Diagrama de Pourbaix del sistema Ag-H₂O a 125°C</i>	24
<i>Figura 9 Diagrama de Pourbaix del sistema Ag-S-H₂O a 125°C</i>	25
<i>Figura 10 Diagrama de Pourbaix del sistema Pb-S-H₂O a 125°C</i>	25
<i>Figura 11 Diagrama de Pourbaix del sistema Pb-C-S-H₂O a 125°C</i>	26
<i>Figura 12 Diagrama de Pourbaix del sistema Ag-C-S-H₂O a 125°C</i>	26
<i>Figura 13 Diagrama de Pourbaix del sistema Ag-N-S-H₂O a 125°C</i>	27
<i>Figura 14 Diagrama de Pourbaix del sistema Pb-N-S-H₂O a 125°C</i>	27
<i>Figura 15 Diagrama de flujo para la elaboración de Diagramas de Distribución de Especies</i>	29
<i>Figura 16 Diagrama de distribución de especies para el sistema Pb²⁺- CO₃²⁻</i>	30
<i>Figura 17 Diagrama de distribución de especies para el sistema Ag⁺- CO₃²⁻</i>	30
<i>Figura 18 Diagrama de distribución de especies para el sistema Ag⁺- NH₃</i>	31
<i>Figura 19 Diagrama de distribución de especies para el sistema Pb²⁺- NH₃</i>	31
<i>Figura 20 Diagrama de distribución de especies para el sistema Pb²⁺- NO₃⁻</i>	32
<i>Figura 21 Diagrama de distribución de especies para el sistema Ag⁺- NO₃⁻</i>	32
<i>Figura 22 Diagrama de distribución de especies para el sistema Pb²⁺-CH₃COO⁻</i>	33
<i>Figura 23 Diagrama de distribución de especies para el sistema Ag⁺-CH₃COO⁻</i>	33
<i>Figura 24 Diagrama global de distribución de especies para plomo.</i>	34
<i>Figura 25 Diagrama global de distribución de especies para plata.</i>	34
<i>Figura 26 Reactor autoclave</i>	37
<i>Figura 27 Diagrama de flujo del desarrollo experimental</i>	40

LISTA DE TABLAS

	Página
<i>Tabla 1 Ventajas y desventajas de los procesos hidrometalúrgicos y pirometalúrgicos</i>	5
<i>Tabla 2 Composición química del concentrado</i>	35
<i>Tabla 3. Reconstrucción mineralógica del concentrado</i>	35
<i>Tabla 4 Reactivos de lixiviación</i>	36
<i>Tabla 5 Variables de experimentación</i>	39
<i>Tabla 6 Condiciones Experimentales</i>	41
<i>Tabla 7 Disolución de plomo</i>	42
<i>Tabla 8 Disolución de plata</i>	42
<i>Tabla 9 Condiciones experimentales para la lixiviación con carbonato de amonio</i>	43
<i>Tabla 10 Condiciones experimentales para la lixiviación con citrato de amonio</i>	46
<i>Tabla 11 Condiciones experimentales para la lixiviación con acetato de amonio</i>	49
<i>Tabla 12 Condiciones experimentales para la lixiviación con ácido cítrico</i>	53

LISTA DE GRÁFICAS

	Página
<i>Gráfica 1 Efecto del pH para plomo en la lixiviación con carbonato de amonio</i>	43
<i>Gráfica 2 Efecto del agente modificador de pH para plomo en la lixiviación con carbonato de amonio</i>	45
<i>Gráfica 3 Efecto del pH para plomo en la lixiviación con citrato de amonio</i>	47
<i>Gráfica 4 Difractograma de residuos de lixiviación con citrato de amonio para la prueba 6.</i>	47
<i>Gráfica 5 Difractograma de residuos de lixiviación con citrato de amonio para la prueba 7.</i>	48
<i>Gráfica 6 Efecto del pH para plata en la lixiviación con citrato de amonio</i>	48
<i>Gráfica 7 Efecto de pH para plomo en la lixiviación con acetato de amonio</i>	50
<i>Gráfica 8 Difractograma de residuos de lixiviación con acetato de amonio.</i>	50
<i>Gráfica 9 Efecto de pH alcalino para plomo en la lixiviación con acetato de amonio.</i>	51
<i>Gráfica 10 Efecto de pH para plata en la lixiviación con acetato de amonio</i>	52
<i>Gráfica 11 Efecto de la concentración de ácido cítrico para plomo</i>	54
<i>Gráfica 12 Efecto de la concentración de ácido cítrico para plata</i>	54

RESUMEN

En la actualidad se busca desarrollar nuevas alternativas para el mejor aprovechamiento de los recursos naturales, el caso de los minerales es uno de ellos. México es uno de los principales países productores de plata la cual en su mayoría se extrae de la Galena, este tipo de concentrados se procesan por vía pirometalúrgica, sin embargo se presenta el inconveniente de la contaminación al aire debido a las grandes emisiones de plomo y dióxido de azufre gas, las cuales se encuentran fuera de los valores normados.

Por lo que se pretende desarrollar una alternativa por medio de un proceso hidrometalúrgico, donde los concentrados de plomo se traten con diferentes reactivos a fin de evitar dicha contaminación, de tal forma que los metales de valor contenidos en el concentrado de plomo, como es el caso de la plata se puedan obtener también en solución, para su posterior recuperación en forma metálica y/o sales que puedan ser aprovechadas

La experimentación se realiza en un reactor autoclave, donde se llevara a cabo la lixiviación del concentrado de plomo, empleando diferentes reactivos tales como: Carbonato de amonio $[(\text{NH}_4)_2 \text{CO}_3]$, acetato de amonio $(\text{CH}_3\text{COONH}_4)$, citrato de amonio $[(\text{NH}_4)_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7]$ y ácido cítrico $[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}]$, teniendo como variables del proceso, el valor de pH, concentración del agente lixivante así como el modificador de pH.

Determinando la factibilidad del empleo de cada reactivo, se obtiene que para el carbonato de amonio se presenta disolución en cuanto a plomo, no ocurriendo lo mismo en el caso de la plata, no obstante la cantidad de plomo presente en solución alcanza un 5% con respecto al total, mientras que al emplear citrato de amonio como agente lixivante la cantidad de plomo en solución incrementa un 50%, en cuanto a la disolución de plata se presenta el mismo comportamiento que con el carbonato de amonio, siguiendo el mismo fenómeno para la lixiviación con acetato de amonio.

El comportamiento más considerable es el presentado en la lixiviación con ácido cítrico, donde se alcanzaron valores de disolución para plomo de aproximadamente el 100% en sus diversas especies, así como plata presente en solución.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad la mayoría de la producción mundial de plomo se origina del tratamiento en el horno de soplo y la sinterización de concentrados de sulfuro de plomo, donde la galena es el mineral de plomo predominante.

Los procesos pirometalúrgicos empleados para la obtención de plomo presentan grandes emisiones de SO_2 gas al ambiente, así como elevadas cantidades de plomo volátil, dando como resultado consecuencias graves para la salud, como es el caso del saturnismo, enfermedad que se presenta debido al envenenamiento que causa el plomo al entrar al cuerpo humano.

En cuanto al SO_2 generado y emitido a la atmosfera puede oxidarse a SO_3 por diferentes medios y reaccionar con la humedad del entorno (H_2O) para producir partículas de ácido sulfúrico (H_2SO_4), las cuales se dispersan en el ambiente en forma de lluvia, llovizna, niebla, nieve y rocío, dando origen a un proceso de acidificación de la tierra y cuerpos de agua. Así mismo genera complicaciones para la salud, ya que origina dificultad para respirar, humedad excesiva en las mucosas de las conjuntivas, irritación severa en vías respiratorias e incluso al interior de los pulmones por formación de partículas de ácido sulfúrico, ocasionando vulnerabilidad en las defensas.

Aunque hay tecnología para la recuperación de plomo asociado a metales preciosos, hay dificultades considerables con respecto al medio ambiente y regularización de higiene en las plantas pirometalúrgicas ya que el polvo rico en plomo y las emisiones de gases emanados de las plantas pirometalúrgicas es un problema persistente, debido al crecimiento de restricciones sobre la descarga de los desechos gaseosos, sólidos y líquidos de las plantas metalúrgicas, por lo que el costo económico de reemplazar el equipo obsoleto en las plantas de plomo es alto y el futuro es corto, esto debido a las normas internacionales de la ecología.

En la actualidad se busca desarrollar nuevas alternativas para el mejor aprovechamiento de los recursos naturales del planeta, el caso de los minerales es uno de ellos.

México es uno de principales países productores de plata, la cual en su mayoría es extraída de la Galena (PbS) que es un sulfuro de plomo, complicando así su tratamiento, debido a los problemas ambientales ya mencionados.

Por lo que los procesos hidrometalúrgicos son una gran opción para evitar la fuga de dióxido de azufre (SO₂) al ambiente, estos procesos ofrecen muchas opciones de resolver dicha problemática, por lo que se han desarrollado numerosos estudios en la lixiviación y electroobtención de plomo.

Durante los últimos años se ha venido estudiando la lixiviación de menas de sulfuros de plomo en autoclaves a temperaturas por encima de los 100°C y altas presiones de oxígeno, con el fin de evitar las emisiones de plomo y gases contaminantes tales como el dióxido de azufre (SO₂) y obtenerlo en forma elemental (S⁰), y así determinar la factibilidad de disolver los sulfuros de plomo.

En el presente trabajo se plantean alternativas en cuanto a la lixiviación de sulfuros de plomo, empleado reactivos como: Carbonato de amonio [(NH₄)₂CO₃], acetato de amonio (CH₃COONH₄), citrato de amonio [(NH₄)₂HC₆H₅O₇] y ácido cítrico [C₆H₈O₇*H₂O], con el fin de evitar problemas ambientales a causa del tratamiento de concentrados de plomo y de esta manera liberar la plata contenida y mantener el plomo en solución.

I GENERALIDADES

1.1 INTRODUCCIÓN

A través de la historia se han conocido y empleado algunos metales, el plomo es uno de ellos el cual se encuentra en la naturaleza en distintas formas donde una de las más importantes es la Galena (PbS), la cual además de contener plomo está asociada con grandes cantidades de zinc y en menores proporciones plata, oro, cadmio, antimonio, arsénico y telurio. Su punto de fusión oscila de 925° C a 1120° C debido a este elevado punto de fusión se presenta volatilidad de impurezas en grandes cantidades. Mientras que otros elementos presentes son plata y oro, donde la plata se encuentra alrededor de 2000 onzas por tonelada, mientras que el oro se encuentra en cantidades muy pequeñas.^[1]

El mayor uso de este metal es en acumuladores de baterías, aditivos para gasolina, en materiales para la construcción, la industria metal-mecánica, para municiones de armas, capas protectoras, pinturas, aislantes para cables eléctricos y escudos para radiación. El plomo es un metal de importancia crítica, importante y estratégico debido a la dependencia de este en las actividades tanto civil como militar.

Existen diferentes procesos de extracción de metales a partir de los cuales se obtiene la extracción de plomo, dichos procesos son mencionados a continuación.

1.1.1 Extracción de metales

Los procesos de extracción de metales se pueden clasificar de la siguiente manera:

A) De acuerdo al elemento metal

- a) Metalurgia ferrosa, se desarrolla con el Fe y sus aleaciones.
- b) Metalurgia no ferrosa, trabaja con metales diferentes al hierro y sus aleaciones especialmente Cu, Ni, Zn, Pb, Al, Ti y sus aleaciones.

B) De acuerdo a la vía de extracción.

a) Vía Pirometalúrgica.

- Fundición
- Refinación

b) Vía Hidrometalúrgica.

- Lixiviación
- Separación líquido-sólido
- Purificación y concentración
- Recuperación del producto

c) Vía Electrometalúrgica

- Electrodeposición
- Electrorefinación

Ventajas y desventajas de los procesos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos.

VENTAJAS.	
HIDROMETALÚRGICOS	PIROMETALÚRGICOS
<ul style="list-style-type: none"> ◆ Extracción de iones a partir de minerales de baja ley. ◆ Selectividad de la extracción. ◆ Trabaja a bajas temperaturas. ◆ No produce humos ni polvos. ◆ Trabaja con concentrados. ◆ Los procesos tienen la flexibilidad de tratar menas complejas y además la producción de una variedad de subproductos metálicos, elevándose así los ingresos para cada proceso. 	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Elevada velocidad de reacción a altas temperaturas. ◆ Poco espacio para tratamientos de grandes volúmenes.
DESVENTAJAS	
<ul style="list-style-type: none"> ◆ Baja velocidad de reacción a temperatura ambiente. ◆ Formación de sales ◆ Tratamientos de grandes volúmenes de agua. ◆ Consumo de energía elevado, en el bombeo y agitación de soluciones. ◆ Elevado costo de reactivos. ◆ Costo de equipo y corrosión. ◆ Generación de cantidades significantes de desechos líquidos o sólidos. 	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Extracción solo de concentrados. ◆ No hay selectividad en la extracción. ◆ No se trabaja a bajas temperaturas. ◆ Obtención de escorias. ◆ Producción de humos y polvos. ◆ Uso de combustibles.

Tabla 1 Ventajas y desventajas de los procesos hidrometalúrgicos y pirometalúrgicos

1.2 PIROMETALÚRGIA DEL PLOMO

El metal es producido a partir del Alto Horno lo cual genera una gran cantidad de impurezas tales como: sulfuro, arsénico y bismuto, las cuales son eliminadas por medio del proceso de refinación. También puede contener metales de alto valor como plata y oro que deben ser recuperados por su valor económico. [2]

A continuación se presenta el diagrama del proceso convencional para la recuperación de plomo.

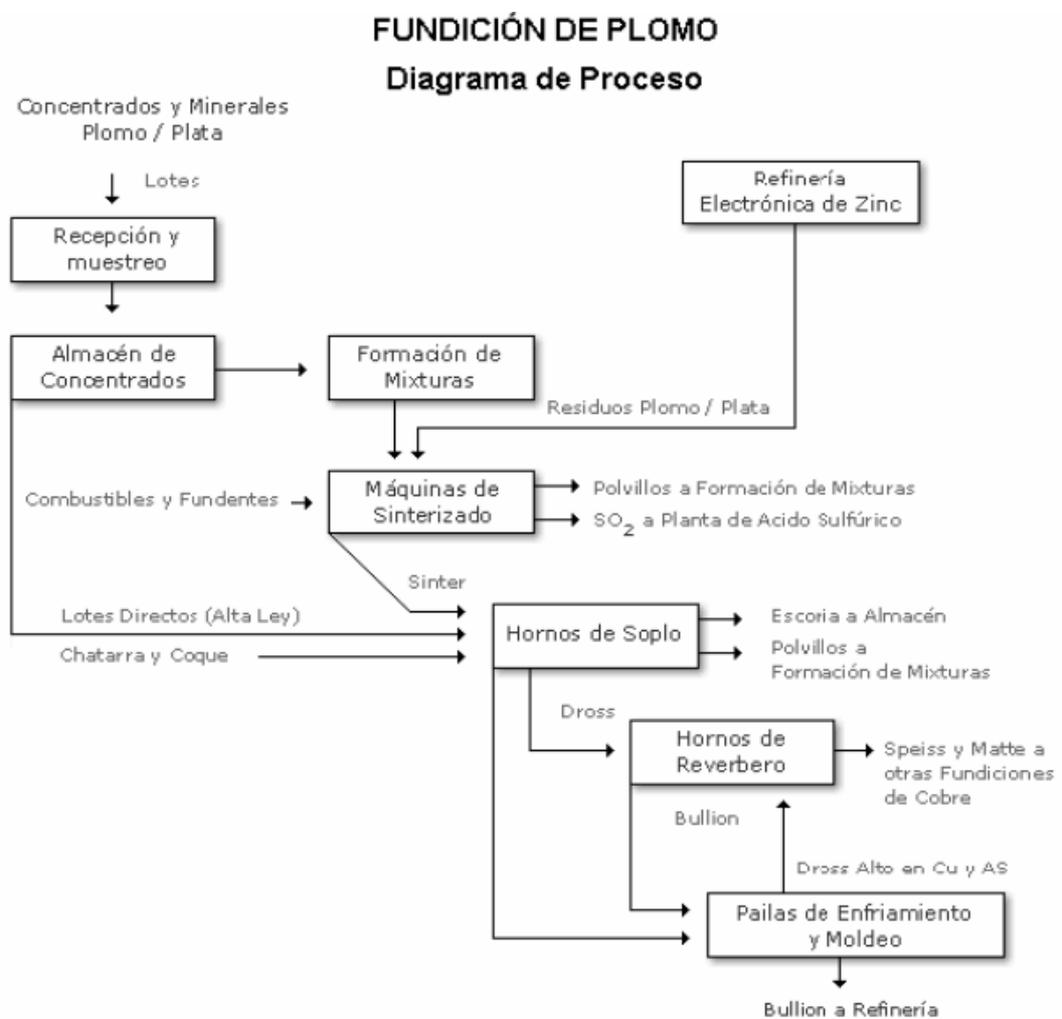


Figura 1 Diagrama de flujo de una refinería de plomo (Cortesía de la Compañía Metalúrgica Mexicana Peñoles S.A de C.V.)

La refinación del plomo es un proceso multi-etapas, debido a la presencia de impurezas y cada etapa es designada solamente para la eliminación de una o dos de las impurezas principales. ^[2]

Entre las etapas principales para la refinación se encuentran:

- 1) Reblandecimiento: Este es el paso preliminar a la refinación en el que las impurezas contenidas en el plomo son removidas, por lo tanto la operación es conocida como “Softening”. Estas impurezas son principalmente cobre, antimonio, arsénico y bismuto.
- 2) Desplatación: Es la etapa durante la refinación en donde se precipita la plata contenida en el plomo por medio de la adición de zinc. ^[3]

Estrechamente conectados con estos procesos se encuentran los siguientes procesos secundarios:

- Copelación
- Licuación
- Destilación

Debido al alto valor que presentan los metales contenidos en los concentrados de plomo se considera como un proceso importante dentro de la refinación de plomo el proceso de desplatación. Este proceso se basa en el hecho de que la plata se combina con mayor facilidad con el zinc fundido que con el plomo.

La aleación zinc/plata (Zn-Ag) es virtualmente insoluble en plomo, cuando el zinc está presente es suficiente para saturar el plomo. Por lo tanto mediante la adición de zinc a los lingotes de plomo fundido, la plata abandona el plomo para combinarse con el zinc. Este proceso es conocido como Proceso Parkes, el cual se explica a detalle a continuación. ^[4]

1.2.1 Proceso Parkes

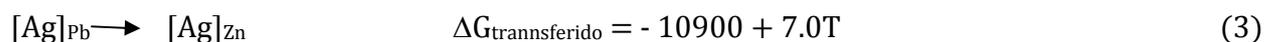
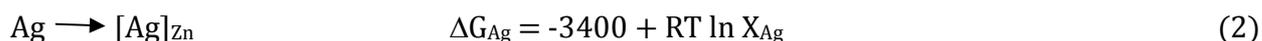
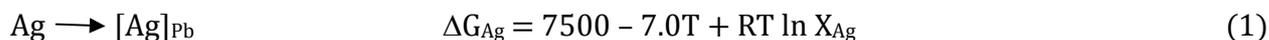
Se realiza mediante la adición de zinc al plomo líquido, con temperaturas en disminución que van desde 600°C hasta 75°C (eutéctico plata-plomo-zinc), el plomo bullion es introducido a 650°C. Mientras el plomo desciende se satura de zinc y comienza a ceder los metales preciosos a este metal a la vez que disminuye la temperatura, el plomo se enfría lentamente a una temperatura justo por encima del punto de solidificación precipitando cristales de plata-plomo que suben a la superficie del metal fundido donde se separan las capas de zinc y del mismo plomo.

El zinc se enriquece simultáneamente de plata y plomo hasta alcanzar el 15% de plata y el 20% de plomo. Por lo que se forma una fase sólida que es rica en zinc, pero contiene casi todas las impurezas de oro y plata y una pequeña cantidad de plomo, la cual se mueve hacia la superficie de la fase líquida y es removida en la superficie.

El zinc es finalmente separado de la fase de plomo rica en plata y oro por destilación alrededor de 1200° C en un retorno simple, que contiene carbón para mantener la presión de oxígeno muy baja en el sistema.

La cantidad de zinc puede ser removida por reacciones químicas como oxidación o cloración o bien por destilación. ^[5]

La termodinámica de este proceso puede ser simplemente resumida a los datos de las soluciones diluidas de plata en plomo puro y zinc puro, por lo tanto para la energía de transferencia libre de la plata contenida en el plomo al zinc, tenemos:



De estos datos junto con la integral de la energía libre de la mezcla Ag + Zn en sistema sólido a 340°C, es posible mostrar que la fase sólida de Ag + Zn estaría en equilibrio con la plata contenida en el plomo a determinado número de concentración. (Figura 2)

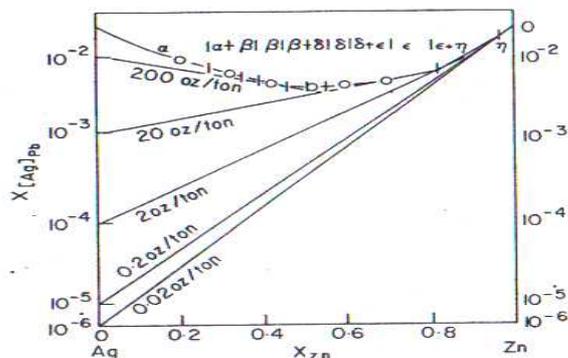


Figura 2. Energía libre molar parcial de la solución de plata en plomo líquido, y la integral de energía libre de formación de la aleación Ag-Zn a 340°C.

El sistema Pb-Zn muestra un límite de solubilidad de zinc en el plomo líquido entre el punto de fusión de plomo y el del zinc a 419°C. Por lo tanto una cantidad no despreciable de impurezas es introducida dentro de la refinación del plomo bullion durante el proceso Parkes.^[2]

En la figura 3 se muestra el diagrama de flujo del proceso Parkes.

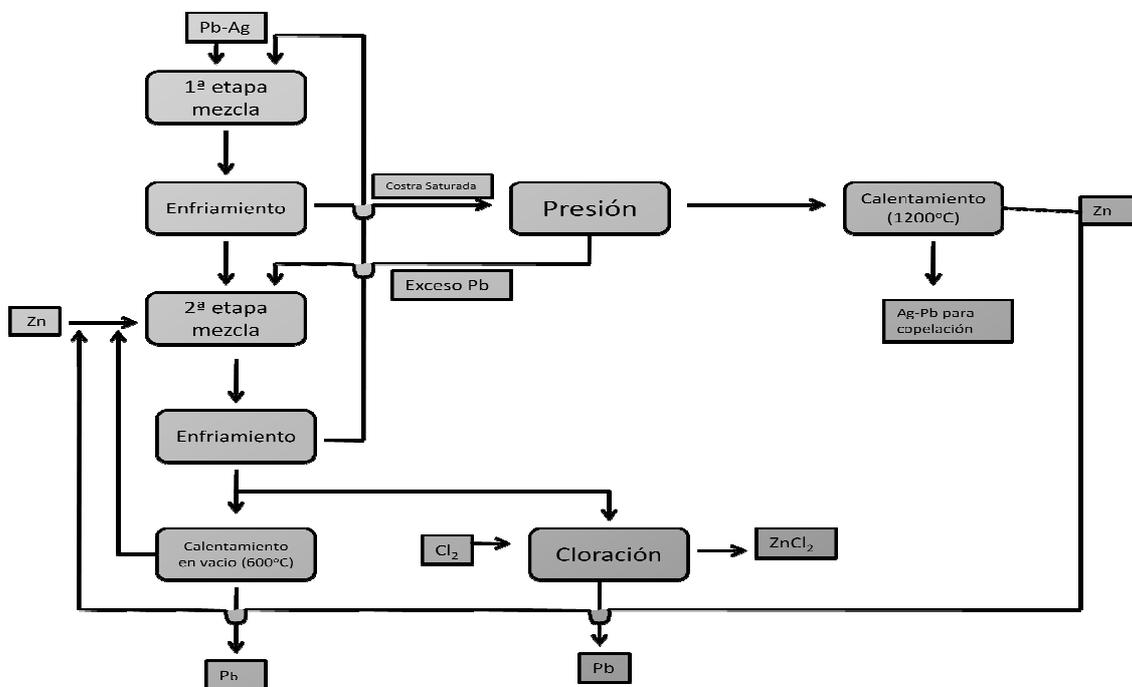


Figura 3. Proceso Parkes para el desplatado de plomo.^[3]

1.2.2 Problemas ambientales

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.

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 o plumbosis, enfermedad que se presenta por el envenenamiento que causa el plomo al entrar al cuerpo humano, generando anemia, debido a que el plomo bloquea la síntesis de hemoglobina alterando el transporte de oxígeno a la sangre. Este metal es neurotóxico por lo que puede ocasionar daños neurológicos irreversibles al llegar al cerebro.

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. ^[5]

1.3 HIDROMETALÚRGIA DEL PLOMO

Se conoce con el nombre de Hidrometalúrgia a los procesos en los cuales se recuperan metales por medio del uso de soluciones acuosas.

Uno de los procesos hidrometalúrgicos principales para la recuperación de metales es la lixiviación.^[6]

1.3.1 Lixiviación

Es un proceso en el que los valores metálicos contenidos en un mineral son transferidos selectiva y completamente, tanto como sea posible del estado sólido al líquido, dejando la ganga en la forma sólida para la separación subsecuente. El líquido que lixivia es normalmente una solución acuosa de un reactivo que reacciona con facilidad con el mineral pero no con la ganga.

La selección del reactivo para la lixiviación está controlada mayormente por los factores de selectividad y costo. Aunque las condiciones para lixiviar un mineral son determinadas por experimentación, ciertos factores son comunes en la lixiviación bajo condiciones normales de presión, como son el tamaño de partícula, composición y concentración del solvente, tiempo de contacto, temperatura, agitación, etc.

Las principales técnicas de lixiviación son:

- Lixiviación in situ
- Lixiviación por percolación
- Lixiviación en pilas
- Lixiviación por agitación
- Lixiviación a presión

1.3.1.1 Métodos de lixiviación

LIXIVIACIÓN IN SITU

Este método se ha aplicado a los minerales de cobre agotados, así como en las minas que contienen minerales de cobre con bajos contenidos.

Esta operación se realiza sin remover el mineral de la mina, la solución lixivante es distribuida al cuerpo del mineral a través de un sistema de tuberías equipadas con rociadores con un efecto de distribución uniforme para evitar la canalización. La solución resultante de la lixiviación, la cual contiene el metal recuperado es percolada y tratada por procesos como precipitación y electrodeposición. ^[4]

LIXIVIACIÓN POR PERCOLACIÓN [7]

También conocida como lixiviación en “bateas inundadas”, consiste en una batea de hormigón revestida interiormente con asfalto antiácido o resina epóxica, con un fondo falso de madera y tela filtrante, que se llena con el mineral hasta 3/4 de su capacidad en altura y se inunda con solución lixivante. Desde el fondo filtrante las soluciones son recirculadas y traspasadas a la siguiente batea. Las sucesivas recirculaciones permiten subir el contenido del metal en la solución rica, para ser enviadas posteriormente a recuperación electrolítica directa.

Es un método aplicable solo a minerales con una cinética de disolución extremadamente rápida, tiene una duración de 6 a 12 días.

LIXIVIACIÓN EN BOTADEROS [7]

La lixiviación en botaderos o dump leaching, consiste en el tratamiento de minerales de muy baja ley. Las soluciones lixiviantes se riegan sobre la superficie usando sistemas de goteros o aspersores, la recolección de las soluciones es por gravedad hacia lagunas o piscinas especialmente habilitadas para este efecto.

Los ciclos de estas operaciones son habitualmente muy largos, cercanos a 1 año, con bajas recuperaciones entre el 40% y 60% y con los costos de operación más bajos del mercado.

LIXIVIACION EN PILAS ^[4]

Este método depende en gran parte de la oxidación de minerales sulfurosos por exposición a agua y aire. Es un método útil para tratar minerales de bajo grado, presentando un 60 % de extracción.

Para este método de lixiviación es necesario construir las pilas con mineral molido con el fin de aglomerar los finos y restituir la permeabilidad del mineral, la homogenización del mineral se lleva a cabo en un tambor aglomerador provisto en su interior con tuberías para el suministro de agua, se humedece el mineral y posteriormente se adiciona el ácido, la solución resultante es enviada a proceso de electrodeposición o extracción por solventes.

LIXIVIACIÓN POR AGITACIÓN

Es empleado en minerales de alta ley o minerales con contenidos de alto valor, este proceso conlleva una molienda húmeda la cual se justifica por la mejor recuperación y menor tiempo de procesamiento.

El mineral finamente molido dentro de los estanques de lixiviación, tiene mayor área expuesta a la lixiviación y la agitación permite disminuir el espesor de la capa límite, maximizando al mismo tiempo el área de la interfase gas-líquido.

La agitación se puede realizar con agitadores rotativos mecánicos o bien con aire tipo air-lift en reactores denominados Pachuca. ^[7]

Tipo mecánico: En este mecanismo los sólidos son mantenidos en suspensión en un tanque circular provisto en la parte superior por una propela revolviendo sobre un eje vertical central, circulando el flujo a elevada velocidad previniendo la sedimentación y asegurando una mezcla íntima, así como el contacto de sólido con solvente. Se involucra un factor de tiempo largo ya que los tanques empleados están conectados en serie, teniendo así una agitación sucesiva y una continuidad de la operación segura. ^[4]

Agitadores de aire comprimido: Estos generalmente están en función del principio air-lift, el aire comprimido es introducido en la parte inferior por un tubo vertical sumergido. Las burbujas de aire se mezclan con la pulpa causando una disminución en la densidad del fluido en el tubo, en comparación con un equivalente de volumen del fluido en la otra parte del tanque, el fluido es enviado a la parte superior de la tubería por una presión hidrostática, donde se forman cascadas dentro del tanque causando una circulación continua de la pulpa. ^[4]

1.3.2 Lixiviación a presión

Durante los últimos años se han desarrollado varios procesos para lixiviar menas de sulfuros en autoclaves a temperaturas superiores a los 100°C y altas presiones de oxígeno. La ventaja de la presión y la temperatura elevadas es que los equilibrios son más favorables y lo que es más importante, una mayor velocidad de reacción. La disolución es favorecida por incrementos de temperatura y presión particularmente cuando la solución es asistida por la presencia de una fase gaseosa.

Esta lixiviación se realiza con dos fines:

Para acelerar la disolución de todos los valores que contiene la lixiviación y para mejorar el régimen de solubilización de los sólidos que en el mejor de los casos solo son lentamente solubles a presión atmosférica. Las autoclaves que se emplean en la lixiviación a presión permiten temperaturas más altas que las que es posible tener con los tanques abiertos y esto acelera la rapidez de disolución.

Los reactivos como el oxígeno, son frecuentemente importantes para la disolución rápida de los componentes metálicos y la cantidad de estos gases que se pueden mantener en la solución lixivante dependerá de la presión de gas en el autoclave, disolviéndose una gran cantidad.

Los materiales tales como los sulfuros que son relativamente insolubles en condiciones normales de lixiviación en tanques abiertos, se vuelven solubles si se puede mantener una presión sumamente alta, eliminando así el tratamiento preliminar de tostación al que deben de ser sometidos los sulfuros antes de lixivarse.

Los procesos de lixiviación pueden efectuarse en soluciones ácidas o amoniacales, éstas últimas son particularmente adecuadas para poner al cobalto, níquel y cobre en solución como complejos amoniacales.

La lixiviación a presión a temperatura elevada puede efectuarse también en solución ácida, como es el caso de concentrados de zinc, esta puede ser una alternativa a los métodos actuales de tostación- lixiviación. ^[8]

El proceso consiste en mezclar el concentrado en ácido y oxígeno para ser separados dentro de la autoclave, donde se genera una presión y temperatura elevadas, es necesaria la agitación para mantener los sólidos en suspensión e incorporar el gas. ^[9]

Uno de los procesos más antiguos y mejor conocido del uso de elevada presión, es el proceso Bayer y el proceso Sherritt Gordon.

Este último consiste en lixiviar una mena de sulfuros de Fe-Co-Ni-Cu con amoníaco alrededor de 105°C, bajo una presión de aire de aproximadamente 8 atm. Esto hace que el cobalto, el níquel y el cobre se incorporen en la solución, en tanto que el hierro precipita como hidróxido. El azufre en la mena se oxida dando principalmente sulfato, aunque en parte se convierte en iones tiosulfato y politionato. [8]

En la figura 4 se muestra el diagrama de flujo del proceso Sherritt Gordon.

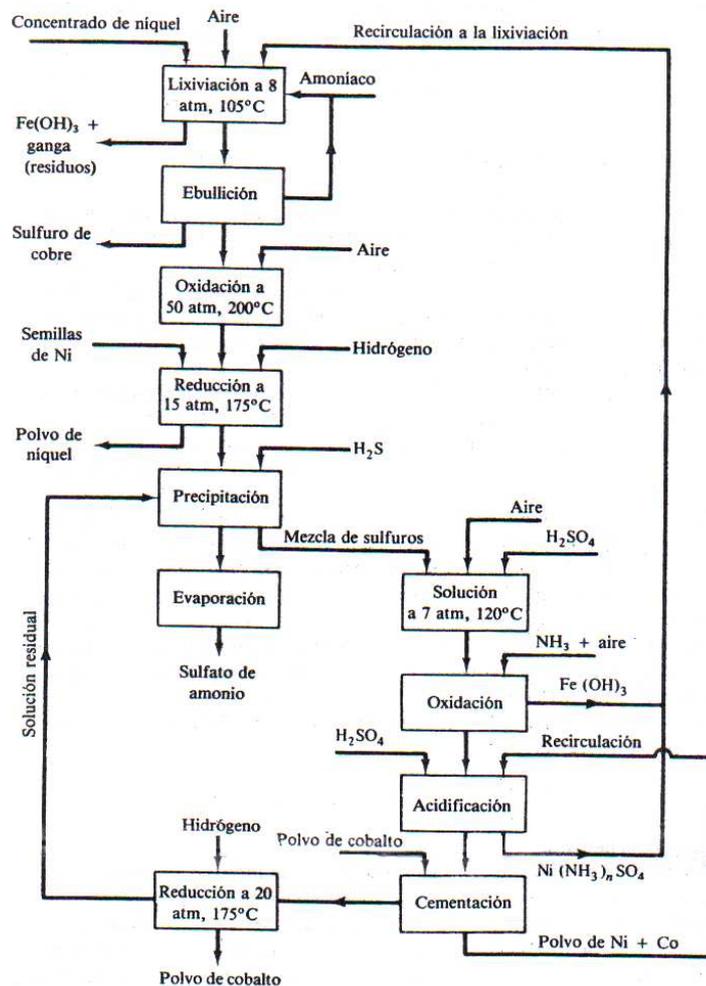


Figura 4 Diagrama de flujo del proceso Sherritt Gordon

1.3.3 Lixiviación de sulfuros ^[7]

Manejo de azufre

En general las especies minerales sulfuradas son insolubles en agua, aún a elevadas temperaturas, sin embargo desde el punto de vista de su comportamiento frente a la disolución, los minerales sulfurados pueden clasificarse entre los que se disuelven:

- En presencia de ambientes reductores, generando ya sea H_2S si se trata de un medio ácido o bien liberando el ión sulfuro S^{2-} , si es en ambiente alcalino.
- En presencia de agentes oxidantes, generando azufre elemental S^0 el que si bien en condiciones neutras o alcalinas se oxida a sulfato (SO_4^{2-} mostrando valencia +6 para el azufre) en condiciones ácidas puede mantenerse estable como tal.

En el siguiente diagrama se aprecia un esquema que resume los diferentes procesos de lixiviación para las especies sulfuradas.

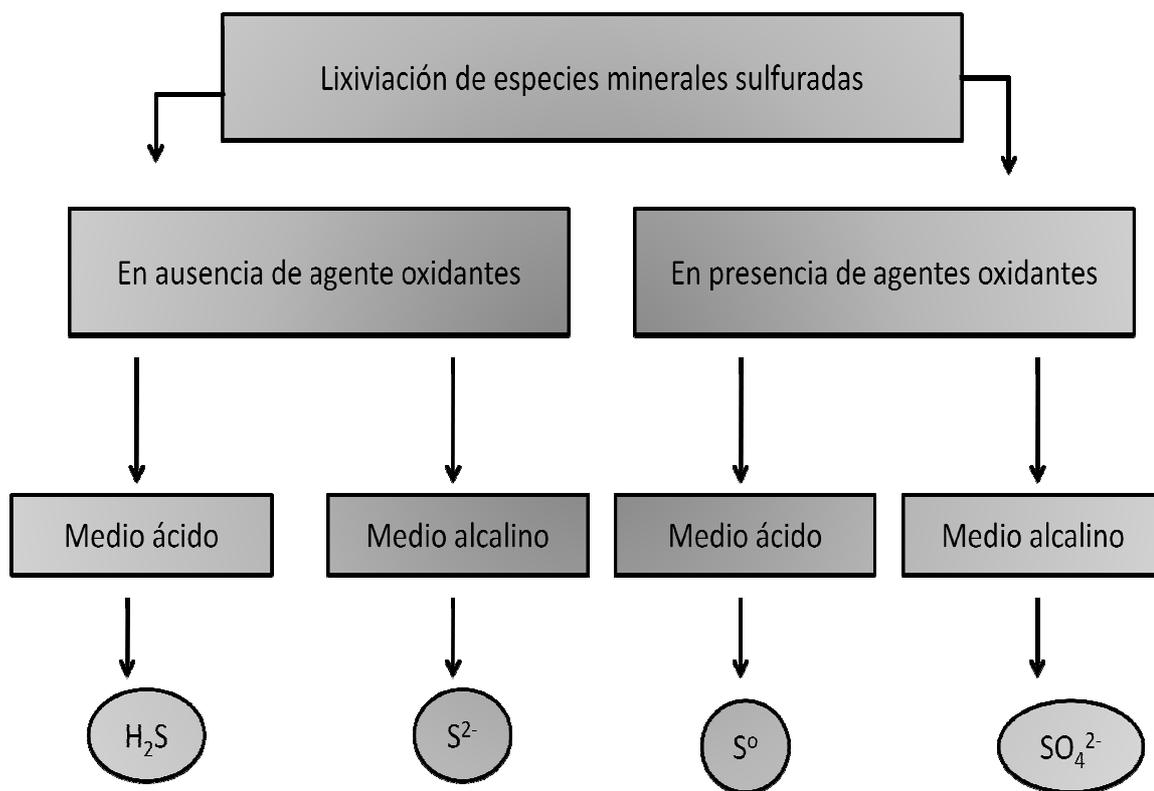


Figura 5. Procesos de lixiviación para especies sulfuradas

1.3.3.1 Sulfuros solubles en medio alcalino

Se requiere trabajar a temperaturas superiores a 100°C a una presión de 4 a 10 atm, ya que a temperatura ambiente estas reacciones son lentas, no así a temperaturas superiores. Es el caso de la Galena (PbS) en el cual se usa un medio alcalino, éste forma con el metal un anión estable según se observa en la reacción general.



Este tipo de tratamiento con solvente alcalino no presenta aplicaciones industriales conocidas en la actualidad, a menos que se trate del procesamiento de residuos en procesos de limitada importancia.

1.3.3.2 Lixiviación de especies sulfuradas en ambiente oxidante

Los agentes oxidantes más comunes para lixiviar especies minerales sulfuradas son:

- Oxígeno
- Agua oxigenada
- Ion férrico
- Acido nítrico
- Acido sulfúrico concentrado
- Gas cloro disuelto
- Hipoclorito de sodio

Al elegir el oxidante más adecuado debe tenerse presente que el oxígeno como agente oxidante tiene la gran ventaja de que no necesita ser regenerado y que no introduce iones extraños en el sistema de lixiviación, los que pueden eventualmente contaminar el producto.

El mecanismo de lixiviación en presencia de agentes oxidantes puede ser de tipo químico o bien electroquímico.

- Mecanismo químico con formación de azufre elemental S⁰: Normalmente se trata del caso de los sulfuros que son solubles en ácido.
- Mecanismo químico con formación de sulfatos SO₄²⁻: Estos casos ocurren en medio neutro. Son muy lentos en condiciones ambiente, pero se aceleran a temperaturas altas.

1.3.3.3 Uso de oxígeno como agente oxidante para la lixiviación de sulfuros

La oxidación acuosa de sulfuros por medio del oxígeno en condiciones ambiente es un proceso lento, en cambio si se eleva la temperatura y/o la presión parcial de oxígeno la cinética se acelera en forma dramática.

El oxígeno puede usarse con éxito en combinación con: agua, ácido diluido (normalmente H_2SO_4) con una solución alcalina o un hidróxido de amonio. Este último caso está restringido solo al Cu, Ni y Sb ya que son los únicos metales capaces de formar en solución ventajosamente los complejos de aminas solubles.

1.3.3.4 Uso de oxígeno y agua

La reacción solamente tiene lugar a una velocidad razonable si se usan altas temperaturas y presiones:



Este método de tratamiento encuentra las siguientes aplicaciones:

- Disolución de los sulfuros simples de níquel, cobalto y cobre: En estos casos se requieren temperaturas de unos $200^\circ C$ y una presión de 40 atm, de esta manera la reacción se completa en unas 2 o 3 horas.
- Eliminación de componentes indeseables desde un concentrado: Por ejemplo en la limpieza de concentrados sulfurados de plomo: 50.6% Pb, 8.7% Zn y 6.5%Cu. En este caso los sulfuros de zinc, cobre, arsénico y antimonio se solubilizan a $220^\circ C$ y 54 atm, con lo que se obtiene un concentrado purificado de sulfato de plomo (ya que es insoluble en medio sulfato) listo para ser enviado a la fundición.

1.3.4 Antecedentes

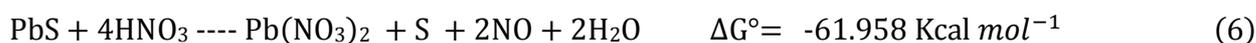
1.3.4.1 Medios de lixiviación de la Galena

De los medios de lixiviación que se emplean en hidrometalurgia para la disolución de Galena, los más estudiados son: el ácido nítrico, ácido clorhídrico y sus mezclas. Entre los agentes oxidantes se pueden mencionar: el oxígeno, ión férrico, ácido nítrico e hipoclorito de sodio. ^[10]

Ácido nítrico

La utilización de este ácido es limitada debido a su alto costo. Posee un alto poder oxidante, que podría darle buenas perspectivas para alcanzar niveles altos de recuperación de metales. La falta de una tecnología adecuada, que permita la generación del ácido nítrico a partir de los óxidos de nitrógeno que se forman desalienta la comercialización de un método de tratamiento basado en este ácido.

Para la Galena, la lixiviación con ácido nítrico se mantiene debajo de 40°C y se produce nitrato de plomo y azufre elemental, de acuerdo a la siguiente reacción.



La solución se neutraliza a pH 6 para precipitar hierro y zinc. ^[11]

Ácido clorhídrico

A diferencia del ácido nítrico y del ácido sulfúrico concentrado, el ácido clorhídrico no es un oxidante, cuando reacciona con los sulfuros y si no se agrega simultáneamente un agente oxidante, el azufre contenido en ellos se convierte en ácido sulfhídrico. En este caso se requerirá un proceso adicional para que este gas sea convertido en azufre elemental. ^[12]

Sales de Cloruro

Existe un énfasis especial en el estudio del medio cloruro, para tratar los concentrados de Galena por hidrometalurgia. La química de los metales en solución de cloruro es más controlable, que los sistemas basados en sulfatos. ^[10]

Varias de las sales metálicas que se forman son considerablemente más solubles que sus correspondientes sales de sulfatos, y las soluciones de cloruro férrico y cúprico son agentes oxidantes para varios sulfuros minerales.

1.3.4.2 Lixiviación Amoniacal de Sulfuros

La lixiviación amoniacal de los sulfuros es algo más rápida que la lixiviación ácida por lo que se han sugerido procesos en donde tal lixiviación se efectúa con aire o con oxígeno a presión atmosférica y temperaturas cercanas a los 100°C, pero la lixiviación amoniacal se efectúa más comúnmente a presión elevada y temperaturas mayores a 100°C.

Esta lixiviación oxida todo el azufre de la mena a sulfato. Este puede convertirse entonces en sulfato de amonio y venderse como fertilizante o puede hacerse reaccionar con cal para formar sulfato de calcio (CaSO₄), el cual se descarta y amoníaco que se regresa al proceso. Una desventaja de la lixiviación amoniacal es que los metales preciosos, como el oro y la plata, no se disuelven y se pierden en las colas.

En cuanto a concentrados de plomo la lixiviación se efectúa a una temperatura de 120°C y presiones de O₂ de 2 atm y un pH de 5.5. Generalmente el 30% de plomo contenido en el concentrado es convertido en PbSO₄ después de 4 horas. Para lograr una conversión del 96% de plomo, se realiza un procedimiento similar empleando 6 mol de NH₃ por mol de Pb teniendo como resultado la conversión de plomo en 1h. ^[10]

II ESTUDIO TERMODINÁMICO

2.1 DIAGRAMAS DE POURBAIX

Los diagramas potencial- pH (Eh-pH) o diagramas de Pourbaix muestran las áreas de la estabilidad termodinámica de las diferentes especies en una solución acuosa. Las áreas de estabilidad se presentan como una función del pH y las escalas de potencial electroquímico.

Una utilidad sobresaliente de estos diagramas es la información acerca de la posibilidad termodinámica para que una reacción ocurra. Estos diagramas pueden ser considerados como un medio para interpretar hechos experimentales conocidos.

Los diagramas son importantes para poder predecir reacciones de óxido-reducción y evaluar la capacidad para realizarlas o prevenirlas con el fin de lograr el resultado deseado.

El tipo más simple de estos diagramas se basa en un sistema químico que consiste en un elemento químico y una solución de agua, el sistema puede contener varios tipos de especies tales como iones disueltos, óxidos, óxidos de condensados e hidróxidos, etc.

Por lo general una gran cantidad de especies existen en los diagramas Eh-pH a condiciones fijas. Los diagramas de Pourbaix simplifican esta situación mostrando solo la especie predominante en cada área de estabilidad. Las líneas en los diagramas representan el Eh-pH-condiciones, en las que el contenido de las especies adyacentes es la misma en el estado de equilibrio. Sin embargo estas especies existen siempre en pequeñas cantidades en ambos lados de estas líneas y pueden tener un efecto sobre las aplicaciones prácticas. Las líneas en los diagramas también se pueden representar con ecuaciones de reacción química y pueden ser divididas en 3 grupos según el tipo de reacción química.

Horizontales: Representan las reacciones involucradas con e^- pero independientes del pH.

Diagonales: Representan reacciones involucradas con los dos electrones y H (+a)-OH, y (-a)-iones.

Verticales: Representa las reacciones involucradas con H^+ u OH^- pero son independientes del Eh.

A pesar de la gran cantidad de especies presentes en estos diagramas, estos suelen presentar algunas limitaciones tales como:

- El tratamiento termodinámico excluye los datos cinéticos. Esto quiere decir que las velocidades de reacción no son tomadas en cuenta para construir los diagramas.
- Se utilizan solamente aquellos equilibrios que conciernen a un metal, aniones y especies completas en unión con el agua.
- Los datos termodinámicos de las especies involucradas en la reacción y utilizadas para la construcción no siempre son confiables.
- Los valores de pH en los diagramas se refieren siempre a la acidez de la solución.

Para la construcción de diagramas de Pourbaix a temperaturas diferentes a 298K (25°C), existen métodos tales como es el método de Salvi y de Bethune, el método del principio de estados correspondientes de Criss y Cobble ^[13], de igual manera se pueden manejar diferentes software tales como HSC Chemistry.

2.1.1 HSC Chemistry

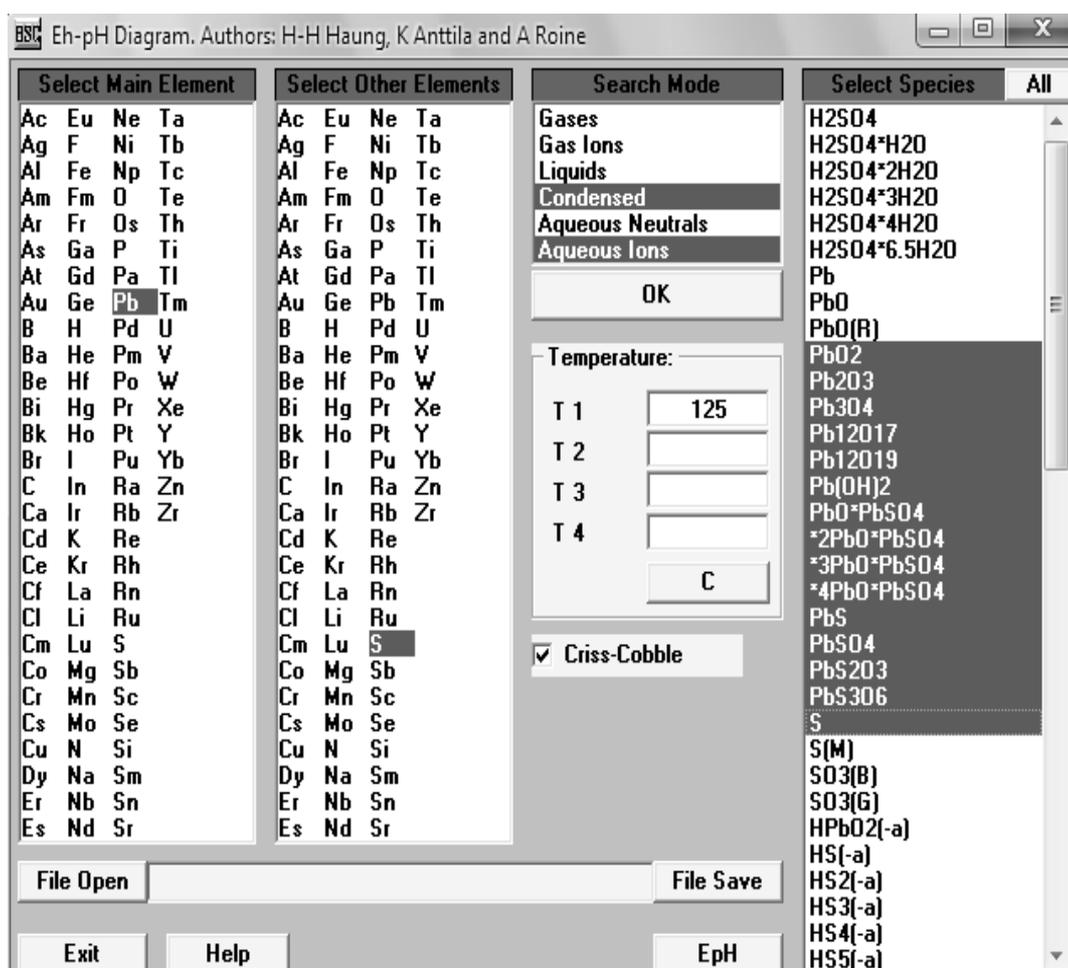
Para construcción de los diagramas con HSC Chemistry se deben de considerar varios aspectos al especificar el sistema químico y el análisis de los resultados del cálculo.

HSC realiza los cálculos utilizando sustancias puras estequiométricas. En la práctica los minerales pueden contener elementos de impurezas y la composición puede diferir ligeramente de la estequiométrica.

Este programa emplea el método de Criss y Cobble, la elaboración de los diagramas de Pourbaix se realiza con la selección del elemento principal y su respectiva combinación (S, N, C), se selecciona la temperatura y las especies a considerar las cuales pueden ser: Gases, Gases Iónicos, Líquidos, Condensados, Acuosos Neutrales y Acuosos Iónicos.

En la figura 6 se aprecia la ventana de especificaciones del sistema químico

Figura 6. Especificaciones del sistema químico para la construcción de diagramas Eh-pH



2.1.2 Construcción de diagramas de Pourbaix

Para el análisis termodinámico de la lixiviación de Galena (PbS) con: Acetato de amonio ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$), citrato de amonio $[(\text{NH}_4)_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7]$ y carbonato de amonio $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]$, se parte de la construcción de los diagramas de Pourbaix de los sistemas Pb-H₂O, Pb-S-H₂O, Pb-N-H₂O, Pb-N-S-H₂O, Pb-C-S-H₂O, a una temperatura de 125°C, de esta misma manera se construyeron estos diagramas para plata, empleando las mismas condiciones.

Las figuras 7 y 8 muestran los diagramas Pb-H₂O y Ag-H₂O a 125°C, los cuales nos indican la formación de óxidos para ambos casos, presentándose en mayor escala a pH alcalino y potencial elevado.

2.1.2.1 Diagrama de Pourbaix para sistema Pb-H₂O a 125 °C

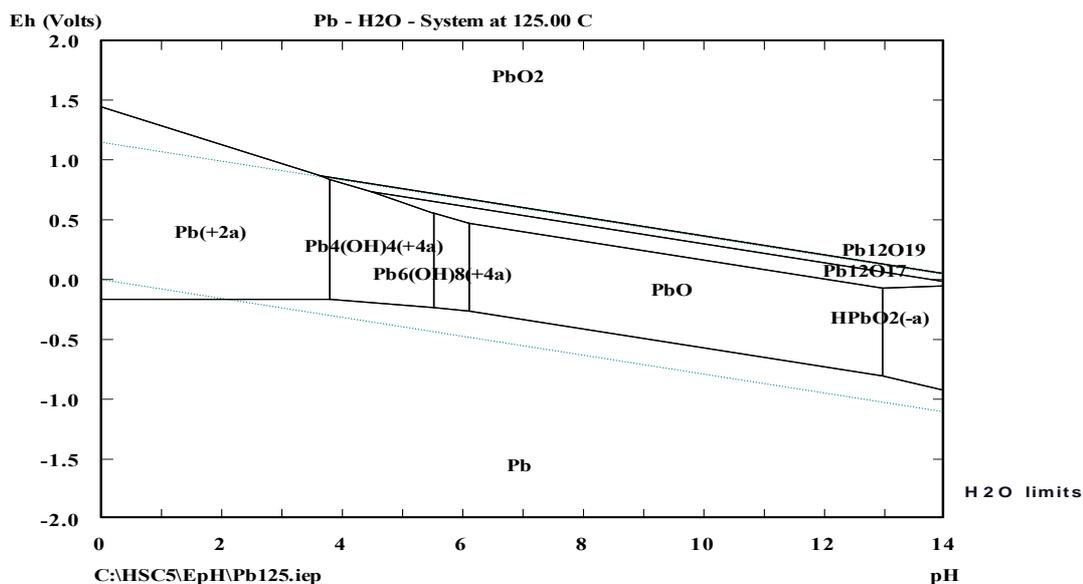


Figura 7 Diagrama de Pourbaix del sistema Pb-H₂O a 125°C.

2.1.2.2 Diagrama de Pourbaix para sistema Ag-H₂O a 125 °C

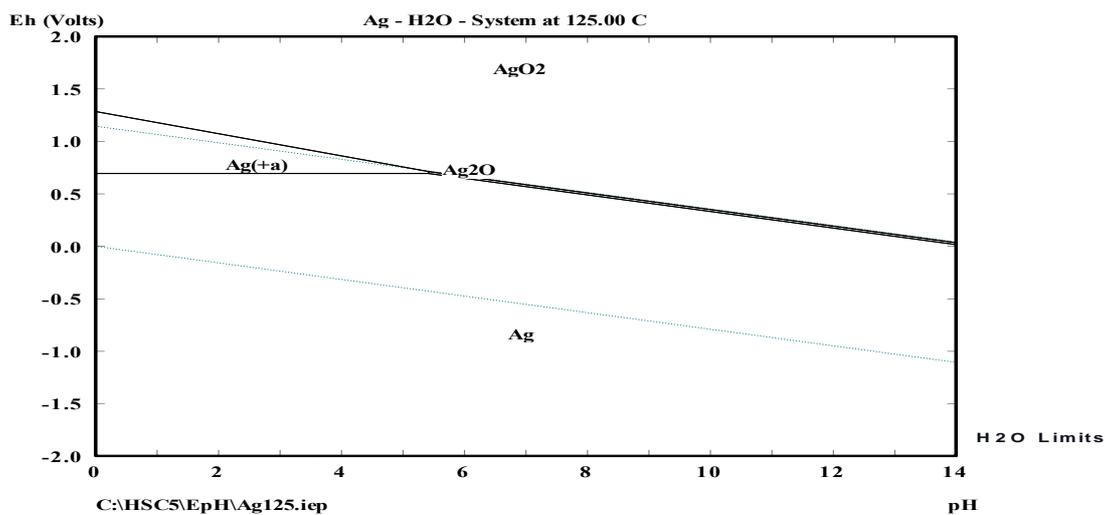


Figura 8 Diagrama de Pourbaix del sistema Ag-H₂O a 125°C

En las figuras 9 y 10 se observan los diagramas de Pourbaix de los sistemas Ag-S-H₂O y Pb-S-H₂O a 125°C, en el caso de la plata se observa la formación de iones sulfatos, los cuales no reaccionan para la formación de especies con este elemento, mientras que en el caso del plomo se tiene una mayor formación de óxidos en intervalos de pH alcalinos y menor potencial.

2.1.2.3 Diagrama de Pourbaix para sistema Ag-S-H₂O a 125 °C

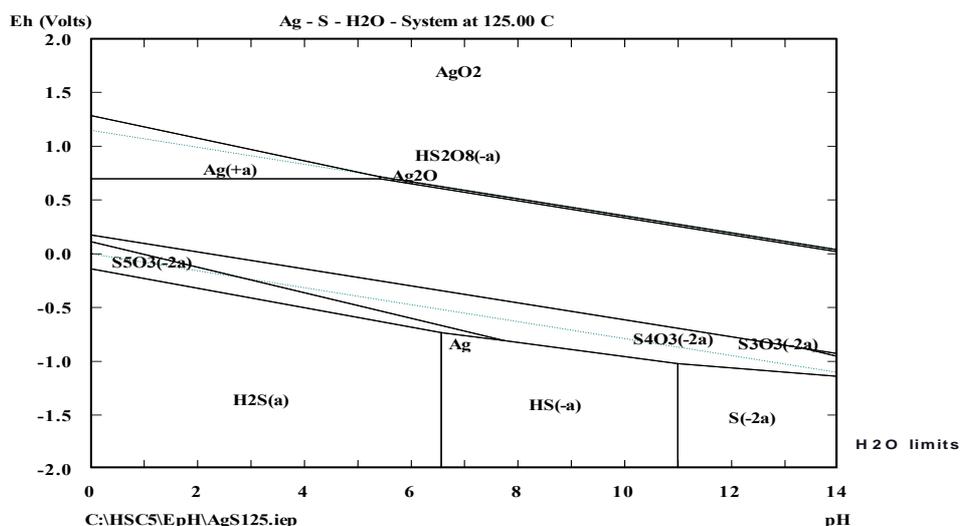


Figura 9 Diagrama de Pourbaix del sistema Ag-S-H₂O a 125°C

2.1.2.4 Diagrama de Pourbaix para sistema Pb-S-H₂O a 125 °C

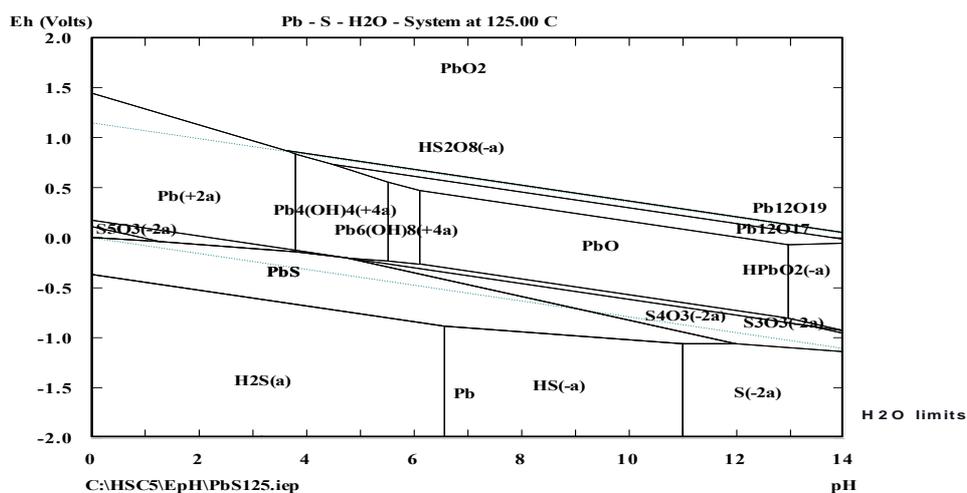


Figura 10 Diagrama de Pourbaix del sistema Pb-S-H₂O a 125°C

Para las figuras 11 y 12 se tienen los diagramas de los sistemas Ag-C-S-H₂O y Pb-C-S-H₂O los cuales son necesarios para analizar las posibles reacciones que se presentan con el reactivo Carbonato de Amonio [(NH₄)₂ CO₃], de donde se observa que se tiene una formación de carbonato de plomo a pH ácido, así como la permanencia de los óxidos y la combinación de ambas especies para valores alcalinos de pH. Mientras que para la plata se tiene una fase muy estable de carbonato de plata (AgCO₃) a valores de pH que van desde ácidos hasta alcalinos, de igual manera se obtienen óxidos a pH alcalinos.

2.1.2.5 Diagrama de Pourbaix para sistema Pb-C-S-H₂O a 125 °C

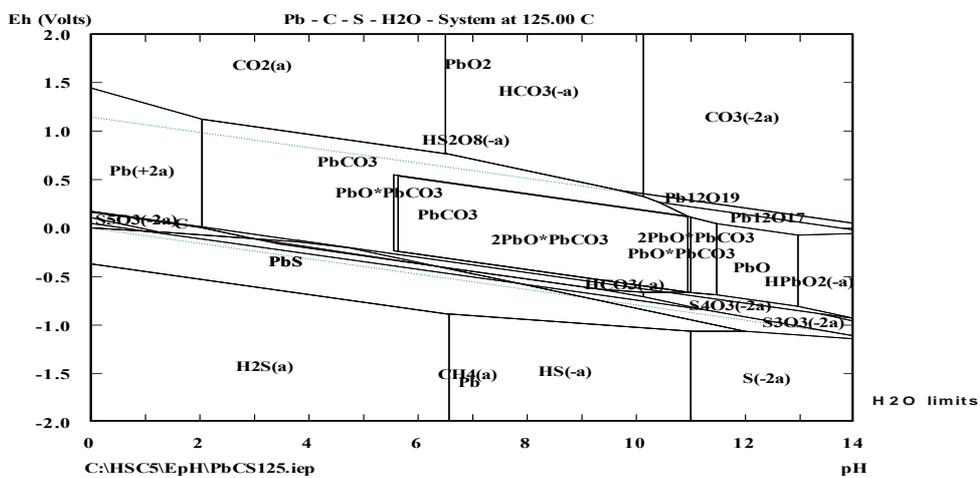


Figura 11 Diagrama de Pourbaix del sistema Pb-C-S-H₂O a 125°C

2.1.2.6 Diagrama de Pourbaix para sistema Ag-C-S-H₂O a 125 °C

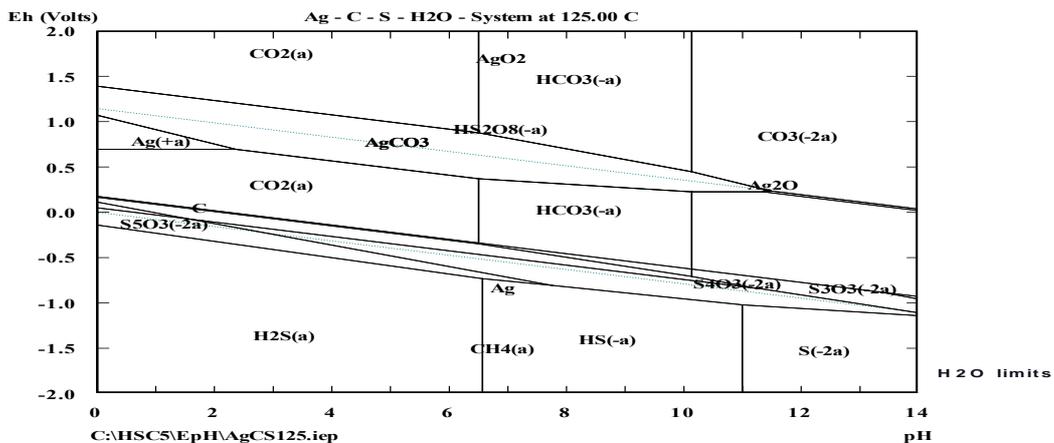


Figura 12 Diagrama de Pourbaix del sistema Ag-C-S-H₂O a 125°C

Para el caso del Citrato de Amonio $[(\text{NH}_4)_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7]$, se tienen las figuras 13 y 14 las cuales muestran los sistemas Pb-N-S-H₂O y Ag-N-S-H₂O, donde se observa que la plata no presenta ninguna reacción ya que se encuentran en especies iónicas, mientras que en el plomo se mantienen estables los óxidos y las especies iónicas.

2.1.2.7 Diagrama de Pourbaix para sistema Ag-N-S-H₂O a 125 °C

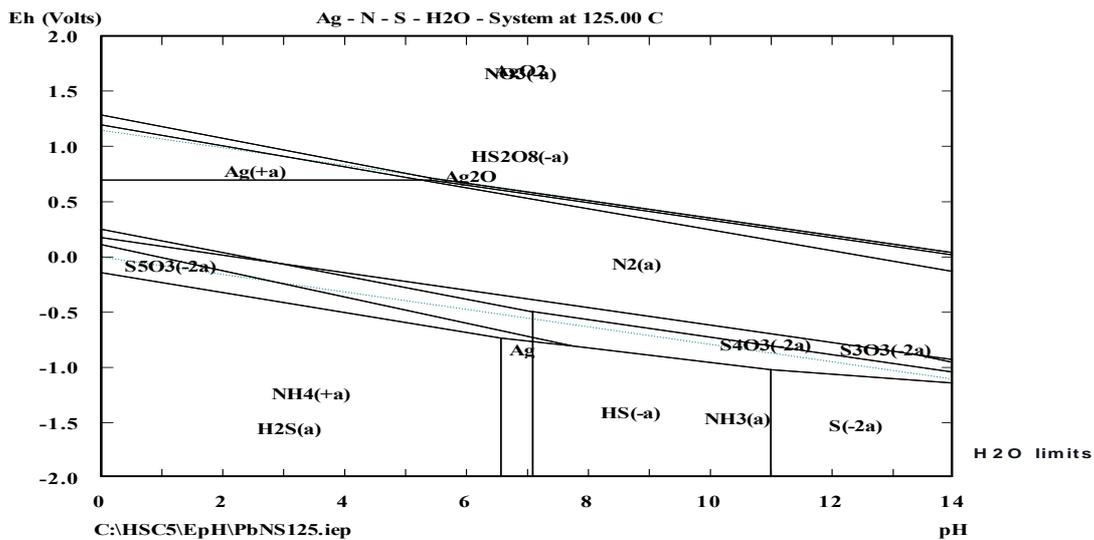


Figura 13 Diagrama de Pourbaix del sistema Ag-N-S-H₂O a 125°C

2.1.2.8 Diagrama de Pourbaix para sistema Pb-N-S-H₂O a 125 °C

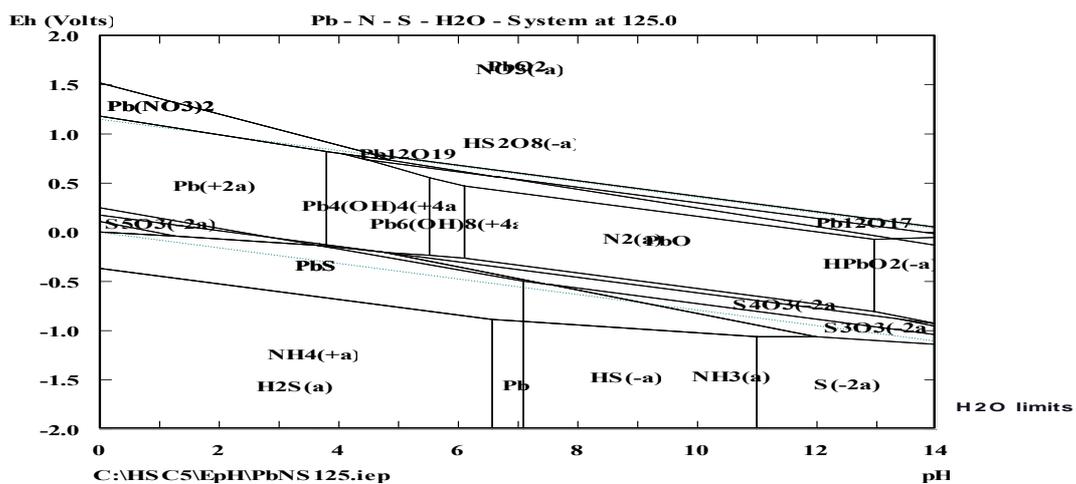


Figura 14 Diagrama de Pourbaix del sistema Pb-N-S-H₂O a 125°C

2.2 DIAGRAMAS DE DISTRIBUCIÓN DE ESPECIES

2.2.1 Diagrama de Distribución de Especies

Son diagramas utilizados para la representación de los sistemas ácido-base y de ión complejo, estos diagramas muestran la fracción de la cantidad total de una sustancia que se encuentra en una forma dada en función de cierta variable, como el pH.

Para el análisis termodinámico de la etapa de lixiviación de Galena se construyeron los diagramas de distribución para las siguientes especies de plomo: Pb^{2+} - CO_3^{2-} , Pb^{2+} - OH^- , Pb^{2+} - CH_3COO^- , Pb^{2+} - NH_3 , de igual manera para los sistemas de plata: Ag^+ - CO_3^{2-} , Ag^+ - OH^- , Ag^+ - CH_3COO^- , Ag^+ - NH_3 . Para ambos elementos se realizaron los diagramas generales en donde se combinan todas las especies empleadas durante la experimentación.

2.2.1 Construcción de Diagramas de Distribución de Especies

Se llevo a cabo por medio de dos Software que se explicaran a continuación.

2.2.1.1 Hydra & MEDUSA

Hydra es un programa que se encarga de crear archivos de datos que posteriormente serán utilizados por el software MEDUSA, el cual crea los diagramas de equilibrio químico. Este software utiliza una base de datos con las constantes de equilibrio.

Estos diagramas son creados a partir de la base de datos binaria en la cual se pueden agregar, modificar y remover datos. Posteriormente se genera un archivo de datos en el software Hydra, este archivo es llevado a MEDUSA para la generación del diagrama.

La figura 15 muestra un diagrama de flujo donde se aprecia el procedimiento para la generación de los Diagramas de Distribución de Especies.

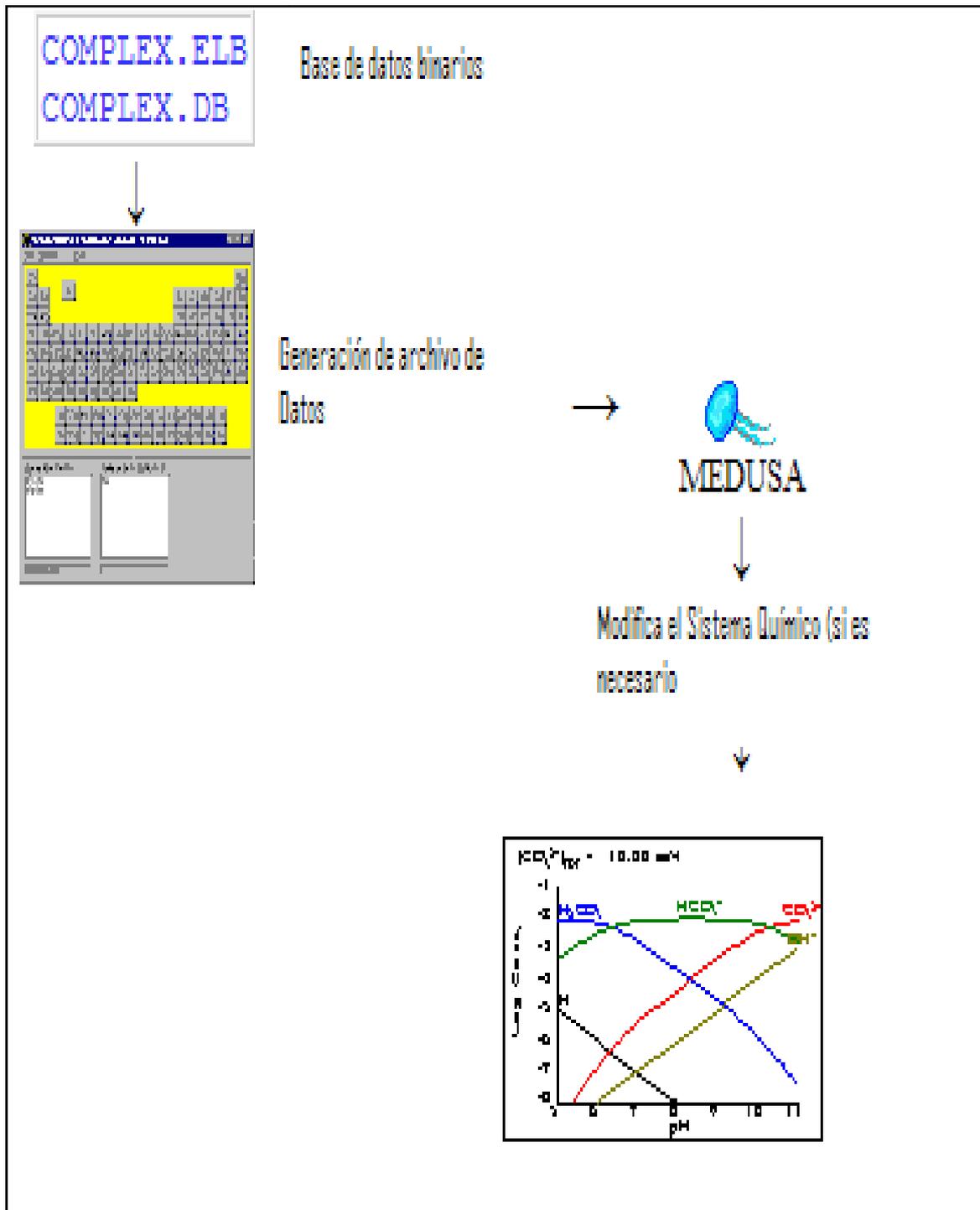


Figura 15 Diagrama de flujo para la elaboración de Diagramas de Distribución de Especies

2.2.2 Diagramas de distribución de especies de los sistemas para carbonato; $\text{Pb}^{2+}\text{-CO}_3^{2-}$, $\text{Ag}^+\text{-CO}_3^{2-}$.

En las figuras 16 y 17 se muestran los diagramas de distribución de especies para el sistema $\text{Pb}^{2+}\text{-CO}_3^{2-}$ y del sistema $\text{Ag}^+\text{-CO}_3^{2-}$, en los cuales se muestra el comportamiento de cada especie. En la Fig. 16 se observa la zona de mayor generación de PbCO_3 , así como la predominancia del hidróxido de plomo, mientras que en la Fig. 17 tenemos que la plata no presenta reacción con el carbonato, ya que en pH alcalinos se tiene una gran formación de óxidos.

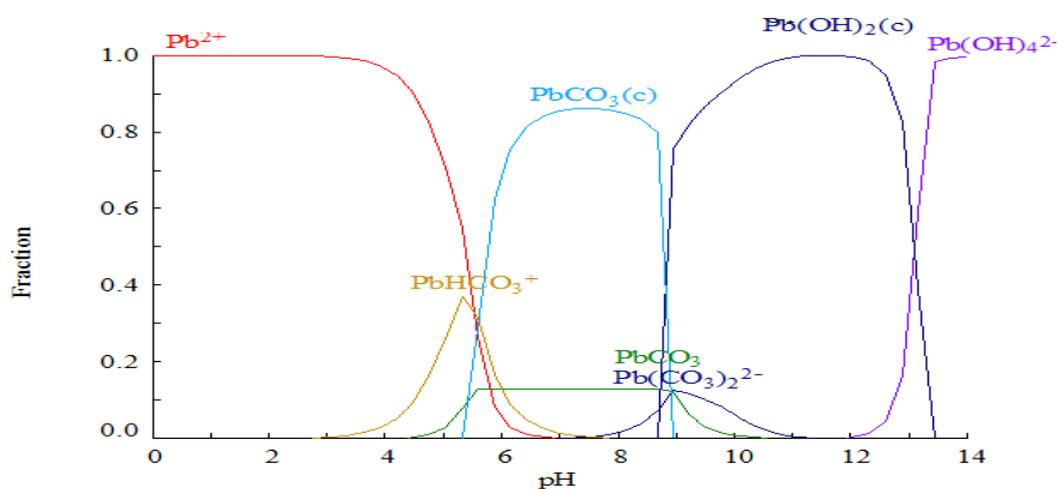


Figura 16 Diagrama de distribución de especies para el sistema $\text{Pb}^{2+}\text{-CO}_3^{2-}$

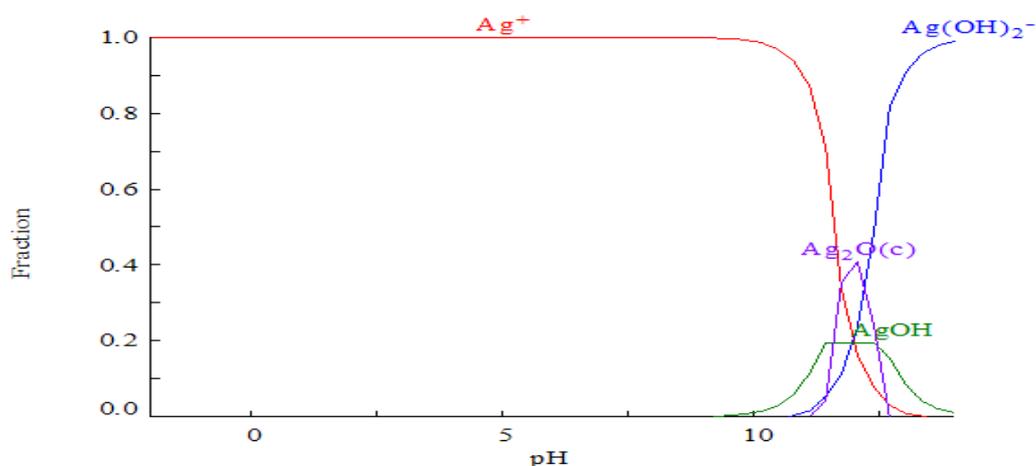


Figura 17 Diagrama de distribución de especies para el sistema $\text{Ag}^+\text{-CO}_3^{2-}$

2.2.3 Diagramas de distribución de especies de los sistemas para amonio; Pb^{2+} - NH_3 , Ag^+ - NH_3 .

Los diagramas para los sistemas de amonio se representan en las figuras 18 y 19, donde se puede observar para el caso de la plata la formación de amonio de plata en un intervalo de pH que parte de 6, mientras que para el plomo no se presenta reacción alguna con esta especie, puesto que predominan los hidróxidos de plomo.

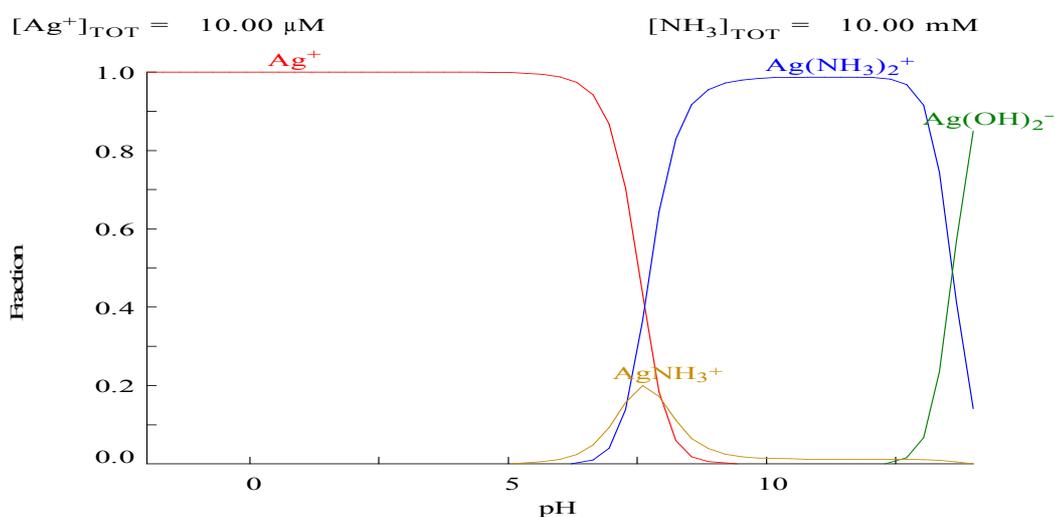


Figura 18 Diagrama de distribución de especies para el sistema Ag^+ - NH_3

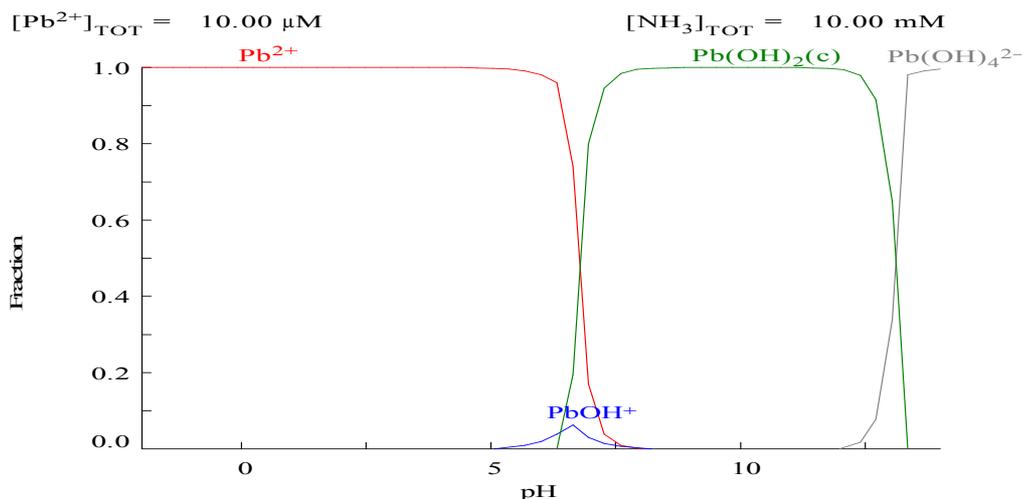


Figura 19 Diagrama de distribución de especies para el sistema Pb^{2+} - NH_3

2.2.4 Diagramas de distribución de especies de los sistemas para nitrato; Pb^{2+} - NO_3^- , Ag^+ - NO_3^- .

En la figura 20 se tiene el diagrama de distribución para el sistema plomo-nitrato, se observa la formación de nitrato de plomo en un intervalo de pH que va desde 0 a 7, teniendo dentro de este intervalo también la formación de hidróxido de plomo en forma sólida a partir del un pH=6, mientras que el hidróxido de plomo se presenta en forma iónica a un pH que va de 5 a 7, en el caso de la plata no se presenta ningún tipo de reacción, manteniéndose las especies de hidróxido.

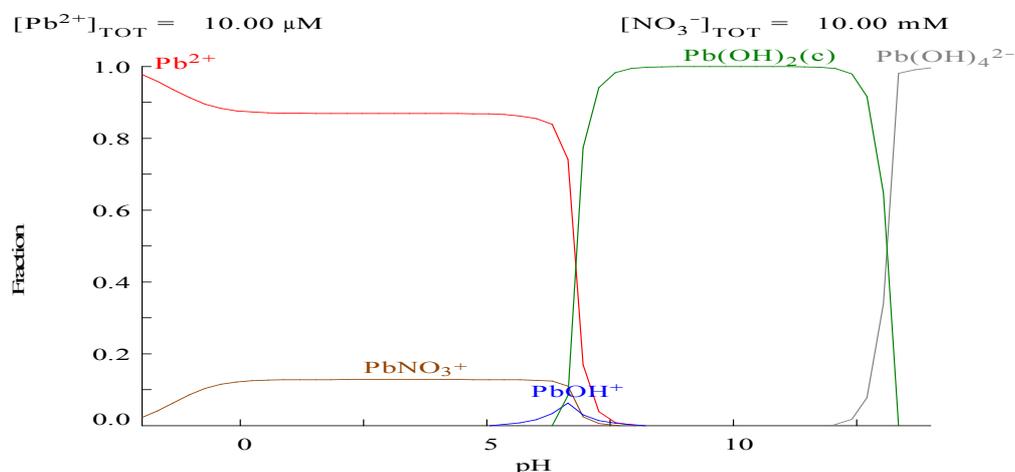


Figura 20 Diagrama de distribución de especies para el sistema Pb^{2+} - NO_3^-

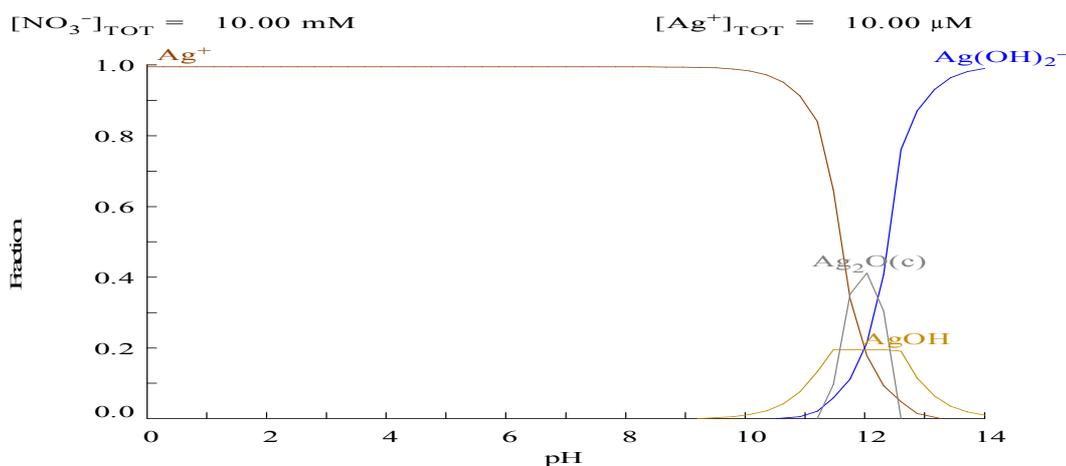


Figura 21 Diagrama de distribución de especies para el sistema Ag^+ - NO_3^-

2.2.5 Diagramas de distribución de especies de los sistemas para acetato; $\text{Pb}^{2+}\text{-CH}_3\text{COO}^-$, $\text{Ag}^+\text{-CH}_3\text{COO}^-$.

Para el sistema de plomo se tiene una zona de formación de acetato en el intervalo de pH que va de 2 a 7, mientras que para la plata el intervalo de formación de especies de acetato se da a un pH de 4 a 12, manteniéndose constantes en ambos casos las especies de hidróxido.

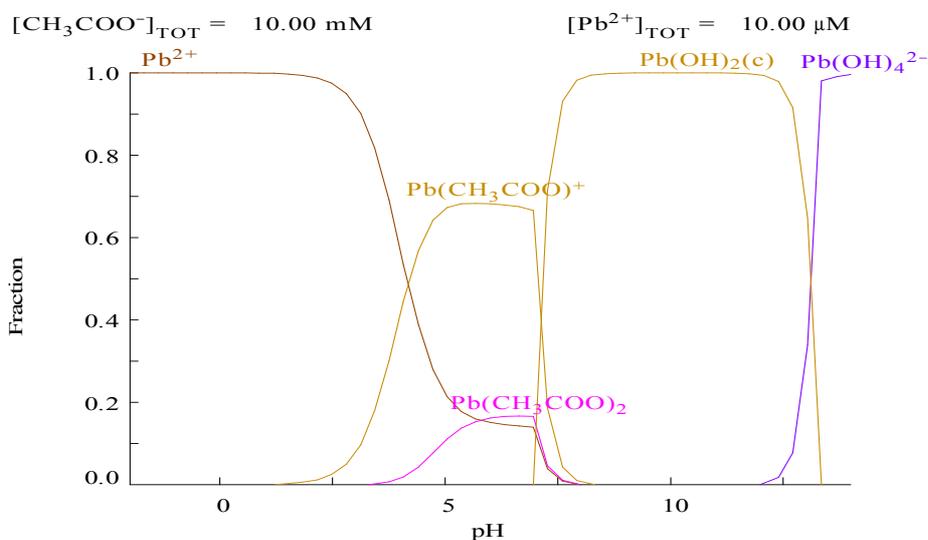


Figura 22 Diagrama de distribución de especies para el sistema $\text{Pb}^{2+}\text{-CH}_3\text{COO}^-$

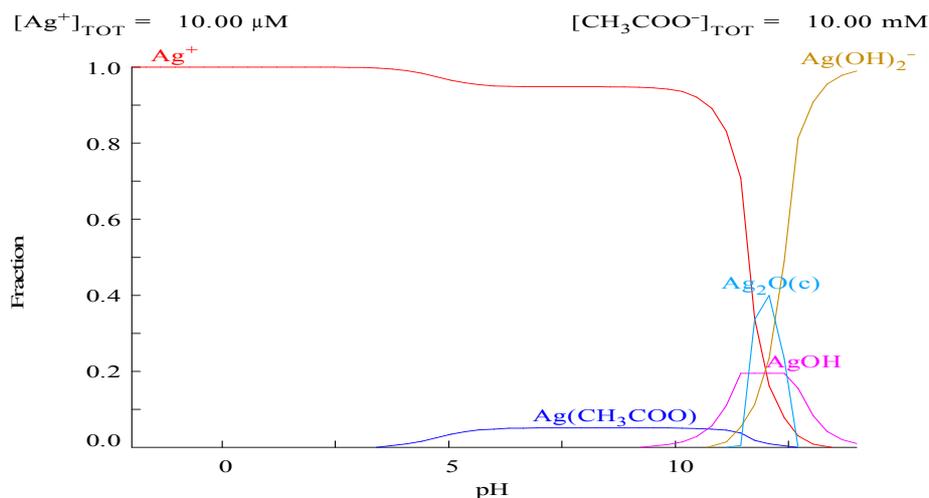


Figura 23 Diagrama de distribución de especies para el sistema $\text{Ag}^+\text{-CH}_3\text{COO}^-$

2.2.6 Diagrama global de distribución de especies de todos los sistemas empleados en la lixiviación para plomo

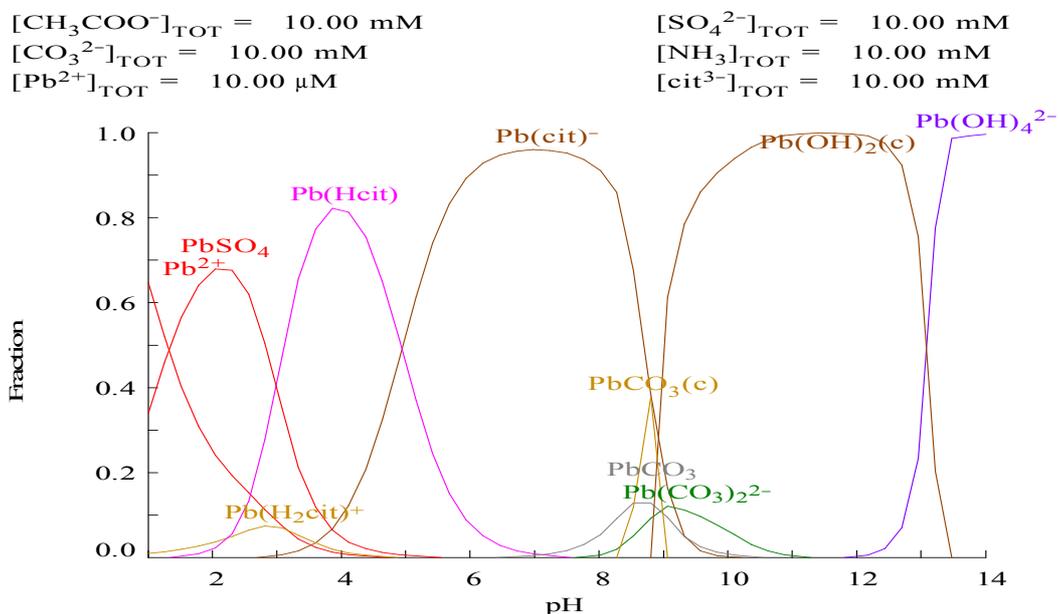


Figura 24 Diagrama global de distribución de especies para plomo.

2.2.7 Diagrama global de distribución de especies de todos los sistemas empleados en la lixiviación para plata.

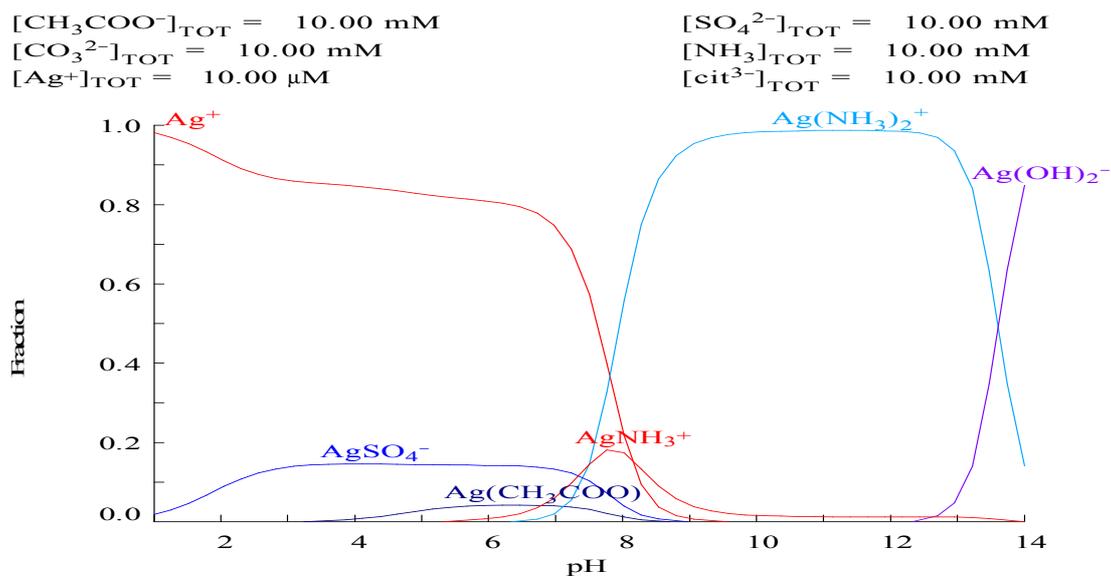


Figura 25 Diagrama global de distribución de especies para plata.

III DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 EXPERIMENTACIÓN

3.1.1 Concentrado

El concentrado empleado en la lixiviación fue proporcionado por la Compañía Metalúrgica Mexicana Peñoles S.A. de Torreón Coahuila, presentando la siguiente composición química.

Elemento	Pb	Cu	Fe	Zn	Ag	Au	S	SiO ₂	CaO
%	19.0	0.55	10.0	18.0	0.07	0.005	17.8	25.5	1.60

Tabla 2 Composición química del concentrado

3.1.2 Reconstrucción mineralógica

La reconstrucción mineralógica se realizó apoyándose en microscopía óptica y el análisis químico se realizó por absorción atómica con el Espectrofotómetro de Absorción Atómica modelo 2380 Perkin- Elmer y por vía húmeda.

Mineral	Fórmula	Contenido %
Galena	PbS	21.94
Pirita	FeS ₂	20.48
Esfalerita	ZnS	25.86
Argentita	Ag ₂ S	0.080
Cuarzo	SiO ₂	25.5
Calcita	CaCO ₃	4.43
Calcopirita	CuFeS ₂	1.58

Tabla 3. Reconstrucción mineralógica del concentrado

3.1.3 Reactivos

En la tabla 4 se muestran los diferentes reactivos que se emplearan durante la lixiviación:

Reactivo	Fórmula	Pureza	Efecto
Acetato de amonio	$\text{CH}_3\text{COONH}_4$	98.8 %	Agente lixivante
Carbonato de amonio	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	31.2%	Agente lixivante
Citrato de amonio	$(\text{NH}_4)_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7$	98%	Agente lixivante
Acido cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	100%	Agente lixivante
Nitrato de calcio	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	99.4%	Agente lixivante y precipitador de sulfuro
Hidróxido de sodio	NaOH	97.3%	Modificador de pH
Acido acético	CH_3COOH	Q.P.	Modificador de pH
Oxigeno	O_2	G. I.	Agente oxidante

Tabla 4 Reactivos de lixiviación

3.2 DESCRIPCIÓN DE EQUIPO

3.2.1 Equipo de experimentación

Para las pruebas de lixiviación se empleo un reactor a presión (AUTOCLAVE) de titanio grado 4, de 2 litros de capacidad, marca Parr. El reactor es calentado externamente por medio de resistencias eléctricas que están conectados a un controlador automático de temperatura, donde por medio de un termopar registran la temperatura y permiten el control con una variación de ± 3 °C. El reactor cuenta con un controlador de la velocidad de agitación.

Además cuenta con un sistema de válvulas en la parte superior, por donde se introducen los gases (Oxigeno), se purga el reactor y tiene una válvula de seguridad; cuenta con un tubo muestreador y un termopozo donde se coloca el termopar, así como un sistema de enfriamiento conectado a la tapa del reactor, el cual una vez cerrado queda en el interior del reactor en contacto directo con la solución; este sistema de enfriamiento está compuesto por un serpentín que en su interior lleva agua para evitar que la temperatura se eleve. La presión del sistema es registrada en un manómetro colocado en la parte superior del reactor. La inyección de Oxigeno se realiza a través de un regulador conectado entre un tanque de Oxigeno y el Autoclave.

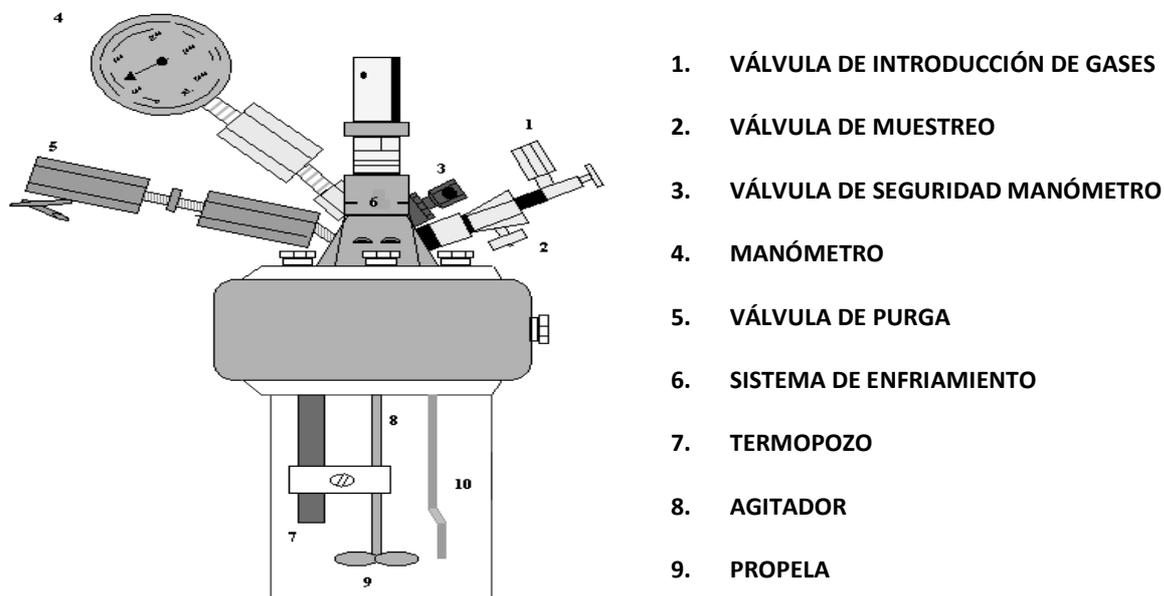


Figura 26 Reactor autoclave

3.2.2 Equipo para análisis de muestras

3.2.2.1 Análisis de muestras líquidas

Para el análisis de muestras líquidas se empleó un Espectrofotómetro de Absorción Atómica modelo AA300 Perkin-Elmer y el software AA WinLab Analyst.¹

Para el análisis se empleó gas acetileno con una velocidad de alimentación de 1.5 L/min y aire a 10 L/min.

3.2.2.2 Análisis de muestras sólidas

Los residuos sólidos obtenidos de la lixiviación fueron analizados en el difractor de rayos X modelo Bruker de 8 focos, con una longitud de onda (λ) de 1.54Å^o, voltaje de 35 kV, corriente 25 mA y una velocidad de escaneo de 8° / min.²

1- Equipo ubicado en los laboratorios de análisis metalúrgicos; ubicados en el edificio Z6 en la unidad profesional Adolfo López Mateos, Zacatenco.
 2- Equipo ubicado en el laboratorio de metalurgia física, ubicado en los laboratorios pesados de metalurgia en la unidad profesional Adolfo López Mateos, Zacatenco.

3.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.3.1 Procedimiento para la lixiviación de Galena

- a) Se pesan 10 g de concentrado de plomo y se encapsula en una esfera de cristal de aproximadamente 3 cm de diámetro.
- b) La esfera es asegurada a la propela del reactor autoclave con ayuda de cinta teflón.
- c) Se adiciona al reactor autoclave 1 litro de agua desionizada previamente ajustada al pH requerido por el experimento, el agente lixivante que puede ser: Carbonato de amonio, citrato de amonio, acetato de amonio y ácido cítrico, según sea el caso.
- d) Se cierra el reactor; asegurándolo perfectamente y se coloca sobre el sistema de calentamiento, se insertan los termopares.
- e) Se conecta el sistema de oxígeno al reactor.
- f) Se encienden los controladores y se comienza el precalentamiento del reactor hasta alcanzar 15° C por debajo de lo requerido.
- g) Se instala el sistema de enfriamiento
- h) Se arranca el reactor autoclave, ajustándole la presión por medio de la inyección de oxígeno y se ajustan las revoluciones.
- i) Por medio de la válvula de muestreo, se toman las muestras, las cuales son con intervalos de 5 minutos durante los primeros 20 minutos de la experimentación, posteriormente cada 10 minutos hasta alcanzar los 40 minutos y finalmente cada 30 minutos hasta completar los 90 minutos de la experimentación, estas muestras son preparadas para ser analizadas en el Espectrofotómetro de Absorción Atómica, donde se analizara plomo y plata presentes en la solución.
- j) Transcurrido el tiempo de lixiviación, se apaga el reactor autoclave y se enfría por medio del sistema de enfriamiento antes ya colocado.
- k) Se purga el reactor por medio de la válvula de presión hasta llegar a 0 psi.
- l) Se abre el reactor autoclave y se procede a la filtración de la solución.
- m) Los residuos sólidos obtenidos mediante la filtración, son preparados para su posterior análisis en DRX.

3.4 VARIABLES DE EXPERIMENTACIÓN

- a) Temperatura: Durante la lixiviación se manejara una temperatura de $125^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$.
- b) Concentración de agente lixivante: Se determino la concentración de cada reactivo de acuerdo al estequiométrico requerido para la lixiviación, desarrollando las pruebas con el 100, 200 y 300% de exceso, según el reactivo.
- c) pH: durante la experimentación se consideraron distintos intervalos de pH de 9 y 11 en el caso de la lixiviación alcalina y de 4 y 5 para lixiviación ácida, considerando los diagramas de distribución de especies y los diagramas de Pourbaix ; los cuales indican diferentes valores de pH de acuerdo al agente lixivante empleado.
- d) Agente lixivante: Se emplearon distintos reactivos como agente lixivante (acetato de amonio, carbonato de amonio, citrato de amonio y ácido cítrico), con el fin de valorar la factibilidad de cada uno de ellos en cuanto a disolución de plomo y plata.

Variables	Intervalos
Temperatura	120-130°C
pH	4 y 5 ; 9 y 11
Agente lixivante	Ácido cítrico, carbonato de amonio, acetato de amonio y citrato de amonio.
Concentración del agente lixivante	Estequiometrico-300% Exceso

Tabla 5 Variables de experimentación

3.5 DIAGRAMA DE FLUJO DEL DESARROLLO EXPERIMENTAL

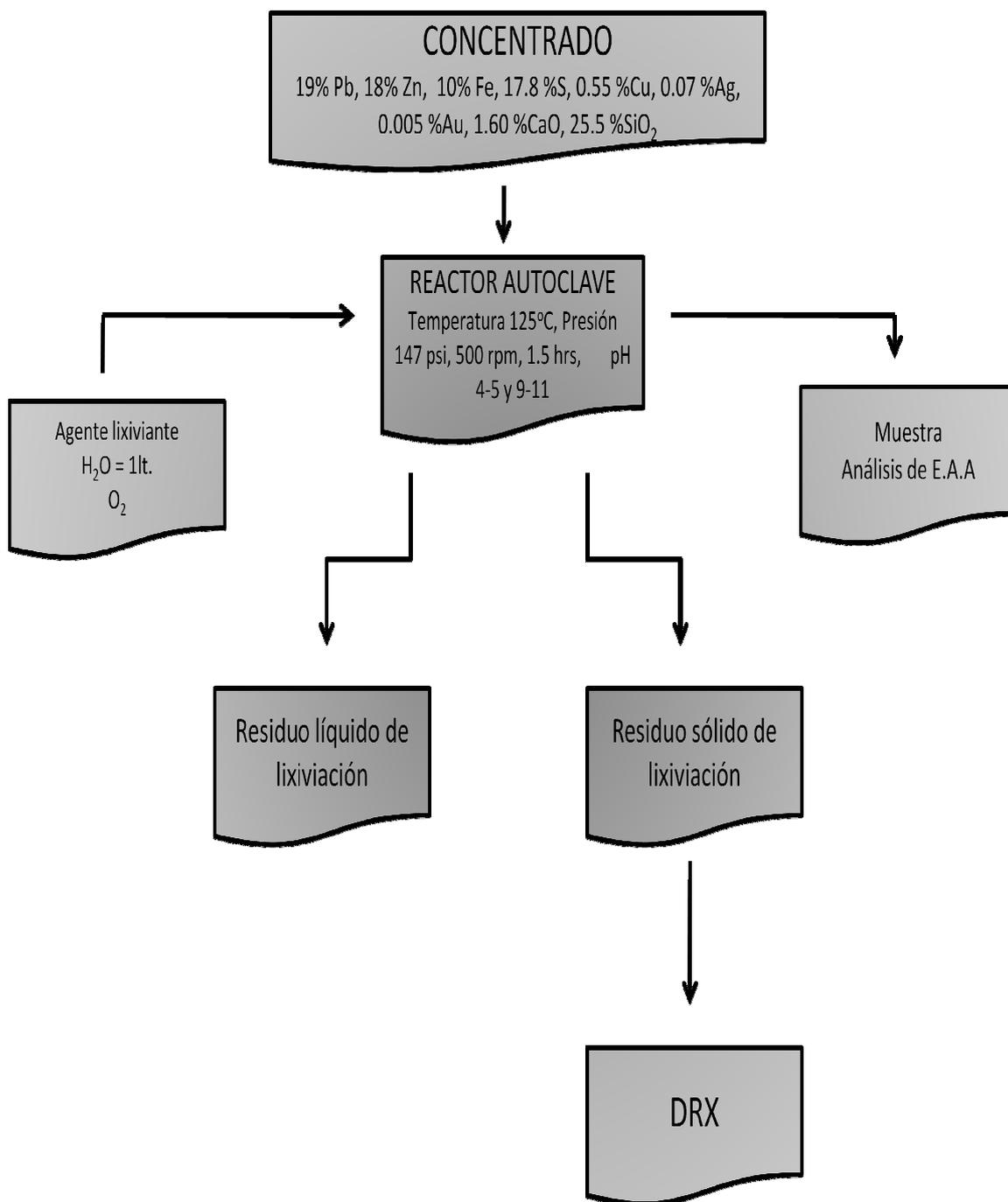


Figura 27 Diagrama de flujo del desarrollo experimental

4 RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS
4.1 CONDICIONES EXPERIMENTALES

EXPERIMENTO	CONDICIONES							
	Temperatura (C)	Agitación (ppm)	Concentrado de plomo (gramos)	pH	Modificador de pH	Agente lixivante	Cantidad de agente oxidante (gramos)	Tiempo (min)
1	125	500	10	9	NaOH	Carbonato de amonio	2.2 (100% exceso)	90
2	125	500	10	11	NaOH	Carbonato de amonio	2.2 (100% exceso)	90
3	125	500	10	11	NaOH	Carbonato de amonio	2.2 (100% exceso)	90
						Ca (NO ₃) ₂	1	
4	125	500	10	9	Na ₂ CO ₃	Carbonato de amonio	2.2 (100% exceso)	90
						Ca (NO ₃) ₂	1	
5	125	500	10	7	S/A	Acetato de amonio	1.502 (100% exceso)	90
6	125	500	10	4	Ácido cítrico	Citrato de amonio	4.407 (100% exceso)	90
7	125	500	10	5	Ácido cítrico	Citrato de amonio	4.407 (100% exceso)	90
8	125	500	10	4	CH ₃ COOH	Acetato de amonio	1.502 (100% exceso)	90
9	125	500	10	5	CH ₃ COOH	Acetato de amonio	1.502 (100% exceso)	90
10	125	500	10	5.5	CH ₃ COOH	Ácido cítrico	4 (100% exceso)	90
						Ca (NO ₃) ₂	9 (estequiométrico)	
11	125	500	10	5.5	CH ₃ COOH	Ácido cítrico	6 (200% exceso)	90
						Ca (NO ₃) ₂	9 (estequiométrico)	
12	125	500	10	5.5	CH ₃ COOH	Ácido cítrico	8 (300% exceso)	90
						Ca (NO ₃) ₂	9 (estequiométrico)	

Tabla 6 Condiciones Experimentales

4.2 RESULTADOS DE LA DISOLUCIÓN DE PLOMO

Tiempo (min)	Disolución (mg/L)											
	Exp 1	Exp 2	Exp 3	Exp 4	Exp 5	Exp 6	Exp 7	Exp 8	Exp 9	Exp 10	Exp 11	Exp 12
5	10.4	34.05	384.85	1362.5	30.5	244.05	913	14.55	524	545	7.75	8.75
10	1.33	27.85	398.47	1740.19	21.37	514.87	785.86	117.98	973.12	5.26	7.32	6.79
15	8.82	54.67	321.11	1087.55	110.16	645.16	734.31	126.78	17.19	6.69	6.53	6.58
20	18.08	48.55	359.61	1507.24	3.92	637.96	1058.79	560.15	17.90	5.21	6.48	6.63
30	11.14	51.32	320.62	902.98	27.32	637.32	892.24	210.42	18.01	5.70	5.31	7.68
40	16.61	51.34	318.89	1873.05	26.19	545.70	821.46	178.37	14.00	720.96	1762.56	5.81
60	16.30	52.09	356.74	1359.88	22.72	480.72	850.96	177.71	22.53	829.58	752.39	5.24
90	27.25	67.75	419.98	3934.28	11.06	429.44	709.08	114.12	16.02	425.91	533.63	1847.94

Tabla 7 Disolución de plomo
4.3 RESULTADOS DE LA DISOLUCIÓN DE PLATA

Tiempo (min)	Disolución (mg/L)											
	Exp 1	Exp 2	Exp 3	Exp 4	Exp 5	Exp 6	Exp 7	Exp 8	Exp 9	Exp 10	Exp 11	Exp 12
5	9.5	-0.95	0.7	0.05	0.4	0.015	0.035	0.02	0.02	0.015	0	0
10	-4.4415	-1.6881	6.633	0.4955	0.0994	0.0149	0.00991	0.60137	0.01491	0.00496	0	0
15	6.3765	0	-1.379	0.5916	0.1976	0.10374	0.0197	0.00987	0.247	0.00492	0.004915	0
20	23.4	0	-0.6846	0.098	0.049	0.17694	0.02937	0.01962	0.00981	0.00487	0.004875	0
30	-11.628	0	-1.50505	0.0486	0.2928	0.13176	0.034055	0.00976	0.00974	0.00483	0.21252	0
40	-13.963	0	-1.446	-0.0482	0.194	0.03399	0.02901	0.00485	0.74613	0.0048	0.0048	0.001
60	-16.303	0	2.34955	1.2454	0.4835	0.01449	0.072075	0.00964	0.03363	0.00953	0	0.001
90	4.765	0	-0.7624	-0.0951	0.2405	0.23975	0.071625	0.00478	0.00477	0.00472	0.004735	0.001

Tabla 8 Disolución de plata

4.4 ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.4.1 LIXIVIACIÓN CON CARBONATO DE AMONIO

Durante la experimentación se realizaron pruebas con las condiciones mostradas en la tabla 9, considerando para todas las pruebas una temperatura de 125°C, 500 rpm y 10 atm.

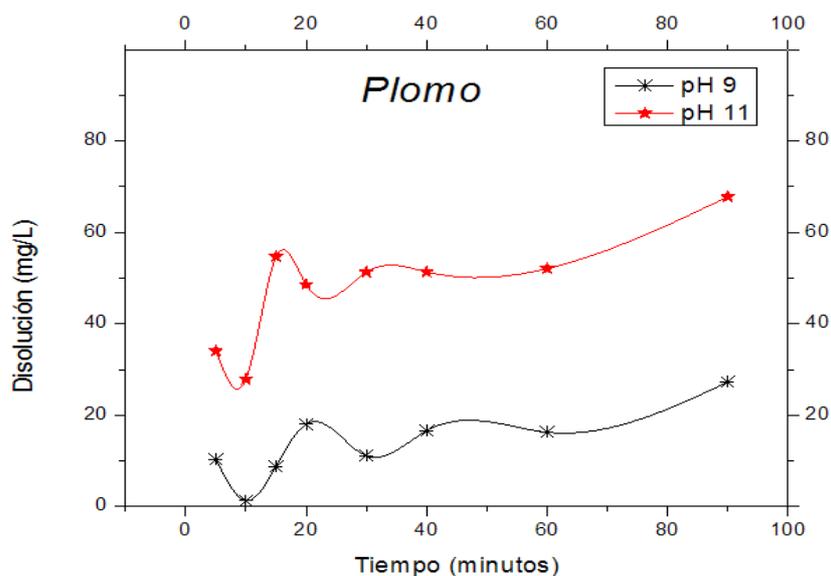
Prueba	Concentrado de Galena (g)	Agente lixivante	Cantidad de agente lixivante	pH	Modificador de pH	Tiempo (min)
1	10	(NH ₄) ₂ CO ₃	2.2	9	NaOH	90
2	10	(NH ₄) ₂ CO ₃	2.2	11	NaOH	90
3	10	(NH ₄) ₂ CO ₃	2.2	11	NaOH	90
		Ca(NO ₃) ₂	1			
4	10	(NH ₄) ₂ CO ₃	2.2	9	Na ₂ CO ₃	90
		Ca(NO ₃) ₂	1			

Tabla 9 Condiciones experimentales para la lixiviación con carbonato de amonio

4.4.1.1 Efecto del pH

Para observar el efecto del pH se realizaron pruebas a valores alcalinos de pH, tomando muestras en intervalos de 5, 10, 15, 20, 30, 40, 60 y 90 minutos.

En la gráfica 1 se muestra el comportamiento para ambos valores de pH.



Gráfica 1 Efecto del pH para plomo en la lixiviación con carbonato de amonio

Para observar el efecto del pH se compararon las pruebas 1 y 2 de donde las muestras tomadas fueron analizadas por plomo, presentando un comportamiento muy similar como se puede observar en la gráfica 1, donde se tiene que a un pH=9 se obtiene en muy poca cantidad carbonato de plomo de forma iónica ($\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-}$) (ver fig.16) presentando precipitación de $\text{Pb}(\text{OH})_2$, mientras que a pH=11 la disolución de plomo en forma de ($\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-}$) incrementa, mostrando valores superiores al doble que a un pH=9, obteniendo de igual manera precipitación de $\text{Pb}(\text{OH})_2$.

En el análisis se obtiene que la precipitación de $\text{Pb}(\text{OH})_2$ se da para ambas pruebas de manera constante en los 10 y 25 minutos de la experimentación.

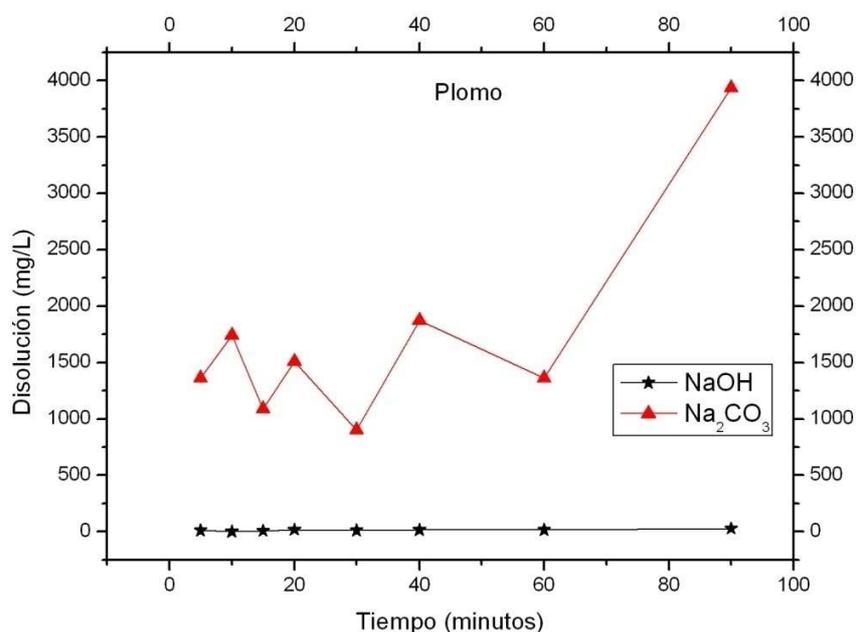
La disolución de plomo se presenta a partir de los 40 minutos de manera ascendente hasta alcanzar los 90 minutos que es donde se obtiene la mayor disolución, alcanzando una mayor y constante disolución a un pH=11.

Sin embargo para un contenido esperado de 1900 mg L^{-1} se observa que se está dando en un 100% la disolución de Galena, aunque bajo estas condiciones una concentración ligeramente menor al 5% es la que se mantiene en solución, ya que el resto precipita en forma de $\text{Pb}(\text{OH})_2$, carbonatos e Hidrocerusita

4.4.1.2 Efecto de agente modificador de pH

En la pruebas 1 y 4 se emplearon distintos modificadores de pH con el fin de observar el efecto que este representa en la disolución de plomo.

En la gráfica 2 se muestra el comportamiento de ambos modificadores durante el proceso.



Gráfica 2 Efecto del agente modificador de pH para plomo en la lixiviación con carbonato de amonio

Ambos experimentos se realizaron a un valor de $\text{pH}=9$, por lo que se observa que al emplear Na_2CO_3 como modificador de pH , la disolución del plomo se eleva de manera considerable, mientras que al emplear NaOH como modificador se presentan valores casi nulos, como se puede observar en la gráfica 2, donde al modificar con NaOH la tendencia de disolución es prácticamente nula, mientras que al emplear Na_2CO_3 se alcanza casi el 100% de plomo en solución a un tiempo aproximado de 40 minutos, obteniendo así una gran formación de $(\text{Pb}(\text{CO}_3)_2)^{2-}$ y $\text{PbCO}_{3(\text{aq})}$, evitando la precipitación de $\text{Pb}(\text{OH})_2$.

Bajo estas condiciones se observa que al final del experimento la concentración tiende a disminuir, esto se debe a la formación de Hidrocerusita en forma sólida.

Con respecto a la plata empleando carbonato de amonio no se detectó en el análisis de la solución, por lo que no se logró determinar la forma en la que precipita por medio de DRX, debido a la baja cantidad de la misma.

4.4.2 LIXIVIACIÓN CON CITRATO DE AMONIO

De acuerdo a los resultados anteriormente comentados y a la baja disolución de plata, se procedió a realizar pruebas con citrato de amonio. Dichas pruebas empleando el 100% exceso del reactivo lixivante así como una temperatura de 125°C, 10 atm y 500 rpm para todas las pruebas.

En la tabla 10 se muestran las condiciones a las que se realizaron los experimentos

Prueba	Concentrado de Galena (g)	Agente lixivante	Cantidad de agente lixivante	pH	Modificador de pH	Tiempo (min)
6	10	Citrato de amonio	4.407	4	Acido cítrico	90
7	10	Citrato de amonio	4.407	5	Acido cítrico	90

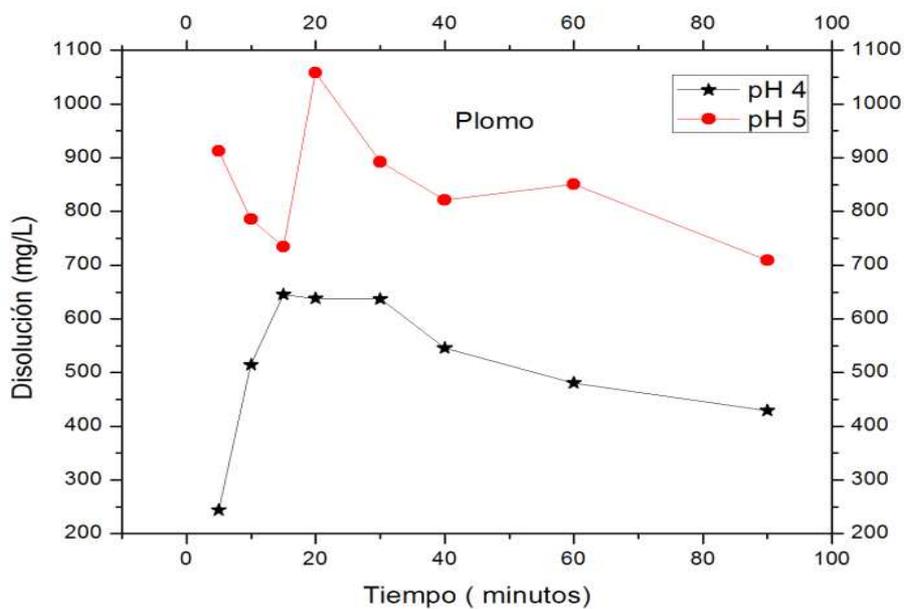
Tabla 10 Condiciones experimentales para la lixiviación con citrato de amonio

4.4.2.1 Efecto del pH

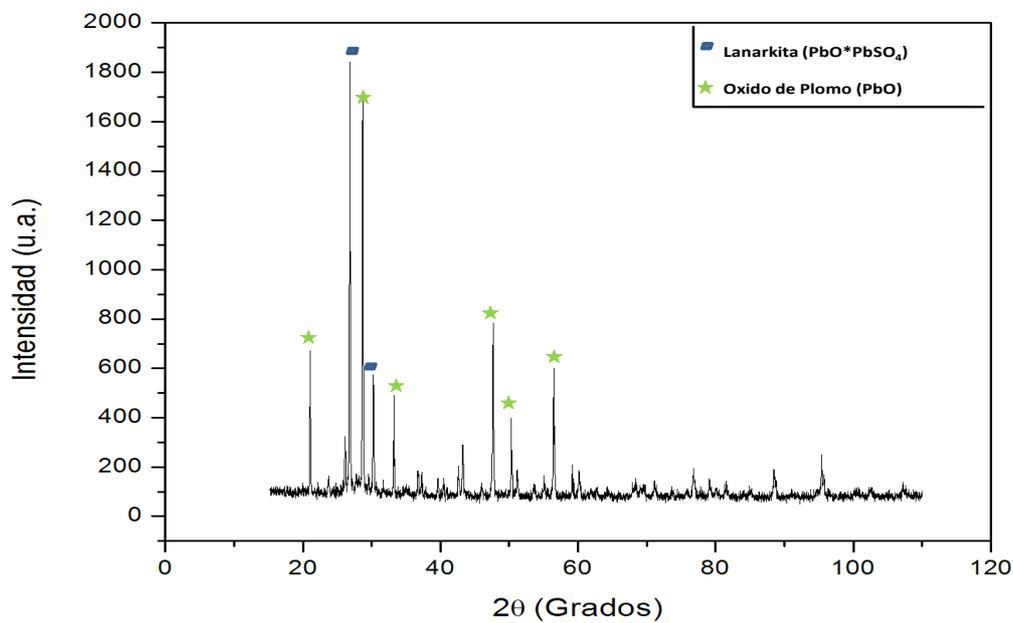
De acuerdo a la gráfica 3 se observa que trabajando a pH ácido se obtiene una disolución constante de plomo, para un pH=4 se presenta poca precipitación en forma de óxidos, obteniendo la mayor disolución a los 15 minutos del proceso, formando especies iónicas de citrato de plomo, mientras que al incrementar el pH a un valor de 5 se obtiene una disolución prácticamente del doble a la obtenida a pH= 4 para el caso del plomo, alcanzando una disolución aproximada al 60% del plomo total contenido en la Galena.

La mayor disolución se llevo a cabo a los 20 minutos en ambos casos, para posteriormente precipitarse en forma de Lanarkita ($PbO \cdot PbSO_4$) principalmente.

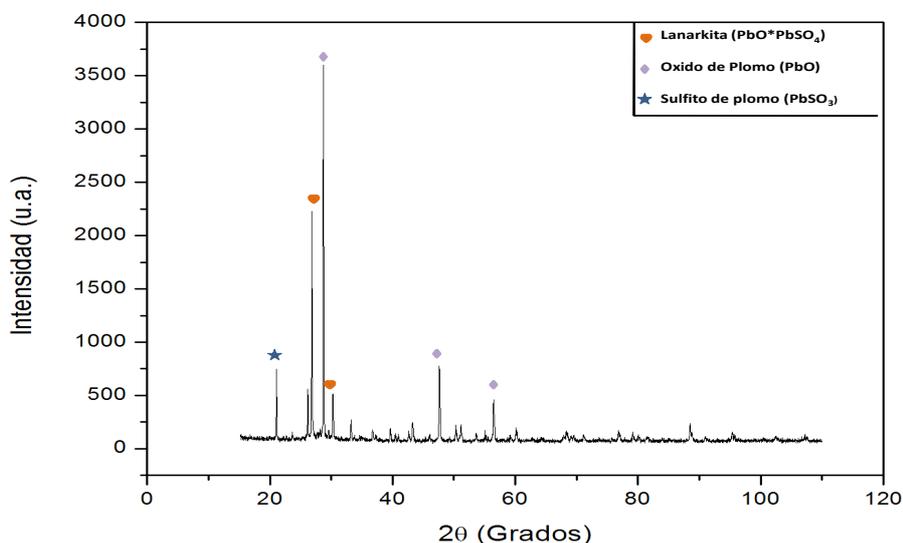
Las especies formadas durante las precipitaciones se observan en la gráfica 4 y 5 donde para ambas pruebas las especies permanecen estables en cuanto a su formación, no obstante se incrementa la cantidad en cuanto a la intensidad de cada especie.



Gráfica 3 Efecto del pH para plomo en la lixiviación con citrato de amonio

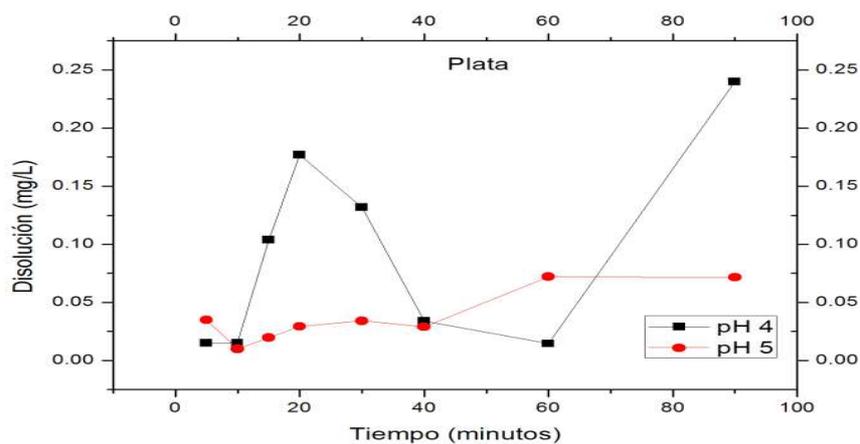


Gráfica 4 Difractograma de residuos de lixiviación con citrato de amonio para la prueba 6.



Gráfica 5 Difractograma de residuos de lixiviación con citrato de amonio para la prueba 7.

En cuanto a la plata se tiene una disolución mayor a un pH de 4 ya que alcanza casi el triple que a un pH=5 donde la disolución se presenta de manera ascendente alcanzando el valor más alto entre los 60 y 90 minutos del proceso, mientras que a un pH menor la mayor disolución se da a los 90 minutos del proceso, presentando a lo largo de este caídas considerables entre los 30 y 60 minutos, este comportamiento puede ser observado en la grafica 6. No obstante con respecto a los 7 mg/L de Ag contenidos en la solución, la disolución es poco considerable.



Gráfica 6 Efecto del pH para plata en la lixiviación con citrato de amonio

4.4.3 LIXIVIACIÓN CON ACETATO DE AMONIO

Para la lixiviación con acetato de amonio se realizaron pruebas con el 100% de exceso del agente lixivante, empleando una temperatura de 125°C, 10 atm y 500 rpm para todas las pruebas.

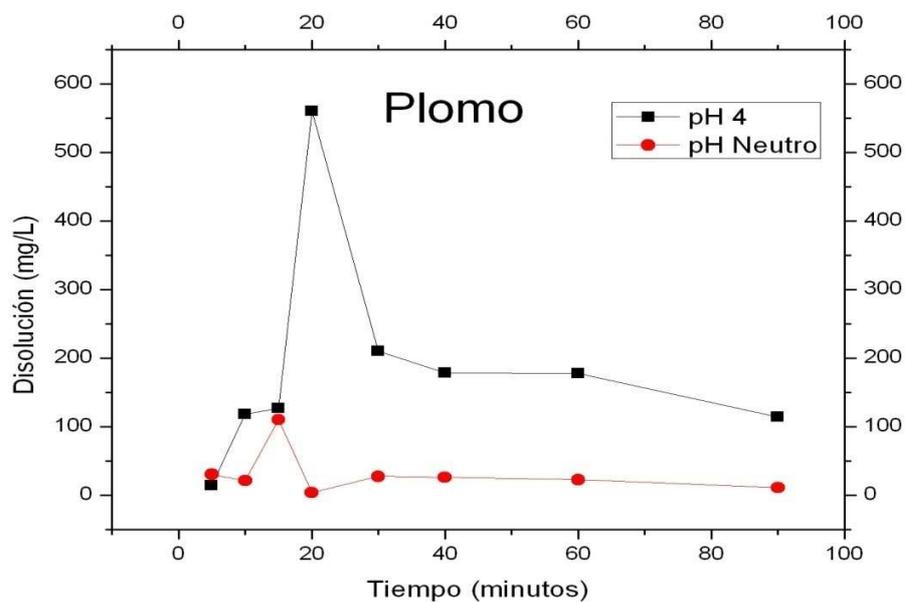
En la tabla se muestran las condiciones restantes para la lixiviación.

Prueba	Concentrado de Galena (g)	Agente lixivante	Cantidad de agente lixivante	pH	Modificador de pH	Tiempo (min)
5	10	Acetato de amonio	1.502	S/A	S/A	90
8	10	Acetato de amonio	1.502	4	Acido acético	90
9	10	Acetato de amonio	1.502	5	Acido acético	90

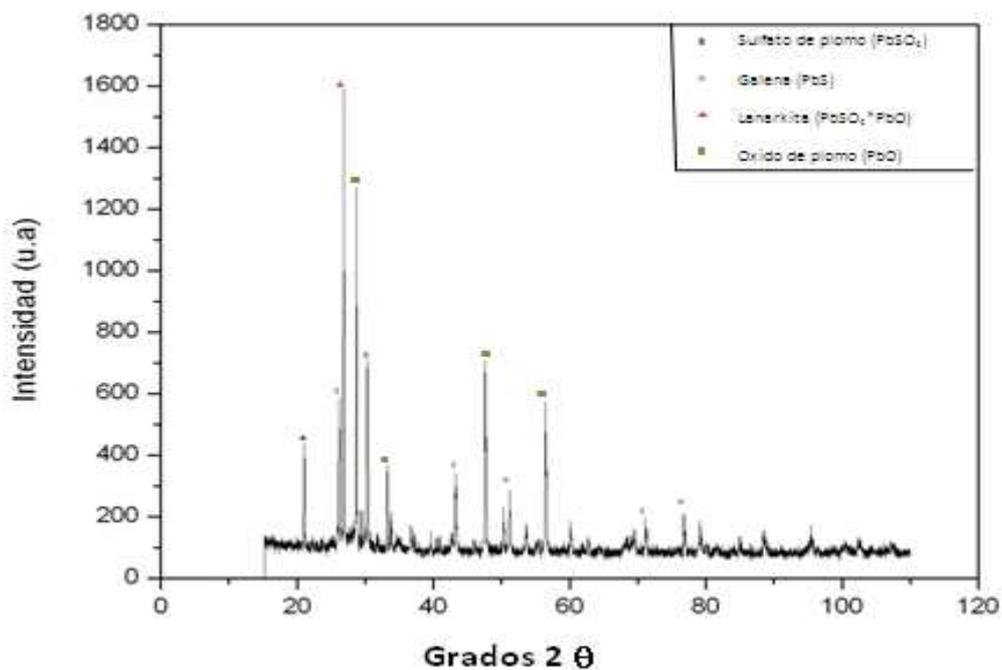
Tabla 11 Condiciones experimentales para la lixiviación con acetato de amonio

4.4.3.1 Efecto de pH

En la gráfica 7 se puede observar el efecto del valor de pH durante la lixiviación, donde se empleo el acetato de amonio como agente lixivante en una solución de agua desionizada la cual puede ser considerada como pH neutro, en dicha lixiviación se obtiene una disolución constante de plomo en forma de acetato de plomo ionico ($Pb(CH_3COOH^-)$), el cual se presenta en mayor cantidad a los 15 minutos del proceso para posteriormente precipitarse en forma de PbO (ver gráfica 8) a partir de los 30 minutos del proceso, mientras que a un pH ácido que en este caso se considero un pH=4 se obtiene que la disolución de plomo se da de manera ascendente en los primeros 20 minutos del proceso para posteriormente presentar una precipitación considerable en forma de PbO la cual presento una tendencia descendente el tiempo restante del proceso.

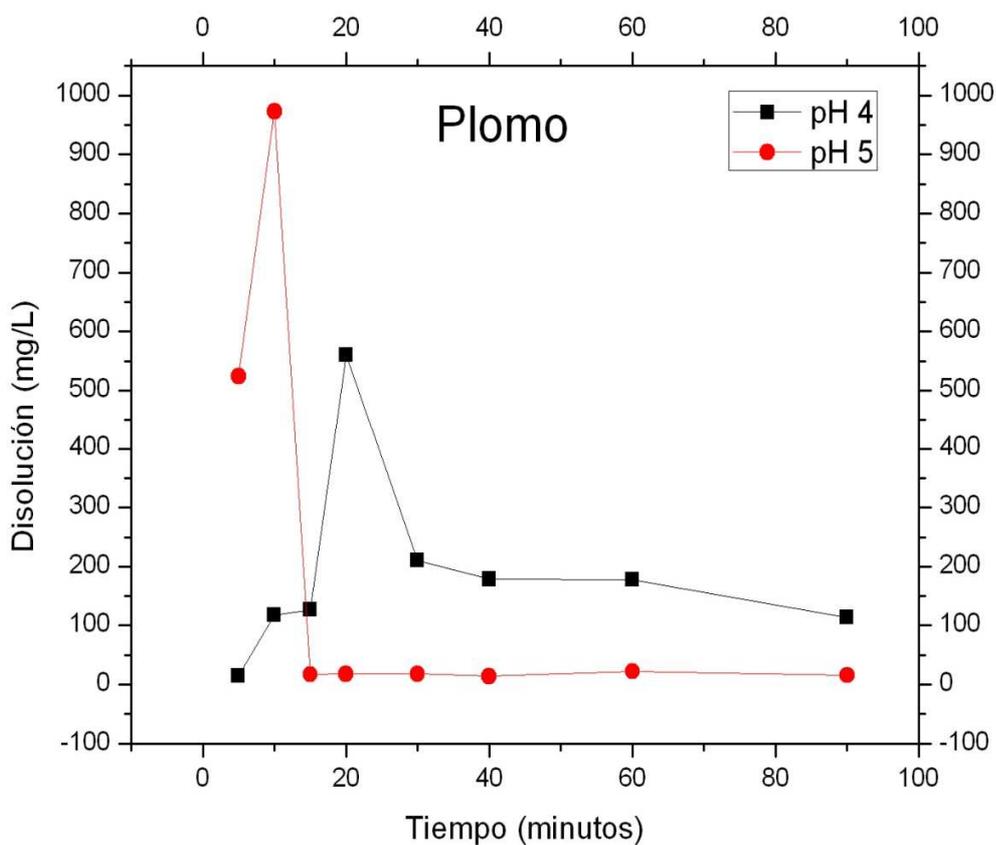


Gráfica 7 Efecto de pH para plomo en la lixiviación con acetato de amonio



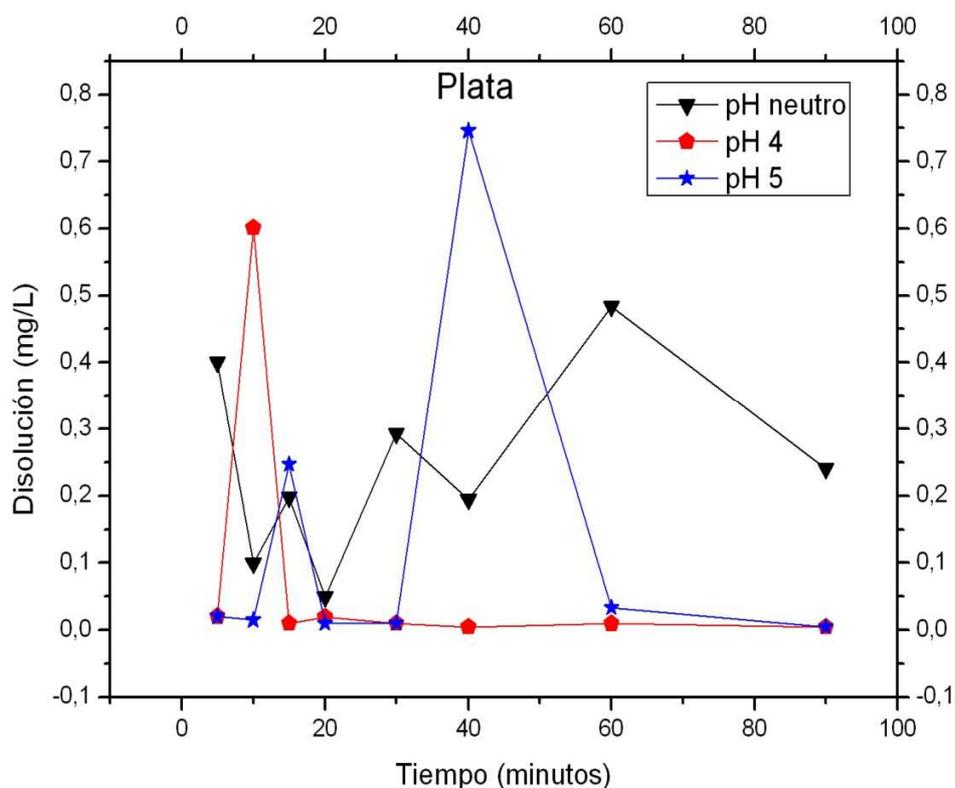
Gráfica 8 Difractograma de residuos de lixiviación con acetato de amonio.

En la gráfica 9 se observa el comportamiento del acetato de amonio en medio alcalino de donde se tiene que la disolución de plomo a un pH de 5 alcanza un 50% del total a los 10 minutos presentando precipitación a los 15 minutos del proceso para mantenerse constante el tiempo restante alcanzando valores cercanos al 2% en cuanto a disolución total, mientras que a un pH de 4 se da básicamente el mismo fenómeno a partir de los 30 minutos, presentando una disolución constante el resto del proceso alcanzando una disolución de aproximadamente 10% del total de plomo presente.



Gráfica 9 Efecto de pH alcalino para plomo en la lixiviación con acetato de amonio.

En cuanto a la plata se puede observar en la gráfica 10 que a los 3 valores de pH se obtiene una disolución discontinua así como precipitaciones constantes a lo largo del proceso en forma de nitrito de plata (ver gráfica 8) dando la mayor disolución a los 40 minutos trabajando a pH de 5, obteniéndose al final del proceso valores cercanos a 0 en cuanto a disolución de plata a valores alcalinos, mientras que a un pH neutro se obtienen precipitaciones constantes alcanzando al final del proceso aproximadamente el 3% de disolución con respecto al total.



Gráfica 10 Efecto de pH para plata en la lixiviación con acetato de amonio

4.4.4 LIXIVIACIÓN CON ÁCIDO CÍTRICO

En la tabla 12 se muestran las condiciones experimentales empleadas para la lixiviación con ácido cítrico, para todas las pruebas se considero una temperatura de 125°C, 10 atm y 500 rpm.

Prueba	Concentrado de Galena (g)	Agente lixivante	Cantidad de agente lixivante	pH	Modificador de pH	Tiempo (min)
10	10	Ácido cítrico	4 (100% Exceso)	5.5	Ácido acético	90
		Ca (NO ₃) ₂	9 (estequiométrico)			
11	10	Ácido cítrico	6 (200% Exceso)	5.5	Ácido acético	90
		Ca (NO ₃) ₂	9 (estequiométrico)			
12	10	Ácido cítrico	8 (300% Exceso)	5.5	Ácido acético	90
		Ca (NO ₃) ₂	9 (estequiométrico)			

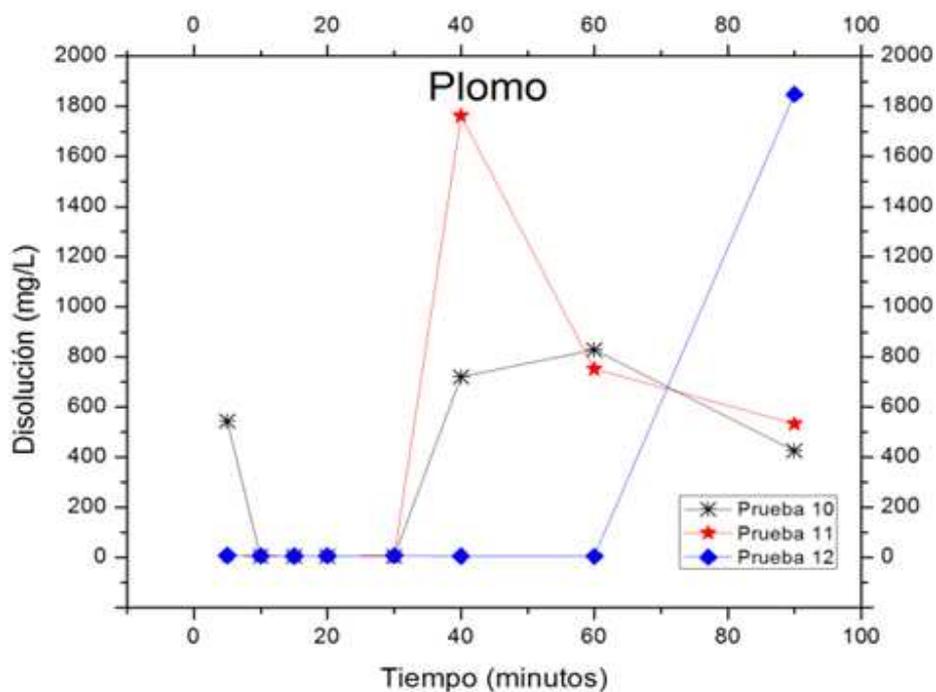
Tabla 12 Condiciones experimentales para la lixiviación con ácido cítrico

4.4.4.1 Efecto de la concentración de ácido cítrico.

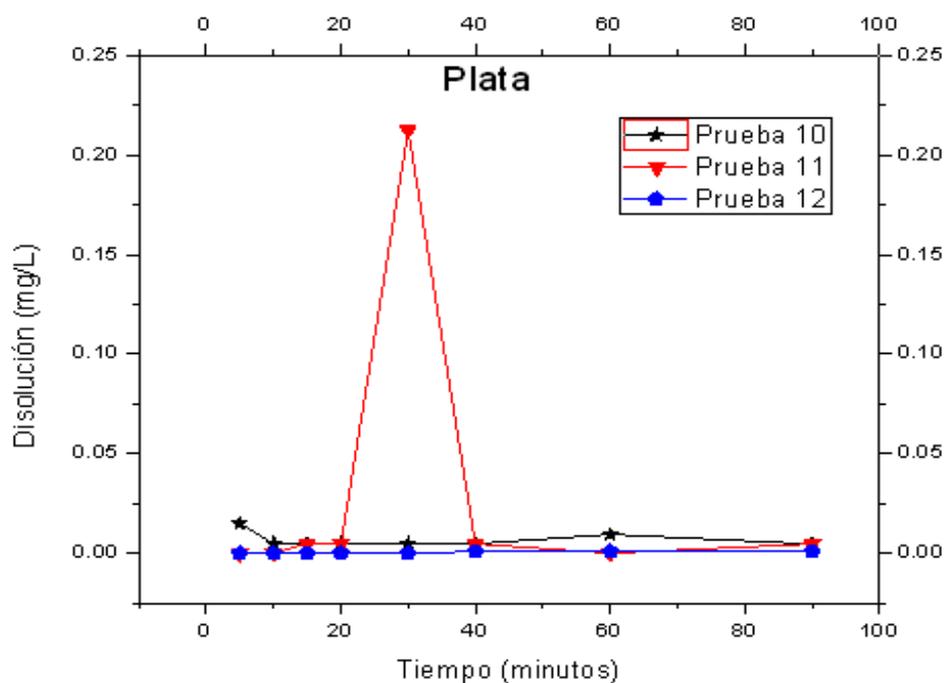
En las pruebas 10, 11 y 12 se emplearon distintas cantidades de agente lixivante con el fin de observar su comportamiento, el cual se muestra en la gráfica 11 donde se tiene que al emplear el 100% de exceso de ácido cítrico se obtiene una disolución de plomo de alrededor del 50% del total a los 60 minutos del proceso, presentando en los siguientes 30 minutos una precipitación considerable, de esta misma manera se presenta el mismo fenómeno para la plata (ver gráfica 12).

Mientras que al emplear el 200% exceso se tiene una disolución de aproximadamente el 80% a los 40 minutos, seguido por una precipitación constante en los próximos 50 minutos, presentándose de la misma forma para la plata donde la mayor disolución se da a los 30 minutos precipitándose en el tiempo posterior.

Para el 300% exceso se obtiene una disolución mínima pero de manera constante en los primeros 60 minutos de manera ascendente, disolviéndose casi al 100 % en los siguientes 30 minutos, en el caso de la plata la disolución comienza a los 40 minutos manteniéndose constante, el resto del proceso se presenta una precipitación casi nula, sin embargo con respecto al total de Ag contenida, la disolución es nula.



Gráfica 11 Efecto de la concentración de ácido cítrico para plomo



Gráfica 12 Efecto de la concentración de ácido cítrico para plata

CONCLUSIONES

1. De acuerdo a la experimentación y el diagrama de distribución de especies se concluye que para el caso de la lixiviación con citrato de amonio, es necesario trabajar a un pH=6 e incrementar la concentración de este agente lixivante, con el fin de obtener una disolución mayor para ambos elementos.
2. Para la lixiviación con carbonato de amonio, se tiene que a un pH que oscile entre 6.5 a 8 los resultados obtenidos serian más factibles, ya que la especies obtenidas por la disolución permanecerían en solución, evitando así la formación de PbCO_3 cristalino.
3. Con respecto a la plata se concluye que no es factible la lixiviación con carbonato de amonio para la disolución de la misma, ya que no se encuentra presente en solución y en cuanto a los sólidos no se logro su identificación debido a su bajo contenido.
4. El empleo de Na_2CO_3 y NaOH como modificadores de pH en la lixiviación con carbonato de amonio, se observo que el empleo de Na_2CO_3 favorece a la disolución de plomo alcanzando valores cercanos al 100%, mientras que el NaOH favorece a la formación de hidróxidos de plomo, por lo que se recomienda el empleo de Na_2CO_3 para alcanzar valores mayores en cuanto a la disolución de Pb.
5. Trabajando con citratos se recomienda el empleo de pH en valores ácidos, debido a que con estas condiciones se favorece a la formación de especies iónicas de plomo en forma positiva en promedio 10% del total se presenta en forma de $\text{Pb}(\text{H}_2\text{cit})^+$ y un 40% de Pb^{2+} , lo cual permite la recuperación de plomo por medio de resinas de intercambio iónico.

6. En cuanto a la concentración del ácido cítrico es necesario incrementarla en los casos donde se empleo solo el 100% exceso, con el fin de obtener una disolución mayor y así evitar la presencia de galena en forma sólida, sin embargo debe de ser controlada debido a que a mayor concentración los valores de pH tienden a volverse más ácidos, favoreciendo así la formación de sulfatos.
7. Para la disolución de plata con ácido cítrico los valores obtenidos no son representativos con respecto al total de plata contenida, por lo que la lixiviación en medio cítrico no es factible, mientras que al emplear acetato de amonio la disolución se favorece, sin embargo es necesario reducir el proceso a 40 minutos, debido a que las reacciones se presentan de forma rápida.
8. La lixiviación con acetato de amonio favorece a la disolución de plomo, aunque es necesario incrementar la concentración de dicho reactivo ya que no se alcanzo la disolución total de Galena, la cual se identifico en los residuos sólidos.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Bray John I., “Non-Ferrous Production Metallurgy”, Ed. Jhon Wiley & Sons Inc, New York. 1948, pp 274-338.
- [2] Alcock C.B., “ Principles of Pyrometallurgy”, Ed. Academic Press, London 1976, pp 313-319 .
- [3] Habashi Fathi., “Principles of extractiva metallurgy”, vol.3 Pyrometallurgy., Ed. Science Publishers, USA 1993, pp 411-455.
- [4] Dennis W.H., “Extractive Metallurgy”, Ed. London Sir Issac Pitman and Sons Ltd, London 1965, pp 241-248.
- [5] Ballester Antonio, Sancho Martínez José ., “Metalurgia Extractiva fundamentos”, vol.1 y 2, Ed. Síntesis, Madrid España, pp 397-398.
- [6] Newton Joseph, “Extractive Metallurgy”, Ed. Jhon Wiley & Sons Inc., EUA, 1959, pp 530-532.
- [7] Esteban Miguel., “Hidrometalurgia fundamentos, proceso y aplicaciones”, Ed. Domic Mihovilovic, 269-280 pp.
- [8] Rosenqvist Terkel, “Fundamentos de Metalurgia Extractiva”, Ed. Limusa, México , 1987, pp 415-471.
- [9] Portal minero ediciones, “Manual general de Minería y Metalurgia”, Ed. Servicios de impresiones laser S.A., Abril 2006, pp 175-186.
- [10] Gupta C.K. and Mukherjee T.K., “Hidrometallurgy in extraction processes”, vol. 1, CRC Press, USA, 1990, pp 150-160.
- [11] Peters E. and Vizsolyi A., “A new hidrometallurgy process for lead recovery”, 100th AIME. Annu. Meet, New York, 1971.
- [12] Awakura Y., Kamei S. and Majima., “Kinetics study of nanoxidative dissolution of galena in aqueous acid solutions”, Metallurgical Transactions, 1980.
- [13] C.M.Criss., J.W. Cobble, “The thermodynamic propieties of high temperatura aqueous solutions”, 1964.

APÉNDICE

- § **Norma oficial mexicana NOM-026-SSA1-1993. "Salud Ambiental". Criterio para evaluar la calidad del aire ambiente, con respecto al plomo (Pb). Valor normado para la concentración de plomo (Pb) en el aire ambiente, como medida de protección a la población.**

Introducción

El Plan Nacional de Desarrollo 1989-1994, señala que la contaminación atmosférica ha sido producto del proceso de la industrialización, así como de las grandes concentraciones urbanas, primordialmente por la emisión de humos, polvos y gases provenientes de fuentes móviles y fijas. Para prevenir, restablecer y mantener la calidad de aire, se realizarán acciones para reducir la emisión de contaminantes.

La Ley General de Salud contempla que en materia de efectos del ambiente en la salud, las autoridades sanitarias establecerán las normas, tomarán medidas y realizarán las actividades a que se refiere esta Ley tendientes a la protección de la salud humana ante los riesgos y daños dependientes de las condiciones del ambiente, así como determinar, para los contaminantes atmosféricos, los valores de concentración máxima permisible para el ser humano.

La Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente y su Reglamento en materia de prevención y control de la contaminación de la atmósfera, señalan que la calidad del aire debe ser satisfactoria en todos los asentamientos humanos y regiones del país, y que la Secretaría de Desarrollo Social, expedirá, en coordinación con la Secretaría de Salud en lo referente a la salud humana, las normas oficiales mexicanas correspondientes, especificando los niveles permisibles de emisión e inmisión por contaminante y por fuente de contaminación, de acuerdo con el reglamento respectivo.

El Programa Nacional para la Protección del Medio Ambiente 1990-1994 dicta que en materia de Protección al Ambiente se cuente con los conocimientos científicos y técnicos que permitan incorporar en los procesos productivos, tecnologías que reduzcan al mínimo el impacto sobre el medio ambiente, así como definir e incluir criterios ecológicos para regular y optimizar las actividades productivas.

El plomo es uno de los metales pesados más difusamente distribuidos en toda la superficie de la Tierra y consecuentemente el riesgo de exposición de la población en general es muy variado.

Una de las maneras como se ha utilizado de forma particularmente frecuente es como tetraetilo de plomo (antidetonante de las gasolinas) y de ahí su vertimiento a la atmósfera.

El plomo puede ingresar al organismo por vía digestiva, riesgo más frecuente por la ubicuidad de sus aplicaciones o bien, por vía respiratoria, riesgo menos frecuente pero más directo; de la primera vía se absorbe el 10%, de la respiratoria se puede absorber hasta el 40%.

El plomo es capaz de dar lugar a intoxicación aguda o bien acumularse de manera crónica en dientes, huesos y sistema hematopoyético. Se le asocia a alteraciones en el desarrollo del sistema nervioso central así como a interferencia con los mecanismos de defensa del organismo donde participe el sistema retículo endotelial.

Los valores criterio de calidad del aire, establecen límites sobre concentraciones de diversos contaminantes, con base en la protección de la salud de la población, iniciando con la más susceptible, y son parámetros de vigilancia de la calidad del aire ambiente. Establecen la referencia para la formulación de programas de control y evaluación de los mismos.

1. Objetivo y campo de aplicación

1.1 Objetivo

Esta Norma Oficial Mexicana establece el valor permisible para la concentración de plomo en el aire ambiente.

1.2 Campo de aplicación

Aplicable en todo el territorio mexicano.

Aplicable en las políticas de saneamiento ambiental en lo referente a la salud humana.

Aplicable en actividades o situaciones ambientales que causen o puedan causar riesgos o daños a la salud de la población.

Aplicable para el desarrollo de investigación permanente y sistemática de los riesgos y daños que, para la salud de la población, origine la contaminación ambiental por plomo.

2. Referencias

Las que determine la Secretaría de Desarrollo Social para establecer los métodos de medición para determinar la concentración de plomo en el aire ambiente y los procedimientos para la calibración de los equipos de medición.

3. Definiciones

3.1 Aire ambiente

Atmósfera en espacio abierto

3.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

microgramos por metro cúbico

4. Especificaciones

La concentración de plomo, como contaminante atmosférico, no debe rebasar el valor permisible de $1.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en un periodo de tres meses promedio aritmético, como protección a la salud de la población susceptible.

5. Métodos de prueba

Los que determine la Secretaría de Desarrollo Social para establecer los métodos de medición para determinar la concentración de plomo en el aire ambiente y los procedimientos para la calibración de los equipos de medición.

6. Concordancia con normas internacionales

Esta Norma Oficial Mexicana concuerda con las siguientes normas internacionales:

WHO. Lead Standard

40 CFR PART 50-National Primary And Secondary Ambient Air Quality Standards. 50.12 National primary and secondary ambient air quality standards for lead.

- ⊗ **Norma oficial mexicana NOM-022-SSA1-2010, “Salud Ambiental”. Criterio para evaluar la calidad del aire ambiente, con respecto al dióxido de azufre (SO₂). Valor normado para la concentración de dióxido de azufre (SO₂) en el aire ambiente, como medida de protección a la salud de la población.**

Introducción

La contaminación atmosférica a mediados del siglo XX e inicios del XXI ha sido producto del proceso de la industrialización, así como de las grandes concentraciones urbanas, primordialmente por la emisión de humos, polvos y gases provenientes de los automotores y de las industrias, principalmente. Para prevenir, restablecer y mantener la calidad de aire, se realizan acciones para reducir la emisión de contaminantes.

La Ley General de Salud, en su artículo 116 establece que en materia de efectos del ambiente en la salud de la población, las autoridades sanitarias establecerán las normas, tomarán medidas y realizarán las actividades a que se refiere esta Ley con el objetivo claro de protección de la salud humana ante los riesgos sanitarios y daños dependientes de las condiciones del ambiente y determinarán, para los contaminantes atmosféricos, los valores de concentración máxima permisible para la población.

Durante el 2005 la Organización Mundial de la Salud (OMS) ha publicado la actualización mundial de las Guías de Calidad del Aire (GCA); esta revisión se basa en una evaluación mundial y regional de enfermedades debidas a la contaminación del aire. Atrajo la atención de la OMS la distribución geográfica y la escala del problema: más de dos millones de muertes prematuras al año se atribuyen a la contaminación del aire exterior urbano y a la contaminación del aire intramuros por la quema de combustibles sólidos y más de la mitad pesa sobre países en desarrollo (Informe de Salud Mundial 2002). OMS/OPS. Guías de Calidad del Aire. Actualización Mundial 2005.

El grupo de trabajo para la formulación de las nuevas guías de calidad del aire estableció su conceptualización en dos sentidos: Una revisión completa de los aspectos que afectan la aplicación de las guías en la evaluación de los riesgos y formulación de políticas y el otro, en la revisión de la prevalencia y los riesgos para la salud que trae el dióxido de azufre, para que con dicha revisión se establezcan los valores que protejan la salud de la población.

La Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente y su Reglamento en materia de prevención y control de la contaminación de la atmósfera, señalan que la calidad del aire debe ser satisfactoria en todos los asentamientos humanos y regiones del país.

La gestión de la calidad del aire a nivel internacional tiende hacia una reducción continua de los niveles máximos permisibles de los contaminantes en la atmósfera, por lo que la existencia de normas permite controlar la exposición de la población a sustancias contaminantes, además de fundamentar el diseño de las medidas de prevención y control.

Los avances recientes en el ámbito internacional y nacional con respecto a los estudios de efectos en salud por la exposición ambiental a sustancias tóxicas presentes en el aire ambiente, hace necesario crear, ampliar y actualizar las normas de calidad del aire sobre los niveles máximos permisibles que garanticen la protección de la salud de la población en general y de los grupos sensibles en particular.

El azufre está presente en el petróleo y el carbón en su estado natural, y se señala desde hace décadas al dióxido de azufre (SO₂) y a los óxidos de nitrógeno (NO_x) como responsables en buena medida de las «lluvias ácidas» y de la contaminación del aire que afectan a las zonas urbanas e industriales. Recientemente, se han reconocido a las emisiones de SO₂ por su contribución a la formación de aerosoles inorgánicos secundarios, partículas finas que son perjudiciales para la salud humana.

El dióxido de azufre se genera como emisión tanto de fuentes naturales, como de la combustión de compuestos ricos en azufre. Es hidrosoluble y al hidrolizarse da lugar a ácidos lo que le confiere sus características potencialmente agresoras.

Se asocia con la humedad de las mucosas conjuntival y respiratoria; constituye un riesgo en la producción de irritación e inflamación aguda o crónica; suele asociarse también con el material particulado (PST, PM₁₀) y dar lugar a un riesgo superior, puesto que su acción es sinérgica.

Esta combinación, dióxido de azufre/partículas menores a 10 micrómetros de diámetro fracción inhalable de (SO₂/PM₁₀), en condiciones favorables para su acumulación y permanencia en la atmósfera, es la responsable de episodios poblacionales de mortalidad en diferentes partes del mundo, así como del incremento de la morbilidad en enfermos crónicos del corazón y vías respiratorias superiores.

El análisis del riesgo establece que la exposición a periodos cortos de tiempo (exposición aguda) a concentraciones de dióxido de azufre, afecta la capacidad ventilatoria, existe una relación entre exposición y respuesta para algunos individuos que se expresa en términos de reducción de la Frecuencia de Ventilación Expiratoria (FEV), después de una exposición por más de 15 minutos a concentraciones de SO₂. Linn et. al (1987).

Información científica de estudios epidemiológicos sobre los efectos que se producen por la exposición a periodos de 24 horas de SO₂ de manera individual o asociado a material particulado o a otros contaminantes, establece la exacerbación en la sintomatología de pacientes sensibles, cuando se exceden los valores de 0,087 ppm (228 µg/m³) en presencia de materia particulada (Johnson A. et al. 2002).

Estudios recientes muestran de manera consistente que la mezcla de emisiones de SO₂ provenientes de fuentes industriales y fuentes vehiculares, presentes con mayor frecuencia en las áreas urbanas, causan un aumento en la mortalidad total en adultos mayores por padecimientos cardiovasculares y respiratorios (10 a 18 casos Aprox.) y eleva el ingreso a los servicios de emergencia (19-22) por causas respiratorias y obstrucción crónica pulmonar a niveles por debajo de la media anual 0,017 ppm o 45 µg/m³ (Promedio anual). Schwartz, J. (1992).

Los valores criterio de la calidad del aire, establecen límites sobre concentraciones de diversos contaminantes, con base en la protección de la salud de la población, considerando a la más susceptible, además de que son parámetros de vigilancia de la calidad del aire ambiente, establecen la referencia para la formulación de programas de control y evaluación de los mismos.

1. Objetivo y campo de aplicación

1.1 Objetivo

Esta Norma Oficial Mexicana establece los valores límites permisibles de concentración de dióxido de azufre (SO₂) en el aire ambiente para la protección de la salud humana.

1.2 Campo de aplicación

Esta Norma Oficial Mexicana es de observancia obligatoria en el territorio nacional.

2. Referencias

La presente norma se complementa con la siguiente norma oficial mexicana o la que la sustituya:

NOM-038-SEMARNAT-1993, Que establece los métodos de medición para determinar la concentración de bióxido de azufre en el aire ambiente y los procedimientos para la calibración de los equipos de medición.

3. Definiciones

Para los efectos de esta Norma Oficial Mexicana se entiende por:

3.1 ppm. Partes por millón (1 ppm = 2620 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) a condiciones de referencia 298.16 K de temperatura y 101.3 kPa (kilopascal) de presión.

3.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Microgramo por metro cúbico.

3.3 Aire ambiente. Porción de la atmósfera a la que la población está expuesta, externa a las construcciones.

3.4 Contaminante atmosférico. Sustancia en el aire ambiente que, en alta concentración, puede dañar al hombre, animales, vegetales o materiales de forma aguda o crónica. Estos contaminantes se encuentran en forma de partículas sólidas y líquidas, gases o combinados. Generalmente se clasifican en los compuestos emitidos directamente por la fuente o contaminantes primarios y los compuestos producidos en el aire por la interacción de dos o más contaminantes primarios o por la reacción con los compuestos naturales encontrados en la atmósfera.

3.5 Control de exposición. Medidas adoptadas para mantener la exposición por debajo de un límite máximo. El proceso incluye el establecimiento del límite, basándose en la evaluación de riesgo y en el conocimiento de las relaciones entre la emisión y la exposición humana.

3.6 Emisión. Sustancia en cualquier estado físico liberada de forma directa o indirecta al aire, agua, suelo y subsuelo.

3.7 Epidemiología. Es el estudio de la distribución y de los determinantes de los estados o acontecimientos relacionados con la salud en poblaciones específicas y la aplicación de este estudio al control de los problemas sanitarios. Ciencia de la salud que investiga las asociaciones que pueden existir entre el estado de salud o enfermedad de una población y los factores asociados a esos estados.

3.8 Exposición. Procesos por los cuales una sustancia con propiedades tóxicas se introduce o es absorbida por un organismo por cualquier vía.

3.9 Exposición aguda. Causa efectos a la salud a corto o largo plazo, comúnmente un efecto agudo ocurre durante un tiempo corto (hasta un año) luego de la exposición. Ocurre a lo largo de un tiempo corto, por lo general minutos u horas.

3.10 Exposición crónica. Que ocurre por un periodo de tiempo largo (más de 1 año).

3.11 Población expuesta al riesgo. Parte de la población que es susceptible a una enfermedad, definida por factores ambientales o demográficos.

3.12 Prevalencia. Es el coeficiente que mide el número de personas enfermas o que presentan cierto trastorno en determinado momento (prevalencia puntual), o durante un periodo predeterminado (prevalencia en un periodo), independientemente de la fecha en que comenzaron la enfermedad o el trastorno, y como denominador, el número de personas de la población en la cual tiene lugar.

3.13 Vigilancia epidemiológica. Al estudio permanente y dinámico del estado de salud, así como de sus condicionantes, en la población.

4. Especificaciones

4.1 La concentración de dióxido de azufre como contaminante atmosférico no debe rebasar el límite máximo normado de 288 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ o 0,110 ppm promedio en 24 horas, una vez al año, para protección a la salud de la población.

4.2 La concentración de dióxido de azufre como contaminante atmosférico no debe rebasar el límite máximo normado de 66 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ o 0,025 ppm promedio anual, para protección a la salud de la población.

4.3 La concentración del promedio de ocho horas de dióxido de azufre (SO_2), como contaminante atmosférico, debe ser menor o igual a 524 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, o 0,200 ppm promedio horario para no ser rebasado dos veces al año.

4.4 El cálculo de las concentraciones de dióxido de azufre (SO_2) en el aire ambiente mencionado en los numerales 4.1, 4.2 y 4.3 se realizará conforme a las disposiciones aplicables sobre el manejo de datos de la calidad del aire.

5. Métodos de prueba

El método de prueba para la determinación de la concentración del dióxido de azufre en el aire ambiente y el procedimiento para la calibración de los equipos de medición, estaciones o sistemas de monitoreo de la calidad del aire, es el establecido en la Norma Oficial Mexicana NOM-038-SEMARNAT-1993, Que establece los métodos de medición para determinar la concentración de dióxido de azufre en el aire ambiente y los procedimientos para la calibración de los equipos de medición.

6. Concordancia con normas internacionales y mexicanas

Esta Norma Oficial Mexicana no tiene concordancia con normas internacionales ni mexicanas