



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

UNIDAD PROFESIONAL INTERDISCIPLINARIA DE INGENIERÍA ZACATECAS

Como Tesis para obtener el título de Ingeniería
Metalúrgica

LIXIVIACIÓN DE CONCENTRADO DE PLOMO CON ION
CITRATO EN AMBIENTE OXIDANTE DE PERÓXIDO DE
HIDRÓGENO

PRESENTA

Edgar Ricardo Dávila Rentería

ASESORES

DR. ÓSCAR JOAQUÍN SOLÍS MARCIAL
DR. ROBERTO ZÁRATE GUTIÉRREZ

ZACATECAS, ZACATECAS.
julio 2021





EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



Instituto Politécnico Nacional
"La Técnica al Servicio de la Patria"

85 Aniversario del Instituto Politécnico Nacional
70 Aniversario del CECyT 11 "Wilfrido Massieu"
60 Aniversario de la Escuela Superior de Física y Matemáticas
50 Aniversario del CECyT 12 "José Ma. Morelos" y del CECyT 13 "Ricardo Flores Magón"

Folio
UPIIZ/ESA/237/2021

Asunto
DESIGNACIÓN
EDGAR RICARDO DÁVILA RENTERÍA
INGENIERÍA METALÚRGICA
BOLETA: 2016670097
GENERACIÓN: 2016-2020

Zacatecas, Zac., a 23 de junio de 2021


C. EDGAR RICARDO DÁVILA RENTERÍA
PRESENTE


Mediante el presente se hace de su conocimiento que este Departamento acepta al **Dr. Oscar Joaquín Solís Marcial**, sea **Director Interno** en el tema que propone usted a desarrollar como prueba escrita de la opción de Tesis Individual, con el título y contenido siguiente:

"Lixiviación de concentrado de plomo con Ion citrato en ambiente oxidante de peróxido de hidrógeno"

- I. Introducción
- II. Justificación
- III. Objetivos
- IV. Marco Teórico
- V. Metodología
- VI. Análisis e Interpretación de resultados
- VII. Conclusiones
- VIII. Apéndices
- IX. Referencias bibliográficas


DRA. EN C. ELVIA ANGÉLICA SÁNCHEZ RAMÍREZ
Presidente de la Academia Metalúrgica


DR. OSCAR JOAQUÍN SOLÍS MARCIAL
Director Interno de Tesis
Ced. Prof. 10168827


M. EN C. JULIA JANETH ROSALES MARES
Jefa del Departamento de Evaluación y
Seguimiento Académico


SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
UNIDAD PROFESIONAL INTERDISCIPLINARIA
DE INGENIERÍA CAMPUS ZACATECAS
DIRECCIÓN


M. EN C. JUAN ALBERTO ALVARDO OLIVARES
Director de la UPIIZ





Folio

UPIIZ/ESA/238/2021

85 Aniversario del Instituto Politécnico Nacional
70 Aniversario del CECyT 11 "Wilfrido Massieu"
60 Aniversario de la Escuela Superior de Física y Matemáticas
50 Aniversario del CECyT 12 "José Ma. Morelos" y del CECyT 13 "Ricardo Flores Magón"

Asunto

DESIGNACIÓN
EDGAR RICARDO DÁVILA RENTERÍA
INGENIERÍA METALÚRGICA
BOLETA: 2016670097
GENERACIÓN: 2016-2020

Zacatecas, Zac., a 23 de junio de 2021


**C. EDGAR RICARDO DÁVILA RENTERÍA
PRESENTE**


Mediante el presente se hace de su conocimiento que este Departamento acepta al **Dr. Roberto Zárate Gutiérrez**, sea **Director Externo** en el tema que propone usted a desarrollar como prueba escrita de la opción de Tesis Individual, con el título y contenido siguiente:

"Lixiviación de concentrado de plomo con ion citrato en ambiente oxidante de peróxido de hidrógeno"

- I. Introducción
- II. Justificación
- III. Objetivos
- IV. Marco Teórico
- V. Metodología
- VI. Análisis e interpretación de resultados
- VII. Conclusiones
- VIII. Apéndices
- IX. Referencias bibliográficas


DRA. EN C. ELVIA ANGÉLICA SÁNCHEZ RAMÍREZ
Presidente de la Academia Metalúrgica


DR. ROBERTO ZARATE GUTIÉRREZ
Director Externo de Tesis
Ced. Prof. 6020078


M. EN C. JULIA JANETH ROSALES MARES
Jefa del Departamento de Evaluación y
Seguimiento Académico


JUAN ALBERTO ALVARDO OLIVARES
Director de la UPIIZ


SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
UNIDAD PROFESIONAL INTERDISCIPLINARIA
DE INGENIERÍA CAMPUS ZACATECAS
DIRECCIÓN





EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



Instituto Politécnico Nacional
"La Técnica al Servicio de la Patria"

Folio
UPIIZ/ESA/262/2021

85 Aniversario del Instituto Politécnico Nacional
70 Aniversario del CECyT 11 "Wilfrido Massieu"
60 Aniversario de la Escuela Superior de Física y Matemáticas
50 Aniversario del CECyT 12 "José Ma. Morelos" y del CECyT 13 "Ricardo Flores Magón"

Asunto
AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS
EDGAR RICARDO DÁVILA RENTERÍA
INGENIERÍA METALÚRGICA
BOLETA: 2016670097
GENERACIÓN: 2016-2020

Zacatecas, Zac., a 06 de julio de 2021

Los suscritos tenemos el agrado de informar a usted, que habiendo procedido a revisar el borrador de la tesis individual que presenta con fines de titulación denominada:

"Lixiviación de concentrado de plomo con ion citrato en ambiente oxidante de peróxido de hidrógeno"

Encontramos que el citado Trabajo de **Tesis Individual**, reúne los requisitos para **autorizar** la impresión y proceder a la presentación del Examen Profesional debiendo tomar en consideración las indicaciones y correcciones que al respecto se hicieron



Dr. en C. Luis Mario González Rodríguez



Dr. Alfonso Nájera Bastida



Dr. Oscar Joaquín Solís Marcial



Dr. en C. Horacio Inchaurregui Méndez



Dr. Roberto Zárate Gutiérrez



Autorización de uso de obra

Instituto Politécnico Nacional P r e s e n t e


Bajo protesta de decir verdad el que suscribe Edgar Ricardo Dávila Rentería, estudiante del programa de ingeniería metalúrgica, con numero de boleta 2016670097, adscrito a la Unidad Profesional Interdisciplinaria de Ingeniería campus Zacatecas; manifiesto ser autor y titular de los derechos morales y patrimoniales de la obra titulada *"lixiviación de concentrado de plomo con ion citrato en ambiente oxidante de peróxido de hidrogeno"*, en adelante la tesis de la cual se adjunta copia, por lo que por medio del presente y con fundamento en el artículo 27 fracción II, inciso b) de la Ley Federal del Derecho de Autor, otorgo a el Instituto Politécnico Nacional, en adelante El IPN, autorización no exclusiva para comunicar y exhibir públicamente total o parcialmente en medios digitales la tesis por un periodo indefinido contado a partir de la fecha de la presente autorización, dicho periodo se renovará automáticamente en caso de no dar aviso expreso a "El IPN" de su terminación.

En virtud de lo anterior, "El IPN" deberá reconocer en todo momento mi calidad de autor de la tesis.

Adicionalmente, y en mi calidad de autor y titular de los derechos morales y patrimoniales de la tesis, manifiesto que la misma es original y que la presente autorización no contraviene ninguna otorgada por el suscrito respecto de la tesis, por lo que deslindo de toda responsabilidad a El IPN en caso de que el contenido de la tesis o la autorización concedida afecte o viole derechos autorales, industriales, secretos industriales, convenios o contratos de confidencialidad o en general cualquier derecho de propiedad intelectual de terceros y asumo las consecuencias legales y económicas de cualquier demanda o reclamación que puedan derivarse del caso.

Zacatecas, Zac., a 9 de Julio del 2021.

Atentamente


Edgar Ricardo Dávila Rentería

Agradecimientos

Quiero agradecer primeramente a la Unidad Profesional Interdisciplinaria de Ingenierías Zacatecas del Instituto Politécnico Nacional por brindarnos unas instalaciones de calidad para nuestro desarrollo académico.

A nuestros docentes por brindarme el conocimiento y apoyo en cada una de las áreas que se desarrollaron durante el curso, así como también por las enseñanzas personales que siempre estuvieron dispuestos a compartirnos. A mis compañeros y amigos de clase y prácticas de campo por siempre estar presentes y acompañarnos en cada paso de este proceso.

Especialmente quiero agradecer al Dr. Óscar Joaquín Solís Marcial por su infinita ayuda de manera tanto práctica como teórica de este proyecto, por su paciencia y dedicación durante todo el desarrollo de este, así como también por sus enseñanzas dentro y fuera del aula, por siempre estar dispuesto a ayudar, aconsejar y guiarme durante toda esta bonita etapa.

Agradezco a mi co-asesor el Dr. Roberto Zárate Gutiérrez, a los revisores los doctores Alfonso Nájera y Horacio Inchaurregui por su retroalimentación y apoyo brindado.

También agradezco a la Universidad Autónoma de Zacatecas por abrirme sus puertas para el análisis de nuestras muestras y a mi revisor el Dr. Alfonso Talavera por su apoyo en la fase experimental de este proyecto.

Dedicatoria

A mis padres Ricardo y Gabriela por haber forjado a la persona que soy en la actualidad, ustedes son el pilar y la motivación que me ha hecho llegar hasta este punto tan importante de mi vida, sin ustedes nada de esto habría sido posible.

A mi hermana Gaby por siempre apoyarme y aconsejarme incondicionalmente, por todo el amor que me das, eres y serás siempre lo más bonito que tengo.

A mi abuela Elisa Félix, a mis primos y a mis tíos por ser parte indispensable de mi formación y por siempre estar presentes.

-Edgar Ricardo Dávila Rentería

Índice

Resumen	1
Abstract.....	2
Introducción.	3
II. Antecedentes	5
2.1 Minería en México.....	5
2.2 Impacto de la minería en el medio ambiente y la salud.....	6
2.3 Etapas en la actividad minera	7
2.4 Galena (PbS).....	8
2.5 Hidrometalurgia	8
2.5.1 lixiviación	10
2.5.2 lixiviación con cloruros.....	12
2.5.3 lixiviación con metano sulfonato férrico.....	13
2.5.4 lixiviación con citratos	13
2.6 Diagramas de Pourbaix	13
2.7 Software HydraMedusa	15
2.8 Modelos cinéticos	17
Controlado por la difusión en partículas esféricas.	18
Controlado por la reacción en partículas esféricas.	24
Controlado por difusión en partículas cilíndricas.....	26
III. Justificación.....	28
IV. Hipótesis.....	29
V. Objetivos	30
5.1 Objetivo general	30
5.2 Objetivos específicos.....	30
VI. Metodología.....	31
6.1 lixiviación de mineral de galena	31
6.1.2 Condiciones de operación para lixiviación con citratos	32
VII. Resultados y discusión	34
7.1 Efecto de la concentración de peróxido de hidrógeno.....	35
7.2 Efecto de la concentración de agente complejante.....	37
7.3 Efecto del pH.....	38
7.4 Efecto de la temperatura.	40
7.5 Formación del complejo citrato de plomo.....	42
7.6 Análisis cinético.....	44
VIII. Conclusiones	48
Bibliografía.....	49

Índice de figuras

Figura 1. Diagrama de las etapas en la minería.....	7
Figura 2. Procesos unitarios asociados a la aplicación de los principales métodos de lixiviación disponibles en la actualidad para el tratamiento de minerales y concentrados.....	11
Figura 3. Interfaz del módulo HYDRA.....	16
Figura 4. Interfaz del módulo MEDUSA.....	17
Figura 6. Control por difusión a través de la capa de ceniza. La ordenada del grafico corresponde a la concentración del reactante en la fase líquida y al interior de la partícula; la abscisa corresponde a la posición radial de la partícula esférica.....	18
Figura 7. Controlado por la reacción. La ordenada del grafico corresponde a la concentración del reactante en la fase líquida y al interior de la partícula; la abscisa corresponde a la posición radial de la partícula esférica.....	24
Figura 8. Difractograma de mineral de galena (PbS) sin lixiviar.....	31
Figura 9. Diagrama de predominancia E_{SHE} -pH para el Sistema Pb-SO ₄ sistema a 25°C para la siguiente concentración: 0.097 M Pb(II) y 0.1M SO ₄	35
Figura 11. Efecto del peróxido de hidrógeno(H ₂ O ₂) en la lixiviación de galena. Condiciones: 1 M Na ₃ Cit, 20°C, 10 g/L PbS y pH=6.....	37
Figura 13. Efecto del pH en la lixiviación de galena. Condiciones: 0.3 M Na ₃ Cit, 0.6 M H ₂ O ₂ , 20°C y 1 g PbS.....	40
Figura 14. Efecto de la temperatura en la lixiviación de galena. Condiciones: 0.3 M Na ₃ Cit, 0.6 M H ₂ O ₂ , 1 g PbS y pH=8.....	41
Figura 15. Curva de calibración para el CitPb.....	43
Figura 16. Gráfica comparativa de la concentración del ión citrato. Condiciones: 0.6 M H ₂ O ₂ , 0.3 M Na ₃ Cit y pH=8.....	43
Figura 17. Modelo núcleo decreciente controlado por la reacción en partículas cilíndricas.....	45
Figura 18. Modelo núcleo decreciente controlado por difusión en partículas cilíndricas.....	45
Figura 19. Modelo núcleo decreciente controlado por difusión sobre la capa producto.....	46
Figura 20. Modelo de grano.....	46
Figura 21. Modelo núcleo decreciente controlado por la reacción en partículas esféricas...	47
Figura 22. Modelo núcleo decreciente controlado por difusión en partículas esféricas.....	47

Simbología

Símbolo	Definición
Au	Oro
Ag	Plata
BaSO ₄	Sulfato de bario
CaF ₂	Fluoruro de calcio
Cu	Cobre
Fe	Hierro
H ⁺	Ion hidronio
HCl	Ácido clorhídrico
INEGI	Instituto Nacional de Estadística y Geografía
M	Molar
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	Citrato de sodio
NaCl	Cloruro de sodio
OH ⁻	Ion hidroxilo
ORP	Potencial oxidación-reducción
Pb	Plomo
PbS	Galena
pH	Potencial de hidrógeno
PIB	Producto Interno Bruto
Rpm	Revoluciones por minuto
SO ₂	Dióxido de azufre
SO ₃	Ozono
S	Azufre
V	Volts
µm	Micrómetros
D	Constante de difusión
H ⁺	Ion hidrógeno
H ₂ O	Agua

H_2SO_4	Ácido sulfúrico
J_i	Flux molar
k	Constante de velocidad
M	Molaridad
N_i	Concentración molar
O_2	Oxígeno
pH	Potencial de hidrógeno
R	Radio de la partícula
r	Radio de la esfera
r_A	Velocidad de reacción
r_c	Radio del núcleo
RH	Extractante orgánico
rpm	Revoluciones por minuto
S	Área de una partícula
SO_4^{2-}	Ion sulfato
t_{comp}	Tiempo espacial
t	Tiempo
V	Volumen de una partícula
V	Volumen de ácido
X_i	Fracción de un reactivo
π	Pi
ρ	Densidad

Resumen

La galena es el mineral de mayor importancia en la producción de plomo, ya que es la fuente principal de plomo en el mundo. Este mineral es actualmente tratado principalmente por métodos pirometalúrgicos. Creando con ello varios problemas ambientales, tales como la generación de gases tóxicos y de efecto invernadero. Además de el gran requerimiento energético que estos procesos involucran. Ante ello las rutas hidrometalúrgicas se proponen como métodos alternos de obtención de metales. El inconveniente con estos procesos es la pasividad que muestran los minerales, por lo que es necesario el uso de condiciones extremas de presión y temperatura, o el uso de condiciones muy corrosivas. Lo cual hace que los procesos pierdan viabilidad. Ante ello, se propone el uso de agentes complejantes que disminuyan el uso de condiciones extremas. Uno de ellos es el ion citrato en la lixiviación de galena. Siendo uno de los más prometedores llegando a obtener porcentajes de disolución de galena en tiempos relativamente cortos. Así mismo, no se ha definido las variables para a una optimización del proceso. Es por ello por lo que, en este trabajo se estudia el efecto del pH, concentración de peróxido de hidrógeno y temperatura en la lixiviación de galena en soluciones de ion citrato. El trabajo experimental se realizó con muestras de galena pura con un tamaño de partícula de + 150 -75 μm (malla -100 +200). Los resultados muestran mayores recuperaciones trabajando a temperaturas de 30 y 40 °C y pH de 8. Los datos demuestran que la concentración de ion citrato es una variable importante y que existe una concentración óptima, ya que la lixiviación de galena no tiene un comportamiento lineal de disolución con la cantidad del agente complejante. Otra variable es la cantidad de agente oxidante observando que al aumentar la concentración de peróxido de hidrógeno se favorece la disolución de galena.

Palabras clave. Galena, ion citrato, agente complejante, agente oxidante

Abstract

Galena is the most important mineral in lead production, as it is the main source of lead in the world. This mineral is currently treated mainly by pyrometallurgical methods. This creates a number of environmental problems, such as the generation of toxic and greenhouse gases. In addition to the great energy requirement that these processes involve. The hydrometallurgical routes are proposed as alternative methods of obtaining metals. The inconvenience with these processes is the passivity shown by minerals, to avoid it is proposed the use of extreme conditions of pressure and temperature, or the use of very corrosive conditions. This causes the processes to lose viability. The use of complexing agents to reduce the use of extreme conditions is therefore proposed. One of them is the citrate ion in galena leaching. It is one of the most promising, obtaining percentages of galena dissolution in relatively short times. But no optimization of the process has been achieved without an investigation of the concentration of the complexing agent. This is why in this work the effect of pH, hydrogen peroxide concentration and temperature in galena leaching in citrate ion solutions is studied. The experimental work was carried out with samples of pure galena with a particle size of + 150 -75 μm (mesh -100 +200). The results show higher recoveries working at temperatures of 30 and 40 °C and pH of 8. The data shows that the concentration of citrate ion is an important variable and that there is an optimal concentration, since galen leaching does not have a linear dissolution behavior with the quantity of the complexing agent. Another variable is the amount of oxidizing agent observing that increasing the concentration of hydrogen peroxide favors the dissolution of galena.

Key words. Galena, citrate ion, complexing agent, oxidant agent.

Introducción.

A lo largo de la historia, la gente ha conocido y utilizado algunos metales. El plomo es un metal que se encuentra de diferentes formas en la naturaleza. El más importante es la galena (PbS). Además de contener plomo, el plomo también se asocia con una gran cantidad de zinc y en proporciones más bajas de cadmio, antimonio, arsénico y telurio, así como también muestra una gran afinidad con la plata y pobremente con el oro.

Actualmente, las principales menas de plomo implican la aplicación de operaciones unitarias, como el proceso de flotación con espuma, formando un concentrado de galena y posteriormente se somete a un proceso pirometalúrgico. Este último tiene varios inconvenientes como lo es; el alto requerimiento energético para obtener plomo bullión y, además, para aumentar su pureza es necesario una posterior refinación, incrementando con ello los costos del proceso.

Aunado a lo comentado anteriormente, el proceso pirometalúrgico para el tratamiento de galena (PbS) ha originado grandes problemáticas ambientales, como la generación de SO₂ y plomo volátil, lo que genera graves consecuencias para la salud, como el saturnismo, que es una enfermedad provocada por el envenenamiento por plomo después de ingresar al cuerpo humano. Para evitar que estos contaminantes se propaguen al medio ambiente, es necesario instalar un lavador de gases a contracorriente. Esto tiene un impacto en los costos operativos.

Ante ello, los métodos hidrometalúrgicos pueden ser considerados una alternativa a los procesos pirometalúrgicos, presentando un incremento en la selectividad de obtención del metal, así como el bajo costo y consumo de energía. Sin embargo, los esquemas propuestos para la producción de plomo, utiliza elevadas concentraciones

de ácidos fuertes y/o iones cloruros a temperaturas cercanas al punto de ebullición del agua, para alcanzar una alta solubilidad de plomo [1]. Por esta razón, no se ha puesto en marcha ningún proceso a nivel industrial en la actualidad.

En este sentido, varios sistemas de lixiviación han sido propuestos para la lixiviación de galena en medios de sulfatos, nitratos y cloruros. Sin embargo, la mayoría de ellos disuelven pobremente al plomo.

De igual forma, el metano sulfonato férrico ha sido propuesto para lixiviar galena en soluciones ácidas [2], teniendo extracciones de casi el 100% en los primeros 10 minutos de experimentación y obteniendo una energía de activación aparente de 36.15 kJ/mol. El inconveniente con este proceso es el alto costo del reactivo orgánico.

En este sentido, el ion citrato ha sido utilizado para disolver plomo y cobre en fases oxidadas [3], con la presencia de un agente oxidante.

Un agente oxidante ampliamente utilizado es el peróxido de hidrógeno, encontrando una mayor aplicación en sulfuros o fases metálicas [3]. Sin embargo, no ha sido propuesto como un proceso integral, donde combine un agente oxidante y un poderoso agente complejante, como lo son el peróxido de hidrógeno y el ion citrato, respectivamente, para formar una solución adecuada para la disolución de la galena, generando una solución preñada de plomo adecuada para una electrólisis. El objetivo de esta investigación es conocer la lixiviación de plomo a partir de galena en soluciones de citrato, utilizando como agente oxidante el peróxido de hidrógeno, analizando variables como concentración del agente oxidante, pH, y temperatura.

II. Antecedentes

2.1 Minería en México

Esta actividad es una de las más antiguas de la humanidad, debido a que mediante esta se realiza la extracción selectiva de minerales, metales y otros materiales de la corteza terrestre. En México esta actividad ha sido llevada a cabo en épocas posteriores a la colonia, consecuentemente durante la colonia la minería fue una de las actividades más destacadas debido al alto valor histórico de algunos metales tales como el oro y la plata, presentes en suelos mexicanos.

La república mexicana destaca por su gran diversidad geológica de sus yacimientos minerales metálicos como lo son oro (Au), plata (Ag), plomo (Pb), cobre (Cu), hierro (Fe) y no metálicos como azufre (S), barita (BaSO_4) y fluorita (CaF_2), siendo el primer productor de plata a nivel mundial, por encima de países como Perú Rusia, china y Australia. [4]

A su vez Zacatecas destaca en la producción de plata, está comúnmente asociada con el plomo en la galena, siendo este estado el primer productor de plata por entidad federativa con una aportación del 47.4% de la extracción total anual de dicho metal, seguido de estados como Chihuahua y Durango con un 14.4% y 12.8% respectivamente. [5]

La industria minera representa el 8.2% del Producto Interno Bruto (PIB) industrial y el 2.4% del PIB. de acuerdo con cifras del Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI), en 2018.

2.2 Impacto de la minería en el medio ambiente y la salud

Si bien la minería siempre ha sido parte fundamental del desarrollo social, su impacto no es del todo benéfico. Los cambios físicos, químicos y biológicos que ocurren en el medio ambiente, en proporción son causados por la minería, incluidas las alteraciones superficiales, el consumo de recursos, las ocupaciones naturales del uso de la tierra, el hundimiento geológico, la contaminación del agua, el aire y el suelo.

Una gran parte de la producción de plomo proviene de procesos pirometalúrgicos como el tratamiento en altos hornos y la sinterización de concentrado de galena, lo cual genera residuos gases de SO_2 y plomo volátil.

En cuanto al SO_2 generado y emitido a la atmósfera puede oxidarse a SO_3 por diferentes medios y reaccionar con la humedad del entorno para producir partículas de ácido sulfúrico, 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 se origina dificultad para respirar, humedad excesiva en las mucosas de las conjuntivas, irritación severa en vías respiratorias.

Así mismo respecto al plomo en el ambiente diferentes estudios han estimado que, según en el 2017, la exposición al plomo causó 1.06 millones de defunciones y la pérdida de 24.4 millones de años de vida ajustados en función de la discapacidad debido a sus efectos en la salud a largo plazo. La mayor carga corresponde a los países de ingresos bajos y medianos. Además, el Instituto estimó, en 2016, que la exposición al plomo ocasionó el 63.2% de los casos idiopáticos de insuficiencia del desarrollo intelectual, así como el 10.3%, el 5.6% y el 6.2% de la carga mundial de

cardiopatía hipertensiva, cardiopatía isquémica y accidentes cerebrovasculares, respectivamente [6].

2.3 Etapas en la actividad minera

La actividad minera consiste en el conjunto de técnicas aplicadas para la extracción selectiva de menas de minerales metálicos, esta actividad consta de etapas tales como la exploración, explotación y beneficio de minerales.

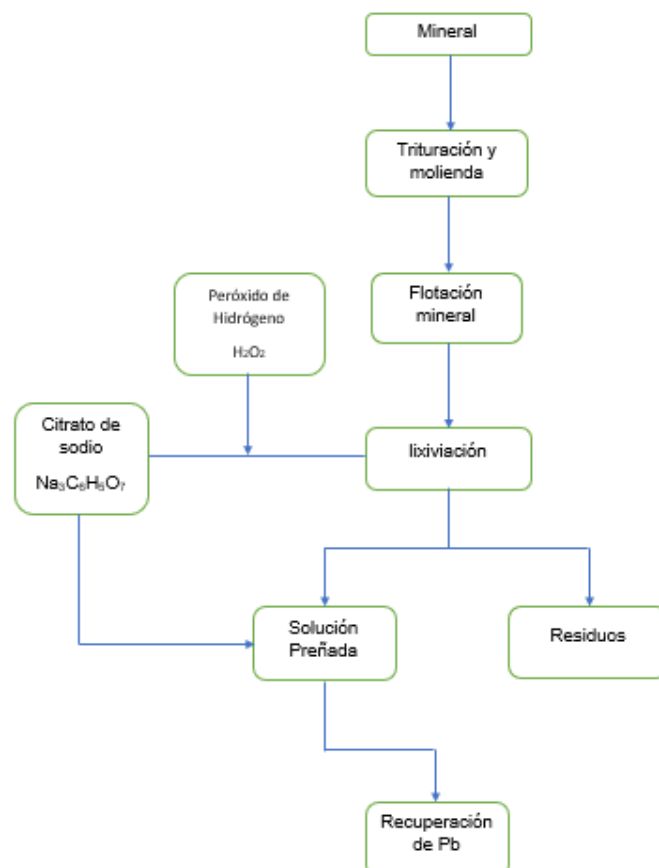


Figura 1. Diagrama de las etapas en la minería.

2.4 Galena (PbS)

La galena es el principal mineral de plomo utilizado desde la antigüedad. Debido a su punto de fusión relativamente bajo (925 °C a 1120 °C), fácil de liberar mediante fundición. Se forma típicamente en depósitos a bajas temperaturas.

En algunos depósitos, la galena contiene alrededor de 1 a 2% de plata, un subproducto que supera con creces al principal mineral de plomo en ingresos. En estos depósitos se producen cantidades significativas de plata como fases minerales de sulfuro de plata incluidas o como plata limitada en solución sólida dentro de la estructura de la galena. Estas galenas argentíferas han sido durante mucho tiempo un importante mineral de plata.

El mayor uso del plomo es en acumuladores de baterías, aditivos para gasolina, en materiales para la construcción, la industria metalmecánica, para municiones de armas, capas protectoras, pinturas, aislantes para cables eléctricos y protectores 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.

2.5 Hidrometalurgia

La hidrometalurgia corresponde a la tecnología de extraer los metales, desde los materiales que los contienen, mediante medios fisicoquímicos acuosos. En general, la hidrometalurgia se desarrolla en tres etapas distintivas y secuenciales:

- Una etapa de disolución selectiva de los metales desde los sólidos que los contienen mediante una solución acuosa, también conocida como lixiviación.

- Una etapa de procesamiento y transformación de los metales disueltos en el medio acuoso de lixiviación mediante agentes externos que permiten la purificación y/o concentración de estos metales aún en solución acuosa.
- Una etapa de recuperación selectiva de los valores metálicos en el medio acuoso, conocida como precipitación, en la que se obtiene el metal o un compuesto que lo contiene, en la forma de un producto sólido. [7]

En la siguiente tabla se realiza una comparativa entre las ventajas y desventajas de la realización de procesos tanto hidrometalúrgicos y pirometalúrgicos.

Tabla 1 Ventajas y desventajas de la hidrometalurgia y la pirometalurgia [8]

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 	<ul style="list-style-type: none"> • Elevada velocidad de reacción a altas temperaturas. • Poco espacio para tratamientos de grandes volúmenes.

<p>metálicos, elevándose así los ingresos para cada proceso.</p>	
<p>Desventajas</p>	
<ul style="list-style-type: none"> ● Baja velocidad de reacción a temperatura ambiente. ● Formación de sales. ● Tratamientos de grandes volúmenes. ● Consumo de energía elevado, en el bombeo y agitación de soluciones. ● Elevado costo de reactivos. ● Costo de equipo y corrosión. ● Generación de cantidades significativas de residuos sólidos y líquidos. 	<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.

2.5.1 Lixiviación

Se trata de un proceso en el que el valor metálico contenido en el mineral se transfiere de forma selectiva y completa, en la medida de lo posible del sólido al líquido, de modo que la ganga se separa posteriormente en forma sólida. El lixivante suele ser una solución acuosa del reactivo que reacciona fácilmente con los minerales importantes, pero no con la ganga.

La elección de los reactivos para la lixiviación está controlada en gran medida por factores de selectividad y coste. Aunque las condiciones para la lixiviación de minerales se determinan mediante experimentos, ciertos factores a considerar en la lixiviación bajo condiciones normales son: presión, temperatura, tamaño de partícula, composición y concentración del disolvente, tiempo de contacto, agitación, etc.

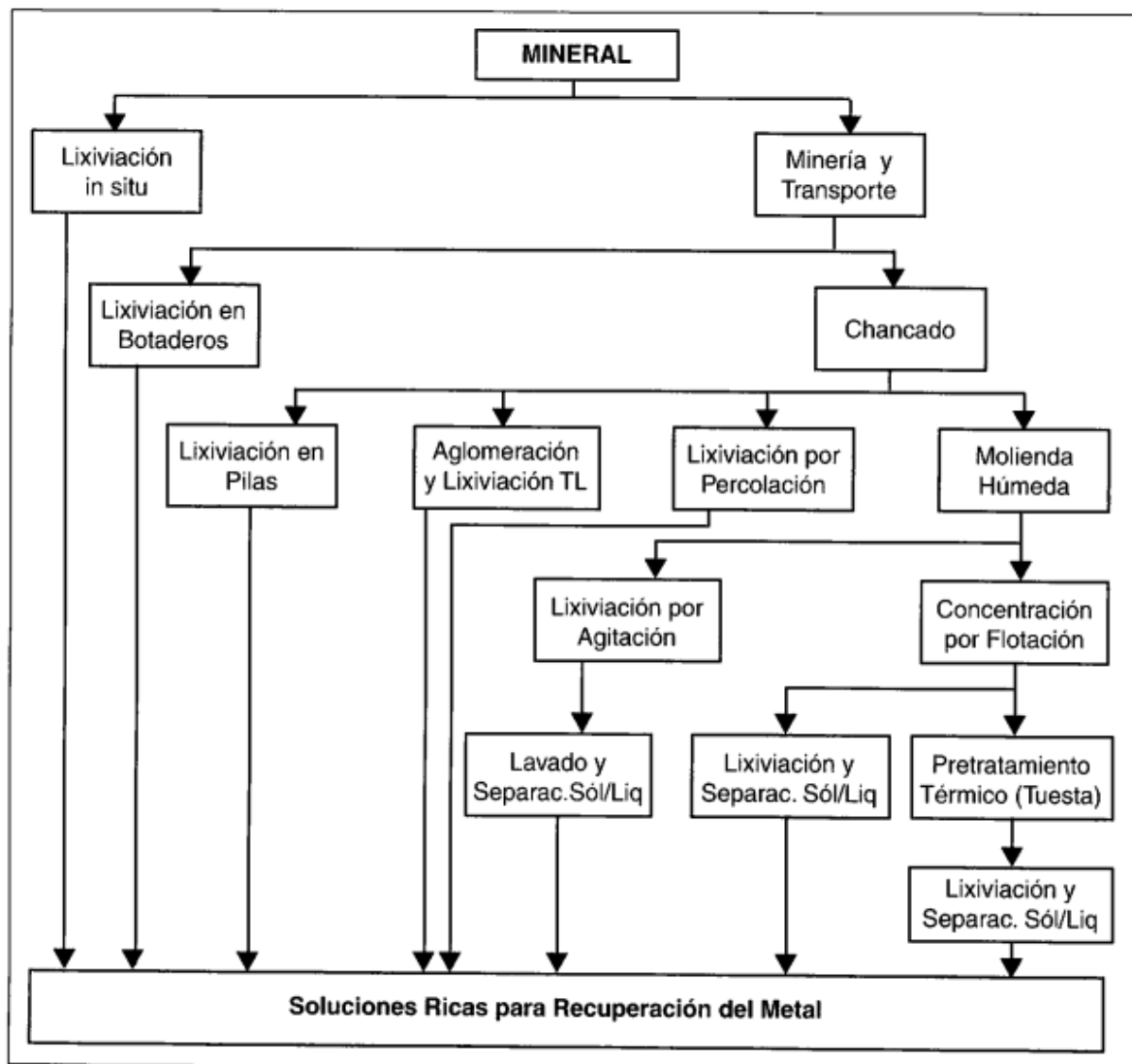
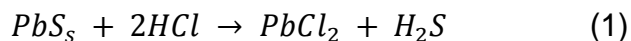


Figura 2. Procesos unitarios asociados a la aplicación de los principales métodos de lixiviación disponibles en la actualidad para el tratamiento de minerales y concentrados. [7]

2.5.2 Lixiviación con cloruros

Nuñez y col., (1990) estudiaron un posible método alternativo para tratar la galena mediante la producción de sales de plomo suficientemente solubles, a partir de las cuales se logró obtener un metal muy puro por electrodeposición. La lixiviación no oxidativa de galena con HCl en presencia de cloruros ha sido objeto de considerable interés, ya que permite la conversión directa de sulfuro de plomo en cloruro:



Otro motivo de este interés reciente en el estudio de las posibilidades que ofrece esta reacción en la aparición de procesos para la obtención de plomo metálico a partir de su cloruro por electrólisis directa. La considerable eliminación de impurezas lograda al cristalizar soluciones concentradas de cloruro de plomo mediante enfriamiento se utiliza simple y directamente en estos procesos sin necesidad de recurrir a la larga serie de operaciones involucradas en el proceso pirometalúrgico. [1]

A si mismo Aras y Agacayak (2013) investigaron la lixiviación de concentrado de galena en una solución de ácido clorhídrico en conjunto con cloruro de sodio, determinaron que la disolución de Pb era directamente proporcional a la velocidad de agitación, la temperatura de lixiviación y las concentraciones de cloruro de sodio.

El principal inconveniente de este proceso de extracción de plomo fueron los altos tiempos de lixiviación en donde se alcanzaron recuperaciones de aproximadamente del 99% en 120 min de lixiviación, donde las condiciones óptimas de lixiviación fueron; velocidad de agitación de 600 rpm, temperatura de 80 ° C y concentración de NaCl 4,0 M. [9]

2.5.3 Lixiviación con metano sulfonato férrico

Zhenghui Wu y col., (2013) estudiaron la lixiviación de concentrados de plomo mediante una solución de metano sulfonato férrico en diversas condiciones experimentales, mencionaron que la temperatura tuvo un efecto pronunciado sobre la velocidad de disolución de los concentrados. En el rango de temperatura de 65 ° C a 85 ° C, la cinética de la disolución de la galena fue muy rápida (en 10 min) y la extracción final del plomo alcanzó casi el 100%. Uno de los principales inconvenientes que se presentaron para dicha lixiviación fue la alta concentración del agente lixivante utilizado. [2]

2.5.4 Lixiviación con citratos

Zárate Gutiérrez y col., (2016) investigaron un método selectivo para lixiviar concentrado de galena, esfalerita y pirita a temperatura ambiente, utilizando una solución de citrato de sodio a una concentración de 1M y pH de entre 5.5 a 8.5, variando las concentraciones de peróxido de hidrógeno de entre 0 y 0.75 M alcanzando una recuperación de aproximadamente el 100% de galena a tiempos de entre 30 y 45 minutos mientras que la esfalerita y la pirita permanecieron casi intactas. Este último hallazgo constituye una ventaja importante frente a otros tratamientos hidrometalúrgicos. [3]

2.6 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^+ - OH^- , y 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 el método de Salvi y de Bethune, el método del principio de estados correspondientes de Criss y Cobble. [10]

2.7 Software HydraMedusa

El software HYDRA / MEDUSA fue desarrollado por Ignasi Puigdomenech, un experto en química inorgánica del Real Instituto de Tecnología Sueco (KTH), e incluye dos componentes básicos, a saber, HYDRA y MEDUSA. Entre ellos, el módulo HYDRA es la base de datos de equilibrio hidro químico-constante, que contiene muchas constantes basadas en el equilibrio de la reacción química. La Figura 3 muestra la interfaz del módulo HYDRA.

Los usuarios pueden determinar fácilmente la composición morfológica del sistema de equilibrio seleccionando elementos. El módulo MEDUSA (Hacer diagramas de equilibrio mediante algoritmos sofisticados) es un módulo de cálculo y dibujo basado en el sistema de equilibrio químico determinado por HYDRA, que puede utilizar complejos algoritmos para realizar el dibujo del equilibrio. La Figura 4 muestra la interfaz inicial del módulo MEDUSA.

Después de seleccionar Hacer un diagrama en el menú desplegable Ejecutar, aparecerá un nuevo cuadro de diálogo de dibujo, y el usuario puede establecer fácilmente la condición de equilibrio. Dependiendo del parámetro rango, seleccione el tipo de dibujo para obtener la distribución morfológica del sistema de equilibrio, y también calcule directamente el pH y el potencial redox del sistema de reacción. [11]

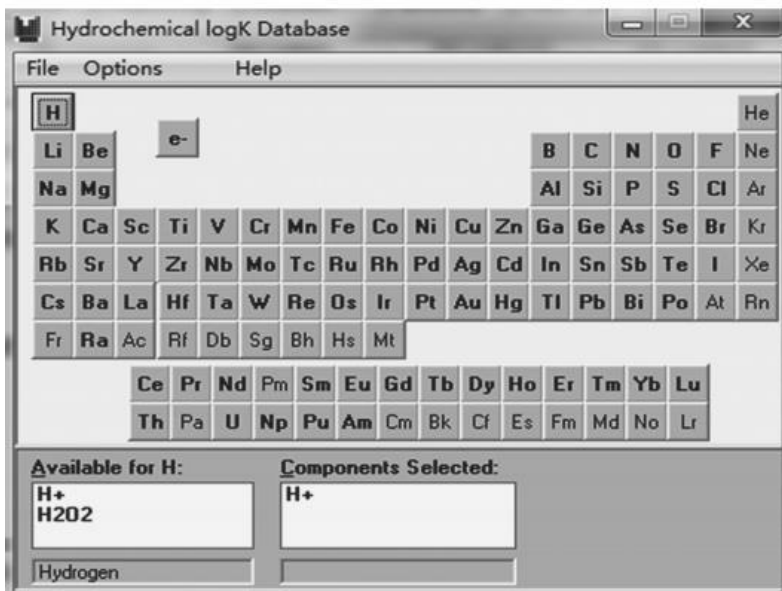


Figura 3. Interfaz del módulo HYDRA.

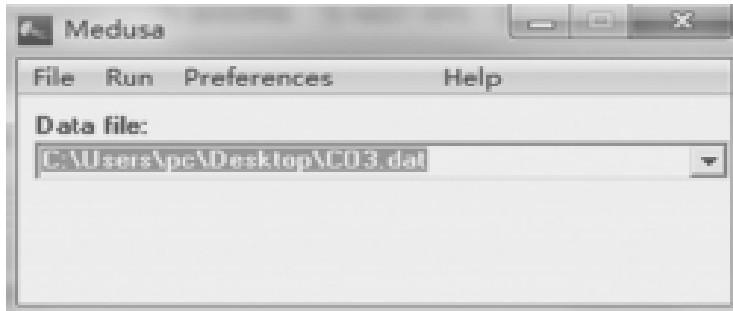


Figura 4. Interfaz del módulo MEDUSA.

2.8 Modelos cinéticos

MODELO NÚCLEO DECRECIENTE [12]

Este modelo fue primeramente desarrollado por Yagi y Kunii (1955), quienes consideraron que durante la reacción se presentan 5 etapas sucesivas (Figura 5):

- Etapa 1: Difusión del reactivo gaseoso a través de la película gaseosa que rodea a la partícula hasta la superficie de ésta.

- Etapa 2: Penetración y difusión a través de la capa de ceniza hasta la superficie del núcleo que no ha reaccionado.

Etapa 3: Reacción del reactivo gaseoso A con el sólido en esta superficie de reacción.

- Etapa 4: Difusión de los productos gaseosos formados a través de la capa de ceniza hacia la superficie exterior del sólido.

- Etapa 5: Difusión de los productos gaseosos formados a través de la película gaseosa de regreso al cuerpo principal del fluido.

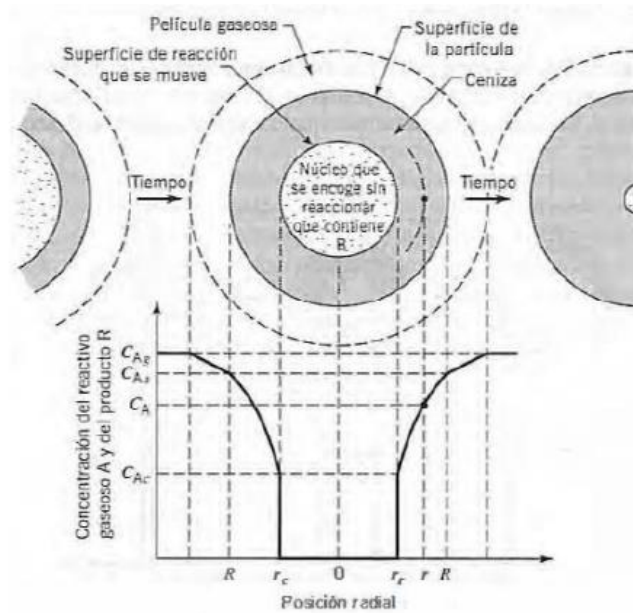


Figura 5. Representación de los reactivos y los productos para la reacción $A(g) + bB(s) \rightarrow \text{producto sólido}$ para una partícula que no cambia de tamaño.

Controlado por la difusión en partículas esféricas.

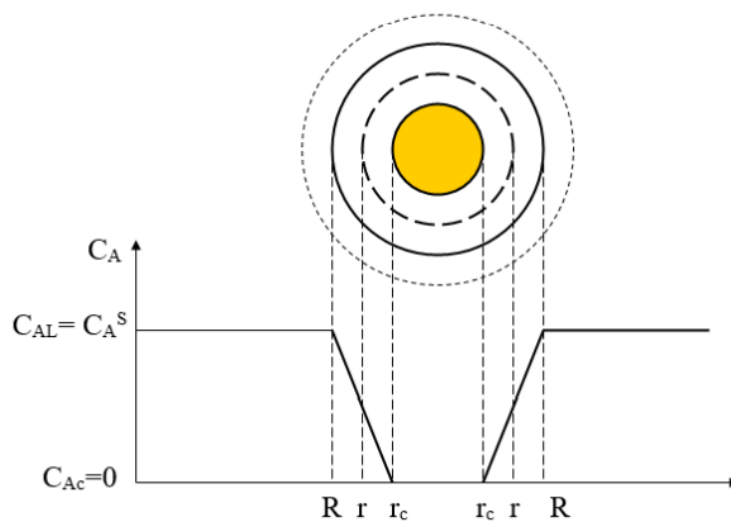
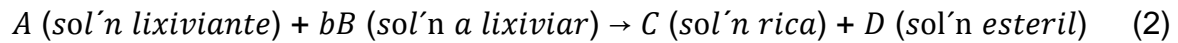


Figura 6. Control por difusión a través de la capa de ceniza. La ordenada del gráfico corresponde a la concentración del reactante en la fase líquida y al interior de la partícula; la abscisa corresponde a la posición radial de la partícula esférica.



S=área de una partícula esférica= $4\pi r^2$

N_i = Concentración molar

J_i = Flux= $D(dC_A/dr)$

V= Volumen de una partícula= $4/3 \pi r^3$

A= Concentración de A en el bulk

r= Radio de esfera

r_c = Radio del núcleo

- Etapa a)

Dónde: A=constante; $r=R$

$$-\frac{dN_A}{dt} = S * J_A \quad (3)$$

Sustituyendo el flux:

$$-\frac{dN_A}{dt} = 4\pi r^2 * D \left(\frac{dC_A}{dr} \right) \quad (4)$$

$$-\frac{dN_A}{dt} \frac{dr}{r^2} = 4\pi D dC_A \quad (5)$$

Integrando la ec. 5 y evaluando de R a r_c :

$$-\frac{dN_A}{dt} \int_R^{r_c} \frac{dr}{r^2} = 4\pi D \int_{C_{AB}}^0 dC_{AB} \quad (6)$$

$$-\frac{dN_A}{dt} \int_R^{r_c} -\frac{1}{r} = 4\pi D \int_{C_{AB}}^0 dC_{AB} \quad (7)$$

$$-\frac{dN_A}{dt} \left[-\frac{1}{r_c} + \frac{1}{R} \right] = 4\pi D [0 - C_{AB}] \quad (8)$$

$$-\frac{dN_A}{dt} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R} \right) = 4\pi D C_{AB} \quad (9)$$

Despejando $-\frac{dN_A}{dt}$ de la ec. 9:

$$-\frac{dN_A}{dt} = \frac{4\pi D C_{AB}}{\left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R} \right)} \quad (10)$$

- Etapa b)

Donde A= Constante; $r \approx r_c$

Cuando se consumen dN_A moles de A se cumple que:

$$-dN_A = -\frac{1}{b} dN_B \quad (11)$$

$$-bdN_A = -dN_A = -\rho_B dv \quad (12)$$

$$-\rho_B dV = -\rho_B d \left(\frac{4}{3} \pi r_c^3 \right) \quad (13)$$

Integrando la ec. 13 y evaluando 0 a r_c :

$$-\rho_B d \left(\frac{4}{3} \pi r_c^3 \right) = -\frac{4}{3} \rho_B \pi \int_0^{r_c} dr_c^3 = -\frac{4}{3} \pi \rho_B 3r_c^2 dr_c \quad (14)$$

$$-bdN_A = -4\pi \rho_B r_c^2 dr_c \quad (15)$$

Sustituyendo la ec. 9 en la 15:

$$\frac{-4\pi\rho Br_c^2 dr_c}{dt(b)} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R} \right) = -4\pi DC_{AB} \quad (16)$$

$$-\rho_B \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R} \right) r_c^2 dr_c = bDC_{AB} dt \quad (17)$$

Integrando la ec. 17 y evaluando de R a r_c y de 0 a t:

$$-\rho_B \int_R^{r_c} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R} \right) r_c^2 dr_c = bDC_{AB} \int_0^t dt \quad (18)$$

$$-\rho_B \int_R^{r_c} \left[\left(\frac{R-r_c}{r_c R} \right) r_c^2 \right] dr_c = bDC_{AB} \int_0^t dt \quad (19)$$

$$-\rho_B \int_R^{r_c} \left[\left(\frac{R-r_c}{r_c R} \right) r_c^2 \right] dr_c = bDC_{AB} t \int_0^t dt \quad (20)$$

$$-\rho_B \int_R^{r_c} \left[\left(\frac{R-r_c}{r_c R} \right) r_c^2 \right] dr_c = bDC_{AB} [t - 0] \quad (21)$$

$$-\rho_B \int_R^{r_c} \left[\left(\frac{R-r_c}{r_c R} \right) r_c^2 \right] dr_c = bDC_{AB} t \quad (22)$$

$$-\rho_B \int_R^{r_c} \left[r_c - \frac{r_c^2}{R} \right] dr_c = bDC_{AB} t \quad (23)$$

$$-\rho \int_R^{r_c} r_c dr_c - \frac{1}{R} \int_R^{r_c} r_c^2 dr_c = bDC_{AB} t \quad (24)$$

$$-\rho_B \left[\frac{r_c^2}{2} - \frac{r_c^3}{3R} \right] \int_R^{r_c} = bDC_{AB} t \quad (25)$$

$$-\rho_B \left[\frac{r_c^2}{2} - \frac{r_c^3}{3R} \right] - \left[\frac{R^2}{2} - \frac{R^3}{3R} \right] = bDC_{AB} t \quad (26)$$

$$-\rho_B \left[r_c^2 \left(\frac{1}{2} - \frac{r_c^3}{3R} \right) - \left(\frac{3R^2 - 2R^2}{6} \right) \right] = bDC_{AB} t \quad (27)$$

$$-\rho_B \left[\left(\frac{r_c^2}{2} - \frac{r_c^3}{3R} \right) - \left(\frac{R^2}{6} \right) \right] = bDC_{AB} t \quad (28)$$

$$-\rho_B \left(\frac{3Rr_c^2 - 2r_c^2}{6R} - \frac{R^2}{6} \right) = bDC_{AB}t \quad (29)$$

$$-\rho_B \left(\frac{18Rr_c^2 - 12r_c^3 - 6R^3}{36R} \right) = bDC_{AB}t \quad (30)$$

$$6 \left[-\rho_B \left(\frac{18Rr_c^2 - 12r_c^3 - 6R^3}{36R} \right) \right] = 6[bDC_{AB}] \quad (31)$$

$$6 \left[-\rho_B \left(\frac{18Rr_c^2 - 12r_c^3 - 6R^3}{36R} \right) \right] = 6[bDC_{AB}t] \quad (32)$$

$$-\frac{3\rho_B R r_c^2}{R} + \frac{2r_c^3 \rho_B}{R} + \frac{\rho_B R^3}{R} = 6bDC_{AB}t \quad (33)$$

$$-3\rho_B r_c^3 \rho_B + \frac{2r_c^3 \rho_B}{R} + \rho_B R^2 = 6bDC_{AB}t \quad (34)$$

$$-\rho_B \left[3r_c^2 + \frac{2r_c^3}{R} + R^2 \right] = 6bDC_{AB}t \quad (35)$$

Despejando el tiempo en la ec. 35:

$$\left[\frac{-\rho_B \left[3r_c^2 + \frac{2r_c^3}{R} + R^2 \right]}{6bDC_{AB}} \right] = t \quad (36)$$

$$\frac{-3\rho_B r_c^2}{6bDC_{AB}} + \frac{2r_c^3 \rho_B}{6bDC_{AB}R} + \frac{R^2 \rho_B}{6bDC_{AB}} = t \quad (37)$$

$$\frac{R^2}{R^2} \left[\frac{-3\rho_B r_c^2}{6bDC_{AB}} + \frac{2r_c^3 \rho_B}{6bDC_{AB}} + \frac{R^2 \rho_B}{6bDC_{AB}} \right] = \left[\frac{R^2}{R^2} \right] \quad (38)$$

$$\frac{R^2}{R^2} \frac{-3\rho_B r_c^2}{6bDC_{AB}} + \frac{R^2}{R^2} \frac{2r_c^3 \rho_B}{6bDC_{AB}} + \frac{R^2}{R^2} \frac{R^2 \rho_B}{6bDC_{AB}} = t \quad (39)$$

$$-\frac{\rho_B R^2}{6bDC_{AB}} \left[-3 \frac{r_c^2}{R^2} + 2 \frac{r_c^3}{R^3} + 1 \right] = t \quad (40)$$

$$t = \frac{\rho_B R^2}{6bDC_{AB}} \left[1 - 3 \left(\frac{r_c}{R} \right)^2 + 2 \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 \right] \quad (41)$$

Considerando la fracción molar de X_B :

$$1 - X_B = \frac{\frac{4}{3}\pi r_c^3 (\text{vol. nucleo sn reac.})}{\frac{4}{3}\pi R^3 (\text{vol. partícula tot.})} = \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 \quad (42)$$

Donde $r_c = 0$; $t = t_{comp}$

$$t_{comp} = \frac{\rho_B R^2}{6bDC_{AB}} \quad (43)$$

Dividiendo la ec. 41 sobre la ec. 43 y sustituyendo la ec. 42:

$$\frac{t}{t_{comp}} = \frac{\frac{\rho_B R^2}{6bDC_{AB}} \left[1 - 3 \left(\frac{r_c}{R} \right)^2 + 2 \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 \right]}{\frac{\rho_B R^2}{6bDC_{AB}}} \quad (44)$$

$$\frac{t}{t_{comp}} = \left[1 - 3 \left(\frac{r_c}{R} \right)^2 + 2 \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 \right] \quad (45)$$

$$\frac{t}{t_{comp}} = \left[1 - 3 \left(\frac{r_c}{R} \right)^2 + 2(1 - X_B) \right] \quad (46)$$

$$\frac{t}{t_{comp}} = \left[1 - 3 \left(\frac{r_c^2}{R^2} \right) + 2(1 - X_B) \right] \quad (47)$$

$$\frac{t}{t_{comp}} = 1 - 3(1 - X_B)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - X_B) \quad (48)$$

Controlado por la reacción en partículas esféricas.

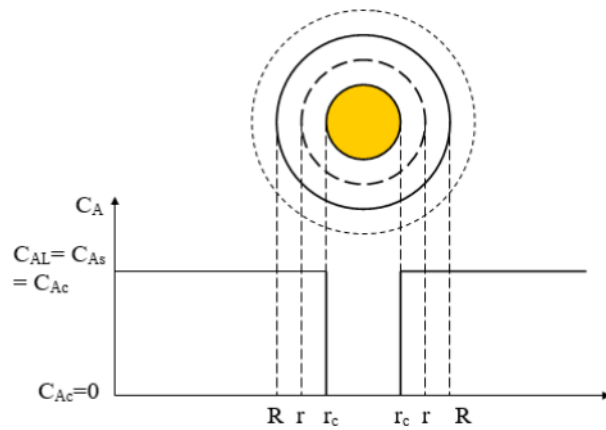


Figura 7. Controlado por la reacción. La ordenada del gráfico corresponde a la concentración del reactante en la fase líquida y al interior de la partícula; la abscisa corresponde a la posición radial de la partícula esférica.

K = constante cinética

$$-\frac{1}{b} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{dN_A}{dt} = kC_{AB}(4\pi r_c^2) \quad (49)$$

$$-bdN_A = -dN_B = -\rho_B dV \quad (50)$$

$$-\rho_B dV = -\rho_B d\left(\frac{4}{3}\pi r_c^3\right) \quad (51)$$

$$-\rho_B d\left(\frac{4}{3}\pi r_c^3\right) = -4\pi\rho_B r_c^2 dr_c \quad (52)$$

$$-dN_B = -4\pi\rho_B r_c^2 dr_c \quad (53)$$

$$-\frac{dN_B}{dt} = bkC_{AB}(4\pi r_c^2) \quad (54)$$

Sustituyendo $-dN_B$ de la ec. 54:

$$-\frac{4\pi\rho_B r_c^2 dr_c}{dt} = bkC_{AB}(4\pi r_c^2) \quad (55)$$

$$-\frac{4\pi\rho_B r_c^2 dr_c}{dt(4\pi r_c^2)} = bkC_{AB} \quad (56)$$

$$-\frac{\rho_B dr_c}{dt} = bkC_{AB} \quad (57)$$

$$-\rho_B dr_c = bkC_{AB} dt \quad (58)$$

Integrando la ec. 58 y evaluando de R a r_c y de 0 a t:

$$-\rho_B \int_R^{r_c} dr_c = bkC_{AB} \int_0^t dt \quad (59)$$

$$-\rho_B r_c = bkC_{AB} t \int_0^t dt \quad (60)$$

$$-\rho_B [r_c - R] = bkC_{AB} [t - 0] \quad (61)$$

$$-\rho_B [r_c - R] = bkC_{AB} t \quad (62)$$

Despejando el tiempo de la ec. 62

$$t = \frac{-\rho_B(r_c - R)}{kC_{AB}b} \quad (63)$$

Considerando fracción molar X_n :

$$1 - X_B = \frac{\frac{4}{3}\pi r_c^3 \text{ (volumen del núcleo sin reaccionar)}}{\frac{4}{3}\pi R^3 \text{ (volumen de la partícula total)}} \quad (64)$$

$t = t_{comp}$, donde: $r_c = 0$

$$t_{comp} = \frac{\rho_B R}{kbC_{AB}} \quad (65)$$

Dividiendo la ec. 63 sobre la ec. 65 y sustituyendo la ec. 64:

$$\frac{t}{t_{comp}} = \frac{\frac{-\rho_B(r_c-R)}{kC_{AB}b}}{\frac{\rho_B R}{kbC_{AB}}} \quad (66)$$

$$\frac{t}{t_{comp}} = \frac{\rho_B(-r_c+R)}{\rho_B R} \quad (67)$$

$$\frac{t}{t_{comp}} = -\frac{r_c-R}{R} \quad (68)$$

$$\frac{t}{t_{comp}} = \left[\frac{r_c}{R} - \frac{R}{R} \right] \quad (69)$$

$$\frac{t}{t_{comp}} = 1 - \left[\frac{r_c}{R} \right] \quad (70)$$

$$\frac{t}{t_{comp}} = 1 - (1 - X_B)^{\frac{1}{3}} \quad (71)$$

Controlado por difusión en partículas cilíndricas.

$$-dN_B = -bdN_A = -\rho_B dV = -\rho_B d(\Pi L r^2) = -\frac{\rho_B \Pi L 2r dr}{b} \quad (72)$$

$$-\frac{\rho_B \Pi L 2r dr}{b} \frac{dr}{dt} (\ln r - \ln R) = -2\Pi L D C_{Pb} \quad (73)$$

Integrando la ec. 73 y evaluando de R a r_c y de:

$$-\frac{\rho_B}{b} \int_R^{r_c} (\ln r - \ln R) dr = D C_{Pb} \int_0^t dt \quad (74)$$

$$-\frac{\rho_B}{b} \left[\int_R^{r_c} \ln r dr - \int_R^{r_c} \ln R dr = D C_{Pb} \int_0^t dt \right] \quad (75)$$

$$-\frac{\rho_B}{b} [r_c \ln \ln r_c - r_c - R \ln \ln R - R] - (r_c - R) \ln \ln R = D C_{Pb} t \quad (76)$$

$$-\frac{\rho_B}{b} [(r_c \ln \ln r_c - r_c - R \ln \ln R + R)] - (r_c - R) \ln \ln R = DC_{pb}t \quad (77)$$

$$-\frac{\rho_B}{b} [r_c \ln r_c - r_c \ln R - r_c + R] = DC_{pb}t \quad (78)$$

$$-\frac{\rho_B}{b} \left[r_c \ln \frac{r_c}{R} - r_c + R \right] = DC_{pb}t \quad (79)$$

$$-\frac{\rho_B R}{bR} \left[\frac{r_c}{R} \ln \frac{r_c}{R} - \frac{r_c}{R} + \frac{R}{R} \right] = \frac{DC_{pb}t}{R} \quad (80)$$

Despejando el tiempo de la ec. 80:

$$-\frac{\rho_B R}{bDC_{pb}} \left[\frac{r_c}{R} \ln \frac{r_c}{R} - \frac{r_c}{R} + \frac{R}{R} \right] = t \quad (81)$$

Considerando la fracción molar X_n :

$$1 - X_B = \frac{\pi L r_c (\text{volumen del núcleo reaccionar})}{\pi L R^2 (\text{volumen de la partícula total})} = \left(\frac{r_c}{R} \right)^2 \quad (82)$$

Sustituyendo de la ec. 82 en la ec. 81:

$$t = -\frac{\rho_B R}{bDC_{pb}} \left[(1 - X_B)^{\frac{1}{2}} \ln(1 - X_B)^{\frac{1}{2}} - (1 - X_B)^{\frac{1}{2}} + 1 \right] \quad (83)$$

$$t_{comp} = -\frac{\rho_B R^2}{bDC_{pb}} \quad (84)$$

Dividiendo la ec. 83 sobre la ec. 84 y sustituyendo la ec. 82:

$$\frac{t}{t_{comp}} = \frac{\frac{\rho_B R}{bDC_{pb}} [1 + (1 - X_B)^{\frac{1}{2}} \ln(1 - X_B)^{\frac{1}{2}} - (1 - X_B)^{\frac{1}{2}}]}{\frac{\rho_B R}{bDC_{pb}}} \quad (85)$$

$$\frac{t}{t_{comp}} = 1 + (1 - X_B)^{\frac{1}{2}} \ln(1 - X_B)^{\frac{1}{2}} - (1 - X_B)^{\frac{1}{2}} \quad (86)$$

III. Justificación

Actualmente, para el tratamiento de las principales menas de plomo se implica la aplicación de distintas operaciones unitarias, tales como la flotación con espuma, formando un concentrado de sulfuro de plomo, al cual posteriormente se somete a un proceso pirometalúrgico. Este proceso presenta grandes inconvenientes, tales como; un alto requerimiento energético para la obtención de plomo bullion, siendo un producto que presenta un considerable contenido de impurezas lo que con lleva a un proceso posterior de refinación, el cual representa un considerable incremento en los costos del proceso, así como también la generación de gases de SO_2 y plomo volátil, volviéndose un severo problema medio ambiental, para evitarlo es necesario la implementación de torres de lavado a contra corriente, repercutiendo directamente a los costos de operación tanto energéticos como de insumos.

Ante ello, los métodos hidrometalúrgicos pueden ser considerados una alternativa a los procesos pirometalúrgicos, presentando un incremento en la selectividad de obtención del metal, así como el bajo costo y consumo de energía. Sin embargo, los esquemas propuestos para la producción de plomo, utiliza elevadas concentraciones de ácidos fuertes y/o iones cloruros a temperaturas cercanas al punto de ebullición del agua, para alcanzar una alta solubilidad de plomo.

De esta manera en el presente trabajo se presenta la posibilidad de implementar como agente lixiviante una solución citrato de sodio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$), siendo un compuesto que nos permite formar un complejo estable con el plomo en una solución de baja concentración a pH alcalino, sin la utilización de sustancias corrosivas, lo cual se reflejaba directamente en los costos de operación, así como también en el impacto ambiental producido.

IV. Hipótesis

La adición peróxido de hidrógeno en una solución de citrato de sodio favorecerá la disolución de Pb y la formación del complejo Cit-Pb.

Los diagramas de Pourbaix muestran que termodinámicamente la galena sin la presencia de un agente complejante forma fases insolubles de plomo. De igual manera con la presencia de un agente complejante como el ion citrato se observa que existen intervalos donde el plomo se encuentra disuelto, formando un complejo con el ion citrato.

V. Objetivos

5.1 Objetivo general

Obtener un proceso alternativo a nivel laboratorio para la recuperación de plomo utilizando citrato de sodio como agente complejante y peróxido de hidrógeno como agente oxidante a partir de un mineral de concentrado de plomo con un análisis mineralógico de 86% galena y 14% impurezas

5.2 Objetivos específicos

- Definir las condiciones óptimas para la recuperación de plomo en soluciones de citratos.
- La construcción de los diagramas de Pourbaix para visualizar las condiciones termodinámicas óptimas para la disolución de plomo
- Estudiar el tiempo óptimo de recuperación a diferentes condiciones de lixiviación
- Determinar condiciones para la óptima complejación de plomo con el ion citrato.

VI. Metodología

6.1 Lixiviación de mineral de galena

El mineral puro de galena (PbS) proveído por Wards Scientific Inc., fue pulverizado en un mortero de ágata, para prevenir la contaminación. Se utilizó la fracción $-149/+74 \mu\text{m}$ (tamizada en seco y en húmedo). El análisis mineralógico del concentrado se realizó por medio de las técnicas de difracción de rayos X (DRX) (Figura 8) y espectrofotometría de absorción atómica (AAS, Buck Scientific 210vg), obteniendo la siguiente composición del mineral 86% galena y 14% impurezas.

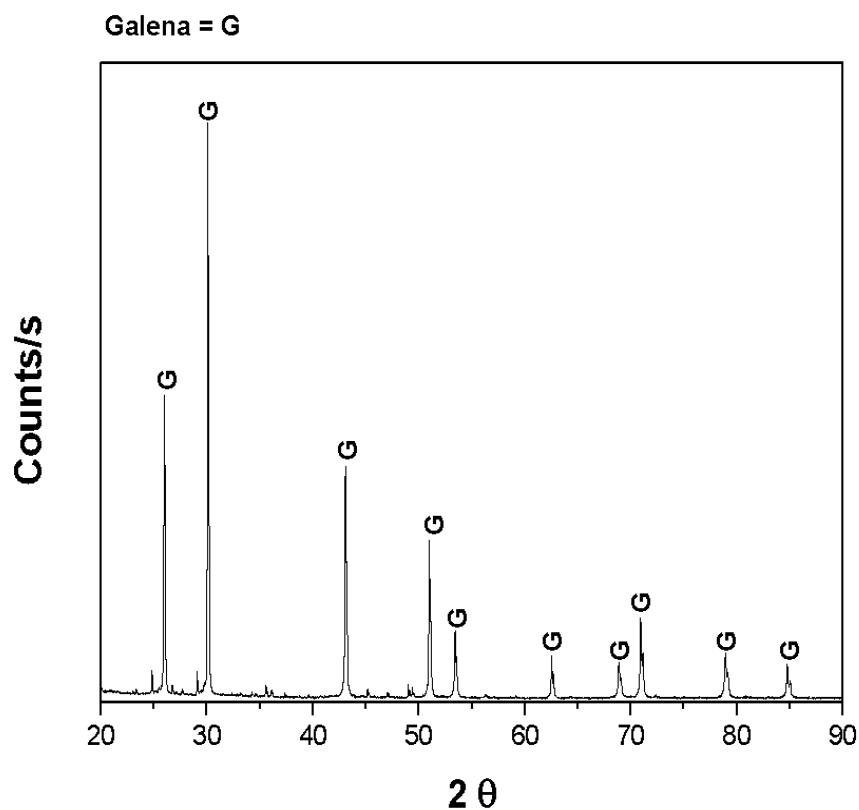


Figura 8. Difractograma de mineral de galena (PbS) sin lixiviar.

Los reactivos empleados fueron:

- Citrato de Sodio (Na_3Cit)

- Peróxido de hidrógeno (H_2O_2)
- Ácido sulfúrico (H_2SO_4)
- Hidróxido de sodio (NaOH)

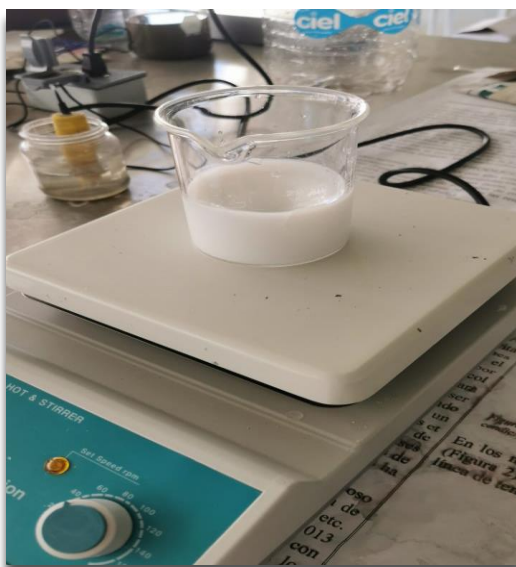
Para la experimentación se utilizó agua desionizada, con el objetivo de evitar la interferencia de iones en las reacciones del proceso de lixiviación.

La lixiviación se llevó acabo en un reactor de vidrio de 250 ml, adicionando un agitador magnético y utilizando una parrilla de agitación a una velocidad constante.

6.1.2 Condiciones de operación para lixiviación con citratos

La lixiviación se realizó en un volumen de 100 ml de solución con una concentración de 0.3 M de citrato de sodio y una concentración 0.6 M de peróxido de hidrógeno a diferente pH, siendo ajustado al valor requerido dependiendo de la prueba con ácido sulfúrico e hidróxido de sodio y 1 g de mineral. Todos los agentes químicos fueron de grado analítico J. T. Baker y agua desionizada.

Ilustración 1 Sistema de lixiviación de concentrado de Pb en solución de citrato



Las variables estudiadas en esta investigación fueron; concentración de Na_3cit (0.3, 0.6, 1 M), pH de la solución (5 – 9) y temperatura (20 - 40°C).

Las pruebas de lixiviación fueron realizadas colocando una cantidad de sólidos en contacto con 0.1 L de solución arriba mencionada bajo agitación constante. Las muestras fueron tomadas en tiempos preestablecidos de 10, 20, 30, 45, 60 y 90 minutos, posteriormente analizadas por electroscopía de absorción atómica (AAS) para plomo.

Ilustración 2 Equipo electroscopía de absorción atómica (AAS)



Se extrajeron muestras de 0.5 mL filtrándose en microfiltros en los intervalos de tiempos antes mencionados, así como también se realizó la medición de pH y ORP con un total de 7 muestras por experimento, se aforaron en un matraz de 50 ml y posteriormente se analizó la muestra.

VII. Resultados y discusión

Termodinámicamente la galena muestra que sin la presencia de un agente complejante se forman fases de sulfatos, óxidos e hidróxidos de plomo como PbSO_4 , PbS , PbO_2 . Lo anterior es mostrado en el diagrama de Pourbaix del sistema $\text{Pb}/\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_4$ (Figura 9). En él se aprecia que en todo el intervalo de pH ácido se forman sulfatos y sulfuros de plomo y a pH básico se forman hidróxidos y óxidos de plomo. Con la presencia de un agente complejante (Figura 10) como ion citrato se observa que termodinámicamente existen intervalos donde el plomo y el ion citrato se encuentran complejados.

$$[\text{Pb}^{2+}]_{\text{TOT}} = 100.00 \text{ mM} \qquad [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{TOT}} = 100.00 \text{ mM}$$

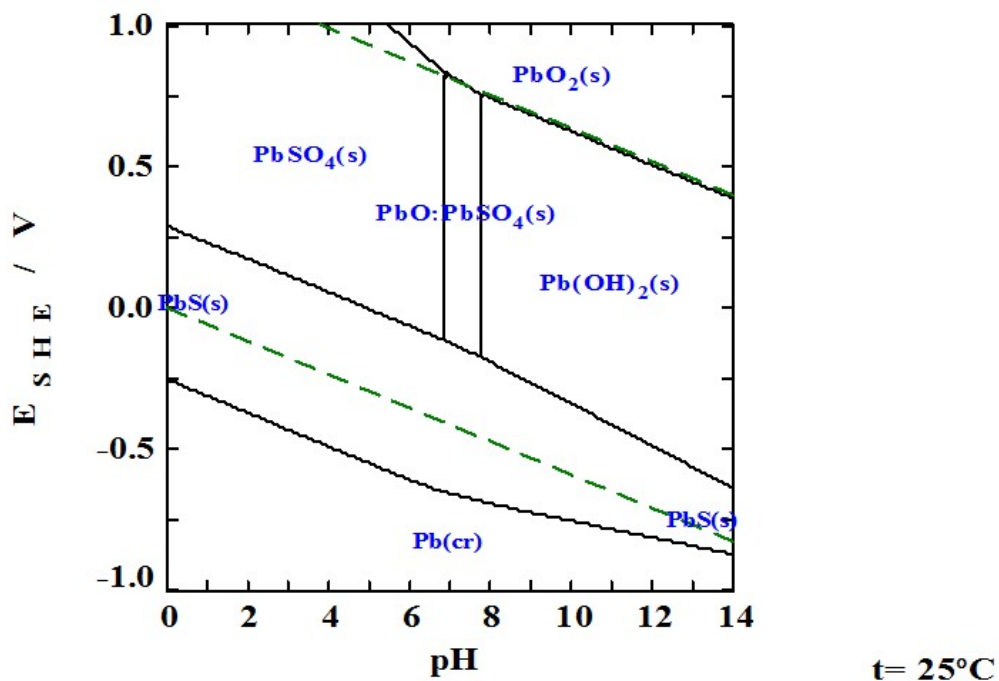


Figura 9. Diagrama de predominancia E_{SHE} -pH para el Sistema Pb-SO₄ sistema a 25°C para la siguiente concentración: 0.097 M Pb (II) y 0.1M SO₄.

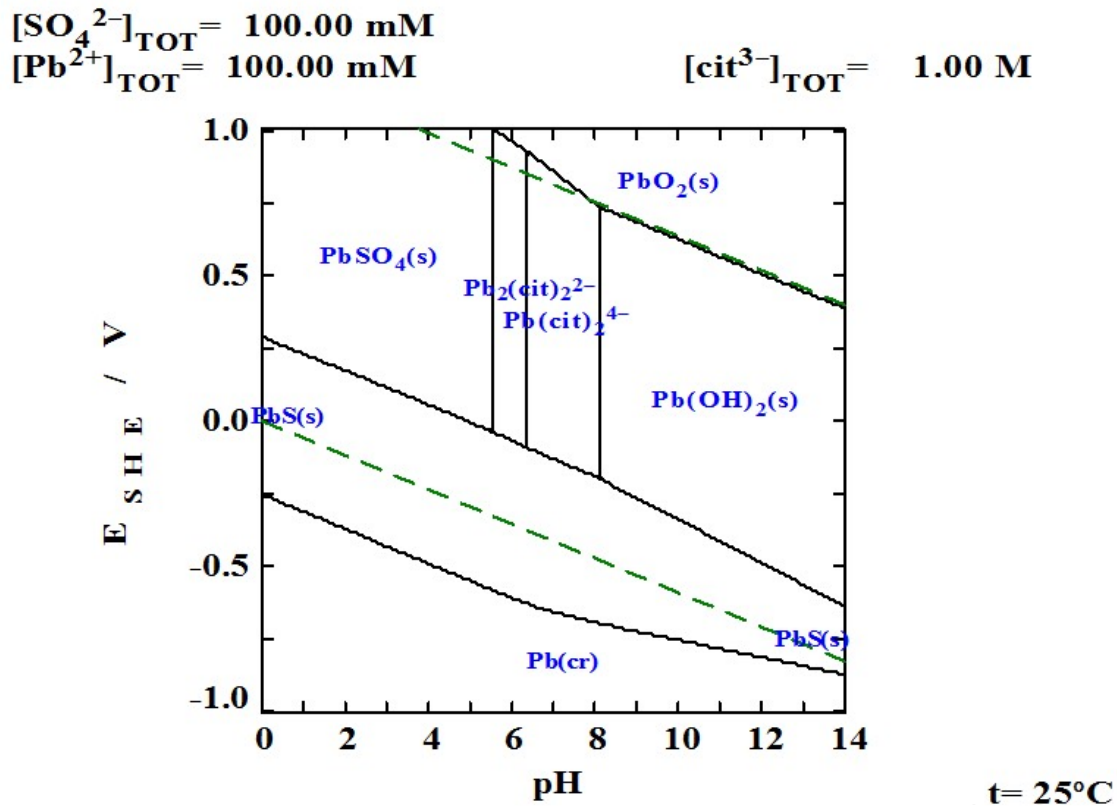


Figura 10. Diagrama de predominancia ESHE-pH para el Sistema Pb-Citrato sistema a 25°C para la siguiente concentración: 0.097 M Pb (II) y 1M citrato.

7.1 Efecto de la concentración de peróxido de hidrógeno.

En la literatura se ha concluido que uno de los mejores agentes oxidantes para la lixiviación de galena es el peróxido de hidrógeno, ya que tiene un potencial de oxidación alto de 1.77 V, y además de su propiedad de bismutación. Es por ello por lo que, en este trabajo se estudió el efecto de la concentración del peróxido de hidrógeno como agente oxidante en la lixiviación de metales sulfurosos, mediante los

cuales se ha determinado un efecto positivo en las velocidades de disolución de dichos metales.

Adebayo (2015) observó que la concentración de peróxido de hidrógeno tiene un papel muy importante en la lixiviación de galena, ya que a mayor cantidad de peróxido se obtiene una cantidad superior de plomo disuelto, lo que indica que el peróxido de hidrógeno aumenta la velocidad de la reacción. [13]

Esto es esperado porque el peróxido de hidrógeno tiene un efecto significativo sobre la oxidación del sulfuro con la finalidad de liberar el ion plomo para su posterior reacción con el ion complejante.

La Figura 11 muestra el efecto del peróxido de hidrógeno en la lixiviación de galena a pH de 6. Puede observarse que con las concentraciones de 0.6 y 1 M de H_2O_2 se tiene una extracción del 100% de Pb. Pero esto conlleva a que el S elemental producido siga oxidándose hasta el ion sulfato. Esto puede afectar el proceso, al precipitarse el plomo en solución a sulfato de plomo o incluso puede el peróxido destruir al ion citrato. Lo que hace que el estudio de la concentración del agente complejante sea necesario. Mediante el análisis de los diagramas de Pourbaix se aprecia que las condiciones ideales para la formación del complejo Cit-Pb se encuentran dentro de un rango de 0V hasta 1V (Figura 10), así mismo al añadir el peróxido de hidrógeno se favorece el aumento del ORP y por lo tanto la formación del complejo.

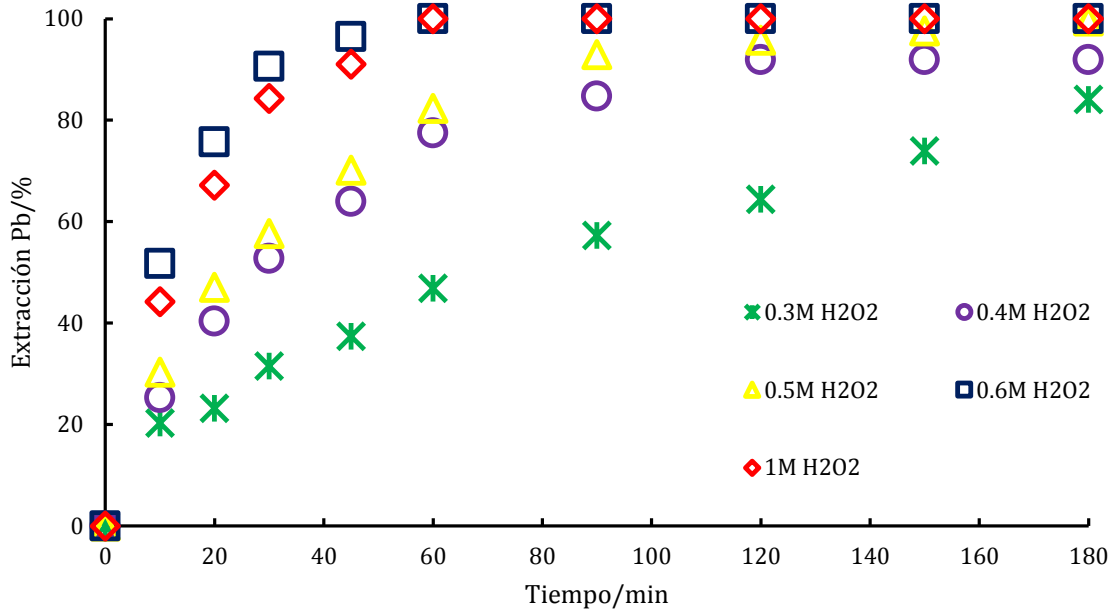


Figura 11. Efecto del peróxido de hidrógeno(H_2O_2) en la lixiviación de galena. Condiciones: 1 M Na_3Cit , $20^\circ C$, 10 g/L PbS y $pH=6$.

7.2 Efecto de la concentración de agente complejante.

En la literatura hay un escaso estudio de la concentración del agente complejante, la mayoría de ellos hacen su estudio con una concentración de agente complejante de 1M [3]. Sin considerar que puede saturar la solución lixivante de iones complejantes, provocando con ello problemas que pueden ir desde saturación de la solución hasta de transporte de materia. Es por ello por lo que, en este trabajo se utilizó la concentración de 1 M de ion citrato disminuyéndola a 0.6 y 0.3. En la Figura 12 se muestra el porcentaje de extracción de plomo en función del tiempo de 1 g de concentrado de galena con diferentes concentraciones de citrato de sodio (0.3, 0.6 y 1 M), 0.6 M de peróxido de hidrógeno, en volumen total de solución de 100 ml a una temperatura de $20^\circ C$. En ella se aprecia que la extracción de plomo tiene un comportamiento inversamente proporcional a la concentración del ion citrato, obteniendo un 90 % de extracción de plomo en 45 minutos, para el caso de 0.3 M,

60% con 0.6 M y 50% con 1M. Lo cual podría significar que el ion citrato tiene un efecto perjudicial a la lixiviación de galena. En este sentido, se optó por realizar pruebas sin la adición de citrato de sodio (0M), observándose que la cantidad de extracción de plomo fue relativamente nula, lo que demuestra que la presencia del ion citrato es necesaria para la obtención de porcentajes altos de la disolución de plomo. Además, que existe una concentración óptima del ion citrato.

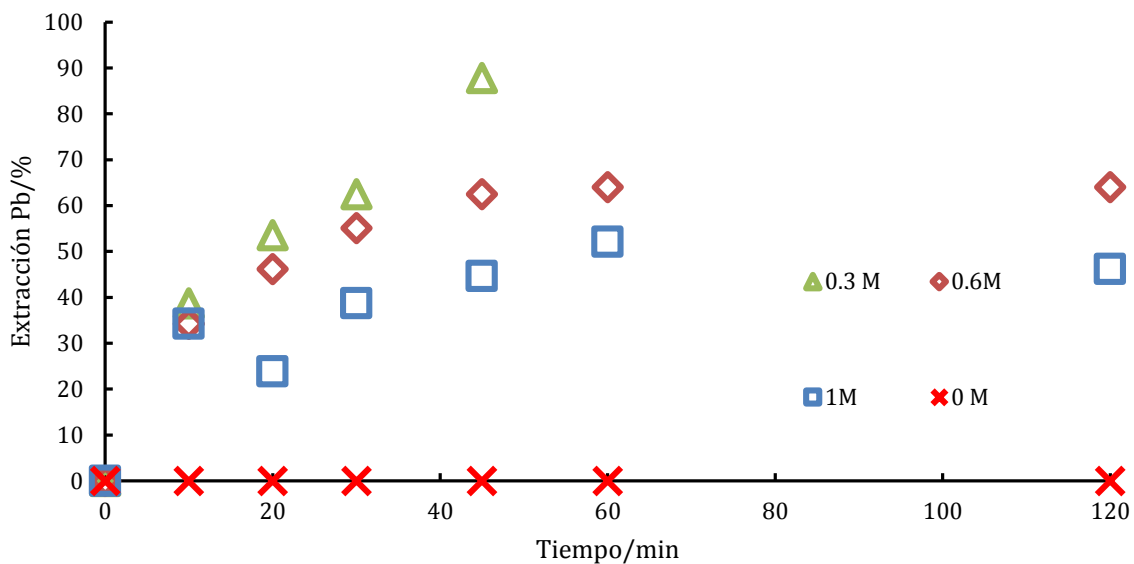


Figura 12. Efecto de la concentración de citrato de sodio en la lixiviación de galena. Condiciones: 20°C, 0.6 M H₂O₂, 1 g PbS y pH=6.

7.3 Efecto del pH.

El pH juega un papel importante para la lixiviación, puesto que esta variable determina si la formación del complejo se llevará a cabo o no, por lo que es necesario visualizar los diagramas de predominancia de especies, los cuales nos indican el rango de valores ideales al manejar el sistema.

En la Figura 10 se muestra el área de solubilidad de plomo para el sistema Pb-Cit-Sulfato-Agua, en el cual la región de solubilidad del Pb se muestra en un rango de

entre 5 a 8.5. Se puede observar que a pH menores de 5 la lixiviación de plomo no se lleva a cabo, esto debido a que se favorece la formación sulfato de plomo, así mismo a pH mayores de 8.5 se observa que tampoco es posible disolver el plomo en soluciones de citratos, debido a que se favorece la formación de hidróxido de plomo. Ante ello, para lograr favorecer la formación del complejo esperado (Cit-Pb) es necesario trabajar en un rango entre 5 hasta 9.

Se realizó la experimentación a distintas condiciones de pH, en las cuales se pudo observar como la recuperación de plomo aumentaba de manera proporcional conforme al aumento del pH, de igual manera al alcanzar un pH de 9 los resultados arrojaron que la recuperación de plomo disminuyó de tal manera que solo alcanzó una recuperación máxima del 74% después de los 90 minutos como se muestra en la Figura 13. Como se mencionó anteriormente, esta disminución se puede deber a que en algún punto de la experimentación el plomo comenzó a precipitarse como hidróxido de plomo en lugar de formar el complejo deseado. Así mismo, se puede observar que la condición ideal para trabajar es a un pH de 8, en donde se logró obtener una extracción del 100% en tan solo 20 min.

Esto puede deberse a que a este pH se favorece la formación del complejo dimérico de Pb. [14]

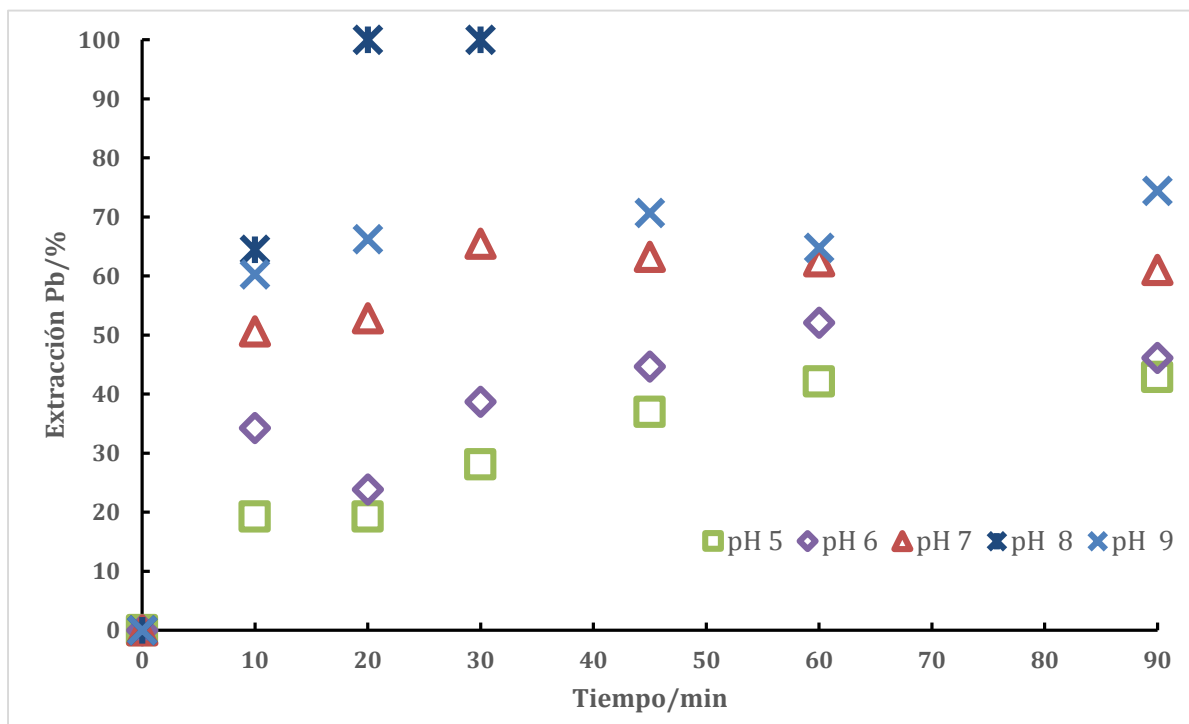


Figura 13. Efecto del pH en la lixiviación de galena. Condiciones: 0.3 M Na_3Cit , 0.6 M H_2O_2 , 20°C y 1 g PbS.

7.4 Efecto de la temperatura.

La temperatura es una variable importante dentro del proceso de lixiviación, debido a que ésta actúa dentro de cierto rango como agente catalizador que favorece la disolución de plomo en la solución de citrato y beneficiando la formación de complejo Cit-Pb, de igual manera temperaturas superiores a los 30°C ocurre una posible desestabilización del complejo, pues como se observa en la figura 10 este complejo tiene un área de estabilidad limitada.

En una primera instancia se realizó la prueba hasta los 90 minutos variando la temperatura, en este caso fue desde 20 °C hasta 40 °C, los resultados que se obtuvieron fueron que en tan solo 10 minutos ya se obtiene una extracción total del

100% por lo que se procedió a hacer otra experimentación con intervalos de muestra diferentes (2, 4, 6, 8 y 10 min). En la Figura 14 se observa el comportamiento de la experimentación, obteniendo los mejores resultados a una temperatura de 30 °C.

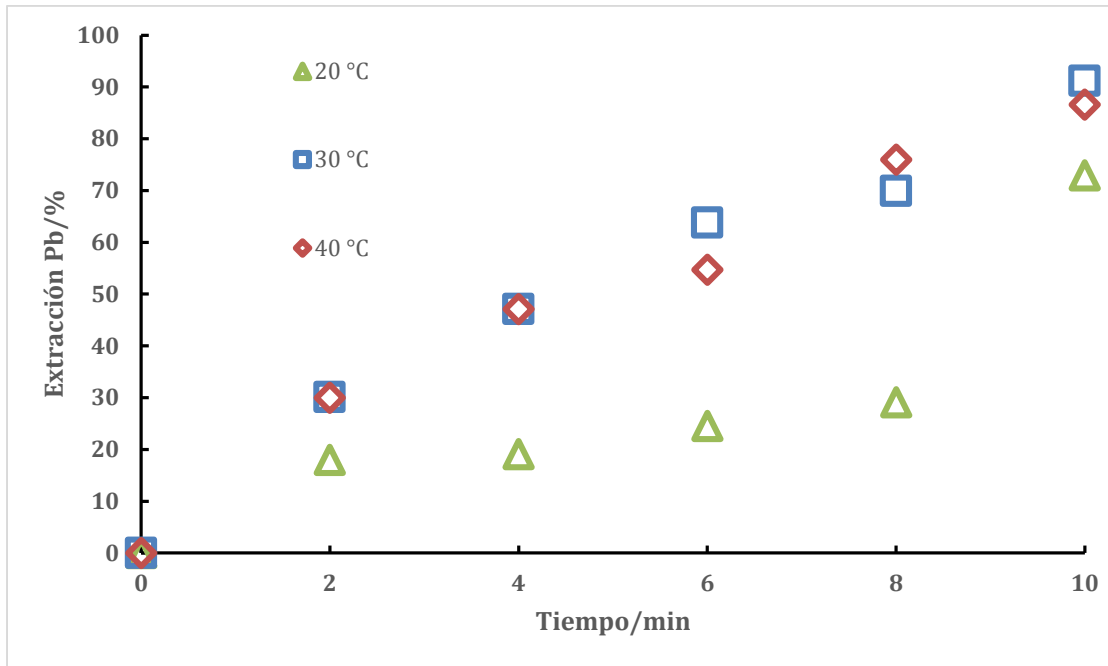


Figura 14. Efecto de la temperatura en la lixiviación de galena. Condiciones: 0.3 M Na_3Cit , 0.6 M H_2O_2 , 1 g PbS y $\text{pH}=8$.

7.5 Formación del complejo citrato de plomo.

La mejora de la disolución de galena es asociada a la formación del complejo de plomo con ion citrato, lo cual es asociado a que termodinámicamente el complejo del plomo con el ion citrato tiene una gran estabilidad a condiciones dadas. Para corroborar la presencia del complejo, y entender su rol en la lixiviación de galena, se empleó la espectroscopia ultravioleta para monitorear su concentración. En este sentido, Sengupta et al., (2016), postula que el complejo Pb^{2+} -citrato complejado con o sin ion citrato forma un pico, a 300 nm [15]. En la Figura 15 se muestra el espectro Uv-vis del complejo de Pb-Cit a diferentes concentraciones, 0.01, 0.05 y 0.1 M. Donde se aprecia que a mayor concentración del complejo es mayor la altura del pico. En este mismo sentido se hicieron mediciones de absorción atómica para las soluciones preñadas después de 90 minutos de lixiviación de galena (Figura 15), donde se aprecia que para el caso donde se obtuvo mayor porcentaje de extracción de plomo con menor tiempo de lixiviación, fue la temperatura de 40°C, esto coincide con el espectro de Uv-vis donde la altura máxima del pico corresponde a las condiciones de 40°C. Lo cual significa que a mayor temperatura se favorece la formación del complejo de plomo-citrato.

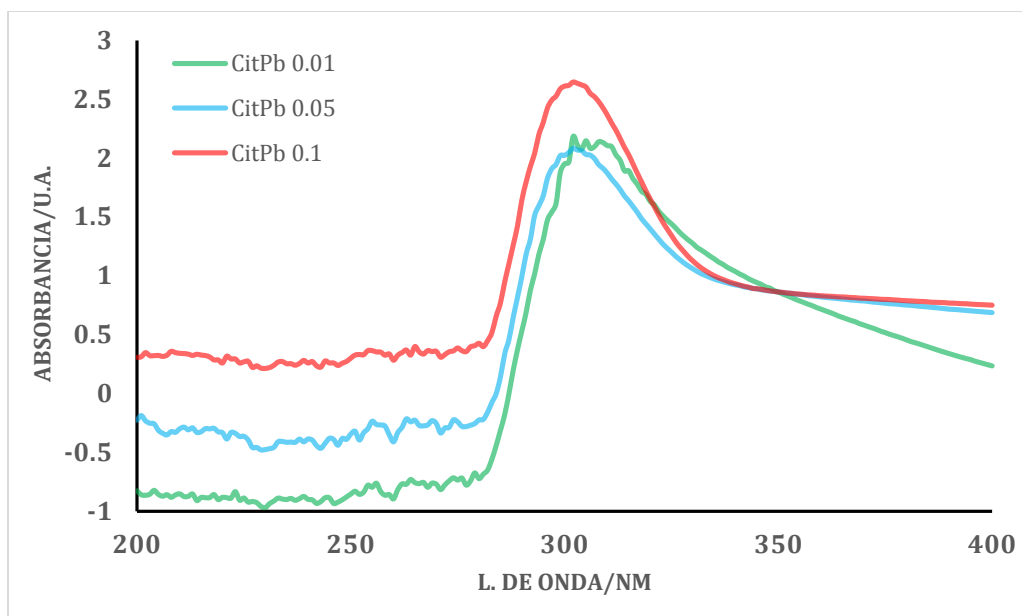


Figura 15. Curva de calibración para el CitPb

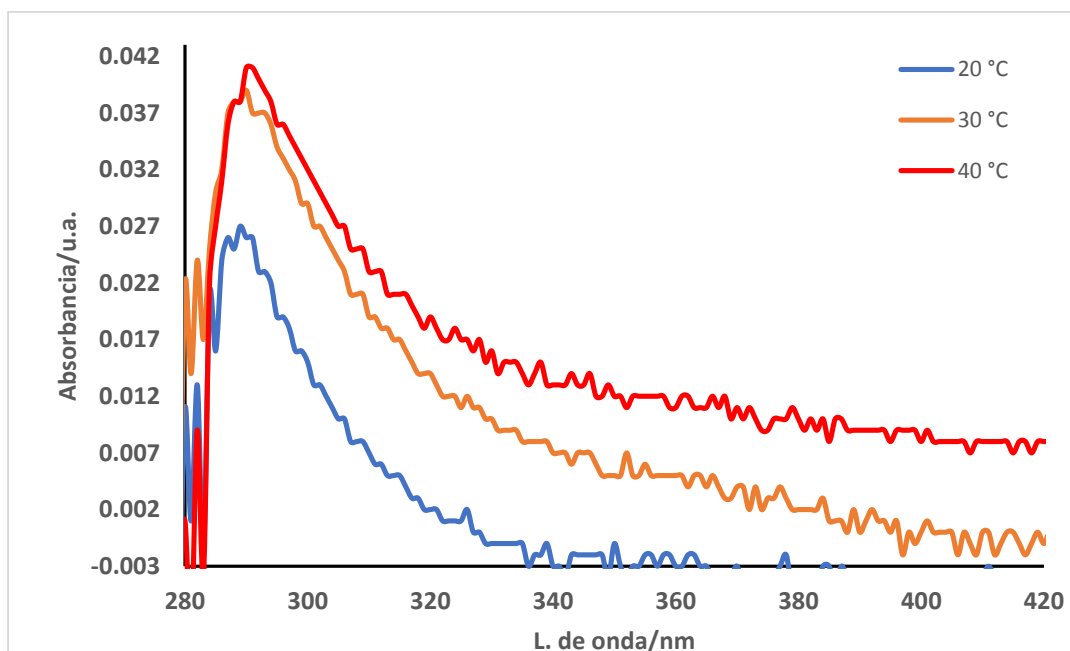


Figura 16. Gráfica comparativa de la concentración del ion citrato. Condiciones: 0.6 M H_2O_2 , 0.3 M Na_3Cit y $pH=8$.

7.6 Análisis cinético.

En este trabajo se ha utilizado el modelo de núcleo decreciente para realizar el análisis cinético del proceso de lixiviación de galena, de acuerdo con la conversión del producto esperado, para ello es necesario establecer cuál es el mecanismo de reacción dominante; existen 6 modelos cinéticos más usuales que proporcionan las herramientas necesarias para visualizar cual describe mejor al sistema que se está estudiando, estos modelos son:

Mecanismo de reacción controlado por difusión en partículas esféricas y en partículas cilíndricas, mecanismo de reacción controlado por la reacción en partículas esféricas y en partículas cilíndricas, modelo de grano y modelo de difusión sobre una capa de producto.

Para determinar cuál fue el modelo cinético que más se aproximó a las pruebas experimentales, se recurrió a la herramienta estadística de coeficiente de correlación (R^2), el cual expresa que tan apegados son los resultados matemáticos a los resultados experimentales, en otras palabras la aproximación del modelo al proceso real, entre más se aproxime el coeficiente de correlación (R^2) a 1, significa que se ajusta mejor al comportamiento del proceso; en particular para este proceso el modelo cinético que más se aproximó fue el modelo núcleo decreciente considerando partículas cilíndricas, siendo el proceso controlado por la difusión de la solución lixivante, el cual tuvo los valores de R^2 más aproximados a 1 en comparación a los diferentes modelos cinéticos analizados, haciendo la comparación de los resultados obtenidos con los diferentes modelos, lo cual es mostrado en las Figuras 17, 18, 19, 20, 21 y 22.

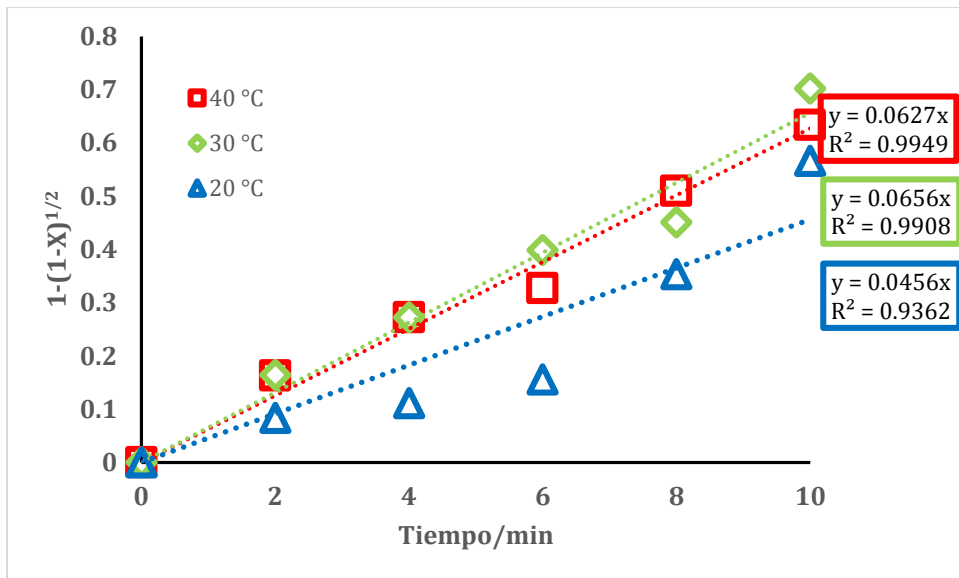


Figura 17. Modelo núcleo decreciente controlado por la reacción en partículas cilíndricas.

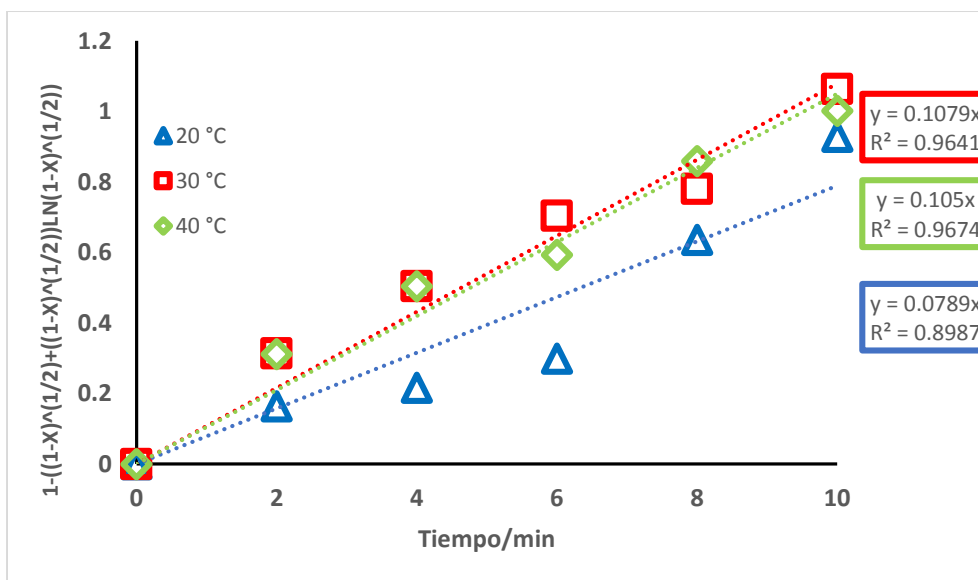


Figura 18. Modelo núcleo decreciente controlado por difusión en partículas cilíndricas.

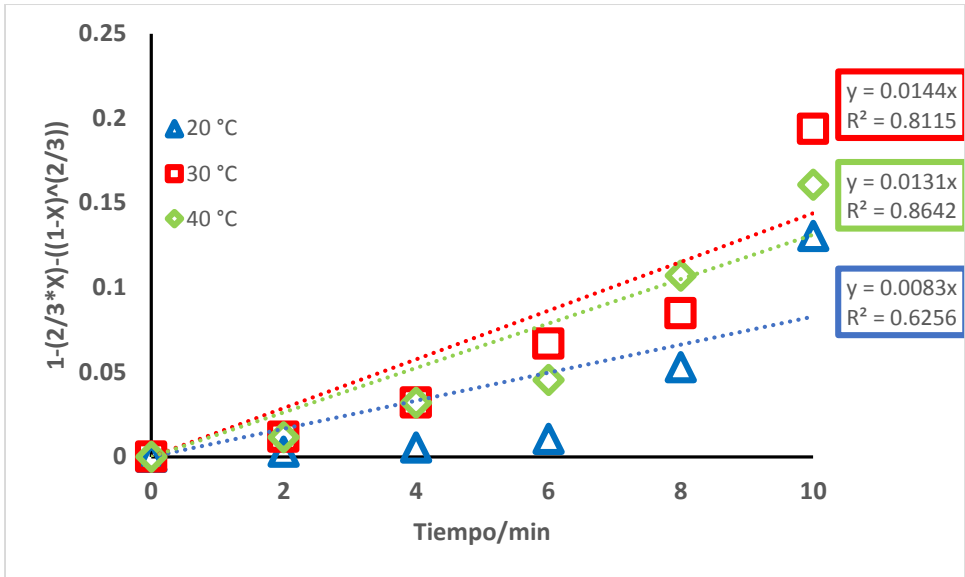


Figura 19. Modelo núcleo decreciente controlado por difusión sobre la capa producto.

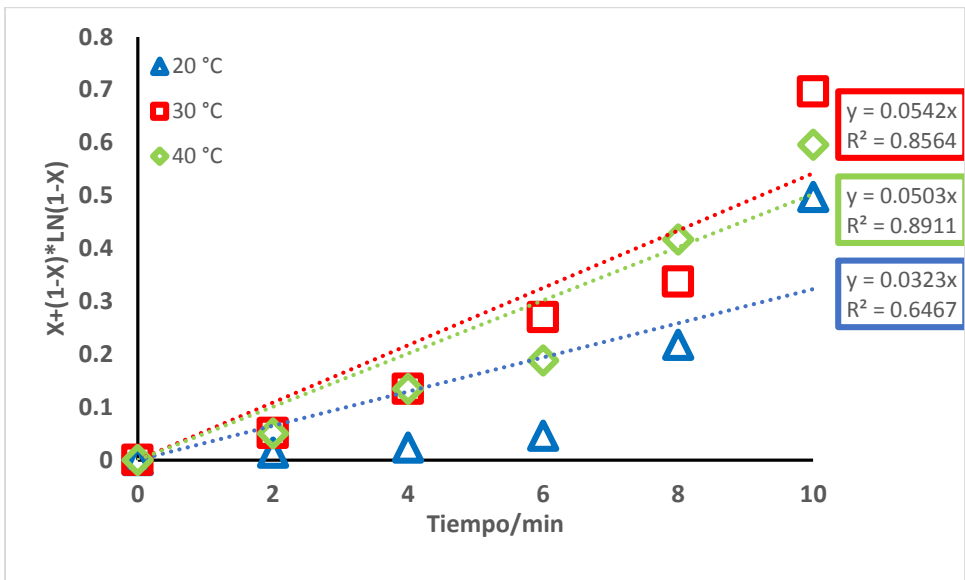


Figura 20. Modelo de grano.

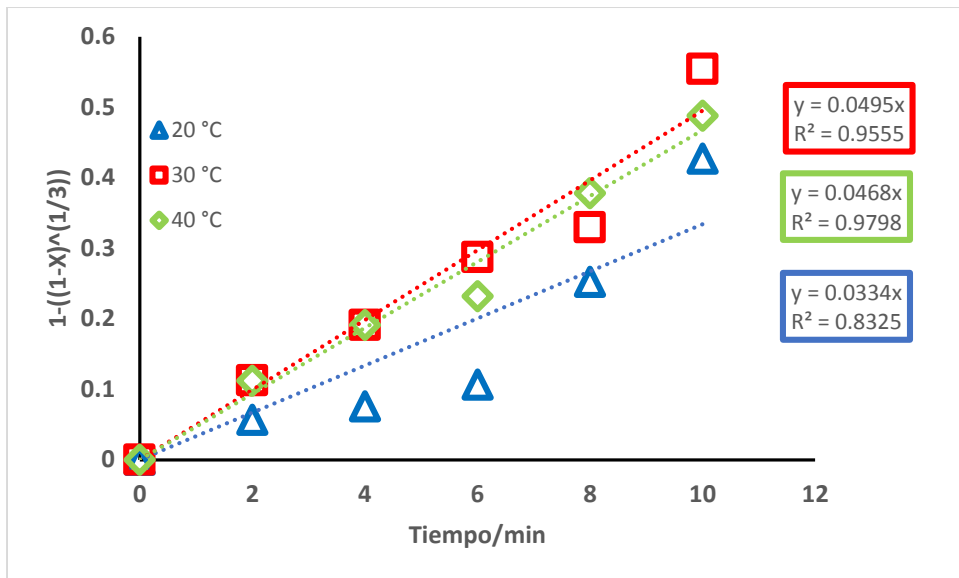


Figura 21. Modelo núcleo decreciente controlado por la reacción en partículas esféricas.

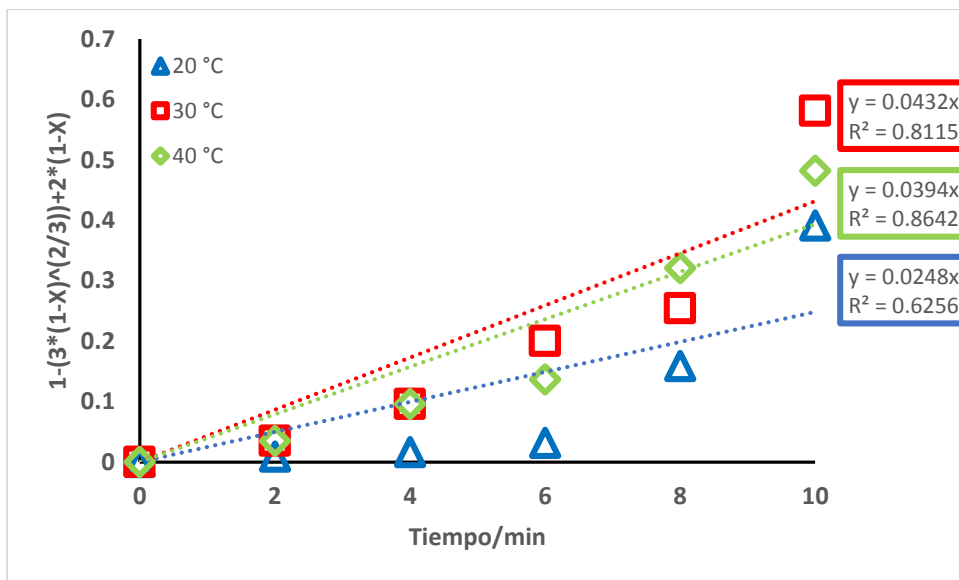


Figura 22. Modelo núcleo decreciente controlado por difusión en partículas esféricas.

VIII. Conclusiones

Se determinó con base en la experimentación realizada que las condiciones ideales para la lixiviación de galena fueron una concentración de citrato de sodio de 0.3 M y un pH de 8.

Se realizó una experimentación variando la temperatura a 20, 30 y 40 °C; obteniendo como resultados una máxima recuperación del 72 % para 20 °C, del 91% a 30 °C y del 86% a 40 °C. a partir de estos resultados se determinó que las mejores condiciones para la lixiviación de galena fueron a 30 °C.

Se pudo observar que a menor concentración del agente lixivante se obtiene una mayor recuperación que a concentración mayores, por lo tanto, se cree que este efecto es debido a que cuando se aumenta la concentración del agente lixivante, se forma una capa de pasivación en la partícula mineral, lo cual no permite que continúe la reacción entre la partícula y agente lixivante. Esto se relaciona directamente con los porcentajes de extracción y la baja eficiencia en el consumo de reactivo.

Se puede concluir que es necesario el control de las diferentes variables para la optimización del proceso de lixiviación, en este caso específico para lograr una mayor eficiencia en la recuperación de plomo con las condiciones anteriormente mencionadas, se obtuvieron los mejores valores de recuperación en tiempos de entre 10 y 20 minutos en la mayoría de las pruebas realizadas.

Bibliografía

- [1] C. Nuñez, F. Espiell, and J. Garcia-Zayas. (1990) “Kinetics of Galena Leaching in Hydrochloric Acid-Chloride Solutions”, Metall. Trans. B, vol. 21B
- [2] Z. Wu, D. Dreisinger, H. Urch , S. Fassbender. (2013) “The kinetics of leaching galena concentrates with ferric methanesulfonate solution”, University of British Columbia.
- [3] R. Zárate, G. T. Lapidus and L. Gregorio-Vazquez. (2015) “Selective leaching of lead from a lead–silver–zinc concentrate with hydrogen peroxide in citrate solutions”, CMQ.
- [4] Luna Palacios M., (2018) “lixiviación de acantita y concentrado de hierro en soluciones ácidas de tiourea con peróxido de hidrógeno como alternativa al proceso de cianuración” (tesis de ingeniería). UPIIZ, Zacatecas.
- [5] Servicio geológico mexicano. (2019) “Anuario estadístico de la minería mexicana, 2018”.
- [6] Institute for Health Metrics and Evaluation. (2017) GBD Compare Seattle, WA: IHME, University of Washington.
- [7] Esteban Miguel., “Hidrometalurgia fundamentos, proceso y aplicaciones”, Ed. Dominic Mihovilovic, 6 pp.
- [8] Godinez, Erika., (2010). “lixiviación de galena a elevada presión y temperatura empleando: ácido cítrico, carbonato, acetato y citrato de amonio” (Tesis de Ingeniería). ESQIE, México D.F.

- [9] A. Aras, T. Agacayak. (2013) Determination of leaching conditions of galena concentrate in acid medium with chloride ions, Selcuk University.
- [10] Peters E. and Vizsolyi A. (1971) "A new hydrometallurgy process for lead recovery", 100th AIME. Annu. Meet, New York.
- [11] Zhou Danna. (2015) Aplicaciones del software de diagrama de equilibrio químico HYDRA / MEDUSA en la enseñanza de química universitaria. University Chemistry.
- [12] Medellín I, Martínez I., (2019), "Optimización de lixiviación de minerales auríferos con cianuro" (Tesis de ingeniería). UPIIZ, Zacatecas.
- [13] Adebayo A. O. and Olasehinde E. F. (2015) "Leaching kinetics of lead from galena with acidified hydrogen peroxide and sodium chloride solution", McMaster University.
- [14] M. ZAMPIERI, S. R. LAZARO, C. A. PASKOCIMAS, A. G. FERREIRA, E. LONGO and J. A. VARELA. (enero, 2006) "Structural Analysis of Ti And Pb Citrate Using NMR and FT-Raman Signals and Quantum Mechanics Simulations" Multidisciplinary Center for the Development of Ceramic Materials, Chemistry Department of the Federal University of Sao Carlos, SP Brasil.
- [15] S. Sengupta, M. Perez, A. Rabkin and Yuval Golan. (2016) "In situ monitoring the role of citrate in chemical bath deposition of PbS thin films" CrystEngComm, 18, 149.