



UNIVERSIDAD DE CUENCA

Facultad de Ciencias Químicas

Carrera de Ingeniería Química

“EVALUACIÓN DEL PROCESO DE RECUPERACIÓN DE SALES DE PLOMO DE COPELAS USADAS EN LA INDUSTRIA MINERA”.

Trabajo de titulación previo a
la obtención del título de
Ingeniera Química

Autoras:

Selena Alexandra Solano Toledo

CI: 0104659446

Correo electrónico: selena.solano@ucuenca.edu.ec

Claudia Daniela Cabrera Marín

CI: 0106782543

Correo electrónico: daniela.cabrera95@ucuenca.edu.ec

Tutora:

Marittza Eleanor Flores Zamora

CI: 0102171642

Cuenca, Ecuador

07- 01- 2020



RESUMEN

El presente trabajo tuvo como objetivo principal la evaluación del proceso de recuperación de sales de plomo de las copelas usadas en la industria minera, utilizando un proceso fisicoquímico de tal forma que permita la recuperación de plomo y con ello evitar la contaminación que estos residuos producen.

Las soluciones utilizadas para la lixiviación de Pb fueron ácido acético al 10% y ácido cítrico 1M, utilizando como parámetros fijos la granulometría del material (malla 200 ASTM), temperatura ambiente (21°C), además para evitar el uso de reactivos alcalinos se trabajó sin realizar ajustes del pH en las soluciones, mientras que como parámetros variables se trabajó con la relación sólido líquido 1:4 y 1:5, tiempos de reacción de 2 y 3 horas y como ultima variable la utilización de un agente reductor (H_2O_2).

Obteniéndose el 94,5% de Pb en la extracción con la solución de ácido acético al 10% con la adición del agente reductor y en un tiempo de 3 horas de reacción con una relación sólido líquido 1:5, en cambio al usar el ácido cítrico en las mismas condiciones solo se logró recuperar el 63,19%. Por lo tanto, se puede concluir que utilizar soluciones de ácido acético al 10% resulta óptimo para la extracción de Pb en estas condiciones.

Palabras Clave: Ácido acético. Ácido cítrico. Copelas. Plomo. Agente reductor.



ABSTRACT

The main objective of this work was to evaluate the process of recovery of lead salts from the coplas used in the mining industry, using a physicochemical process in such a way as to allow the recovery of lead and thereby avoid the contamination that these wastes produce.

The solutions used for Pb leaching were 10% acetic acid and citric acid 1M, using as fixed parameters the granulometry of the material (mesh 200 ASTM), ambient temperature (21oC), in addition to avoiding the use of alkaline reagents was worked without making pH adjustments to the solutions, while as variable parameters we worked with the solid liquid ratio 1:4 and 1:5, reaction times of 2 and 3 hours and as a last variable the use of a reducing agent (H₂O₂).

Obtaining 94.5% of Pb in extraction with 10% acetic acid solution with the addition of the reducing agent and in a 3 hour reaction time with a solid liquid ratio 1:5, instead when using citric acid in the same conditions only managed to recover 63.19%. It can therefore be concluded that using 10% acetic acid solutions is optimal for Pb extraction under these conditions.

Keywords: Acetic acid. Citric acid. Coplas. Lead. Reducing agent



ÍNDICE

RESUMEN	2
ABSTRACT.....	3
LISTA DE TABLAS.....	7
LISTA DE GRÁFICOS.....	8
LISTA DE ILUSTRACIONES.....	9
AGRADECIMIENTOS.....	16
DEDICATORIA	17
INTRODUCCIÓN	18
OBJETIVOS	20
OBJETIVO GENERAL.....	20
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	20
1. MARCO TEÓRICO.....	21
1.1. El plomo	21
1.2. Toxicidad del plomo.....	22
1.3. Procesos de recuperación del plomo	24
1.3.1. Pirometalurgia.....	24
1.3.2. Hidrometalurgia.....	25
1.3.2.1. Lixiviación	26
1.3.2.2. Concentración y purificación	27
1.3.2.3. Precipitación.....	27
1.4. Compuestos utilizados para la lixiviación de plomo.....	28
1.4.1. Lixiviación con ácido cítrico.....	28
1.4.1.1. Ácido cítrico	28
1.4.1.2. Citrato de plomo.....	29
1.4.2.2. Acetato de plomo	31
1.5. Ensayos al fuego	33
1.5.1. Fusión.....	33
1.5.2. Copelación.....	34
1.6. Copelas.....	35
1.6.1. Copelas de magnesita	35
1.6.2. Copelas de ceniza de huesos.....	36
1.7. Determinación de Pb por absorción atómica.....	37



2. METODOLOGÍA	38
2.1. Selección de parámetros.....	38
2.2. Infraestructura	39
2.3. Origen de las muestras de prueba.....	40
2.3.1. Recolección de la materia prima	40
2.3.2. Preparación mecánica del material	40
2.3.2.1. Trituración	40
2.3.2.2. Pulverización.....	42
2.3.2.3. Tamizado de la muestra	43
2.3.2.4. Cuarteo.....	45
2.3.3. Capacidad de absorción de plomo en la copela.	46
2.4. Diseño experimental.....	47
2.4.1. Identificación de variables para la lixiviación	47
2.4.2. Número de ensayos a realizar:.....	47
2.5. Proceso de extracción de plomo de las copelas.....	48
2.5.1. Equipos y materiales.....	48
2.5.2. Procedimiento general.....	50
2.5.2.1. Lixiviación con ácido acético	54
2.5.2.2. Lixiviación con ácido cítrico	56
2.6. Lectura de plomo.....	59
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	62
3.1. Peso de plomo absorbido en la copela.	64
3.2. Resultados obtenidos en las lecturas de absorción atómica	66
3.3. Solución lixivante con ácido acético al 10%	69
3.3.1. Cálculo del porcentaje de recuperación de Pb con la solución lixivante de ácido acético al 10%	69
3.3.2. Resultados del porcentaje de plomo recuperado usando ácido acético al 10% como solución lixivante	69
3.4. Ácido cítrico.....	73
3.4.1. Cálculo del porcentaje de recuperación de Pb con la solución lixivante de ácido cítrico 1M.....	73
3.4.2. Resultados del porcentaje de recuperación de plomo usando ácido cítrico 1M como solución lixivante	73
4. CONCLUSIONES	79
5. RECOMENDACIONES	80



6. BIBLIOGRAFÍA Y REFERENCIAS	81
7. ANEXOS	87



LISTA DE TABLAS

Tabla 1: Propiedades del Plomo.....	21
Tabla 2: Propiedades físico-químicas del ácido cítrico	28
Tabla 3: Propiedades físico químicas del ácido acético	30
Tabla 4: Propiedades físicas y químicas del agua oxigenada	32
Tabla 5: Longitudes de onda para el Pb.	37
Tabla 6: Porcentaje de recuperación de plomo a diferentes concentraciones	38
Tabla 7: Porcentaje de recuperación de plomo a diferentes concentraciones	39
Tabla 8: Equipo para el proceso de trituración	41
Tabla 9: Materiales para el proceso de trituración	41
Tabla 10: Equipo para el proceso de pulverización	42
Tabla 11: Materiales para el proceso de pulverización	43
Tabla 12: materiales necesarios para el tamizaje	44
Tabla 13: Materiales necesarios para el proceso de cuarteo	45
Tabla 14: Equipos necesarios para la determinación de la absorción de plomo en las copelas	46
Tabla 15: Factores y niveles de diseño experimental.....	47
Tabla 16: Diseño experimental para la solución lixiviante de ácido acético al 10 %	47
Tabla 17: Diseño experimental para la solución lixiviante de ácido cítrico 1 M	48
Tabla 18: Equipos necesarios para la lixiviación de plomo	48
Tabla 19: Materiales para la extracción de sales de plomo	49
Tabla 20: Reactivos para la extracción de sales de plomo	49
Tabla 21: parámetros para realizar las lecturas de plomo	60
Tabla 22: Valores de pH para las soluciones resultantes	63
Tabla 23: Cantidad de plomo absorbido por la copela	64
Tabla 24: Resultados obtenidos en el equipo de absorción atómica utilizando dilución 2000	67
Tabla 25: Concentración de plomo en el lixiviado	67
Tabla 26: Resultados del porcentaje de recuperación de plomo usando ácido acético al 10% como solución lixiviante.....	69
Tabla 27: Porcentaje de recuperación de plomo usando ácido cítrico 1M como solución lixiviante	73



LISTA DE GRÁFICOS

Gráfica 1: Curva de calibración de plomo en el equipo de absorción atómica	60
Gráfica 2: Efecto del pH en la extracción de plomo	63
Gráfica 3: Análisis comparativo de la eficiencia de extracción de acuerdo a los distintos proceso metalúrgicos.	71
Gráfica 4: Superficie de % Pb vs. Agente coadyuvante; Relación S-L	76
Gráfica 5: Superficie de % Pb vs. Agente coadyuvante; Tiempo de reacción	76
Gráfica 6: Superficie de % Pb vs. Relación S-L; Tiempo de reacción	76
Gráfica 7: condiciones en las que se obtiene la máxima recuperación de Pb.....	77
Gráfica 8: Condiciones en las que se obtiene la mínima recuperación de Pb	77
Gráfica 9: Recuperación de Pb usando agente coadyuvante en 3 horas de reacción	78



LISTA DE ILUSTRACIONES

Ilustración 1: Etapas durante una reacción de lixiviación Fuente: (Otero, 2015).....	26
Ilustración 2: Copela Fuente: Elaboración propia.....	35
Ilustración 3: Laboratorio de Promine Ltda. vista frontal	39
Ilustración 4: Laboratorio de Promine, área de operaciones unitarias	39
Ilustración 5: Recolección de copelas usadas	40
Ilustración 6: Copelas usadas.....	40
Ilustración 7: Trituración de copelas usadas	42
Ilustración 8: Copelas usadas trituradas	42
Ilustración 9: Pulverizadora y discos.....	43
Ilustración 10: Copelas trituradas listas para pulverizar.....	43
Ilustración 11: Material pulverizado	45
Ilustración 12: Proceso de cuarteo	46
Ilustración 13: Recuperación de plomo mediante lixiviación.	51
Ilustración 14: Recuperación de plomo mediante lixiviación	52
Ilustración 15: Muestra de copela usada y pesadas según la relación S-L.....	53
Ilustración 16: : Pretratamiento con H ₂ O ₂	53
Ilustración 17: Reacción de la solución lixivante con ácido acético al 10%	53
Ilustración 18: Reacción de la solución lixivante con ácido cítrico 1M	53
Ilustración 19: Filtrado de la solución de citrato de plomo	53
Ilustración 20: Filtrado de la solución de acetato de plomo	53
Ilustración 21: Preparación de la solución de ácido acético al 10% Fuente: Elaboración propia.....	54
Ilustración 22: Lixiviación con la solución de ácido acético al 10% sin agente coadyuvante	55
Ilustración 23: Lixiviación con la solución de ácido acético al 10% con agente coadyuvante	56
Ilustración 24: Preparación de la solución de ácido cítrico 1M.....	57
Ilustración 25: Lixiviación con la solución de ácido cítrico sin agente coadyuvante	58
Ilustración 26: Lixiviación con la solución de ácido cítrico con agente coadyuvante	59
Ilustración 29: copelas usadas.....	87
Ilustración 30: Pulverizador de anillos, tapa cerrada	87
Ilustración 31: Pulverizadora de discos	87
Ilustración 32: Soluciones de ácido acético al 10%	87
Ilustración 33: Solución cementada	88
Ilustración 34: Desechos de régulos, crisoles y copelas usadas.....	88
Ilustración 35: Disposición final de las copelas usadas	88
Ilustración 36: pH acetato de plomo	88
Ilustración 37: pH citrato de plomo.....	89
Ilustración 38: Medición del equipo de trituración.	89
Ilustración 39: Balanza de precisión CAS	89
Ilustración 40: Equipo de absorción atómica.....	89



Ilustración 41: Lixiviación con la solución de ácido acético sin agente coadyuvante....93
Ilustración 42: Lixiviación con la solución de ácido acético con agente coadyuvante...94
Ilustración 43: Lixiviación con la solución de ácido acético sin agente coadyuvante95
Ilustración 44: Lixiviación con la solución de ácido acético con agente coadyuvante...96



Anexo N° 1. Resultados de pruebas preliminares para la extracción de plomo usando ácido acético como solución lixivante.....	90
Anexo N° 2. Resultados de pruebas preliminares para la extracción de plomo usando ácido cítrico como solución lixivante.....	91
Anexo N° 3. Documento de constatación por parte de la empresa.	92
Anexo N° 4. Relación sólido-líquido 1:5 sin agua oxigenada	93
Anexo N° 5: Relación sólido-líquido 1:5 con agua oxigenada.....	94
Anexo N° 6: Relación sólido-líquido 1:5 sin agua oxigenada	95
Anexo N° 7: Relación sólido-líquido 1:5 con agua oxigenada.....	96
Anexo N° 8. Ficha técnica de las copelas usadas para la copelación.	97
Anexo N° 9. Resultados de la extracción de plomo usando ácido acético al 10% como solución lixivante.	98
Anexo N° 10. Resultados de la extracción de plomo usando ácido cítrico 1M como solución lixivante.	99



CLÁUSULA DE LICENCIA Y AUTORIZACION PARA PUBLICACIÓN EN EL REPOSITORIO INSTITUCIONAL

Yo, Selena Alexandra Solano Toledo, portadora de la cedula de ciudadanía No. 0104659446, en calidad de autora y titular de los derechos morales y patrimoniales del trabajo de titulación "EVALUACIÓN DEL PROCESO DE RECUPERACIÓN DE SALES DE PLOMO DE COPELAS USADAS EN LA INDUSTRIA MINERA", de conformidad con el Art. 114 del Código Orgánico de la Economía Social de los Conocimientos, Creatividad e Innovación reconozco a favor de la Universidad de Cuenca una licencia gratuita, intransferible y no exclusiva para el uso no comercial de la obra, con fines estrictamente académicos.

Asimismo, autorizo a la Universidad de Cuenca para que realice la publicación de este trabajo de titulación en el repositorio institucional, de conformidad a lo dispuesto en el Art. 144 de la Ley Orgánica de Educación Superior.

Cuenca, 07 de enero de 2020

Selena Alexandra Solano Toledo

C.I.: 0104659446



CLAUSULA DE PROPIEDAD INTELECTUAL

Yo, Selena Alexandra Solano Toledo portadora de la cedula de identidad 0104659446, autora del trabajo de titulación “EVALUACIÓN DEL PROCESO DE RECUPERACIÓN DE SALES DE PLOMO DE COPELAS USADAS EN LA INDUSTRIA MINERA”, certifico que todas las ideas, opiniones y contenidos expuestos en la presente investigación son de exclusiva responsabilidad de su autor.

Cuenca, 07 de enero de 2020

Selena Alexandra Solano Toledo

C.I.: 0104659446



CLÁUSULA DE LICENCIA Y AUTORIZACION PARA PUBLICACIÓN EN EL REPOSITORIO INSTITUCIONAL

Yo, Claudia Daniela Cabrera Marín, portadora de la cedula de ciudadanía No. 0106782543, en calidad de autora y titular de los derechos morales y patrimoniales del trabajo de titulación "EVALUACIÓN DEL PROCESO DE RECUPERACIÓN DE SALES DE PLOMO DE COPELAS USADAS EN LA INDUSTRIA MINERA", de conformidad con el Art. 114 del Código Orgánico de la Economía Social de los Conocimientos, Creatividad e Innovación reconozco a favor de la Universidad de Cuenca una licencia gratuita, intransferible y no exclusiva para el uso no comercial de la obra, con fines estrictamente académicos.

Asimismo, autorizo a la Universidad de Cuenca para que realice la publicación de este trabajo de titulación en el repositorio institucional, de conformidad a lo dispuesto en el Art. 144 de la Ley Orgánica de Educación Superior.

Cuenca, 07 de enero de 2020

Claudia Daniela Cabrera Marín

C.I.: 0106782543



CLAUSULA DE PROPIEDAD INTELECTUAL

Yo, Claudia Daniela Cabrera Marin portadora de la cedula de identidad 0106782543 autora del trabajo de titulación "EVALUACIÓN DEL PROCESO DE RECUPERACIÓN DE SALES DE PLOMO DE COPELAS USADAS EN LA INDUSTRIA MINERA", certifico que todas las ideas, opiniones y contenidos expuestos en la presente investigación son de exclusiva responsabilidad de su autor.

Cuenca, 07 de enero de 2020

Claudia Daniela Cabrera Marin

C.I.: 0106782543



AGRADECIMIENTOS

A la Doctora Maritza Flores que nos guio a lo largo de la realización de este trabajo y nos dio las pautas necesarias para poder culminarlo de la mejor manera.

A la empresa PROMINE CIA LTDA por abrirnos las puertas y permitirnos no solo realizar este proyecto sino aprender de cada área para nuestro crecimiento profesional.

A la universidad y a quienes la conforman, que consolidaron nuestros conocimientos, en especial a los docentes de la carrera que con su sabiduría hicieron que comprobemos que nuestra decisión fue la correcta.

Al Doctor Juan Ramón y al Ingeniero Fernando Fleite, quienes con su experiencia y amplio conocimiento en el área minera estuvieron para despejar nuestras inquietudes con mucha paciencia y compromiso.

A nuestra familia y grupo de amigos que entre risas, llantos, desvelos y sueños nos apoyaron para poder seguir adelante y cumplir nuestros objetivos.



DEDICATORIA

Este trabajo dedico a Dios por guiarme, iluminarme y darme fuerzas para seguir siempre hacia mis metas a pesar de las adversidades que se han presentado.

A mis padres Fernando e Indaura, quienes son mi pilar y mi más grande motivación para salir siempre adelante, ya que con su amor, cariño, esfuerzo, entrega y dedicación para ser la persona que soy.

A mis hermanos, Erika y William, que han estado siempre a mi lado a pesar de las diferencias que pudiéramos tener, por la empatía y el afecto mutuo en nuestras vidas.

A David, por su paciencia, amor, respeto y sobre todo por ser un apoyo constante que me inspira a ser mejor.

A toda mi familia y amigos, que me han apoyado y siempre han tenido una palabra de aliento y motivación cuando más lo he necesitado.

SELENA SOLANO

A mi padre, Mauro Emiliano Cabrera, quien no dejo de laborar un día para que yo estudiase. A mi madre, Gilma Claudina Marín, quien con su carácter fuerte siempre supo darme el impulso que necesitaba cuando me quería desvanecer. Por sus risas que me recordaban que nada es demasiado malo a mis sobrinos Dylan, Danerly y Ámbar. A mi hermana Gabriela y mi cuñado Vladimir que siempre confiaron en mí y me apoyaron en cada momento. A Jhonny quien estuvo siempre a mi lado para recordarme que podía dar más. A Lidia quien con sus consejos y sonrisa siempre motivo a que me convirtiera en una mejor persona. Para aquellas personas que se fueron muy temprano, pero viven en mi corazón, María, Valentín y Ángel David quienes fueron mi motor de lucha.

DANIELA CABRERA



INTRODUCCIÓN

Las actividades de laboratorio de la industria minera del cantón Ponce Enríquez producen residuos peligrosos de copelas con plomo, las mismas se encuentran en concentraciones superiores a los límites permitidos por la Normativa. La razón para que se generen estos desechos es que, en los análisis de laboratorio para la cuantificación de oro, es necesario la utilización de un reactivo que actúa como mezcla fundente cuyo componente principal es el óxido de plomo (62%) (Alonso, Iztapalapa, & Xalcaltzinco, 2012). Este proceso se realiza por vía seca y queda como residuo un sólido que es el crisol usado (copela) en donde queda absorbido el plomo (Palacios & Rodríguez, 2014), también, Ruiz & Lima (2018) estiman que en la copela queda retenido aproximadamente el 90% del óxido de plomo. La mayoría de las empresas mineras que cuentan con un laboratorio aplican el método por vía seca debido a que es económico y exacto (Martínez & Margot, 2015).

Los residuos de copelas con plomo tienen el potencial de contaminar los suelos y efluentes de agua, además de afectar a la salud de las personas de las zonas aledañas del cantón Ponce Enríquez. Las empresas mineras no dan tratamiento a estos desechos; los mismos son usados como relleno de los túneles generados por la explotación minera contaminando el suelo, o en algunos casos es reprocesado en los molinos liberando el plomo al medio ambiente (Dulanto, Ruiz, Lima, Luis; Yanitza, 2018). Debido a las precipitaciones, el plomo que se encuentra en el suelo, se lixivia y se incorpora a cuerpos de agua (Calderón & Gutiérrez, 2014). Se ha determinado que la concentración de plomo del fondo del río Siete ubicado en el cantón Ponce Enríquez es de 1061 mg/kg (Appleton, Williams, Orbea & Carrasco, 2000) superando el valor máximo permisible indicado en el TULSMA (150mg/kg). Las concentraciones mayores a lo establecido por la norma producen en las personas dolor y espasmos abdominales, vómito, dolor de cabeza, debilitamiento de los músculos, insomnio, estado de coma y muerte en casos extremos (Järup, 2003).

Los procesos de remoción de plomo deben ser amigables con el medio ambiente, mediante la aplicación de procesos físico-químicos para recuperar esta sustancia y evitar la liberación de este contaminante al ambiente. Actualmente las baterías que contienen plomo ácido son recicladas alrededor del 90% (Rojas, Echeverry, & Sierra, 2018),



mientras que residuos sólidos de los ensayos al fuego (copelas con plomo) no tienen mayor interés por parte de las empresas mineras (Ruiz & Lima, 2018).

Para contribuir con la solución de la contaminación producida por las copelas se propone recuperar el plomo contenido en ellas mediante lixiviaciones con soluciones de ácido acético y ácido cítrico las cuales después de un determinado tiempo de reacción dan como resultado soluciones de acetato de plomo y citrato de plomo respectivamente, esperando obtener porcentajes de extracción superiores al 50% de Pb.



OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

- ✓ Evaluación del proceso de recuperación de sales de plomo de copelas usadas en la industria minera.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Extraer acetato de plomo de copelas usadas empleando ácido acético como solución acuosa.
- ✓ Extraer citrato de plomo de copelas usadas empleando ácido cítrico como solución acuosa.
- ✓ Evaluar la influencia de los parámetros como: tiempo de reacción, tipo de solución lixivante y la utilización de una solución oxidante (agua oxigenada) en la extracción de plomo de las copelas.
- ✓ Comparar el porcentaje de recuperación de plomo de las copelas usadas con los dos lixiviantes empleados.
- ✓ Recuperar al menos el 50% de Pb como acetato de plomo y citrato de plomo.



1. MARCO TEÓRICO

1.1. El plomo

El plomo es un metal pesado tóxico de color gris azulado con brillo metálico, que se ubica en el grupo IV de la tabla periódica, se obtiene principalmente en menas de galena, cerusita y anglesita (Sierra, 2019). Las propiedades fisicoquímicas de este metal son: suavidad, maleabilidad; ductilidad, baja conductividad, resistencia a la corrosión, su naturaleza no es biodegradable por lo cual se acumula en el medio ambiente. (Latif, Anjum, & Jawed Ahmad, 2015). En la tabla 1 se presenta las propiedades químicas de este metal.

Tabla 1: Propiedades del Plomo

Propiedad del plomo	
Fórmula química	Pb
Masa molecular	207,98g/mol
Número atómico	82
Valencia	2-4
Estado de oxidación	+2
Electronegatividad	1,9
Densidad	11,4 g/ml
Color	Blanco a gris azulado
Olor	Inodoro
Punto de fusión	337,5°C
Punto de ebullición	1740°C
Solubilidad en agua	Insoluble
Estabilidad química	Estable en condiciones normales
Reactividad	Corrosivo
Incompatibilidad	Nitrato de amonio, tricloruro de cloro y oxidantes.

Fuente: (Davila, 2016)



Los compuestos de mayor relevancia de este metal son los óxidos de plomo y el tetraetilo de plomo, además de las aleaciones que forma con metales como: el estaño, cobre arsénico, bismuto y sodio; teniendo gran importancia en el ámbito industrial, por ejemplo: en la industria minera, metalúrgica, de cosméticos, de pinturas, de cerámica, de vitrificado, de baterías e industrias químicas (Palacios, 2016; Patrick, 2006).

1.2. Toxicidad del plomo

La principal vía de exposición para las personas es por medio de la ingesta de comida y aire, ingresando el plomo al cuerpo a través de la absorción intestinal por medio de la ingestión; a los pulmones ingresa por medio de la inhalación y a la piel se penetra por adsorción, una vez que el plomo ingresa al organismo es transportado por medio del torrente sanguíneo a todos los órganos y tejidos (Ruiz & Mendez, 2011).

Cuando el plomo se ha absorbido al cuerpo se empieza a acumular en los huesos y dientes, suplantando al calcio que hay en los mismos y comportándose como un mensajero intracelular, en el riñón provoca la conversión de la vitamina D a su forma activa, produciendo tubulopatía. Así como también se acumula en el hígado, pulmones, cerebro y bazo (Melinda & Valdivia, 2005).

En las mujeres el plomo es capaz de atravesar la placenta produciendo infertilidad (Gwaltney Brant, 2002) y en los hombres produce alteraciones de número, falta de movilidad y constitución de los espermatozoides (Yucra, Gasco, Rubio, & Gonzales, 2008).

Las partículas de plomo pueden ser suspendidas por el viento; las partículas menores a 10µg y en especial las partículas menores a 2,5µg, pueden cruzar las defensas del sistema respiratorio (Astete, y otros, 2009). Según estudios realizados por Roels, Buchet, Lauwerys, Bruaux, & Claeys (2009), el aire es la principal ruta de absorción en adultos, y en niños es la ingestión de tierra y polvo contaminado con plomo.

Pese a que los niños no están directamente en contacto con el plomo, si el nivel de exposición está alrededor de los 10 µg/dl, da como resultado en neonatos y niños una disminución en la función cognitiva que incluye retraso mental, baja estatura, disminución de la audición, problemas de comportamiento y desarrollo



neuropsicológicos, lo que quiere decir que la exposición a este metal está asociado con déficit en la función del sistema nervioso central, el cual, persiste en la edad adulta (Baghurst, Pocock, & Smith, 2003; Dietrich, y otros, 2008). La intoxicación por plomo produce la enfermedad denominada saturnismo, la cual produce fatiga, cefalea, dolores musculares y de estómago, anorexia, estreñimiento y su fase más crítica el cólico de plomo, es decir calambres abdominales intensos, con náuseas, vómitos y presión arterial elevada (García, 2006).

La vida media del plomo es mayor en los niños que en los adultos, teniendo una vida estimada 35 días con plomo en la sangre, en tejidos blandos de 40 días y en los huesos su vida media es de 20 a 30 años (Papanilolaou, Hatzidaki, Belivanis, Tzanakakis, & Tsatsakis, 2005).

Según estudios realizados por Appleton, Williams, Orbea, & Carrasco (2001), el Río Siete ubicado en el cantón de Camilo Ponce Enriquez, tiene una concentración de plomo superior a 1061 mg/l de agua; este metal también afecta a la flora y fauna, obteniéndose que el crecimiento de las plantas se inhibe significativamente en un 50% a una concentración de 1000 mg/l de plomo, absorbiéndose la mayor cantidad de plomo por medio de la raíz de la planta, ya que, esta posee cargas negativas y se une con las cargas positivas que tiene este metal de manera que forman un sistema en equilibrio (Srinivasan, Sahi, Paulo JC, & Venkatachalam, 2014). El plomo introducido en hojas maduras de las plantas causa la inhibición de la fotosíntesis además dificulta la respiración debido a que se inactiva las enzimas fotosintéticas (Prieto, Gonzales, Roman, & Prieto, 2009). Con respecto a la fauna, los animales al igual que en los humanos presentan efectos neurotóxicos complejos, especialmente en animales en desarrollo, presentando síntomas relacionados al sistema nervioso central como dolor de cabeza, irritabilidad, convulsiones, entre otros (Nava & Mendez, 2011).



1.3. Procesos de recuperación del plomo

Varios estudios indican la posibilidad de recuperar plomo tanto de desechos como de material proveniente de mina, mediante procesos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos, la principal diferencia entre estos dos procesos es que la pirometalurgia se realiza por vía seca a altas temperaturas, mientras que la hidrometalurgia se realiza por vía húmeda y a bajas temperaturas (Portero, 2015).

1.3.1. Pirometalurgia

La pirometalurgia es una rama que se deriva de la metalurgia, este proceso trabaja con calor para obtener los metales purificados, eliminando la ganga que son silicatos y otros materiales que no son útiles, con la finalidad de extraer el mineral de interés. La pirometalurgia siempre va acompañada de etapas hidrometalúrgicas, ya que, este proceso ayuda en la refinación de los metales que fueron reducidos (Cuesta & Villa, 2019; Muñoz, 2016).

El proceso de pirometalurgia es ampliamente utilizado ($\approx 90\%$) pero se ha cuestionado su uso debido a las emisiones que se liberan al ambiente especialmente vapores de SO_2 pues, por la reacción a altas temperaturas se descompone el PbSO_4 (Sonmez & Kumar, 2009).

➤ **Ventajas del proceso de pirometalurgia.**

- Tiempo de reacción corto.
- Velocidad de reacción rápida.
- Grandes instalaciones

➤ **Desventajas de este proceso**

- Gran gasto de energía.
- Contaminación al medio ambiente por la emisión de gases.
- El material se pierde por las altas temperaturas de trabajo.
- Poca selectividad y eficiencia de las reacciones químicas



1.3.2. Hidrometalurgia

Al proceso de hidrometalurgia se lo define como el conjunto de procesos de lixiviación selectiva mediante soluciones acuosas que dan lugar a una reacción química sólido-líquido, por lo que, la reacción tiene lugar en la interfase del mineral y el disolvente, la velocidad de este proceso puede estar limitada por la velocidad de reacción química o por la velocidad de transferencia de masa entre ambas fases (Navarro, Vargas, & Ramirez, 2015; Otero, 2015). La hidrometalurgia permite la disolución de metales y su posterior precipitación (García M. , 2016).

Los procesos hidrometalúrgicos se caracterizan por una interfase que tiene lugar al momento de la reacción en la misma ocurre transferencia de materia de una fase a otra, es decir el sistema es heterogéneo (Negreiros & Rubio, 2018).

➤ **La hidrometalurgia tiene varias ventajas, las cuales se mencionan a continuación:**

- Menores costos de producción.
- Menor consumo de energía.
- Mayor porcentaje de recuperación de plomo (Gargul, Jarosz, & Malecki, 2018).
- Alta pureza de los metales recuperados.
- Es una tecnología limpia.
- Tiempos cortos de proceso, pero mayores a los de la pirometalurgia
- Produce menor cantidad de emisiones, en comparación con la tecnología de pirometalurgia (Hotea, 2014).

➤ **Entre las desventajas de este proceso:**

- Poco rentable para sulfuros metálicos (Bernardelli, Cazón, Urbiera, & Donati, 2017).
- Puede causar daños por escurrimiento o residuos de lixiviación (Peters, 1992).
- Las temperaturas bajas con las que se trabaja, ya que la velocidad de reacción disminuye.

El proceso de la hidrometalurgia se divide generalmente en 3 etapas.

- Lixiviación
- Concentración y purificación
- Precipitación del soluto

1.3.2.1. Lixiviación

La lixiviación es una técnica muy utilizada en metalurgia extractiva, es el proceso de extraer a partir de un mineral una especie de interés mediante reactivos que la disuelven o transforman en sales solubles, es decir, convierte los metales en sales solubles en medios acuosos (Delgado & Castillo, 2015; Negreiros & Rubio, 2018).

La lixiviación es el proceso donde se da la separación de uno o varios solutos de un sólido (mineral) empleando un disolvente líquido. Al entrar en contacto el sólido con el líquido se promueve la separación del soluto debido a fenómenos de difusión y se disuelve en el líquido (Otero, 2015).

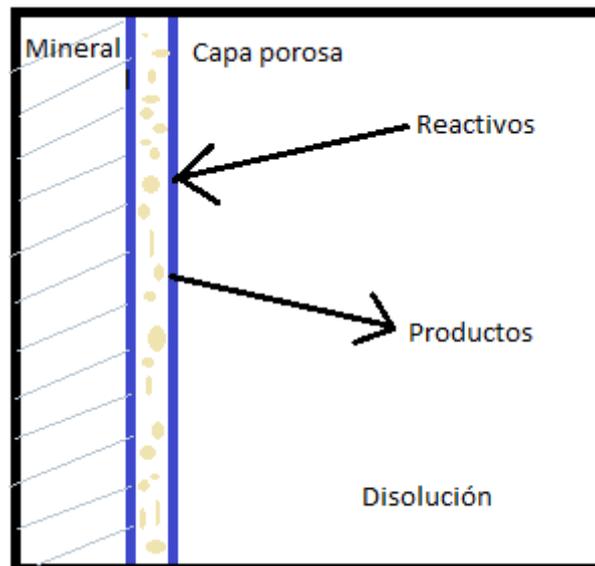


Ilustración 1: Etapas durante una reacción de lixiviación

Fuente: (Otero, 2015)

En la ilustración 1 se observa que los reactivos llegan a la interfase y reaccionan con el mineral formando varios productos, algunos de ellos llegan a formar una capa porosa, mientras que los compuestos que nos interesan tienen que difundirse hasta la solución.



Los sólidos a lixiviar se encuentran en diferentes formas físicas, y en su mayoría requieren de molienda y trituración para obtener mayor superficie de contacto con el agente lixivante. En el tiempo de reacción la solución va descendiendo sobre la muestra, la cual va diluyendo y extrayendo el componente que se desea recuperar, para finalmente obtener la solución rica del metal deseado (Perry, 1959).

Existen diferentes métodos de realizar la lixiviación, los cuales, dependen de factores técnicos como la especie química, la concentración en el mineral a recuperar, el comportamiento metalúrgico; también depende de la capacidad de procesarlo por ejemplo los costos y la rentabilidad económica, además, se debe tener en cuenta factores ambientales (Otero, 2015).

La lixiviación por agitación es aquella en la que se agita la pulpa formada por las partículas finas y los reactivos, se utiliza en minerales de altas leyes. Este tipo de lixiviación consiste en la adición de la solución lixivante en medio de agitación donde las partículas sólidas se encuentran en suspensión con las solución lixivante teniendo una mayor superficie de contacto para tener una disolución completa, la función de la agitación es disminuir el espesor de la capa límite y maximizar el área de interfase gas-líquido. El tiempo de contacto para este tipo de lixiviación son horas y el porcentaje de extracción del metal es alto dependiendo de la afinidad que exista entre la solución lixivante y el metal (Ruiz & Lima, 2018).

1.3.2.2. Concentración y purificación

Se lleva a cabo antes de la precipitación, teniendo como objetivo obtener una solución pura y concentrada de los metales, de tal manera que se puedan precipitar de manera eficiente (Habashi, 2011).

1.3.2.3. Precipitación

Es la recuperación selectiva del metal de la solución, retira los iones solubles de los metales y luego los recupera como hidróxido metálico (Habashi, 2011).



1.4. Compuestos utilizados para la lixiviación de plomo

Wong & Henry, (1988) proponen emplear ácidos inorgánicos como HNO_3 , HCl , H_2SO_4 , y agentes complejantes fuertes como el NTA (ácido nitriloacético) y el EDTA (ácido etilendiaminotetraacético), sin embargo, estos compuestos no son aplicables a escala práctica debido a grandes costos de proceso y a los impactos ambientales negativos de las corrientes de desechos sólidos y líquidos que estos provocan.

Los ácidos orgánicos como el ácido cítrico, málico y acético tienen algunas ventajas frente a los ácidos inorgánicos, al igual que con los agentes complejantes.

Los ácidos orgánicos como el ácido acético, cítrico, oxálico, tartárico, fórmico, glucónico, entre otros, tienen la capacidad de atacar a las matrices minerales de los óxidos metálicos, este ataque se puede dar por dos formas, el primero es mediante un ataque protónico y el segundo por complejación de los metales con los aniones orgánicos de los ácidos mencionados haciendo que los residuos se lixivien bajo condiciones naturales (Golab & Orłowska, 1999; Wu & Ting, 2006).

1.4.1. Lixiviación con ácido cítrico

1.4.1.1. Ácido cítrico

El ácido cítrico (ácido 2-hidroxi-1,2,3- propanotricarboxílico), es un ácido orgánico que puede ser considerado natural, aunque también puede ser sintetizado vía laboratorio, pertenece al grupo de ácidos carboxílicos, este es versátil y ampliamente requerido en el campo de la alimentación, de los productos farmacéuticos y cosméticos, entre otros. (Muñoz, Sáenz, López, & Barajas, 2014)

Tabla 2: Propiedades físico-químicas del ácido cítrico

Propiedades físico-químicas del ácido cítrico	
Fórmula	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$

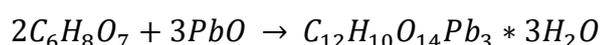


Aspecto	Sólido cristalino
Color	Incoloro
Olor	Inodoro
Peso molecular	192,12 g/mol
pH	2,0 – 2,5
Punto de fusión	153 °C
Solubilidad (20°C)	59
Densidad (20°C)	1,54 g/ml

Fuente: (INSHT, 2016)

El ácido cítrico como agente lixivante en la extracción de metales pesados, se debe en su mayor parte al comportamiento complejante del anión citrato y en parte al carácter ácido, por lo tanto la extracción se recomienda en condiciones ligeramente ácidas, con pH entre 3 a 5 (Martell & Smith, 1977). Además, el ácido cítrico es fácilmente degradable en condiciones aerobias y anaerobias, por lo que su desecho no tiene que ser acondicionado, lo que facilita el tratamiento de aguas residuales, los metales pesados se pueden eliminar de la solución de ácido cítrico, de manera que el líquido de extracción se puede reciclar y reutilizar para una lixiviación posterior, reduciendo costos de proceso. (Li, y otros, 2010; Veeken & Hamelers, 1999)

Reacción entre el ácido cítrico y el plomo contenido en las copelas:



Según Torres, Segura, & Lapidus, (2018) el citrato es menos corrosivo y más selectivo con respecto a los ácidos inorgánicos, siendo un excelente agente complejante a pH mayores a 3 y menores a 8, y obteniendo mejores resultados en la extracción de este compuesto en relación a otros ácidos orgánicos como el ácido málico, tartárico, e incluso tiene mejor afinidad que los agentes complejantes como el EDTA (Torres & Gretchel, 2016).

1.4.1.2. Citrato de plomo



Es una sal formada con la reacción de ácido cítrico y el óxido de plomo que da como resultado de su formación una sustancia pesada, tóxica, con poca solubilidad en agua y no suele corroer a otros metales en baja exposición.

El citrato de plomo es soluble en altas concentraciones en soluciones básicas, es un compuesto quelato con una constante de asociación aparente ($\log K_a$) entre el ligando 8 y el ion plomo de 6,5 (Reynolds, 1963).

1.4.2. Lixiviación con ácido acético

1.4.2.1. Ácido acético

El ácido acético (ácido acético glacial, ácido etanóico, ácido etílico, ácido metanocarboxílico) es un ácido carboxílico que se aisló del vinagre, cuyo nombre en latín es acetum (agrio), obteniéndose de algunas frutas como la manzana, la caña de azúcar entre otros, es un ácido débil que reacciona violentamente con oxidantes fuertes, bases fuertes, ácidos fuertes y muchos otros compuestos.

Usos:

Es uno de los ácidos más utilizados tanto en la industria alimentaria como en la industria química, se utiliza principalmente para la producción de acetato de vinilo, empleado en la elaboración de pinturas, papel y adhesivos, en la sintetización de ácido terftálico purificado, precursor del poliéster PET, además es el ingrediente principal del vinagre (Sánchez, 2016)

Tabla 3: Propiedades físico químicas del ácido acético

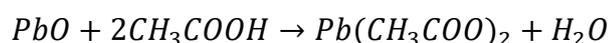
Propiedades físico-químicas del ácido acético	
Fórmula	$C_2H_4O_2$
Aspecto	Líquido
Color	Incoloro



Olor	Acre
Peso molecular	60,1 g/mol
Punto de fusión	16,7 °C
Punto de ebullición	118 °C
Solubilidad (20°C)	Soluble en agua
Densidad (20°C)	1,05 g/ml

Fuente: (INSST, 2010)

El ácido acético tiene afinidad hacia el plomo, formando acetato de plomo soluble, como se puede apreciar en la siguiente reacción:



Esta reacción indica la formación de acetato de plomo, y con ello, la posibilidad de utilizar ácido acético como agente lixivante para minerales o concentrados de plomo, teniendo como ventajas la parte económica, técnica y operativa, una de las ventajas de la utilización de este ácido es la posibilidad de reutilización. (García M. , 2016)

1.4.2.2. Acetato de plomo

El acetato de plomo ($PbC_4H_6O_4$), es una sal orgánica débil, soluble en agua, con usos importantes en la industria química y minera, por ejemplo en la lixiviación, para obtener mejores resultados en la extracción de Au y Ag, pues si se adiciona peróxido de hidrógeno y ácido acético, ayuda a mejorar la oxigenación del proceso, por lo tanto aumenta la velocidad de reacción y evita la pasivación de los sulfuros (Morales E. , 2016).

1.4.3. Lixiviación con adición de agentes reductores

El uso de agentes reductores hace que no sea necesario utilizar ácidos con altas concentraciones para la remoción de los metales pesados (Chen, y otros, 2011), además, los agentes reductores tienen menor impacto ambiental así como también menor costo económico. Varios estudios confirman que el uso de H_2O_2 como agente reductor mejora efectivamente la eficiencia de la lixiviación de varios metales pesados, también confirman



que el H_2O_2 puede promover la reacción hacia la dirección positiva (Chen & Zhou, 2014; Maldonado, 2019).

El peróxido de hidrógeno también conocido como agua oxigenada es una molécula polar formada por 2 átomos de hidrógeno y 2 átomos de oxígeno, que tiene propiedades diferentes a la del agua, es un potente agente oxidante que también puede actuar como reductor. Es relativamente estable a temperatura ambiente, aunque se descompone con facilidad en oxígeno y agua por calentamiento (Aguilar & Durán, 2011)

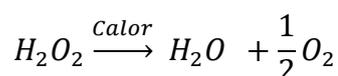


Tabla 4: Propiedades físicas y químicas del agua oxigenada

Propiedades físico-químicas del agua oxigenada	
Fórmula	H_2O_2
Aspecto	Líquido
Color	Incoloro
Olor	Ligero picante
Peso molecular	34 g/mol
pH	$\leq 3,5$
Punto de fusión	$-25,7\text{ }^\circ\text{C}$
Solubilidad (20°C)	Totalmente miscible
Densidad (20°C)	1,11 g/ml

Fuente: (Merck, 2017)

El agua oxigenada se utiliza a nivel industrial en la síntesis de diversos peróxidos y otros productos químicos, el blanqueo y destintado en la industria de pulpa y papel, el blanqueo de materiales textiles. Además, se utiliza en el tratamiento de aguas industriales de proceso, residuales, potables, y tratamiento de gases residuales, como oxidante en la industria minera o en acabados de superficies de metales. Por último, se utiliza como agente de limpieza, en el teñido y decoloración del cabello y muchos otros usos diversos. (Ercros, 2013)



Antes del proceso de la lixiviación de plomo se puede dar un pretratamiento con peróxido de hidrógeno, con el fin de liberar los iones de plomo, facilitando el proceso de complejación del plomo (Rojas, Echeverry, & Sierra, 2018).

1.5. Ensayos al fuego

El oro es un metal y a la vez un mineral, esta situación perturba sus propiedades físicas y tecnológicas que se ven limitadas por sus características estructurales cristalográficas al constituirse como un empacado cúbico. El oro es un mineral que no se encuentra en estado puro, se encuentra como ganga, es decir, en cantidades mínimas, el porcentaje de los minerales con los que se encuentran es variable, por ello es importante la determinación de la ley de oro lo más exacta posible, con el fin de optimizar la extracción del mineral aurífero (De la Fuente, . Ovejero, Queralt, & ViladevaL, 2006).

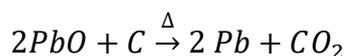
Los métodos analíticos utilizados actualmente para la determinación de oro son: la técnica combinada de Ensayo al Fuego con Espectrofotometría Absorción Atómica (EF-EAA) (Fletcher & Day, 1988; Barry, 2005) o la técnica de Ensayo al Fuego combinado con Espectroscopia de Plasma Inductivamente Acoplado (EF-ICP) (Services GL, 2001).

El ensayo al fuego se realiza en dos etapas: fusión y copelación.

1.5.1. Fusión

La fusión se da después de mezclar la muestra con agentes fundentes, entre los cuales tenemos: óxido de plomo (litargirio), bórax (borato de sodio), bicarbonato de sodio, almidón y sílice, los cuales se funden a temperaturas mayores a 900 °C.

Reacción que ocurre durante la fusión para la formación de plomo:



El litargirio se reduce a plomo el cual captura al oro y la plata (régulo). Al enfriar, el plomo permanece en el fondo debido a su densidad y la escoria permanece en la superficie (Cárdenas, 2016).



El bórax se funde formando un vidrio viscoso a los 800 K, se funde con su propia agua de cristalización, al calentar, el bórax se hincha por la eliminación de agua, el propósito de usar bórax en la mezcla fundente es que ayuda a la formación de la escoria disolviendo la mayoría de óxidos metálicos. El bórax en pocas cantidades disminuye la temperatura para la formación de la escoria generando una fusión ordenada y tranquila (Barrios, 2018).

El bicarbonato de sodio es de bajo costo, en presencia de aire oxida los sulfuros a sulfatos.

El nitrato de potasio conocido también como salitre se funde a 339°C, ayuda a la oxidación de plomo y cobre, evitando exceso de estos metales, se lo utiliza para la oxidación de sulfuros, arseniuros y antimoniuros (Leyva Bazan & Narro, 2017).

El almidón es un agente reductor debido al carbono que contiene, también, interviene en el tamaño del régulo, pues a mayor adición de harina el tamaño del régulo crece, lo que dificultaría la copelación, al agregar 1 gramo de harina se reduce aproximadamente 8 gramos de plomo (Vente, 2016).

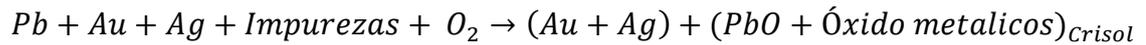
La sílice cuando se combina con óxidos metálicos baja su punto de fusión dando como resultado silicatos fusibles, el cual actúa como un escarificador del hierro, además reacciona con el PbO , Na_2CO_3 .

La adición de cada uno de estos reactivos depende de la composición del material a analizar.

1.5.2. Copelación

El oro y la plata se separan del plomo mediante un proceso que se denomina copelación, este es un proceso de oxidación selectiva, que consiste en someter a altas temperaturas al régulo (800 °C – 1000°C) donde se forman óxidos que son absorbidos por la copela, los metales preciosos (Au, Ag), debido a su tensión superficial no pueden ser absorbidos por la copela, se quedan en la superficie formando un botón esférico que se denomina doré, el cual, pasa a un tratamiento posterior denominado digestión ácida, que utiliza ácido nítrico y se da la separación del oro y de la plata (Santamaría, Torres, Parra, & Ortiz, 2013).

Reacción que sucede durante la copelación:



1.6. Copelas

Las copelas son vasos troncocónicos macizos, con una pequeña concavidad en la parte superior, por lo general tiene tres centímetros de diámetro, y una tipología estandarizada que se fabrican en moldes. Lo que diferencia a unos de otros es el material con el que se fabrican las copelas (Martín-Torres, 2003).

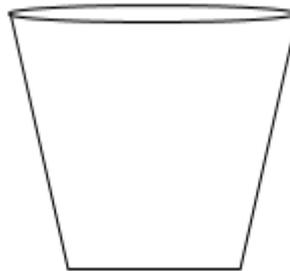


Ilustración 2: Copela
Fuente: Elaboración propia

Características de las copelas

- Capacidad de absorción de 98,5% y 1,5% de volatilización.
- Tamaño adecuado (N° 6, 7, 8, 9, 11)
- Superficie fina
- Ausencia de grietas después de copelar, pues caso contrario dificulta la copelación.
- Forma y superficie adecuada. (Calderón & Rossel, 2014)

1.6.1. Copelas de magnesita

Son productos fabricados con magnesita que tiene una pureza del 99,8% calcinada a temperaturas entre 1400°C y 1800°C, con una capacidad de absorción del 98,5% (Calderón & Rossel, 2014).



Están elaboradas con magnesita ($MgCO_3$) calcinadas en alta pureza, tamaño de grano adecuado y ligantes especiales. Estas copelas permiten asegurar las operaciones de ensayos al fuego con una absorción óptima de Pb, con pérdidas mínimas por absorción de metales preciosos y resistencia al choque térmico (Ruiz & Lima, 2018).

1.6.2. Copelas de ceniza de huesos

Son productos fabricados con hueso seleccionado, purificado y calcinado (Calderón & Rossel, 2014). Son productos ideales cuando se requiera mayor capacidad de absorción para alta concentración de plata.

Las cenizas deben ser molidas en polvo fino y homogéneo, para luego ser mezcladas con una sustancia pegajosa para moldear las copelas.



1.7. Determinación de Pb por absorción atómica

Para la cuantificación de Pb que puede ser extraído de las copelas se emplea la técnica de absorción atómica.

La espectrofotometría de absorción atómica, es una técnica instrumental donde los átomos presentes en la llama absorben parte de la radiación, lo que da como resultado la disminución de la señal original de la radiación electromagnética (REM) y ese es el dato que mide el detector, para posteriormente ser transformado en una concentración (Perez E. , 2013). La longitud de onda en la cual la luz es absorbida debe ser específica para cada elemento en particular, por lo que la absorción atómica es una técnica altamente selectiva (Escobedo, 2013).

En el proceso de absorción atómica el átomo puede absorber varias longitudes de onda, cada longitud de onda absorbida se corresponde con un cambio en un determinado nivel cuántico. Donde el conjunto de longitudes de onda absorbidas por cada átomo es particular para cada átomo, convirtiéndose en una especie de huella digital para su identificación (Khan, 2016).

Tabla 5: Longitudes de onda para el Pb.

Metal	Longitud de onda (nm)		
Plomo	217,00	261,41	283,3

Fuente: Elaboración propia

Antes de realizar la determinación de Pb se debe calibrar el equipo de absorción atómica y entonces proceder a la lectura de las muestras.

Calibración en absorción atómica hace referencia a la determinación de la relación entre la concentración del analito contenido en un estandar y la respuesta del instrumento debido a la presencia del analito.



2. METODOLOGÍA

2.1. Selección de parámetros

Este trabajo se inició con una amplia revisión bibliográfica para definir los parámetros fijos y variables a analizar, continuando con pruebas preliminares para fijar los valores de las variables y parámetros constantes durante los ensayos con la finalidad de obtener buenos resultados, haciendo la elección del ácido acético y ácido cítrico como agentes lixiviantes debido a su bajo costo e impacto ambiental que estos dos compuestos presentan.

Como primer parámetro se eligió la concentración del ácido acético y del ácido cítrico

Concentración del ácido acético

Para establecer como valor fijo la concentración de la solución de ácido acético, se realizaron varias pruebas preliminares (Anexo N°1) con las concentraciones que se muestran a continuación en la tabla 6 con los respectivos resultados del porcentaje de recuperación de plomo al usar peróxido de hidrogeno como agente coadyuvante en 3 horas de reacción.

Tabla 6: Porcentaje de recuperación de plomo a diferentes concentraciones

Concentración del ácido acético	% de recuperación de Pb
4%	35%
8%	83%
10%	94%
12%	95%
15%	95,4%

Fuente: Elaboración propia

Concentración del ácido cítrico

Para establecer como valor fijo la concentración de la solución de ácido cítrico, se realizaron varias pruebas preliminares (Anexo N°2) con las concentraciones que se muestran a continuación en la tabla 7, las mismas que presentan sus respectivos porcentajes de recuperación de plomo al usar este ácido como solución lixiviante.

Tabla 7: Porcentaje de recuperación de plomo a diferentes concentraciones

Concentración del ácido cítrico	% de recuperación de Pb
0,5M	25%
1M	60%
1,5M	No presenta lectura
2M	No presenta lectura

Fuente: Elaboración propia

Los ensayos se realizaron a condiciones normales, es decir, a temperatura ambiente (21°C) y al pH que arrojan las soluciones (10,5 para el ácido acético y 4,5 para el ácido cítrico).

2.2. Infraestructura

La parte experimental se llevó a cabo en el laboratorio de la empresa minera PROMINENCIA LTDA (Anexo N°3), la cual se encuentra ubicada en el cantón Camilo Ponce Enríquez, sector La López, esta empresa está dedicada al procesamiento de metales preciosos como oro y plata. Las lecturas requeridas en el equipo de absorción atómica de las soluciones de acetato de plomo y citrato de plomo fueron realizadas en el laboratorio de la empresa Somilor S.A.

La empresa Promine fue fundada el 08 de febrero de 2006. En el año 2017 empleaba a 179 personas. (Promine, 2019).



Ilustración 3: Laboratorio de Promine Ltda. vista frontal



Ilustración 4: Laboratorio de Promine, área de operaciones unitarias

2.3. Origen de las muestras de prueba

Se realizaron 34 ensayos al fuego, para los cuales se utilizaron materiales provenientes de los diferentes procesos (mina, lixiviado, concentrado) para la determinación de oro, para la copelación se utilizaron copelas de magnesita, obteniéndose 4738,67 g de material.

2.3.1. Recolección de la materia prima

Se recolectaron las copelas usadas diariamente por una semana, hasta obtener aproximadamente 5 kg de material, la cantidad inicial de litargirio se registró para estimar la cantidad de plomo contenido en las copelas.



Ilustración 5: Recolección de copelas usadas



Ilustración 6: Copelas usadas

2.3.2. Preparación del material

La preparación del material se realiza para obtener la muestra con la granulometría deseada, se requiere de cuatro etapas básicas:

2.3.2.1. Trituración



La trituración es una operación unitaria que consiste en aplicar esfuerzos mecánicos de compresión y flexión para lograr distintos grados de conminución, se realiza en superficies rígidas o por impacto contra superficies duras, dentro de un limitado espacio (Maron, Edson, & Lopez, 2016)

a) Equipos

En la tabla 8 se presenta el equipo a utilizar para llevar a cabo la trituración.

Tabla 8: Equipo para el proceso de trituración

Descripción	Tamaño	Material
Trituradora de mandíbulas	1,18m de alto 1,05m de ancho	Caparazón: hierro negro Ejes: acero 705 Volantes: hierro fundido

Fuente: Elaboración propia

b) Materiales

En la tabla 9 se presentan los materiales necesarios para el proceso de trituración.

Tabla 9: Materiales para el proceso de trituración

Descripción	Material
Envase de plástico	PS
Pala	PS

Fuente: Elaboración propia

c) Procedimiento

- 1) Colocar el envase para que reciba la muestra triturada.
- 2) Encender el equipo.
- 3) Colocar el material en la parte de alimentación del equipo.
- 4) Esperar a que se triture todo el material.
- 5) Apagar el equipo.
- 6) Llevar el material triturado al equipo de pulverización.



Ilustración 7: Trituración de copleas usadas



Ilustración 8: Copelas usadas trituradas

2.3.2.2. Pulverización

La pulverización es una operación unitaria cuyo principio de operación es el cizallamiento, consiste en colocar el material en el centro y se le hace pasar a través de un espacio entre dos discos por el efecto de la rotación a alta velocidad reduciendo progresivamente el material en polvo. (Maron, Edson, & Lopez, 2016)

a) Equipos

En la tabla 10 se presenta el equipo a utilizar para llevar a cabo la pulverización.

Tabla 10: Equipo para el proceso de pulverización

Descripción	Tamaño	Material
Pulverizador de anillos	118cm de alto	Caparazón: hierro negro
	63cm de ancho	Anillos: acero 705

Fuente: Elaboración propia

b) Materiales

En la tabla 11 se presentan los materiales necesarios para el proceso de pulverización.

Tabla 111: Materiales para el proceso de pulverización

Descripción	Material
Lona	PE
Pala	PS
Recipiente de plástico	PS

Fuente: Elaboración propia

c) Procedimiento

- 1) Encender el mando principal y esperar a que se estabilice.
- 2) Distribuir 500g del material triturado en el molino de anillos.
- 3) Colocar el molino de anillos dentro del pulverizador, ajustando con la palanca para evitar fugas de partículas.
- 4) Cerrar la caja para evitar altos decibeles de ruido.
- 5) Encender el pulverizador.
- 6) Dejar en funcionamiento por 3 minutos.
- 7) Recolectar la muestra pulverizada en la lona.
- 8) Colocar en el recipiente de plástico para su posterior tamizaje.



Ilustración 9: Pulverizadora y discos



Ilustración 10: Copelas trituradas listas para pulverizar

2.3.2.3. Tamizado de la muestra



El material triturado se hace pasar por un tamiz ASTM malla 200, el material que no pasa la malla se regresa a la pulverizadora, el tamizado es una operación unitaria que se realiza con el fin de separar las partículas de distinto tamaño en dos o más partes, cada parte cuenta con un tamaño más uniforme que el que tenía la mezcla original. (Estrada & Samaniego, 2012)

a) Equipos

En la tabla 12 se presenta los materiales usados para la operación unitaria de tamizado de las muestras.

Tabla 12: materiales necesarios para el tamizaje

Descripción	Especificación
Tamiz No. 200	U.S.A. Standard Testing Sieve A.S.T.M. Apertura: 0,075 mm in Fisher Scientific Company
Lona	-----

Fuente: Elaboración propia

b) Procedimiento

- 1) Colocar la lona como base para la recepción del material tamizado.
- 2) Tamizar la muestra, para ello se emplea un tamiz de 0,075mm de apertura. La fracción de material que atraviesa la malla se lleva al siguiente proceso, caso contrario regresa a la pulverizadora.



Ilustración 11: Material pulverizado

2.3.2.4. Cuarteo

El método de cuarteo se realiza con el fin de obtener las submuestras representativas del lote de muestra. (Eliozondo, 2016)

a) Materiales

En la tabla 13 se presentan los materiales para el proceso de cuarteo.

Tabla 13: Materiales necesarios para el proceso de cuarteo

Descripción	Marca
Lona	----
Fundas plásticas herméticas	----
Balanza de precisión	CAS

Fuente: Elaboración propia

b) Procedimiento

- 1) Colocar sobre la lona el material tamizado
- 2) Mezclar tomando los extremos de la lona para homogeneizar la muestra tamizada.
- 3) Dividir en cruz
- 4) Eliminar las dos partes opuestas,

- 5) Repetir el procedimiento hasta obtener la cantidad suficiente (3 kg) para realizar el análisis.

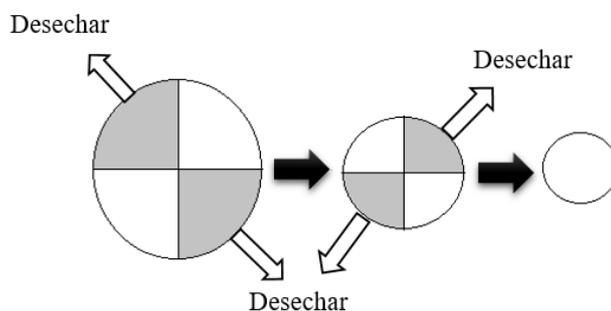


Ilustración 12: Proceso de cuarteo
Fuente: Elaboración propia

2.3.3. Capacidad de absorción de plomo en la copela.

En la tabla 14 se presentan los equipos necesarios para la determinación de la absorción de Pb en las copelas.

Tabla 14: Equipos necesarios para la determinación de la absorción de plomo en las copelas

Descripción	Marca
Balanza de precisión	CAS
Estufa	-----

Fuente: Elaboración propia

➤ Procedimiento

- 1) Pesar la copela vacía
- 2) Llevar a la estufa alrededor de 40 minutos a 950°C.
- 3) Esperar a que la copela se enfríe
- 4) Pesar el régulo
- 5) Llevar a la estufa para el ensayo de copelación
- 6) Esperar que la copela se enfríe
- 7) Pesar la copela luego del ensayo.
- 8) Calcular la cantidad de plomo absorbido por la copela.



2.4. Diseño experimental

2.4.1. Identificación de variables para la lixiviación

- Tiempo de reacción: 2-3 h
- Relación sólido-líquido: 1:4; 1:5
- Adición de agente coadyuvante: H₂O₂

2.4.2. Número de ensayos a realizar:

Método: Factorial 2^k con triplicado en cada análisis

$$N = 2^k = 2^3 = 8$$

Número de ensayos para cada solución lixivante

$$N = 8 * 3 = 24$$

Número de ensayos totales

$$N_T = 24 + 24 = 48$$

Tabla 15: Factores y niveles de diseño experimental

Variable	Mínimo	Máximo
Tiempo de reacción (h)	2	3
Relación sólido-líquido	1:5	1:4
Agente coadyuvante (ml)	0	2

Fuente: Elaboración propia

Solución lixivante de ácido acético al 10%

Tabla 16: Diseño experimental para la solución lixivante de ácido acético al 10 %

Tiempo de reacción	Relación S/L	Coadyuvante	Resultados
t ₁ = 2h	1/4	Sin H ₂ O ₂	Res 1.1, 1.2, 1.3
		Con H ₂ O ₂	Res 2.1, 2.2, 2.3
	1/5	Sin H ₂ O ₂	Res 3.1, 3.2, 3.3
		Con H ₂ O ₂	Res 4.1, 4.2, 4.3
	1/4	Sin H ₂ O ₂	Res 5.1, 5.2, 5.3



t ₂ = 3h		Con H ₂ O ₂	Res 6.1, 6.2, 6.3
	1/5	Sin H ₂ O ₂	Res 7.1, 7.2, 7.3
		Con H ₂ O ₂	Res 8.1, 8.2, 8.3

Fuente: Elaboración propia

Solución lixiviante de ácido cítrico 1 M

Tabla 17: Diseño experimental para la solución lixiviante de ácido cítrico 1 M

Tiempo de reacción	Relación S/L	Coadyuvante	Resultados
t ₁ = 2h	1/4	Sin H ₂ O ₂	Res 9.1, 9.2, 9.3
		Con H ₂ O ₂	Res 10.1, 10.2, 10.3
	1/5	Sin H ₂ O ₂	Res 11.1, 11.2, 11.3
		Con H ₂ O ₂	Res 12.1, 12.2, 12.3
t ₂ = 3h	1/4	Sin H ₂ O ₂	Res 13.1, 13.2, 13.3
		Con H ₂ O ₂	Res 14.1, 14.2, 14.3
	1/5	Sin H ₂ O ₂	Res 15.1, 15.2, 15.3
		Con H ₂ O ₂	Res 16.1, 16.2, 16.3

Fuente: Elaboración propia

2.5. Proceso de extracción de plomo de las copelas

En esta etapa se pondrá en contacto la solución lixiviante con las copelas a tratar, con el objeto de extraer el plomo en forma de la sal correspondiente de acuerdo al lixiviante utilizado, es decir como acetato de plomo o citrato de plomo, para finalizar se realiza la determinación de plomo extraído mediante la técnica de absorción atómica y se procede a realizar los cálculos necesarios para obtener el porcentaje de plomo extraído de las copelas.

2.5.1. Equipos y materiales

En la Tabla 18 se indican los equipos para la lixiviación y determinación del Pb extraído como sales de plomo.

Tabla 18: Equipos necesarios para la lixiviación de plomo

Equipos	Cantidad
---------	----------



Balanza de precisión "CAS"	1
Espectrofotómetro de absorción atómica	1

Fuente: Elaboración propia

En la Tabla 19 se indican los materiales para la extracción de las sales de plomo.

Tabla 19: Materiales para la extracción de sales de plomo

Materiales	Cantidad
Vasos de precipitación de 500 ml.	4
Varillas de vidrio	4
Matraz de 1000 ml	4
Embudos de vidrio	4
Papel filtro	60
Envases PET	48
Papel film	1
Cronómetro	1

Fuente: Elaboración propia

En la Tabla 20 se indican los reactivos necesarios para la extracción de las sales de plomo.

Tabla 20: Reactivos para la extracción de sales de plomo

Reactivos	Fórmula	Cantidad
Agua destilada (l)	H ₂ O	12
Ácido acético (l)	CH ₃ COOH	0,5
Ácido cítrico (kg)	C ₆ H ₈ O ₇	8
Peróxido de hidrógeno (l)	H ₂ O ₂	1



Copelas usadas (u)	-----	34
--------------------	-------	----

Fuente: Elaboración propia

2.5.2. Procedimiento general

Para realizar este trabajo se requiere de tres etapas, la primera que consiste en preparar mecánicamente la muestra que se va a usar en el proceso, en la segunda etapa se da la lixiviación con soluciones de ácido acético y soluciones de ácido cítrico, estableciendo los parámetros adecuados para una proceso eficiente y en la tercera etapa se realiza la determinación de Pb en el equipo de absorción atómica, esto se hace con el objetivo de comparar cuál de estos dos ácidos orgánicos tiene mayor afinidad hacia el plomo y por tanto cuál de ellos tiene un mayor porcentaje de extracción.

A continuación, en la ilustración 13 se presenta un esquema del proceso que se lleva a cabo para la lixiviación del plomo como sales de plomo, sin la adición de un agente coadyuvante.

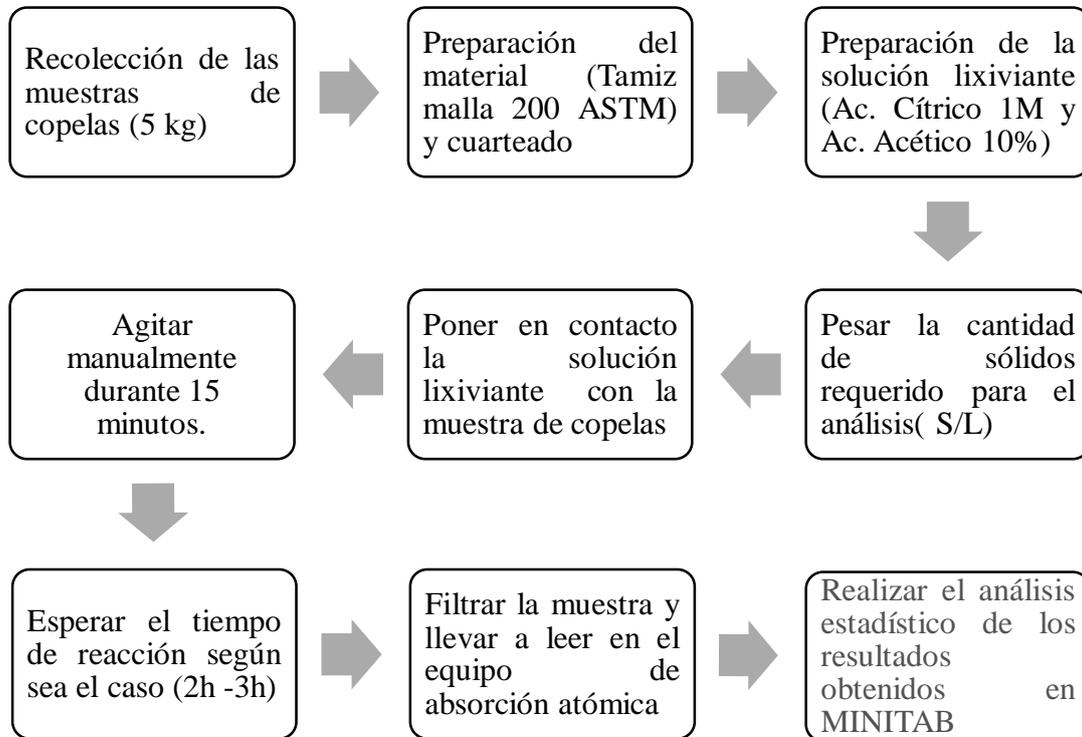


Ilustración 13: Recuperación de plomo mediante lixiviación.

Fuente: Elaboración propia.

La ilustración 14 representa el esquema del proceso que se llevó a cabo para la lixiviación del plomo como las sales de plomo, utilizando agua oxigenada

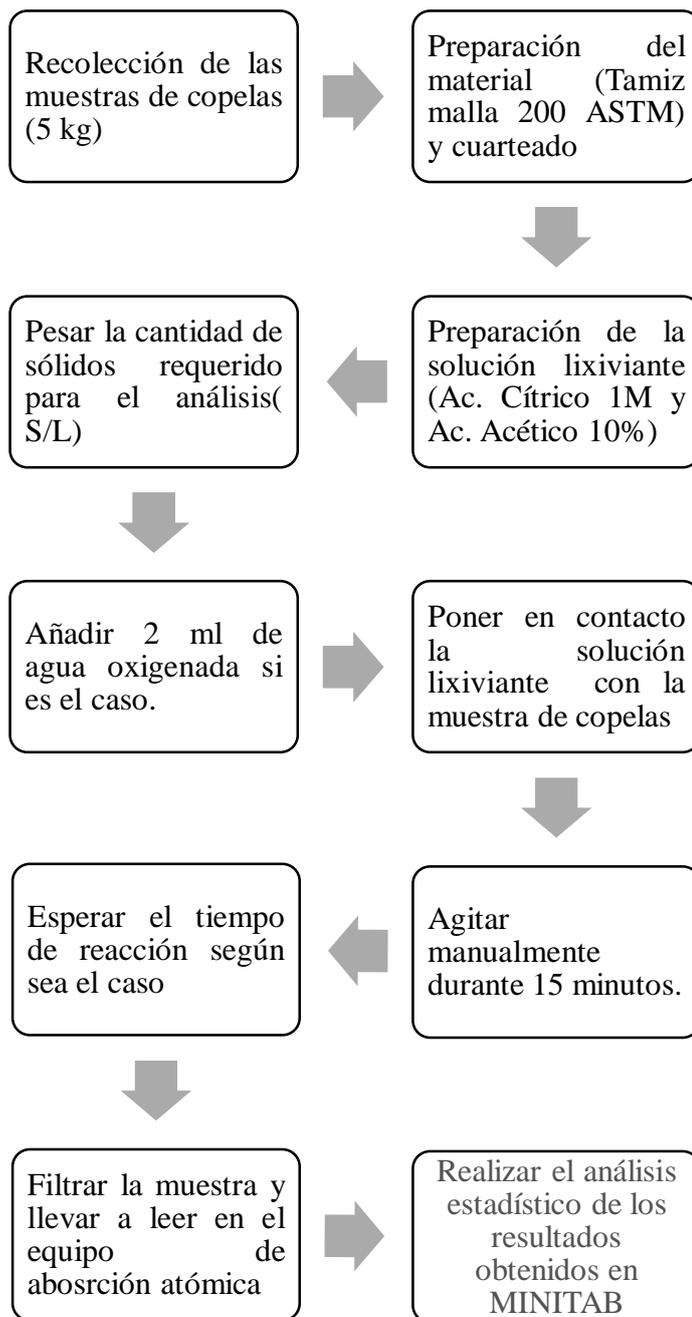


Ilustración 14: Recuperación de plomo mediante lixiviación

Fuente: Elaboración propia



Ilustración 15: Muestra de copela usada y pesadas según la relación S-L



Ilustración 16: : Pretratamiento con H₂O₂



Ilustración 17: Reacción de la solución lixiviante con ácido acético al 10%

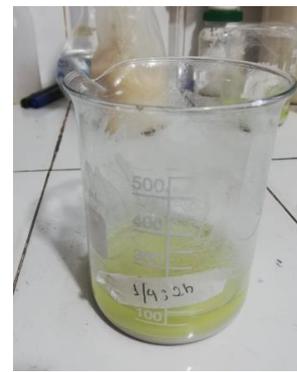


Ilustración 18: Reacción de la solución lixiviante con ácido cítrico 1M



Ilustración 19: Filtrado de la solución de citrato de plomo



Ilustración 20: Filtrado de la solución de acetato de plomo

2.5.2.1. Lixiviación con ácido acético

Preparación de la solución de ácido acético:

Para preparar la solución de ácido acético se utilizó ácido acético glacial (99,99% de pureza), para ello se toma 100 ml de este ácido y se afora en un matraz de 1000 ml, para tener la solución de ácido acético al 10%.

Para preparar la solución:

$$\begin{array}{r} 10 \text{ ml } C_2H_4O_2 \\ x \end{array} \qquad \begin{array}{r} 0,1 \text{ L} \\ 1 \text{ L} \end{array}$$

$$x = 100 \text{ ml } C_2H_4O_2$$

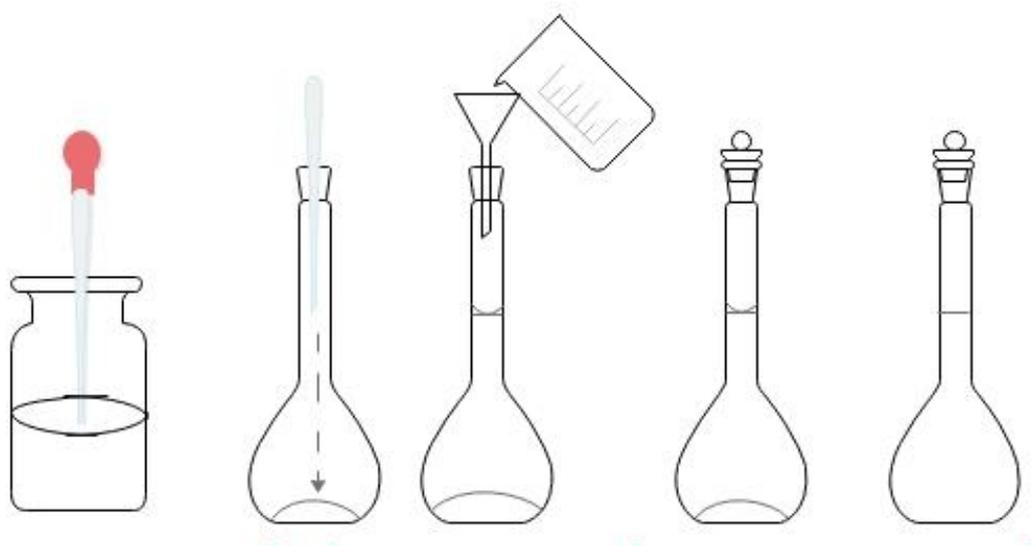


Ilustración 21: Preparación de la solución de ácido acético al 10%
Fuente: Elaboración propia

Lixiviación:

Se realiza en vasos de precipitación de 500 ml.

➤ **Relación sólido-líquido 1:4 sin agua oxigenada**

- Pesar 25 g de la muestra de copelas usadas en un vaso de precipitación de 500 ml.
- Añadir 100 ml de la solución de ácido acético al 10%.
- Agitar durante 15 minutos manualmente con una varilla de vidrio.
- Tapar con papel film el vaso de precipitación y dejar en reposo el tiempo de reacción establecido para el desarrollo de este experimento.
- Filtrar la solución, para ello se hace pasar la muestra por un papel filtro whatman 42 una vez que haya pasado el tiempo de reacción correspondiente, para evitar la obstrucción del capilar en el equipo de absorción atómica
- Almacenar la solución filtrada en un frasco herméticamente sellado para su lectura posterior.

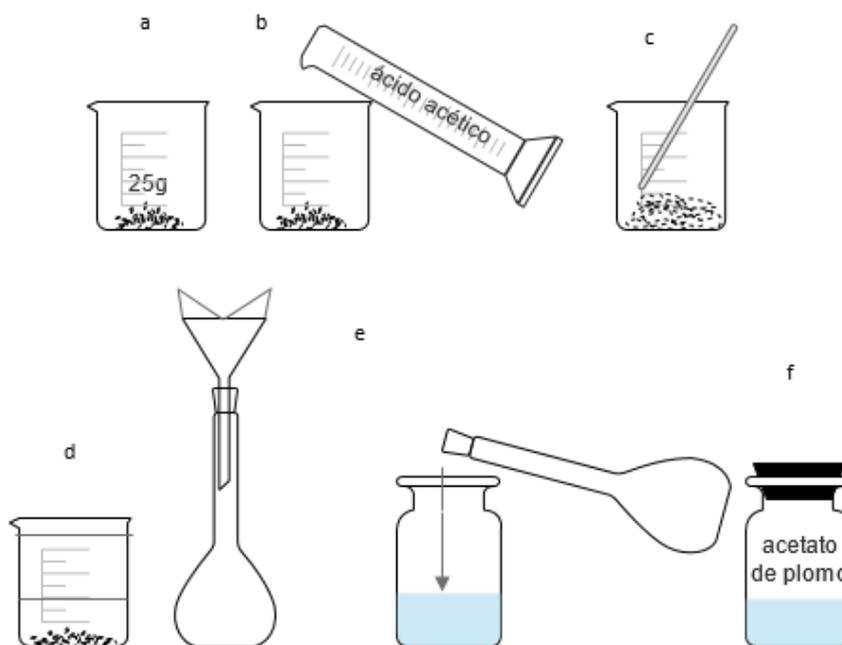


Ilustración 22: Lixiviación con la solución de ácido acético al 10% sin agente coadyuvante
Fuente: Elaboración propia

➤ **Relación sólido-líquido 1:4 con agua oxigenada**

- Pesar 25 g de la muestra de copelas usadas en un vaso de precipitación de 500 ml.
- Medir 2 ml de H_2O_2 con una pipeta volumétrica y añadir gota a gota al vaso de precipitación.
- Añadir 100 ml de la solución de ácido acético al 10%.
- Agitar durante 15 minutos manualmente con una varilla de vidrio.
- Tapar con papel film el vaso de precipitación y dejar en reposo el tiempo de reacción establecido para el desarrollo de este experimento.
- Filtrar la solución para ello se hace pasar la muestra por un papel filtro whatman 42 una vez que haya pasado el tiempo de reacción correspondiente, para evitar la obstrucción del capilar en el equipo de absorción atómica.
- Almacenar la solución filtrada en un frasco herméticamente sellado para su lectura posterior.

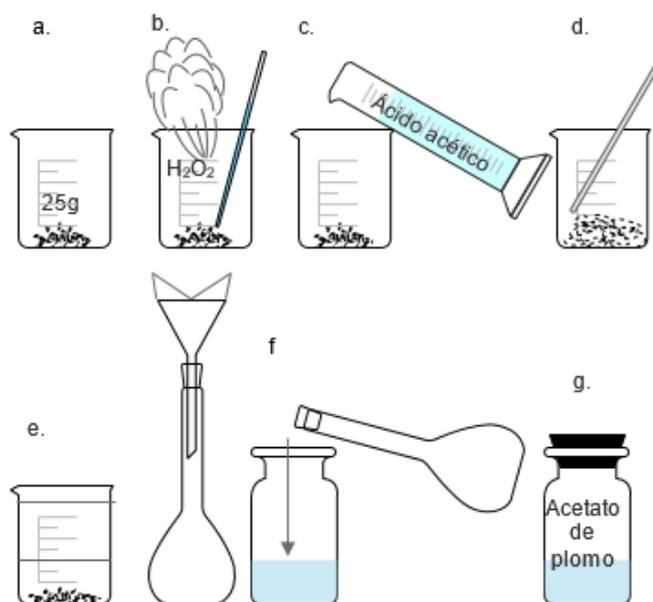


Ilustración 23: Lixiviación con la solución de ácido acético al 10% con agente coadyuvante
Fuente: Elaboración propia

Nota 1. Los procedimientos para la relación sólido líquido 1:5 sin y con agua oxigenada respectivamente se los puede visualizar en los Anexos N° 4 y 5.

2.5.2.2. Lixiviación con ácido cítrico

Preparación de la solución de ácido cítrico

Se prepara 4 litros de solución 1M, para lo cual se debe seguir los siguientes pasos:

- a) Realizar los cálculos respectivos para la preparación de la solución

$$192,12 \frac{g}{mol} C_6H_8O_7 \quad 1 M \quad 1 L$$
$$x \quad 1 M \quad 4 L$$

$$x = 768,48 g C_6H_8O_7$$

- b) Pesar 768,48 g/mol de ácido cítrico, y añadir 4 L de agua destilada
- c) Agitar la mezcla con una varilla hasta que se encuentre totalmente homogeneizada.
- d) Verter la mezcla en cuatro matraces de 1000 ml y homogeneizar la solución varias veces.

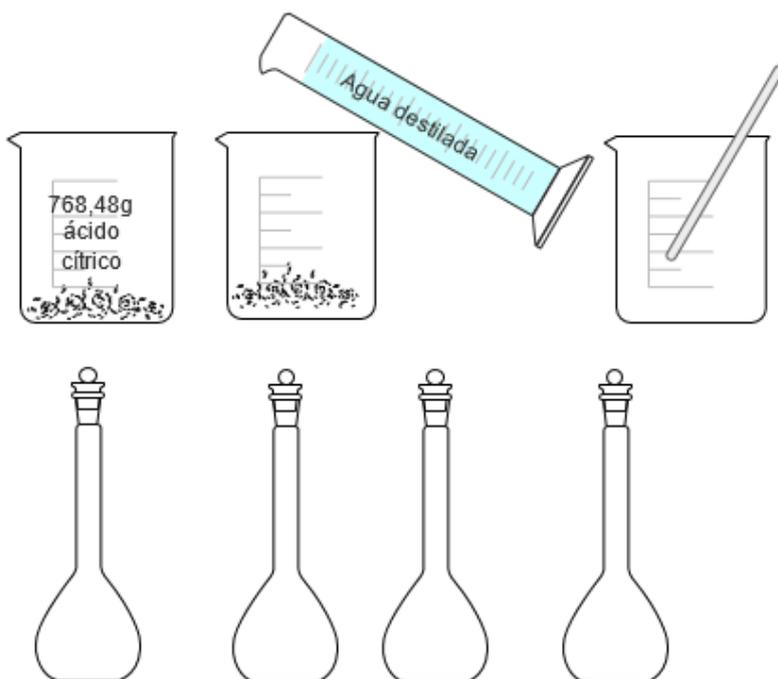


Ilustración 24: Preparación de la solución de ácido cítrico 1M
Fuente: Elaboración propia

Lixiviación:

Se realiza en vasos de precipitación de 500 ml.

➤ **Relación sólido-líquido 1:4 sin agua oxigenada**

- Pesar 25 g de la muestra de copelas usadas en un vaso de precipitación de 500 ml.
- Añadir 100 ml de la solución de ácido cítrico 1 M.
- Agitar durante 15 minutos manualmente con una varilla de vidrio.
- Tapar con papel film el vaso de precipitación y dejar en reposo el tiempo de reacción establecido para el desarrollo de este experimento.
- Filtrar la solución para ello se hace pasar la muestra por un papel filtro whatman 42 una vez que haya pasado el tiempo de reacción correspondiente, para evitar la obstrucción del capilar en el equipo de absorción atómica.
- Almacenar la solución filtrada en un frasco herméticamente sellado para su lectura posterior.

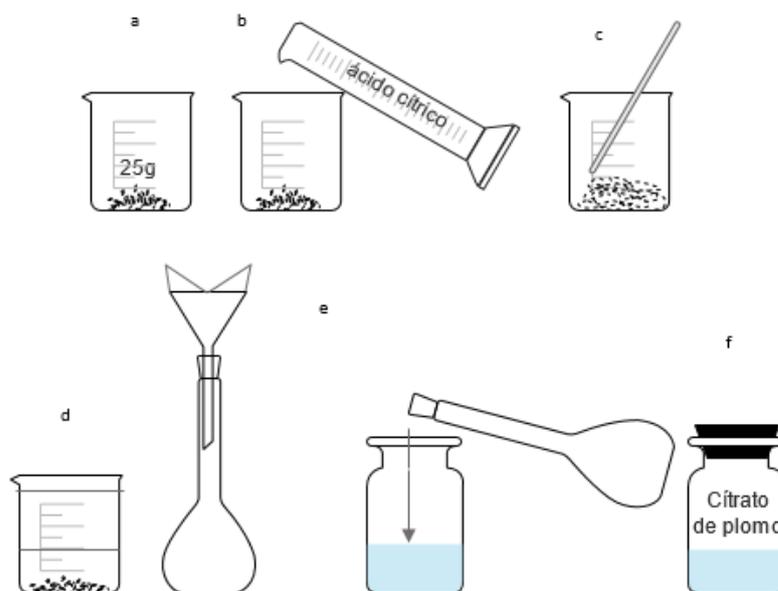


Ilustración 25: Lixiviación con la solución de ácido cítrico sin agente coadyuvante
Fuente: Elaboración propia

➤ **Relación sólido-líquido 1:4 con agua oxigenada**

- Pesar 25 g de la muestra de copelas usadas en un vaso de precipitación de 500 ml.

- b) Medir 2 ml de H_2O_2 con una pipeta volumétrica y añadir gota a gota al vaso de precipitación.
- c) Añadir 100 ml de la solución de ácido cítrico 1 M.
- d) Agitar durante 15 minutos manualmente con una varilla de vidrio.
- e) Tapar con papel film el vaso de precipitación y dejar en reposo el tiempo de reacción establecido para el desarrollo de este experimento.
- f) Filtrar la solución para ello se hace pasar la muestra por un papel filtro whatman 42 una vez que haya pasado el tiempo de reacción correspondiente, para evitar la obstrucción del capilar en el equipo de absorción atómica.
- g) Almacenar la solución filtrada en un frasco herméticamente sellado para su lectura posterior.

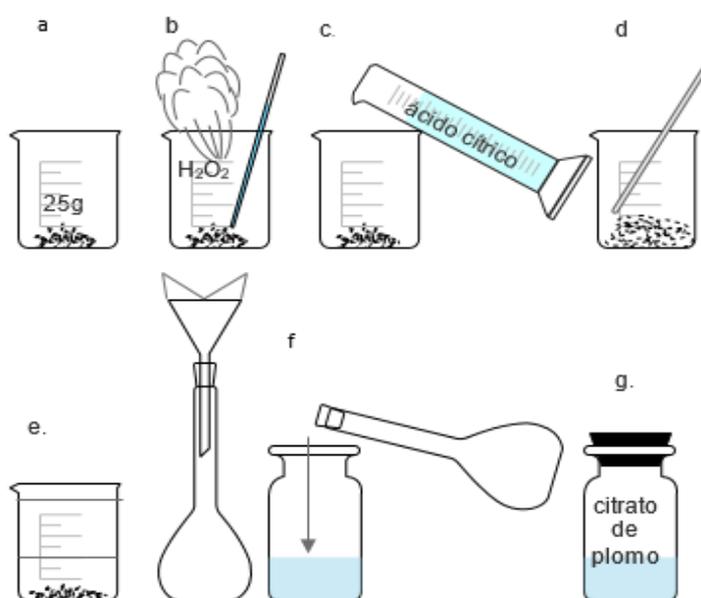


Ilustración 26: Lixiviación con la solución de ácido cítrico con agente coadyuvante
Fuente: Elaboración propia

Nota 2. Los procedimientos para la relación sólido líquido 1:5 sin y con agua oxigenada respectivamente se los puede visualizar en los Anexos N° 6 y 7.

2.6. Lectura de plomo

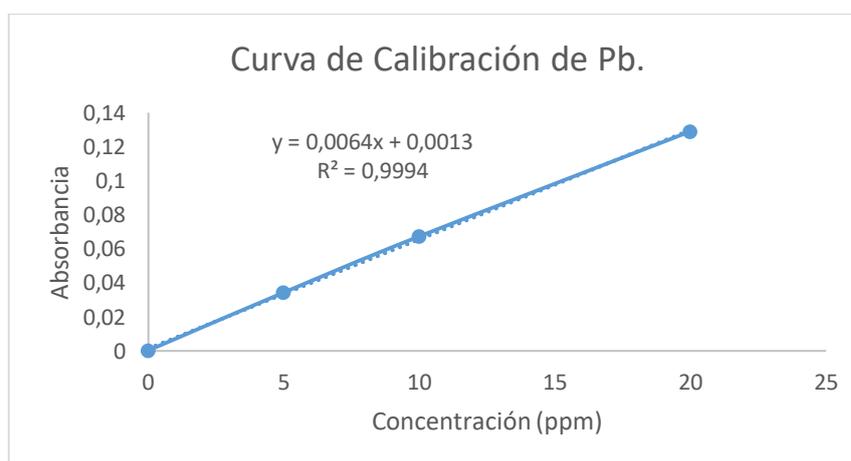
Se realiza en el equipo de absorción atómica empleando una lámpara de plomo de descarga sin electrodos a la longitud de onda de 283 nm. Para el análisis de plomo por absorción atómica se establecen los siguientes parámetros en los que trabajará el equipo:

Tabla 21: parámetros para realizar las lecturas de plomo

Parametro	Condiciones
Corriente de la lámpara (mA)	10
Energía de la lámpara (mV)	86
Slit (nm)	0,7H
Modo de medición	AA-BG
Medición	Tiempo promedio
Tiempo de lectura (seg)	5-10
Repeticiones	3
Combinación de gases	
Acetileno (L/min)	1,9
Aire (L/min)	16,9

Fuente: Elaboración propia

En la gráfica 1 se presenta la curva de calibración dada por el equipo de absorción atómica del laboratorio de la empresa Somilor S.A.



Gráfica 1: Curva de calibración de plomo en el equipo de absorción atómica
Fuente: Elaboración propia

2.7. Optimización de los resultados obtenidos mediante el uso de MINITAB

Una vez obtenidos los resultados experimentales del porcentaje de recuperación de Pb de las copelas usadas en la industria minera, para esto se hace uso de un programa estadístico MINITAB, en donde se utiliza una de sus herramientas que nos permite obtener una superficie de respuesta (gráfica) y un análisis de las variables que más influyen en la obtención de la función objetivo (% de Pb).

El programa funciona como una hoja estadística en donde se introduce los datos. Se evalúa según lo que se quiera obtener, en este caso se selecciona:

Estadísticas > DOE > Superficie de respuesta > Análisis de superficie de respuesta personalizada.

En la ilustración 27 se presenta la forma de introducir las variables de relación y respuesta; el software realiza la interpretación y entrega los resultados correspondientes, posteriormente se hacen los respectivos análisis.

	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13	C14	C15	C16	C17	C18	C19
	Sólido	Líquido	H2O2	Tiempo	OrdenEst	OrdenCorrida	Bloques	PtType	AjtePr1	SeAjtePr1	CLimBa1	CLimAl1	PLimBa1	PLimAl1					
2	1	4	2	2	67.35	2	2	1	1	67.6012	0.664745	59.1549	76.048	55.2370	79.965				
3	1	4	0	3	65.84	3	3	1	1	66.0913	0.664745	57.6449	74.538	53.7270	78.455				
4	1	4	2	3	72.25	4	4	1	1	71.9988	0.664745	63.5524	80.445	59.6345	84.363				
5	1	5	0	2	85.55	5	5	1	1	85.8013	0.664745	77.3549	94.248	73.4370	98.165				
6	1	5	2	2	90.39	6	6	1	1	90.1380	0.664745	81.6924	98.585	77.7745	102.503				
7	1	5	0	3	92.54	7	7	1	1	92.2887	0.664745	83.8424	100.735	79.9245	104.653				
8	1	5	2	3	94.50	8	8	1	1	94.7512	0.664745	86.3049	103.198	82.3870	107.115				

Ilustración 27: Software MINITAB - Análisis de datos para Superficie de respuesta

Fuente: Elaboración propia



3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para el desarrollo de la parte experimental se trabaja con los siguientes parámetros.

Parámetro	Valor
Granulometría malla #	200 ASTM
Peso total de muestra recolectada (g)	4738,67
Temperatura (°C)	21

Se eligió esta granulometría debido a que hay mayor superficie de contacto con la solución lixivante, lo que permite una mayor recuperación del metal debido a que aumenta la velocidad de reacción, además Leyva Bazan & Narro, (2017) y Vargas & Cifuentes, (2012) indican que la recuperación de Pb es inversamente proporcional al tamaño de malla, es decir, a menor tamaño de partícula hay mayor recuperación del mismo.

Según estudios presentados por Rivera & Ybañez, (2016) indican que la mayor recuperación de plomo como citrato de plomo se obtiene al trabajar con una concentración del ácido de 1 M, ya que a menores concentraciones la extracción es poco eficiente y a concentraciones mayores a 1 M la solución se vuelve viscosa de tal forma que se obstruye el capilar del equipo de absorción atómica, razón por la cual se decidió trabajar con ácido cítrico 1 M.

El ácido cítrico tiene la capacidad de formar complejos de distinta estabilidad con el plomo durante la lixiviación (Devasto, Ibañez, & Sandoval, 2011), por lo que para mayor recuperación de este metal (> 80%), es necesario trabajar en condiciones especiales, tales como temperaturas superiores a 25°C, pH en el rango de 4,5 a 8,5 y relación sólido líquido mayor a 1:5 (Sonmez & Kumar, 2009). Ya que al trabajar a pH fuera de este rango (4,5-8,5) no es posible lixiviar el plomo, pues este metal precipita formando soluciones como sulfato de plomo o sulfuro de plomo que son insolubles a pH ácidos, y a pH alcalino, es decir, en un pH mayor a 8,5 se da la precipitación como hidróxido de plomo que también impide su lixiviación, por lo tanto, los resultados obtenidos son bajos comparados con los

resultados que se obtienen trabajando en condiciones óptimas (Rojas, Echeverry, & Sierra, 2018; Villa, Agudelo, & Rojas, 2018).

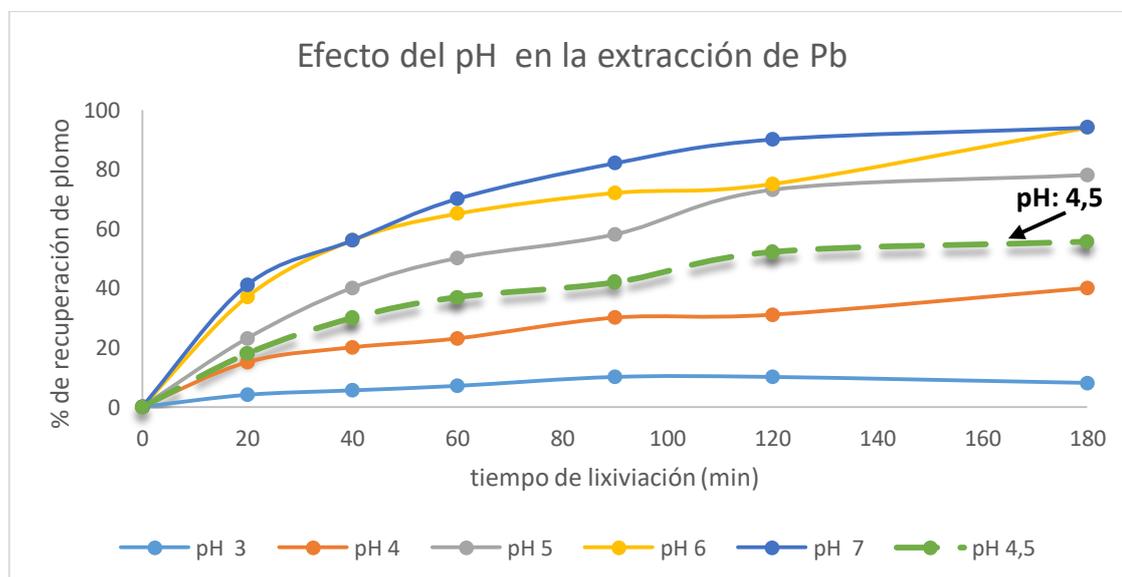
En la tabla 22 se puede observar los pH con los cuales se trabajó en los ensayos para la recuperación de plomo como acetato y citrato de plomo respectivamente.

Tabla 22: Valores de pH para las soluciones resultantes

Variable	pH
Acetato de plomo	10,5
Citrato de plomo	4,5

Fuente: Elaboración propia

Mientras que Zarate & Lapidus, (2014) recomiendan trabajar a pH neutro, pues con pH 6 y 7 logran una recuperación mayor al 90% de plomo, y al trabajar con pH 4 y 5 recuperan entre 40 y 78% de este metal a las 3 horas de reacción como se puede observar en la fig 3, concordando estos resultados con lo que se obtuvo experimentalmente en este trabajo, ya que se trabajó con un pH de 4,5 obteniendo un porcentaje de recuperación alrededor del 50%.



Gráfica 2: Efecto del pH en la extracción de plomo
Fuente: (Zarate & Lapidus, 2014)

Cuando se trabaja con un pH mayor a 8,5 y a temperatura ambiente precipita la sal orgánica formándose cristales de hidróxido de plomo insolubles que impiden una mayor

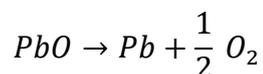


extracción del metal de interés (Zarate & Lapidus, 2014), para este estudio no se corrigió este parámetro, por lo que se trabajó con un pH de 4,5 evitando con esto la precipitación de la sal orgánica insoluble, y gastos adicionales en reactivos para la corrección del pH.

En el desarrollo del experimento con ácido acético el pH de la solución final fue de 10,5, en estudios realizados por Lucas, (2018) se afirma que para alcanzar una buena cementación del plomo utilizando este ácido es mejor trabajar con pH alcalinos en el rango de 10-11, por esta razón no se realiza la corrección del pH.

3.1. Peso de plomo absorbido en la copela.

Para los cálculos se considera el 98,5% de capacidad de absorción de la copela, lo cual se obtuvo experimentalmente por diferencia de peso (método gravimétrico).



223,2g PbO

207,2g Pb

12,17 g PbO

x= 11,30g Pb

Cálculo del porcentaje de plomo absorbido en la copela

A continuación se presenta un ejemplo del cálculo para obtener el porcentaje de plomo absorbido por la copela

Peso de régulo	Porcentaje de Pb absorbido.
11,47 g	100%
11,30 g	x = 98,5%

Tabla 23: Cantidad de plomo absorbido por la copela

N. de copela	Mezcla fundente (g)	Óxido de plomo (g)	Peso régulo (g)	PbO en la copela (g)	Pb absorbido en la copela (g)
1	95	58,90	11,47	12,17	11,30



2	95,02	58,91	18,17	19,28	17,90
3	95,5	59,21	17,23	18,28	16,97
4	94,83	58,79	24,31	25,79	23,95
5	98,03	62,84	35,40	37,56	34,87
6	101,36	58,30	22,40	23,77	22,06
7	98,03	60,78	24,76	26,27	24,39
8	98,91	61,32	26,33	27,94	25,94
9	102,91	63,80	23,36	24,79	23,01
10	100,3	62,19	21,84	23,17	21,51
11	95,08	58,95	26,67	28,30	26,27
12	100,43	62,27	10,44	11,08	10,28
13	96,98	59,57	4,07	4,32	4,01
14	95,46	59,19	8,54	9,06	8,41
15	99,81	61,88	18,52	19,65	18,24
16	106,88	66,27	24,75	26,26	24,38
17	97,51	59,57	22,42	23,79	22,08
18	96,3	59,19	16,55	17,56	16,30
19	97,97	61,88	15,23	16,16	15,00
20	99,01	66,27	24,13	25,60	23,77
21	101,24	60,46	15,87	16,84	15,63
22	95,14	59,71	17,65	18,73	17,39
23	95,18	60,74	17,66	18,75	17,40
24	95,76	61,39	23,6	25,04	23,25
25	95,65	62,77	11,19	11,87	11,02
26	96,05	58,99	18,79	19,94	18,51
27	96,35	59,74	21,06	22,35	20,74
28	94,67	58,70	20,25	21,49	19,95
29	96,6	59,89	22,24	23,60	21,91
30	98,94	61,34	21,87	23,21	21,54
31	97,2	60,26	10,00	10,61	9,85
32	94,71	58,72	27,83	29,53	27,41



33	95,69	59,33	23,44	24,87	23,09
34	95,05	58,93	18,84	19,99	18,56
Total	3308,65	2051,36	666,88	707,60	656,88

Fuente: Elaboración propia

En la tabla 23 se presentan los resultados de los diferentes pesos que influyen para obtener el plomo absorbido en la copela. Teniendo un total de 3308,65g de mezcla fundente de los cuales 2051,36g corresponden al óxido de plomo total para los ensayos al fuego, quedando como resultado de los 34 ensayos 666,88g de régulo (Pb + Au + Ag), luego de la calcinación se obtuvo 707,60g de PbO, comprobando con la ficha técnica de las copelas (Anexo N°8) el porcentaje de absorción de Pb es de 98,5%, cuyo valor se obtuvo experimentalmente por diferencia de peso como se puede observar en los cálculos anteriores.

3.2. Resultados obtenidos en las lecturas de absorción atómica

Las condiciones de lixiviación a las que se trabajó fueron en relación sólido-líquido 1:4 y 1:5 tiempo de reacción de 2 y 3 horas con adición de un agente reductor y sin la adición del mismo. Antes del proceso de lixiviación se realizó un pretratamiento con 2 ml de H₂O₂, a temperatura ambiente (21°C).

Para el desarrollo de los experimentos no se realizaron correcciones de pH a las soluciones por lo que, los resultados obtenidos después de realizar las pruebas con la solución lixivante de ácido acético a una concentración del 10% marcaron un pH de 10,5. Posteriormente las soluciones de acetato de plomo obtenido se analizaron en el equipo de absorción atómica para la lectura de Pb a una longitud de onda de 283,3µm con los parámetros indicados en la tabla 21.

De igual manera para la lixiviación de plomo con la solución lixivante de ácido cítrico no se corrigió el pH por lo que, al transcurrir el tiempo de reacción el pH de las soluciones fue de 4,5. Posterior a ello se determinó el porcentaje de plomo recuperado de las copelas usadas en las industrias mineras, mediante el equipo de absorción atómica el cual trabajó con los parámetros indicados en la tabla 21 a una longitud de onda de 283µm.



Tabla 24: Resultados obtenidos en el equipo de absorción atómica utilizando dilución 2000

Tiempo de reacción (h)	Relación S/L	Coadyuvante	Resultados			
			Lectura 1 (ppm)	Lectura 2 (ppm)	Lectura 3 (ppm)	Promedio (ppm)
Acetato de plomo						
2	¼	Sin H ₂ O ₂	10,41	10,4	10,42	10,41
2	¼	Con H ₂ O ₂	11,67	11,67	11,64	11,66
2	1/5	Sin H ₂ O ₂	11,86	11,84	11,75	11,81
2	1/5	Con H ₂ O ₂	12,53	12,48	12,41	12,47
3	¼	Sin H ₂ O ₂	11,41	11,39	11,44	11,41
3	¼	Con H ₂ O ₂	12,52	12,58	12,54	12,54
3	1/5	Sin H ₂ O ₂	12,83	12,72	12,81	12,78
3	1/5	Con H ₂ O ₂	13,1	13,03	13,12	13,08
Citrato de plomo						
2	¼	Sin H ₂ O ₂	7,45	7,58	7,47	7,5
2	¼	Con H ₂ O ₂	8,67	8,58	8,74	8,66
2	1/5	Sin H ₂ O ₂	9,07	9,06	9,03	9,05
2	1/5	Con H ₂ O ₂	10,39	10,45	10,37	10,4
3	¼	Sin H ₂ O ₂	8,07	7,94	7,97	7,99
3	¼	Con H ₂ O ₂	8,87	8,88	8,80	8,85
3	1/5	Sin H ₂ O ₂	9,54	9,77	9,64	9,65
3	1/5	Con H ₂ O ₂	10,93	10,94	10,98	10,95

Fuente: Elaboración propia

En la tabla 24 se presentan los resultados dados por el equipo de absorción atómica, cada solución se realizó por triplicado para dar mayor fiabilidad a los resultados obtenidos en este trabajo (Anexos N° 9 y 10), mostrándose en la última columna el promedio de estos resultados para elaborar los cálculos posteriores.

Tabla 25: Concentración de plomo en el lixiviado

Tiempo de reacción	Relación S/L	Coadyuvante	Promedio (ppm)	Factor de dilución	Pb (ppm)
Acetato de plomo					



$t_1 = 2h$	$\frac{1}{4}$	Sin H_2O_2	10,41	2000	20820
		Con H_2O_2	11,66	2000	23320
	$\frac{1}{5}$	Sin H_2O_2	11,81	2000	23620
		Con H_2O_2	12,47	2000	24940
$t_2 = 3h$	$\frac{1}{4}$	Sin H_2O_2	11,41	2000	22820
		Con H_2O_2	12,54	2000	25080
	$\frac{1}{5}$	Sin H_2O_2	12,78	2000	25560
		Con H_2O_2	13,08	2000	26160
Citrato de plomo					
$t_1 = 2h$	$\frac{1}{4}$	Sin H_2O_2	7,5	2000	15000
		Con H_2O_2	8,66	2000	17320
	$\frac{1}{5}$	Sin H_2O_2	9,05	2000	18100
		Con H_2O_2	10,4	2000	20800
$t_2 = 3h$	$\frac{1}{4}$	Sin H_2O_2	7,99	2000	15980
		Con H_2O_2	8,85	2000	17700
	$\frac{1}{5}$	Sin H_2O_2	9,65	2000	19300
		Con H_2O_2	10,95	2000	21900

Fuente: Elaboración propia

En la tabla 25 se presentan los promedios obtenidos de cada ensayo realizado, mostrándose en la última columna la concentración de plomo recuperado al multiplicar por el factor de dilución 2000.



3.3. Solución lixiviante con ácido acético al 10%

3.3.1. Cálculo del porcentaje de recuperación de Pb con la solución lixiviante de ácido acético al 10%

20820mg Pb	1000ml
X=2082 mg Pb	100 ml
1 g	1000mg
X=2,082g Pb	2082 mg Pb
2,082 g Pb	25 g muestra
X=394,63 g Pb	4738,67 g totales de copelas
656,88 g Pb	100%
394,63g Pb	X= 60,07%

3.3.2. Resultados del porcentaje de plomo recuperado usando ácido acético al 10% como solución lixiviante

Tabla 26: Resultados del porcentaje de recuperación de plomo usando ácido acético al 10% como solución lixiviante

Muestra N.	Agente reductor	Tiempo de Rx (h)	Promedio (ppm)	% de recuperación de Pb
Relación solido- liquido 1:4				
1	Sin H ₂ O ₂	2	20820	60,07
2	Sin H ₂ O ₂	3	22820	65,84
3	Con H ₂ O ₂	2	23320	67,35
4	Con H ₂ O ₂	3	25080	72,25
Relación solido-liquido 1:5				
5	Sin H ₂ O ₂	2	23620	85,55
6	Sin H ₂ O ₂	3	25560	92,54
7	Con H ₂ O ₂	2	24940	90,39
8	Con H ₂ O ₂	3	26160	94,50

Fuente: Elaboración propia

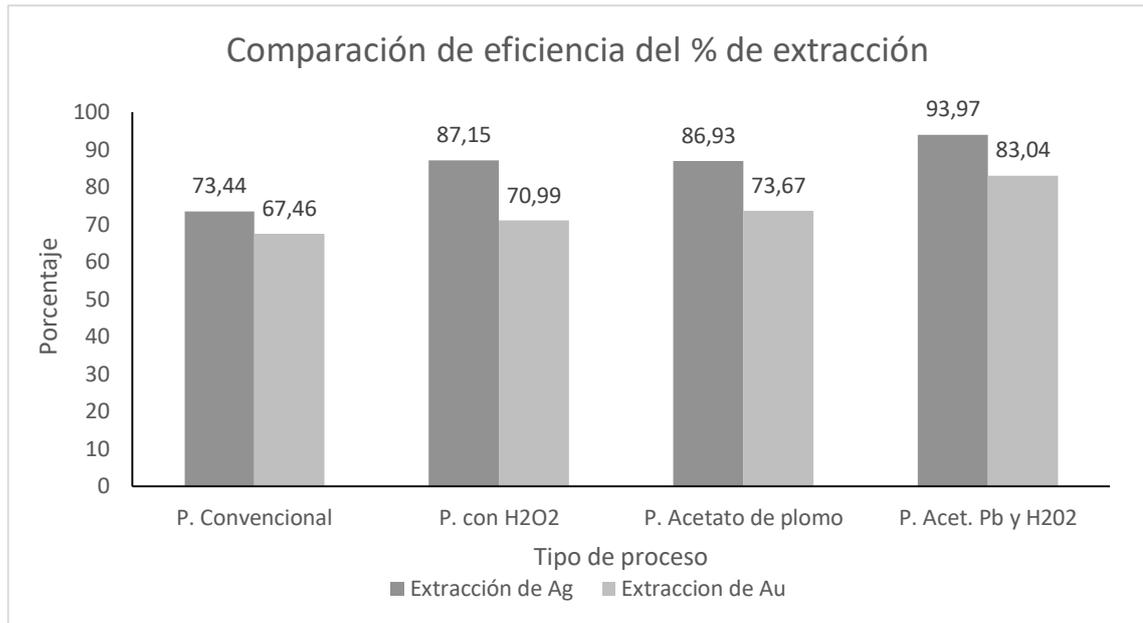


En la tabla 26 se puede observar los porcentajes de plomo recuperado al usar ácido acético al 10% como solución lixivante, obteniéndose un mayor porcentaje de recuperación de 94,5% de plomo al trabajar con agua oxigenada, tiempo de reacción de 3 horas y relación sólido líquido 1:5, así como el valor mínimo de recuperación que se obtuvo con 2 horas de tiempo de reacción, sin agua oxigenada y con una relación sólido líquido de 1:4 siendo de 60,07%.

Por lo tanto, se puede deducir que existe mayor recuperación al trabajar con una relación sólido líquido de 1:5 ya que al existir menor cantidad de material a tratar la solución lixivante no se satura rápidamente lo que permite una mayor extracción.

El tiempo de reacción es también muy importante, a mayor tiempo se obtiene una mayor recuperación de este metal, estudios realizados por Garcia (2016) afirman que después de la primera hora el cambio es pequeño y que después de las cuatro horas el porcentaje de recuperación se mantiene constante, es por ello, que en los resultados obtenidos de la tesis se visualiza que el porcentaje de extracción no varía en más del 10% al cambiar el tiempo de 2 horas a 3 horas.

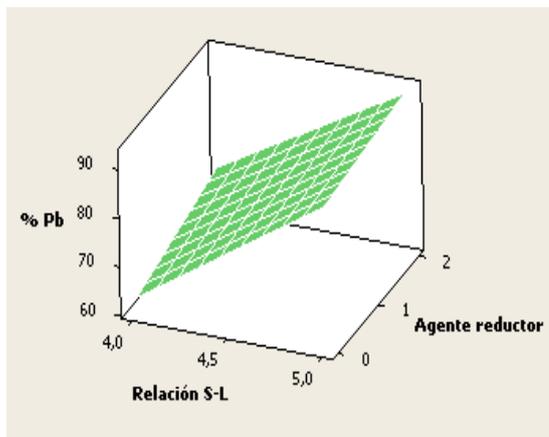
La presencia de agua oxigenada como catalizador de la reacción influye positivamente en los resultados obtenidos, estudios ejecutados por Torres & Lapidus (2016) afirman que la presencia de agua oxigenada juega un papel importante para la recuperación de metales, logrando un mayor porcentaje de recuperación en menor tiempo, además tiene la ventaja de ser un buen reductor sin dejar subproductos en la solución lixivante, con esto podemos observar que en los resultados presentados en la tabla 26, el porcentaje de extracción incrementa.



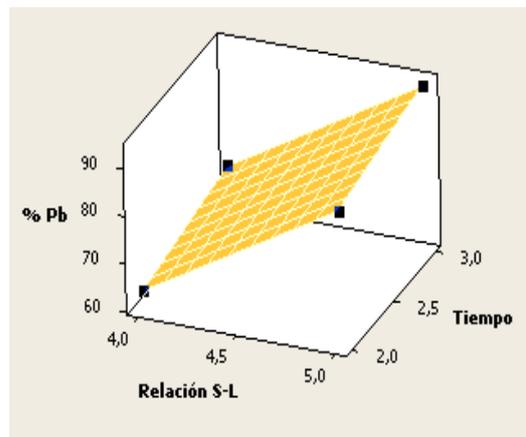
Gráfica 3: Análisis comparativo de la eficiencia de extracción de acuerdo a los distintos procesos metalúrgicos.
Fuente: (Morales E. L., 2016)

Los resultados presentados por Morales (2016) se muestran en la gráfica 3, los cuales afirman que hay mejores resultados de extracción al usar H_2O_2 ya que este compuesto ayuda a mejorar la oxigenación del proceso.

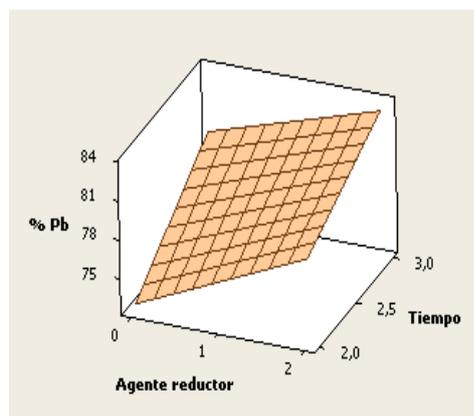
En las gráficas 4, 5 y 6 se puede observar que no existe interacción entre las variables estudiadas, al presentar la superficie plana se deduce que no hay una conexión entre estas tres variables, es decir cada una es independiente de la otra.



Gráfica 4: Superficie de % de Pb vs Agente reductor;
Relación S-L

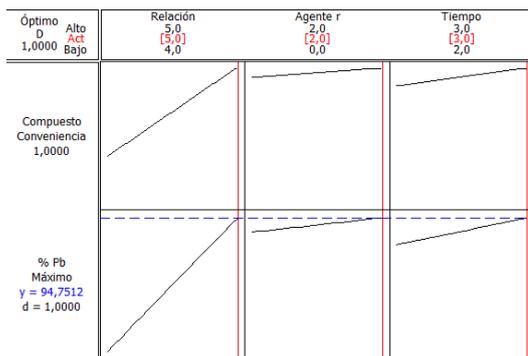


Gráfica 5: Superficie de % Pb vs. Tiempo; Relación S-L

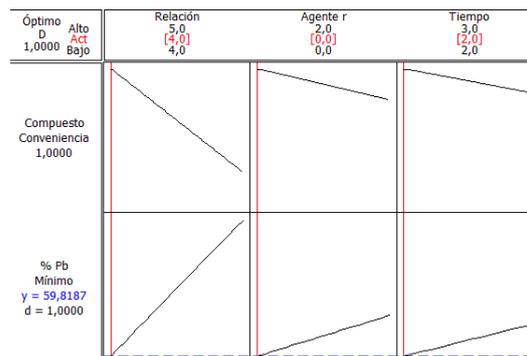


Gráfica 6: Superficie de % Pb vs. Tiempo; Agente reductor

Las gráficas 7 y 8 de maximización y minimización corroboran que, al trabajar con relación sólido líquido 1:5, la adición de 2ml de H_2O_2 y en 3 horas de reacción se logra recuperar máximo el 94,5% de Pb de las copelas usadas; mientras que la mínima recuperación de este metal se da con la relación sólido líquido 1:4 sin la adición del agente coadyuvante y en 2 horas de reacción obteniendo el 60,07%.



Gráfica 7: Condiciones en las que se obtiene la máxima recuperación de Pb con ácido acético



Gráfica 8: Condiciones en las que se obtiene la mínima recuperación de Pb con ácido acético

3.4. Ácido cítrico

3.4.1. Cálculo del porcentaje de recuperación de Pb con la solución lixiviante de ácido cítrico 1M.

15000mg Pb	1000ml
X=1500 mg Pb	100 ml
1 g	1000mg
X=1,5g Pb	1500 mg Pb
1,5 g Pb	25 g muestra
X=284,32 g Pb	4738,67 g totales de copelas
656,88 g Pb	100%
284,32 g Pb	X= 43,28%

3.4.2. Resultados del porcentaje de recuperación de plomo usando ácido cítrico 1M como solución lixiviante

Tabla 27: Porcentaje de recuperación de plomo usando ácido cítrico 1M como solución lixiviante

Muestra N.	Agente reductor	Tiempo de Rx (h)	Promedio (ppm)	% de recuperación de Pb
Relación sólido-líquido 1:4				



1	Sin H ₂ O ₂	2	15000	43,28
2	Sin H ₂ O ₂	3	15980	46,11
3	Con H ₂ O ₂	2	17320	49,98
4	Con H ₂ O ₂	3	17700	51,07
Relación sólido-líquido 1:5				
5	Sin H ₂ O ₂	2	18100	52,22
6	Sin H ₂ O ₂	3	19300	55,69
7	Con H ₂ O ₂	2	20800	60,01
8	Con H ₂ O ₂	3	21900	63,19

Fuente: Elaboración propia

En la tabla 27 se presentan los resultados obtenidos en la lixiviación utilizando ácido cítrico 1M, las condiciones en las que se dio mayor recuperación de plomo fueron de 3 horas como tiempo de reacción, utilizando H₂O₂ como agente reductor y en relación sólido- líquido 1:5, dándonos un valor de 63,19%, en cambio el menor porcentaje de recuperación se obtuvo cuando se trabajó con tiempo de reacción de 2 horas, sin agua oxigenada como agente reductor y una relación de sólido líquido de 1:4.

Por lo tanto, se puede inferir que, el porcentaje de recuperación depende de la cantidad de soluto en solución, ya que aumenta la superficie de contacto cuando existe una menor cantidad de sólido. Según Ruiz & Lima (2018) existe mayor contacto al agitar las partículas sólidas que se encuentran en suspensión con la solución lixivante, pues, la agitación disminuye el espesor de la capa límite y minimiza el área de interfase gas-líquido. Además a mayor cantidad de sólido presente en la solución se da una menor recuperación de Pb, mientras que, si existe menor cantidad de sólido, hay mayor recuperación de Pb, es decir el porcentaje de Pb extraído es inversamente proporcional a la cantidad de solido presente en la solución.

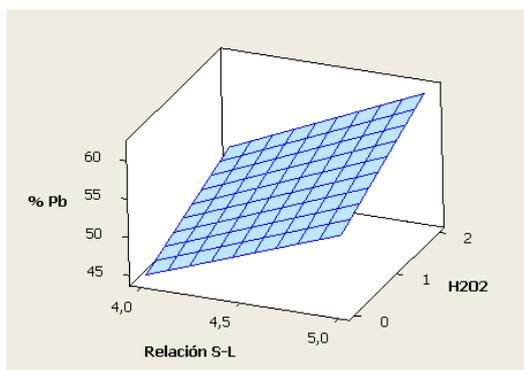
Con respecto al tiempo de reacción se puede observar en la tabla 27 que el cambio entre dos y tres horas tiene una diferencia aproximadamente del 3 % de recuperación del citrato de plomo, con análisis previamente realizados a la elaboración del trabajo se observó que transcurrida las tres horas la velocidad de reacción se mantenía constante, por lo que el tiempo óptimo para la recuperación del citrato es de 3 horas, según Vargas & Cifuentes, (2012) expresa que en tiempos mayores de reacción la velocidad de reacción disminuye



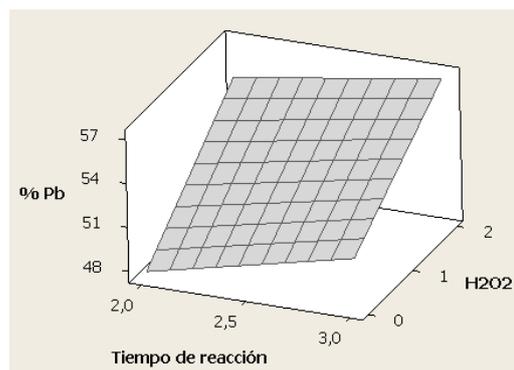
debido a que se empiezan a formar cristales insolubles de citrato de plomo los mismos que dificultan el proceso y hacen que la lectura en el equipo de absorción atómica no sea confiable.

La presencia de agua oxigenada como catalizador ayuda a una mayor recuperación en menor tiempo, influyendo este catalizador en un porcentaje menor al 10%. Según Chen, y otros, (2011) este agente además de ser económico y de fácil acceso a nivel industrial, es una excelente alternativa para recuperar metales pesados en menor tiempo al oxidar el Pb^0 presente en la muestra permitiendo la liberación del metal a la solución al llevarlo a un estado de oxidación Pb^{2+} para así formar complejos con el ácido cítrico (Villa, Agudelo, & Rojas, 2018).

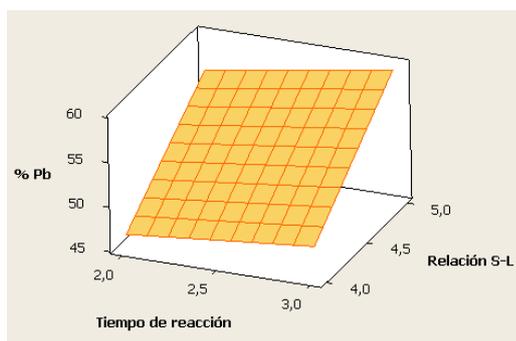
Con los resultados obtenidos en los ensayos de recuperación de plomo como citrato de plomo, indicados en la tabla 27, se realizó el análisis de superficie de respuesta en MINITAB con la finalidad de ver si hay o no interacción entre las variables analizadas; concluyendo que no existe interacción entre dichas variables, como se puede observar en las gráficas 9, 10 y 11 no presentan curvatura, lo que indica que al igual que con el ácido acético estas son independientes entre sí.



Gráfica 9: Superficie de % Pb vs. Agente coadyuvante; Relación S-L

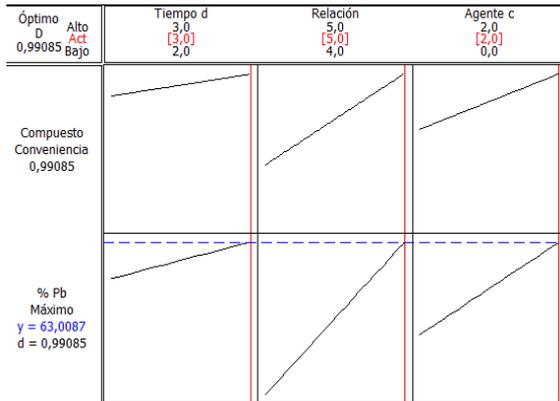


Gráfica 10: Superficie de % Pb vs. Agente coadyuvante; Tiempo de reacción

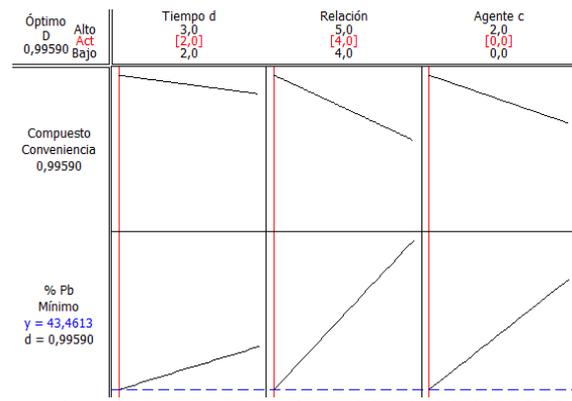


Gráfica 11: Superficie de % Pb vs. Relación S-L; Tiempo de reacción

A continuación se presentan las gráficas de optimización realizadas en MINITAB.



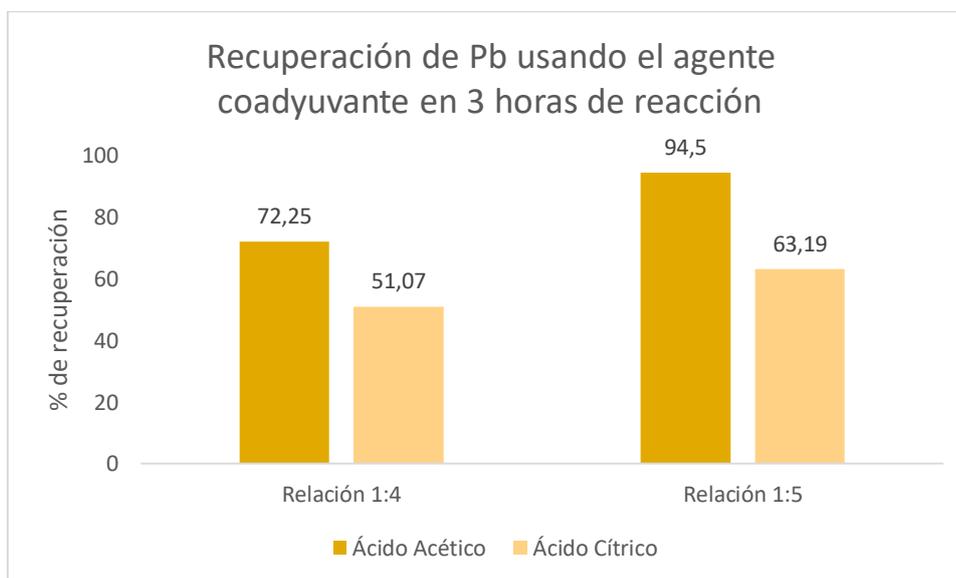
Gráfica 12: Condiciones en las que se obtiene la máxima recuperación de Pb con ácido cítrico



Gráfica 13: Condiciones en las que se obtiene la mínima recuperación de Pb ácido cítrico

Las gráficas 12 y 13 de maximización y minimización respectivamente confirman que, al trabajar con relación sólido líquido 1:5, la adición de 2ml de H₂O₂ y en 3 horas de reacción se logra recuperar máximo el 63% de Pb de las copelas usadas; mientras que la mínima recuperación de este metal es de 43,28% el mismo que se da al trabajar con una relación sólido líquido 1:4 sin la adición del agente coadyuvante y en 2 horas de reacción.

Comparación de los resultados con mayor porcentaje de extracción con las dos soluciones



Gráfica 14: Recuperación de Pb usando agente coadyuvante en 3 horas de reacción
Fuente: Elaboración propia

Al considerar los resultados más altos del proceso con ácido acético y ácido cítrico respectivamente podemos deducir que existe una gran diferencia en el porcentaje de recuperación, obteniendo un 94% para el ácido acético y un 63% para el ácido cítrico como se puede apreciar en la gráfica 14.

En estudios realizados por Ruiz & Lima (2018) se afirma que el ácido acético tiene afinidad por el plomo cuando se encuentra en forma de óxido, logrando un porcentaje de recuperación aproximado al 98 %, en cambio con el ácido cítrico según Torres, Segura, & Lapidus, (2018) el porcentaje de recuperación de plomo no supera el 60 % al trabajar con tiempo de tres horas y temperatura ambiente.

En la solución lixiviada de citrato de plomo se observó la presencia de pequeños cristales, los mismos que hicieron que se deba volver a filtrar la solución lixiviada antes de leer en el equipo de absorción atómica, en cambio la solución lixiviada de acetato de plomo se mantuvo limpia por lo cual se llevó a leer directamente en el equipo de absorción atómica.



4. CONCLUSIONES

- Se considera las condiciones óptimas de operación para el ácido acético el trabajar con tiempo de reacción de 3 horas, con presencia de agua oxigenada y en una relación sólido líquido de 1:5 obteniendo un porcentaje de recuperación del 94,5%.
- Se considera las condiciones óptimas de operación para el ácido cítrico el trabajar con tiempo de reacción de 3 horas, con presencia de agua oxigenada y en una relación sólido líquido de 1:5 obteniendo un porcentaje de recuperación del 63,19%
- El ácido acético presentó un mayor porcentaje de recuperación de plomo por lo que se puede decir que este es el ácido óptimo para realizar el proceso de recuperación de plomo en las condiciones estudiadas.
- Se obtuvo una recuperación mayor al 50 % utilizando soluciones de ácido acético y ácido cítrico, llegando a obtener en la solución de ácido acético valores mayores al 60 % con un máximo de 94,5%, en cambio con el ácido cítrico la mayor recuperación que se obtuvo fue del 63 %.



5. RECOMENDACIONES

- a) Al obtener como resultado acetato de plomo, se propone que se utilice esta solución para facilitar la lixiviación de oro, según Morales, (2016) indica que se puede adicionar acetato de plomo para mejorar la velocidad de reacción así como también esta sal de plomo ayuda a evitar la pasivación de los sulfuros reduciendo su tiempo de lixiviación y el consumo de cianuro.
- b) Realizar la precipitación de óxido de plomo con la solución de acetato de plomo resultante.



6. BIBLIOGRAFÍA Y REFERENCIAS

- Aguilar, L., & Durán, C. (2011). Química recreativa con agua oxigena. *Revista Eureka sobre enseñanza y divulgación científica*.
- Appleton, J., Williams, T., Orbea, H., & Carrasco, M. (Octubre de 2001). Fluvial Contamination Associated with artisanal gold mining in the Ponce Enriquez, Portovelo- Zaruma and Nambija areas, Ecuador. *Springer Link* , 131, 28-29.
- Astete, J., Caceres, W., Gastañaga, M., Lucero, M., Sabastizagal, I., Oblitas, T., . . . Rodriguez, F. (2009). Intoxicacion por plomo y otros problemas de salud en niños de poblaciones aledañas a relaves mineros. *Scielo Perú*, 15.
- Baghurst, P., Pocock, S., & Smith, M. (2003). Environmental lead and children's intelligence: a systematic review of the epidemiological evidence. *BMJ*, 220-224.
- Barrios, R. (2018). Optimizacion de la fundicion de concentrados de oro y plata. *Universidad nacional de San Agustin*, 78.
- Bernardelli, C., Cazón, J., Urbiera, M., & Donati, E. (2017). Biomineria: Los microorganismos en la extraccion y remediacion de metales . *Conicet*, 49-52.
- Calderón, G., & Rossel, M. (2014). RECUPERACIÓN DE PLOMO, A PARTIR DE COPELAS USADAS. *Universidad Nacional "San Agustín"*.
- Cárdenas, D. (2016). Análisis de la concentración de oro y plata en concentrados minerales mediante ensayo al fuego utilizando hidróxido de cobre como colector en sustitución al óxido de plomo. *Universidad Nacional de Ingeniería* .
- Chen, L., Tang, X., Zhang, Y., Li, L., Zeng, Z., & Zhang, Y. (2011). Process for the recovery of cobalt oxalate from spent lithium- ion batteries. *Hydrometallurgy*, 80-82.
- Chen, X., & Zhou, T. (2014). Hydrometallurgical process for the recovery of metal values from spent lithium- ion batteries in citric acid media. *Waste Management & Research*, 32(11), 1083-1093. doi:10.1177 / 0734242x14557380
- Cortez, J. (2015). Identificación de la concentración de Cd, Pb y Hg en las aguas de pozo del recinto los monos "Canton Milagro", y su evaluación según la normativa ecuatoriana (INEN 1108: 2014). *Universidad de Guayaquil*, 28-32.
- Davila, J. (2016). Ficha de seguridad del plomo. *Javeriana*, 6-7.
- De la Fuente, C., . Ovejero, M., Queralt, I., & ViladevaL, M. (2006). DETERMINACIÓN ANALÍTICA DE ORO NATIVO. *Macla*, 1-2.



- Delgado, S., & Castillo, D. (2015). efecto de la temperatura en el crecimiento microbiano y la biolixiviación sobre la calcopirita por un cultivo microbiano biolixivante. *Ciencia y Desarrollo*, 59-64.
- Devasto, P., Ibañez, B., & Sandoval, D. (2011). Caracteriacion de polvos de aceria electrica producidos en Venezuela y evaluacion preliminar de su lixiviabilidad con ácidos organicos diluidos . *DYNA*, 221-229.
- Dietrich, K., Hornung, RW, Lanphear, B., Wessel, S., & Wright, J. (2008). Association of prenatal and childhood blood lead concentrations with criminal arrests in early adulthood. *PLoS Med*, 101.
- Eliozondo, F. (2016). MÉTODO DE REDUCCIÓN DE MUESTRA PARA ENSAYOS DE LABORATORIO EN MEZCLA ASFÁLTICA EN CALIENTE. *Lanammel* .
- Ercros. (2013). Agua oxigenada. *Responsible care*, 2.
- Escobedo, G. (2013). Validación del método para la determinación de metales en muestras de exploración por espectrometría de absorcion atomica . *Universidad Nacional de Ingenieria-Lima*, 46-50.
- Estrada, M., & Samaniego, M. (2012). “DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UN EQUIPO MIXTO DE MOLIENDA Y TAMIZADO PARA MATERIALES MINERALES. *Escuela Politécnica del Chimborazo*, 27.
- Eurachem, G. (2016). La adecuación al uso de lo métodos analíticos- Una guía de laboratorio para la validacion de metodos y temas relacionados. . *Eurolab España*, 35.
- Fernández, G. (2015). Configuracion electronica de los atomos polielectronicos. *Fisicoquimica*.
- García, D. (2006). Efectos fisiologicos y compartición radicular en plantas de Zea Mays L. expuestas a la toxicidad por plomo. *Universidad Autónoma de Barcelona*, 6.
- Garcia, M. (2016). Lixiviación de concentrado de plomo tostado en medio de ácido orgánico . *UNAM*, 21-22.
- Gargul, K., Jarosz, P., & Malecki, S. (08 de Noviembre de 2018). Leaching of Lead and Copper by Citric Acid from Direct-to-Blister Copper Flash Smelting Slag. *Preprints (University of Science and Technology)*, 1-2.
- Golab, Z., & Orłowska, M. (1999). The effect of amino and organic acids produced by the selected microorganisms on metal leachig. *Miner Metal Proc*, 16.
- Gwaltenev Brant, S. (2002). Heavy Metals. (C. Rosseaux, & A. Walling, Edits.) *Handbook of Toxicologic Pathology*, 32.
- Habashi, F. (2011). Metalurgia extractiva y politica nacional. *Laval University*, 77.



- Hotea, V. (2014). Clean Technology of Lead Recovery from Spent Lead Paste. *Recent Researches in Applied Economics and Management*, II, 263-269.
- INSHT. (2016). Ácido cítrico. *GTM- Medio ambiente salud y seguridad* .
- INSST. (2010). Ácido Acético.
- Khan, A. (2016). Espectroscopía: la interacción de la luz y la materia. *science chemistry*.
- Latif, W., Anjum, A., & Jawed Ahmad, U. (2015). Lead Toxicity: a review. *PMC*, 3-5.
- Lenz, D., & Martins, F. (2007). Lead and zinc selective precipitation from leach electric arc furnace dust solutions. . *Rev. Materia*, 503-509.
- Leyva Bazan, G., & Narro, L. (2017). Influencia del tiempo y la granulometria en la recuperación de plomo mediante lixiviación por agitacion usando ácido cítrico, en copelas usadas. *UNT*, 67-79.
- Li, L., Ge, J., Wu, F., Chen, R., Chen, S., & Wu, B. (2010). Recovery of cobalt and lithium from spent lithium ion batteries using organic. *Journal of Hazardous Materials* , 288-293.
- Lucas, E. (2018). Recuperación de Au, Ag Y Cu de residuos de lixiviación de un concentrado de PbO con ácido acético . *UNAM* , 45.
- Maldonado, N. (21 de mayo de 2019). Recuperación verde de metales de baterias de ion- litio utilizando cascara de naranja. *USFQ*.
- Maron, C., Edson, J., & Lopez, M. (2016). "Instalacion y evaluación de un pulverizador para la preparación mecánica de minerales auríferos en proceso de análisis ". *Universidad Nacional del Altiplano*.
- Martell, A., & Smith, R. (1977). . Critical Stability Constants. *Plenum Press*.
- Martinón-Torres, M. (2003). Química en la arqueología y arqueología de la química. *Gallaecia*, 395.
- Melinda, M., & Valdivia, I. (2005). Lead poisoning. *Soc. Per. Med. Inter*, 18(1), 23-24.
- Merck. (2017). Ficha de datos de seguridad.
- Morales, E. (2016). Extracción de plata y oro del relave sulfurado de la Minera Santa Fe por lixiviación con adición de peroxido de hidrogeno y acetato de plomo. *UNMSM*, 102-106.
- Morales, E. L. (2016). Extracción de la plata y oro del relave sulfurado de la Minera Santa Fe por lixiviación con adición de peroxido de hidrogeno y acetato de plomo. *UNMSM*, 98.
- Muñoz, A., Sáenz, A., López, L., & Barajas, L. (2014). Ácido cítrico: un compuesto interesante. *Revista Científica de la Universidad Autónoma de Coahuila*, 19.



- Nava, C., & Mendez, M. (2011). Efectos neurotoxicos de metales pesados (cadmio, plomo, arsenico y talio). *Arch Neurocién* , 142.
- Navarro, P., Vargas, C., & Ramirez, C. (2015). Efectos de las impurezas en las propiedades fisicoquimicas de una solución de lixiviación de minerales de cobre. *SciELO*, 25(41), 77.
- Negreiros, H., & Rubio, E. (2018). Influencia del carburo de calcio y la granulometria en la lixiviación de oro de un mineral refractario. *UNT*, 16-20.
- Otero, J. (2015). Empleo de la lixiviación bacteriana en la metalurgia extractiva. *ResearchGate* , 1-4.
- Palacios, W. (2016). Ficha técnica del plomo #5. *Superintendencia de Riesgos del Trabajo*, 2-3.
- Papanilolaou, C., Hatzidaki, G., Belivanis, S., Tzanakakis, G., & Tsatsakis, M. (2005). Lead toxicity update. *Med Sci Monit*, 49.
- Patrick, L. (2006). Lead toxicity, a review of the literature. Part I: exposure, evaluation, and treatment. *Altern Med Rev*, 2-22.
- Perez, E. (2013). Manual de Laboratorio de Técnicas Instrumentales de Análisis. *Tacares de Grecia: Universidad de Costa Rica*.
- Perez, E., Alvarado, & Diana. (Diciembre de 2018). Quantification by atomic absorption of Cu, Fe and Zn in distilled alcohol and water. *SciELO*, 10(2). doi:<http://dx.doi.org/10.22458/urj.v10i2.1998>
- Perez, H. (2010). Espectros de absorcion y emision. *Fisica General*.
- Perry, J. (1959). *Manual del Ingeniero Químico*. Mexico: Union Tipografica Editorial Hispano-Americana.
- Peters, E. (1992). Hydrometallurgical process innovation. *University of British Columbia*, 456.
- Portero, M. J. (2015). Extracción de metalespor hidrometalurgia: Procesamiento de cobe y cinc . *UPV*, 3-4.
- Prieto, J., Gonzales, C., Roman, A., & Prieto, F. (2009). Contaminacion y fitotoxicidad en plantas por metales pesados provenientes en suelo y agua. *Tropical and Subtropical agroecosystems*, 10(1), 30.
- Promine. (Abril de 2019). *Promine Cia. Ltda*. Obtenido de EMIS.com: <https://www.ekosnegocios.com/empresa/promine-cia-ltda>
- Reynolds, E. (1963). The use of lead citrate at high pH as an electron opaque stain in electron microscopy. *Harvard Medical School*, 208-213.



- Rivera, I., & Ybañez, C. (2016). Influencia de la concentración del ácido cítrico y pH en la lixiviación de copelas usadas, la densidad de corriente y la distancia de electrodos en la electrodeposición de plomo lixiviado. *Universidad Nacional de Trujillo*, 50.59.
- Roels, H., Buchet, J., Lauwerys, R., Bruaux, P., & Claeys, T. (2009). Exposure to lead by the oral and the pulmonary routes of children living in the vicinity of a primary lead smelter. *scielo.org.pe*, 81,94.
- Rojas, N., Echeverry, L., & Sierra, S. (junio de 2018). Termo-cinetica de la lixiviación de plomo a partir de baterías recicladas. *Research Article- Ingeniería y desarrollo*, 36(1), 155-172.
- Ruiz, C., & Mendez, M. (Septiembre de 2011). Efectos neurotóxicos de metales pesados. *Arch Neurocienc*, 16(3), 142-144.
- Ruiz, L., & Lima, E. (2018). Evaluación de la recuperación de plomo metálico por el método de lixiviación a partir de las copelas usadas en el análisis de oro y plata por el método gravimétrico Fire Assay. *UNSAA*, 42-48.
- Sánchez, A. (2016). Modelado del proceso de extracción de ácido acético con recuperación del disolvente orgánico. *Universidad Politécnica de Madrid*.
- Santamaría, J., Torres, R., Parra, M., & Ortiz, C. (2013). Comparación de cianuro y tiourea como agentes lixiviantes de un mineral aurífero colombiano. *Revista Facultad de Ingeniería, UPTC*.
- Sierra, M. (Abril de 2019). Año internacional de la tabla periódica de los elementos químicos. (G. Pinto, Ed.) *Real Sociedad Española de Química (Anales de Química)*, 115, 144.
- Skoog, D., Holler, J., & Crouch, S. (2008). *Principios de Análisis Instrumental* (Vol. sexta). México: Cengage Learning.
- Sonmez, M., & Kumar, R. (2009). Leaching of waste battery paste components. Part 1: Lead citrate synthesis from PbO and PbO₂. *Elsevier- Hydrometallurgy*, 54.
- Srinivasan, M., Sahi, S., Paulo JC, F., & Venkatachalam, P. (2014). Lead heavy metal toxicity induced changes on growth and antioxidant enzymes level in water hyacinths. *Botanical Studies*, 12-13.
- Torres, R., & Gretchel, L. (2016). Copper leaching from electronic waste for the improvement of gold recycling. *Waste Manage*, 131-139.
- Torres, R., & Lapidus, G. (2016). Copper leaching from electronic waste for the improvement of gold recycling. *Waste Manage*, 57, 131-139.
- Torres, R., Segura, B., & Lapidus, G. (2018). Effect of temperature on copper, iron and lead leaching e- waste using citrate solutions. *Elsevier*, 422.



- Vargas, C., & Cifuentes, G. (2012). Tratamiento hidrometalúrgico para la recuperación de plomo desde borras anódicas con EDTA. *VIII Simposio Internacional de Qualidade Ambiental*, 7.
- Veeken, A., & Hamelers, H. (1999). Removal of heavy metals from sewage sludge by extraction with organic acids. *Elsevier Science*, 129-136.
- Vente, A. (2016). Validación del método por Fire Assay para determinación de Au y Ag en muestras procedentes de mina. *Universidad nacional de Callao*, 69.
- Villa, L., Agudelo, W., & Rojas, N. (2018). Estudio termodinámico de la lixiviación de plomo reciclado con citrato de plomo. *Ciencia en desarrollo*, 9(2), 122.
- Wong, L., & Henry, J. (1988). Bacterial leaching of heavy metals from anaerobically digested sludge. *Biotreatment Systems*, III.
- Wu, H. Y., & Ting, Y. (2006). Metal extraction from municipal solid waste (MSW) incinerator fly ash: Chemical leaching and fungal bioleaching. *Enzyme Microb. Teach*, 38.
- Yucra, S., Gasco, M., Rubio, J., & Gonzales, G. (2008). Exposición ocupacional a plomo y pesticidas organofosforados: efecto sobre la salud reproductiva masculina. *Scielo*, 395.
- Zarate, R., & Lapidus, G. (2014). Anglesite (PbSO₄) leaching in citrate solutions. *ELSEVIER (Hydrometallurgy)*, 123-128.

7. ANEXOS



Ilustración 28: copelas usadas



Ilustración 29: Pulverizador de anillos, tapa cerrada



Ilustración 30: Pulverizadora de discos



Ilustración 31: Soluciones de ácido acético al 10%



Ilustración 32: Solución cementada



Ilustración 33: Desechos de régulos, crisoles y copelas usadas



Ilustración 34: Disposición final de las copelas usadas

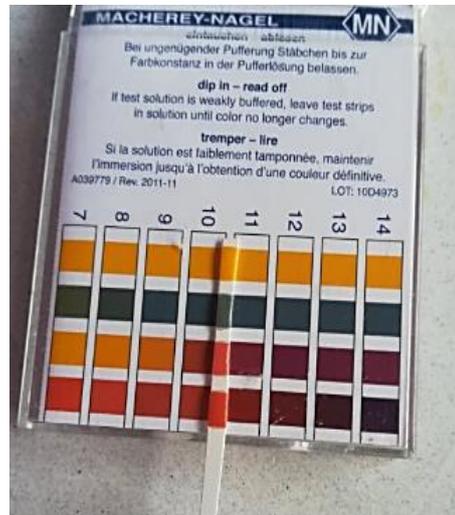


Ilustración 35: pH acetato de plomo



Ilustración 36: pH citrato de plomo



Ilustración 37: Medición del equipo de trituración.



Ilustración 38: Balanza de precisión CAS



Ilustración 39: Equipo de absorción atómica

Anexo N° 1. Resultados de pruebas preliminares para la extracción de plomo usando ácido acético como solución lixiviante.

INFORME DE LAS LECTURAS DE PLOMO

Solución lixiviante de ácido acético	Lectura de Pb (ppm)
A	9703,48
B	23011,11
C	26060,78
D	26338,02
E	26448,92

Los resultados arrojados en este informe, corresponden únicamente a las muestras sometidas al ensayo.


Responsable de laboratorio
Ing. Fernando Fleite
JEFE LABORATORIO



Anexo N° 2. Resultados de pruebas preliminares para la extracción de plomo usando ácido cítrico como solución lixiviante.

INFORME DE LAS LECTURAS DE PLOMO

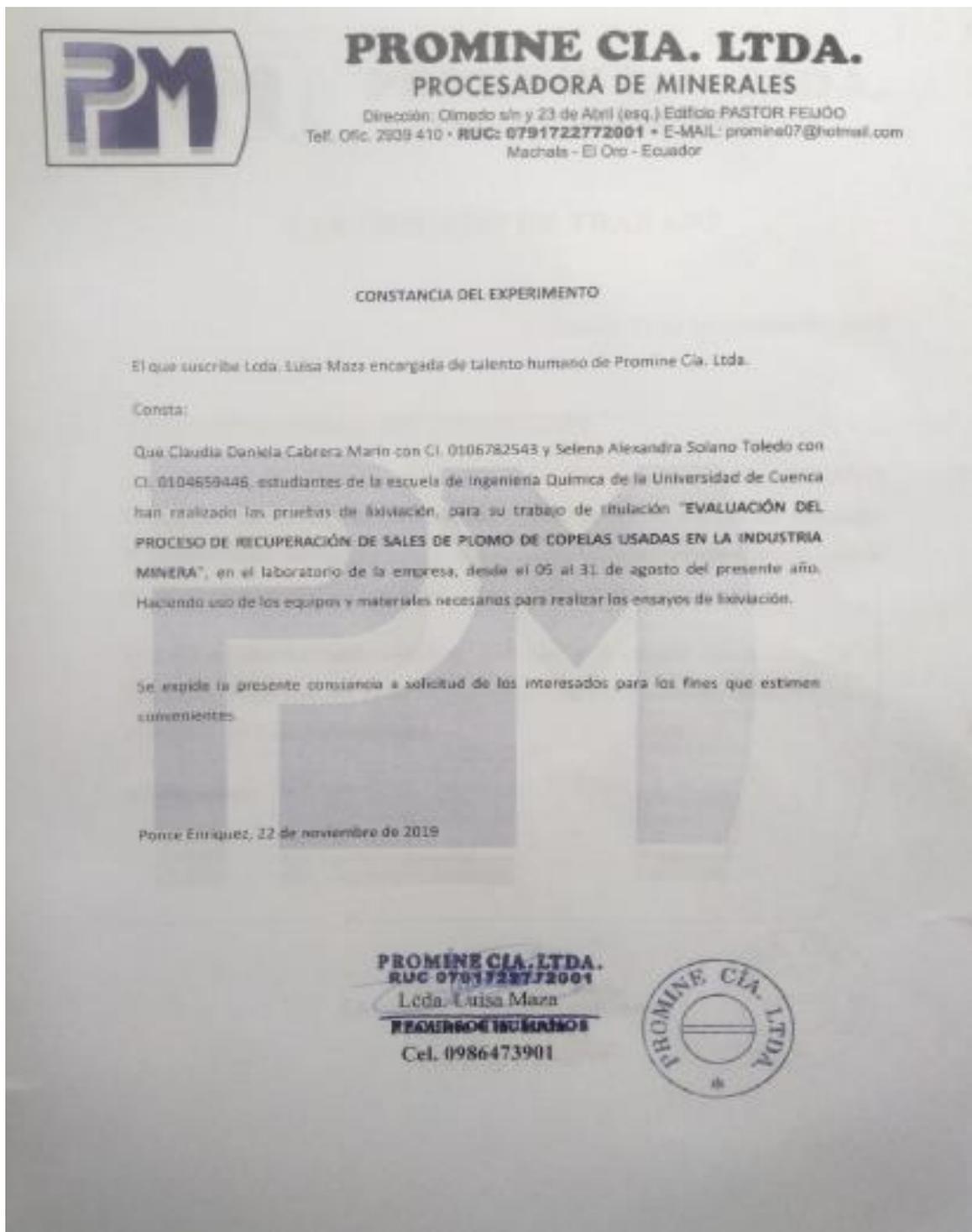
Solución lixiviante de ácido cítrico	Lectura de Pb (ppm)
A	6931,06
B	16634,54
C	No detecta AA
D	No detecta AA

Los resultados emitidos en este informe, corresponden únicamente a las muestras sometidas al ensayo.


Responsable de Laboratorio
Ing. Fernando Fleite
Ing. Fernando Fleite E.
JEFE LABORATORIO



Anexo N° 3. Documento de constatación por parte de la empresa.



Anexo N° 4. Relación sólido-líquido 1:5 sin agua oxigenada

- Pesar 20 g de la muestra de copelas usadas en un vaso de precipitación de 500 ml.
- Añadir 100 ml de la solución de ácido acético al 10%.
- Agitar durante 15 minutos manualmente con una varilla de vidrio.
- Tapar con papel film el vaso de precipitación y dejar en reposo el tiempo de reacción establecido para el desarrollo de este experimento.
- Filtrar la solución para ello se hace pasar la muestra por un papel filtro whatman 42 una vez que haya pasado el tiempo de reacción correspondiente, para evitar la obstrucción del capilar en el equipo de absorción atómica.
- Almacenar la solución filtrada en un frasco herméticamente sellado para su lectura posterior.

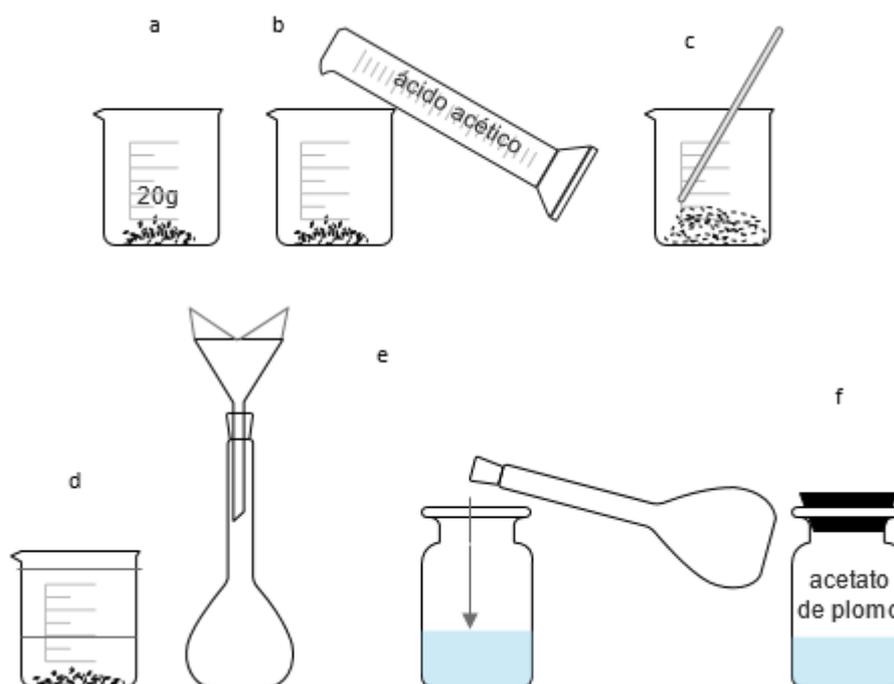
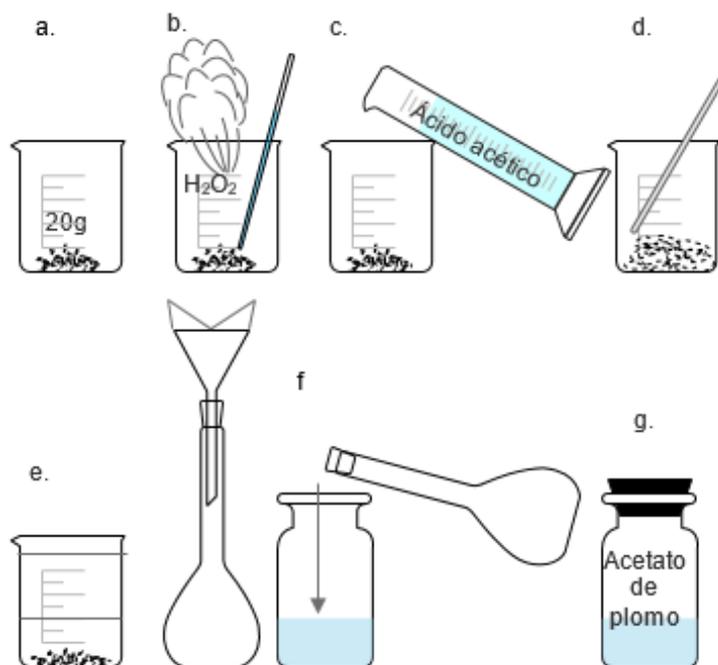


Ilustración 40: Lixiviación con la solución de ácido acético sin agente coadyuvante
Fuente: Elaboración propia

Anexo N° 5: Relación sólido-líquido 1:5 con agua oxigenada

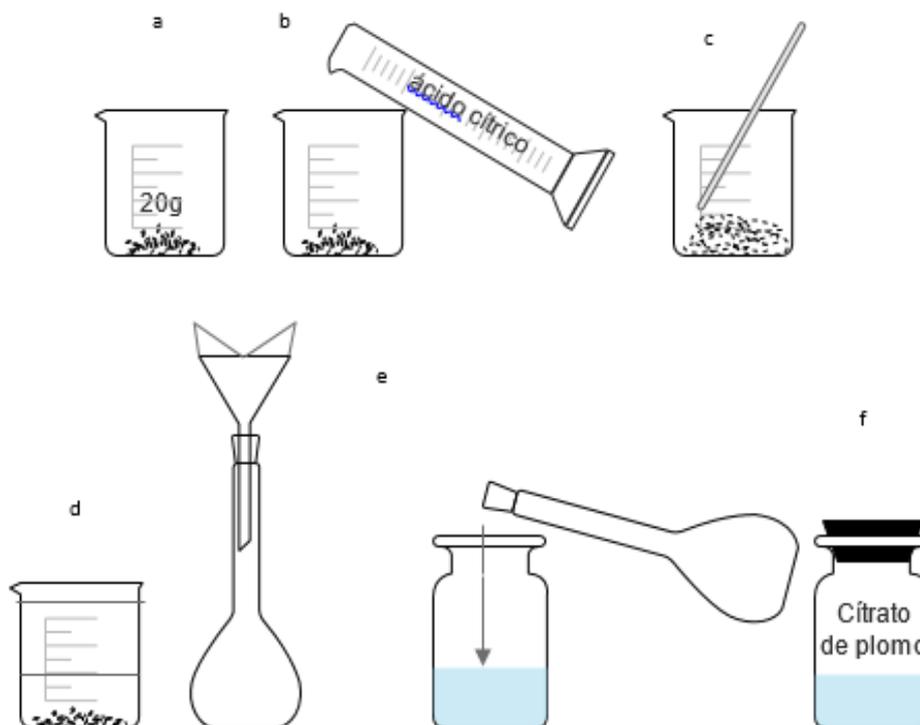
- a) Pesar 20 g de la muestra de copelas usadas en un vaso de precipitación de 500 ml.
- b) Medir 2 ml de H_2O_2 con una pipeta volumétrica y añadir gota a gota al vaso de precipitación.
- c) Añadir 100 ml de la solución de ácido acético al 10%.
- d) Agitar durante 15 minutos manualmente con una varilla de vidrio.
- e) Tapar con papel film el vaso de precipitación y dejar en reposo el tiempo de reacción establecido para el desarrollo de este experimento.
- f) Filtrar la solución para ello se hace pasar la muestra por un papel filtro whatman 42 una vez que haya pasado el tiempo de reacción correspondiente, para evitar la obstrucción del capilar en el equipo de absorción atómica.
- g) Almacenar la solución filtrada en un frasco herméticamente sellado para su lectura posterior.



*Ilustración 41: Lixiviación con la solución de ácido acético con agente coadyuvante
Fuente: Elaboración propia*

Anexo N° 6: Relación sólido-líquido 1:5 sin agua oxigenada

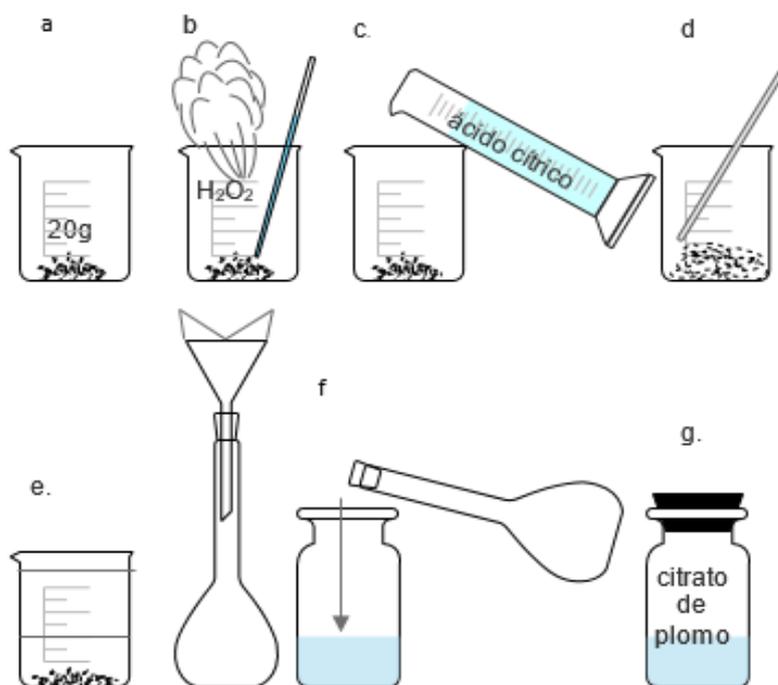
- Pesar 20 g de la muestra de copelas usadas en un vaso de precipitación de 500 ml.
- Añadir 100 ml de la solución de ácido cítrico 1 M.
- Agitar durante 15 minutos manualmente con una varilla de vidrio.
- Tapar con papel film el vaso de precipitación y dejar en reposo el tiempo de reacción establecido para el desarrollo de este experimento.
- Filtrar la solución para ello se hace pasar la muestra por un papel filtro whatman 42 una vez que haya pasado el tiempo de reacción correspondiente, para evitar la obstrucción del capilar en el equipo de absorción atómica.
- Almacenar la solución filtrada en un frasco herméticamente sellado para su lectura posterior.



*Ilustración 42: Lixiviación con la solución de ácido acético sin agente coadyuvante
Fuente: Elaboración propia*

Anexo N° 7: Relación sólido-líquido 1:5 con agua oxigenada

- a) Pesar 20 g de la muestra de copelas usadas en un vaso de precipitación de 500 ml.
- b) Medir 2 ml de H_2O_2 con una pipeta volumétrica y añadir gota a gota al vaso de precipitación.
- c) Añadir 100 ml de la solución de ácido cítrico 1 M.
- d) Agitar durante 15 minutos manualmente con una varilla de vidrio.
- e) Tapar con papel film el vaso de precipitación y dejar en reposo el tiempo de reacción establecido para el desarrollo de este experimento.
- f) Filtrar la solución para ello se hace pasar la muestra por un papel filtro whatman 42 una vez que haya pasado el tiempo de reacción correspondiente, para evitar la obstrucción del capilar en el equipo de absorción atómica.
- g) Almacenar la solución filtrada en un frasco herméticamente sellado para su lectura posterior.



*Ilustración 43: Lixiviación con la solución de ácido acético con agente coadyuvante
Fuente: Elaboración propia*

Anexo N° 8. Ficha técnica de las copelas usadas para la copelación.

	FICHA TÉCNICA DEL PRODUCTO COPELAS	Código:	CVI-DI-FT01
		Versión:	01
		Fecha:	12/02/2018

1. DESCRIPCIÓN DEL PRODUCTO

C&V International S.R.L., produce copelas que son elaboradas a base de magnesita calcinada. Tanto la materia prima, el proceso de producción como el producto final son sometidos a rigurosos controles de calidad para asegurar un proceso de copelación con alta absorción de Plomo (Pb) y sin pérdidas de metales preciosos.

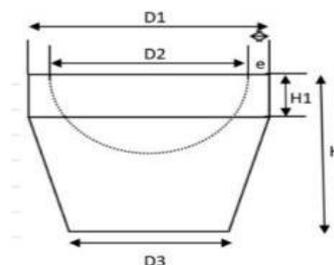
2. COMPOSICIÓN

Nuestras copelas están compuestas netamente de Magnesita (Óxido de magnesio) de alta pureza al 99.8% calcinada a 1100°C y aglomerante para su adherencia.

3. CARACTERÍSTICAS

- Alto porcentaje de absorción de Plomo, por encima del 98.5 %.
- No se agrietan, lo que permite que la extracción del botón no se dificulte.
- Estabilidad de porosidad.
- Capacidad de inhibición de penetración de metales preciosos. (Oro y Plata)
- Calidad de superficie de la solera de copelación.
- Elaboradas con insumos importados (Óxido de magnesio, MgO).
- Pre calentamiento: 10 – 15 min.

4. TAMAÑOS Y MEDIDAS



COPELAS N°	Peso (g)	Diámetro superior exterior D1 (mm)	Diámetro superior interior D2 (mm)	Diámetro inferior exterior D3 (mm)	Espesor e (mm)	Altura H (mm)	Altura H1 (mm)
7C	75	41.5	32.5	30.0	4.5	33	8
8C	81	42.5	33.5	35.0	4.5	34	9
9C	97	45.0	36.0	35.0	4.5	38	13
11C	112	50.0	41.0	41.0	4.5	40	14

Anexo N° 9. Resultados de la extracción de plomo usando ácido acético al 10% como solución lixivante.

INFORME DE LAS LECTURAS DE PLOMO

Muestra N.	Agente reductor	Relación s-l	Tiempo de Rx (h)	Lectura 1 (ppm)	Lectura 2 (ppm)	Lectura 3 (ppm)
Solución lixivante de ácido cítrico						
9	NO	1:4	2	7,45	7,58	7,47
10	NO	1:4	3	8,07	7,94	7,97
11	SI	1:4	2	8,67	8,58	8,74
12	SI	1:4	3	8,87	8,88	8,90
13	NO	1:5	2	9,07	9,06	9,03
14	NO	1:5	3	9,54	9,77	9,64
15	SI	1:5	2	10,39	10,45	10,57
16	SI	1:5	3	10,95	10,94	10,98

Los resultados contenidos en esta informe, corresponden únicamente a las muestras sometidas al ensayo.
Cada ensayo fue diluido con factor de dilución 2000.

Responsable de laboratorio
Ing. Fernando Fierbe
JEFE LABORATORIO

Anexo N° 10. Resultados de la extracción de plomo usando ácido cítrico 1M como solución lixiviante.

INFORME DE LAS LECTURAS DE PLOMO

Muestra N.	Agente reductor	Relación v-l	Tiempo de Rx (h)	Lectura 1 (ppm)	Lectura 2 (ppm)	Lectura 3 (ppm)
Solución lixiviante de ácido cítrico						
9	NO	1:4	2	7,45	7,58	7,47
10	NO	1:4	3	8,07	7,94	7,97
11	SI	1:4	2	8,67	8,58	8,74
12	SI	1:4	3	8,87	8,88	8,80
13	NO	1:5	2	9,07	9,06	9,05
14	NO	1:5	3	9,54	9,77	9,64
15	SI	1:5	2	10,39	10,45	10,57
16	SI	1:5	3	10,93	10,94	10,98

Los resultados obtenidos en este informe, corresponden únicamente a las muestras sometidas al ensayo.
Cada ensayo fue diluido con factor de dilución 2000.


 Responsable de laboratorio
 Ing. Fernando Fieritz
Ing. Fernando Fieritz
 JEFE LABORATORIO