

Recibido: 22-08-2024 **Aceptado** 12-10-2024

Recuperación de litargirio a partir de los residuos del proceso de ensayo al fuego en la cuantificación de metales

Recovery of litharge from fire assay process residues in the quantification of metals.

Samuel Palacio Morales¹

Juan Manuel Guzmán Cardona²

José Manuel Palacio Arango³

Andrés Felipe Arboleda⁴

Cómo citar:

Palacio, S., Guzmán, J., Palacio, J. & Arboleda, A. (2024). Recuperación de litargirio a partir de los residuos del proceso de ensayo al fuego en la cuantificación de metales. *Vía Innova*, 11 (1), 231-253. <https://doi.org/10.23850/2422068X.6023>

¹ Estudiante Pregrado Ingeniero de Minas y Metalurgia, Universidad Nacional de Colombia - Sede Medellín UNAL, mailto:-sapalaciom@unal.edu.co, Medellín.

² Estudiante Pregrado Ingeniero de Minas y Metalurgia, Universidad Nacional de Colombia - Sede Medellín UNAL, mailto:-juguzmanc@unal.edu.co, Medellín.

³ Estudiante Pregrado Ingeniero de Minas y Metalurgia, Universidad Nacional de Colombia - Sede Medellín UNAL, mailto:-jopalacioa@unal.edu.co, Medellín.

⁴ Estudiante pregrado Ingeniero Químico, Universidad Nacional de Colombia - Sede Medellín UNAL Instituto de Minerales CIMEX, anarboleda@unal.edu.co, Medellín

RESUMEN

La presente investigación tiene como objetivo evaluar la recuperación de plomo a partir de las copelas utilizadas en el método de ensayo al fuego en el Instituto de Minerales CIMEX de la Universidad Nacional de Colombia. Se realizó un análisis fisicoquímico de caracterización mediante Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X y cuantificación química de plomo mediante Espectrofotometría de Absorción Atómica, determinándose que el valor promedio de plomo en las copelas es del 64,25 %. La experimentación se llevó a cabo mediante un proceso de lixiviación, empleando una solución buffer compuesta por ácido cítrico y su base conjugada, citrato de sodio. Se determinó que las condiciones más favorables para el proceso son un pH de 5, un tiempo de lixiviación de 2 horas y un peso de muestra de 6 gramos en 30 ml de agua, logrando un licor con aproximadamente 49,6 % de plomo. Posteriormente, se realizó una precipitación con hidróxido de amonio al 26%, seguida de un secado y calcinado para convertir el hidróxido de plomo obtenido en la precipitación en su forma reducida (litargirio). Se encontró que el rendimiento global del proceso de obtención del litargirio es del 49,5 % y que se puede recuperar hasta el 96,7 % del Pb inicial presente en la copela. Solo en el Instituto de Minerales CIMEX se podrían recuperar hasta 869.8 kg anuales de litargirio que pueden ser reintegrados al proceso, lo que representa un valor trascendental a escala industrial para la sostenibilidad del sector minero- metalúrgico y el tratamiento de estos residuos.

232

Palabras Clave: Hidrometalurgia, Recuperación de litargirio, Lixiviación ácida, Gestión de residuos mineros, Economía circular

ABSTRACT

This research aims to evaluate lead recovery from cupels used in the fire assay method at the Instituto de Minerales CIMEX, Universidad Nacional de Colombia. A physicochemical characterization analysis was performed using X-ray Fluorescence Spectrometry (XRF) and lead chemical quantification through Atomic Absorption Spectrophotometry (AAS), determining that the average lead content in the cupels is 64.25%. The experimentation was conducted through a leaching process, employing a buffer solution composed of citric acid and its conjugate base, sodium citrate. It was determined that the most favorable conditions for the process are a pH of 5, a leaching time of 2 hours, and a sample weight of 6 grams, achieving a liquor with approximately 49.6% lead content. Subsequently, precipitation was carried out using 26% ammonium hydroxide, followed by drying and calcination to convert the obtained lead hydroxide into its reduced form (litharge). It was found that the overall yield of the litharge production process is 49.5%, and up to 96.7% of the initial Pb present in the cupel can be recovered. At the CIMEX Minerals Institute alone, up to 869.8 kg of litharge could be recovered annually and reintegrated into the process, which represents a transcendental value on an industrial scale for the sustainability of the mining- metallurgical sector and the treatment of these wastes.

233

Keywords: Hydrometallurgy, Litharge recovery, Acid leaching, mining waste management, Circular economy.

1. INTRODUCCIÓN

Desde tiempos remotos, las propiedades fisicoquímicas del plomo han permitido que sea un metal ampliamente utilizado en el mercado y en diferentes actividades productivas, tales como pinturas, fabricación de pigmentos, protección de rayos X, recubrimientos anticorrosivos, tuberías y otras aplicaciones relacionadas con los procesos pirometalúrgicos. De hecho, se cree que los egipcios lo empleaban como fundente para estatuillas 7.000 años a.C. gracias a que funde a tan solo 328 °C (Mosquera & Bautista, 2005).

En esa misma línea aplicativa, se enuncia una de las pruebas más recurrentes para la cuantificación de tenores de oro, plata y elementos del grupo del platino: el análisis por ensayo al fuego; una técnica por vía seca de alta precisión que utiliza principalmente copelas o crisoles como material refractario, y litargirio (PbO) como colector en una carga de fundentes (Zapata et al, 2015). En la primera etapa del método se funde en un crisol una mezcla de muestra mineral y carga fundente (Na_2CO_3 , SiO_2 , bórax, harina de trigo y PbO); dicha mezcla se vierte en un molde y se deja enfriar, lo que lleva a la formación de dos fases: el complejo de plomo con la plata (Ag) y el oro (Au), y la escoria constituida por silicatos y residuos minerales. En la segunda etapa, denominada copelación, se busca mediante una fusión (entre 1000 y 1200 °C) la eliminación de Pb debido a la absorción de aproximadamente 98 % del óxido fundido en una copela de magnesita porosa (Hoffman et al, 1998).

Evaluando el desecho de estos materiales, solo en el Instituto de Minerales CIMEX de la Universidad Nacional de Colombia, cada año se realizan alrededor de 7200 análisis de ensayo al fuego. Cada análisis, genera alrededor de 195,25 gramos de residuos de copela, lo que resulta en la producción y eliminación de aproximadamente 1,41 toneladas anual.

Debido a la absorción mencionada, los residuos de copela se encuentran altamente contaminados con plomo, lo que hace que su eliminación sea un motivo de gran preocupación y más aún si se analiza a una escala nacional. Una vez evaluada la trazabilidad de este material, es oportuno proponer el desarrollo de técnicas que permitan recuperar plomo a partir de estos desechos, lo que puede contribuir a una adecuada gestión del riesgo de contaminación ambiental y ofrecer oportunidades para la industria minero-metalúrgica de incursionar en la economía circular, ya que el litargirio no solo puede ser reutilizado en el proceso de ensayo al fuego, sino que también satisface un pequeño porcentaje de la demanda industrial de compuestos de plomo.

La recuperación de plomo a partir de residuos se ha logrado mediante procesos pirometalúrgicos (Kim et al, 2021; Ma, 2019; Mihajlović et al, 2014) e hidrometalúrgicos (Raghavan et al, 2000; Rusen et al, 2008; Eleanor, 2020), sin embargo, los primeros suelen liberar óxidos de azufre en forma gaseosa y partículas de plomo al ambiente, por lo que la comunidad científica ha ido apostando cada vez más a procesos limpios como lo son los métodos hidrometalúrgicos y electro-metalúrgicos (Soundarrajan et al, 2012). Calderón & Rosell encontraron en 2014 que era posible la extracción de este plomo mediante un proceso de lixiviación con ácido cítrico, combinado con la precipitación en hidróxido de plomo y la posterior oxidación en forma de litargirio mediante una calcinación a 600°C. Este estudio propone que el producto puede ser un material reintegrable en el proceso pirometalúrgico en forma de colector metálico y, considerando que la extracción tiene un rendimiento del 80 %, junto con proyecciones y evaluaciones económicas, los autores concluyeron que es factible escalarlo a nivel industrial.

La presente investigación, emplea un proceso hidrometalúrgico diseñado para la recuperación del plomo presente en las copelas, pero a diferencia de los antecedentes encontrados, este trabajo busca profundizar el estudio de los modelos hidrometalúrgicos (cinéticos y químicos) por los cuales se rige la etapa lixivante, introduciendo además un tipo de disolución muy utilizada en la industria química, farmacéutica y biotecnológica, pero escasamente conocida en la industria metalúrgica: las soluciones amortiguadoras, también llamadas soluciones Buffer, propuestas por primera vez en 1908 por Lawrence Joseph Henderson y complementadas con los trabajos de Karl Albert Hasselbalch (Hardie, 2024).

La ecuación de Henderson- Hasselbalch se vuelve una herramienta valiosa porque relaciona las concentraciones de los reactivos con el pH que constituye una solución amortiguadora que presenta leves variaciones del pH cuando reacciona. Para preparar la solución amortiguadora, se usó la ecuación de Henderson-Hasselbach y el pKa más cercano al pH deseado, se agregó al ácido cítrico una cantidad determinada de citrato de sodio (su base conjugada) de modo que se garantice el control del pH durante el proceso sin considerar la reposición de ácido como agente lixivante. Con estas características de lixiviación y los fundamentos teóricos de las siguientes etapas, se busca evaluar la eficiencia y sostenibilidad del proceso de extracción, en principio, considerando que estos desechos no solo le traen compromisos económicos al instituto de minerales CIMEX de la Universidad Nacional de Colombia, sino que también pueden contribuir a la contaminación por plomo en el lugar de disposición final; esta última razón es, en esencia, la justificación principal

por la que se desea potenciar la economía circular dentro de los procesos de análisis del centro de estudio y de la industria minero- metalúrgica en general.

2. METODOLOGÍA Y MATERIAS PRIMAS

La metodología de esta investigación sigue un enfoque cuantitativo experimental y emplea métodos estadísticos y equipos especializados para obtener y analizar datos, garantizando eficiencia y precisión en el proceso de recuperación. Los materiales utilizados se resumen en la Tabla 1 y los equipos necesarios para su correcta ejecución se muestran en la Tabla 2.

Tabla 1. Materiales

Material	Cantidad $\bar{x}$ /ensayo	Ensayos	Total
Copelas	2 ud	4	8
Ácido cítrico	5,76 g		23,05 g
Citrato de sodio	7,33 g		29,32 g
Agua destilada	799,06 ml		3,20 L
Hidróxido de amonio	Entre 0,6 a 3 ml		12 ml

Fuente: elaboración propia

Tabla 2. Equipos de laboratorio

Etapla 1	Etapla 2
Trituradora de quijadas	Embudo de vidrio
Molino de barras	pH-metro
Balanza analítica	Papel filtro
Agitador de prueba de jarras	Pipeta graduada
	Mufla

Fuente: elaboración propia

Tras recolectar 1.562 kg de residuos de copela provenientes del proceso de ensayo al fuego, este material se sometió a trituración y molienda, en busca de partículas menores a 150 micras

(pasante malla #100) de la serie de tamices Taylor. Se obtuvieron 1133,2 g de dicho pasante y se hizo un doble muestreo de 3 y 6 gramos destinados como soluto. La selección de la muestra se basó en estudios anteriores (Calderón & Rosell, 2014) que consideraron 30 y 60 gramos como soluto, esta vez, con el objetivo de seguir estándares contemporáneos que motivan a realizar investigaciones a pequeña escala que se basen en el respeto al ambiente y la prevención de la contaminación (Del Carmén & Graciela, 2015), y así relacionar los resultados con otros estudios o con la escala industrial siguiendo buenas prácticas.

La selección del ácido cítrico como agente lixivante se basó en estudios previos que demostraron su capacidad para disolver metales pesados en medios acuosos sin generar subproductos tóxicos (Rivera e Ybañez, 2016; Chucos & Espinoza, 2016), por lo que a diferencia de otros estudios que han utilizado ácidos más fuertes como el sulfúrico o clorhídrico, el uso de ácido cítrico garantiza un proceso más amigable con el ambiente. Siguiendo este concepto se prepararon cuatro soluciones amortiguadoras lixiviantes de 30 ml c/u, compuestas por ácido cítrico al 98 % grado analítico y citrato de sodio. Para preparar las soluciones a 1 [M] se realizó el siguiente cálculo matemático:

$$0,12 \text{ L soln} \frac{1 \text{ mol } H_3(C_6H_5O_7)}{1 \text{ L soln}} \cdot \frac{192,13 \text{ g } H_3(C_6H_5O_7)}{1 \text{ mol } H_3(C_6H_5O_7)} \cdot \frac{100 \text{ g } H_3(C_6H_5O_7)}{98 \text{ g } H_3(C_6H_5O_7)} \rightarrow 23 \text{ g } H_3(C_6H_5O_7)$$

237

Posteriormente, se tomaron cuatro alícuotas de 30 mL con micropipetas y se llevaron a Erlenmeyer de 200 mL. A cada uno se le adicionó la cantidad requerida de citrato de sodio para obtener la solución buffer a pH 2,00 y 5,00, calculadas por medio de la ecuación (1) de Henderson-Hasselbalch utilizando las constantes de acidez (pKa) del ácido cítrico para conocer la cantidad necesaria de citrato y formar una solución buffer.

$$pH = pKa + \log \left(\frac{[H(C_6H_5O_7)]}{[Na_3C_6H_5O_7]} \right) \quad (1)$$

Los valores correspondientes al primer y segundo pKa del ácido son 3,08 y 4,74 según la Universidad Iberoamericana (2003). La pKa representa el punto en el que el ácido está en equilibrio con su base conjugada, es decir, cuando la concentración de la forma protonada (ácido) y la forma desprotonada (base conjugada) es aproximadamente igual. Este equilibrio proporciona la máxima

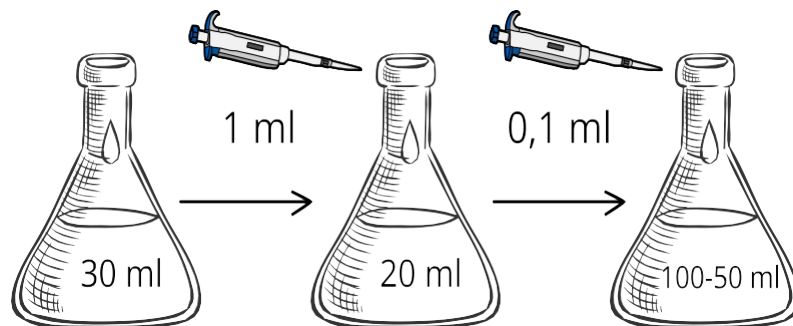
capacidad de amortiguación de la solución, lo que se traduce en su habilidad para resistir cambios en el pH cuando se agregan pequeñas cantidades de ácidos o bases (Constable, 2014). De este modo, el pH óptimo fue determinado siguiendo la ecuación para garantizar un equilibrio entre la eficiencia de disolución del plomo y la estabilidad de la solución buffer, lo que minimiza la necesidad de correcciones adicionales de pH durante el proceso. Estos ajustes suelen necesitar otros tipos de lixiviaciones comunes en la industria, y se debe llevar un seguimiento constante y riguroso del consumo de soluto, lo que en ocasiones representa un problema en términos de eficiencia para aquellas operaciones mineras en las que no se tiene un amplio desarrollo tecnológico.

Preparadas las soluciones, se comprobó con un pH-metro el valor del pH obtenido, el cual concordó con el valor calculado teóricamente mostrando una desviación de ± 0.02 unidades de pH en cada solución. Se realizó la adición de la muestra a cada reactor y se sometió a agitación mecánica durante 22 horas, a 350 rpm, donde se tomaron alícuotas de 1 ml de solución cada

hora durante las primeras siete horas y una última alícuota en la hora 22. Estas alícuotas se aforaron y almacenaron en frascos de 20 ml y luego se tomaron 0.1 ml para ser diluidos en matraces de 50 y 100 ml como se muestra en la Figura 1, para su posterior análisis mediante espectrofotometría de absorción atómica.

238

Figura 1. Dilución de la solución lixiviada. Fuente: elaboración propia



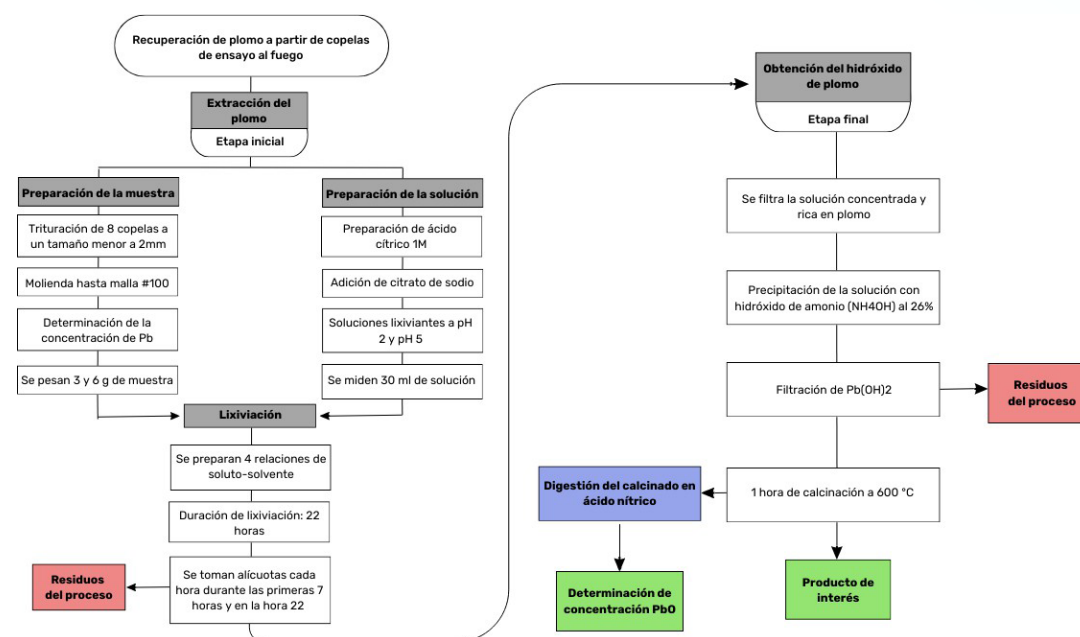
Una vez finalizadas las 22 horas de agitación, se filtraron las cuatro soluciones para eliminar el material fino presente.

Posteriormente, se precipitaron estas soluciones durante seis horas utilizando hidróxido de amonio al 26 % en exceso, agregando entre 0.6 ml y 3 ml con el objetivo de alcanzar un pH mayor a 8.5, valor óptimo para la precipitación del hidróxido de plomo (Constanza et al, 2018). Finalmente, se toman alícuotas de 0.1 ml para cada muestra.

Para el tenor de cabeza, se realizó cuarteo hasta obtener una muestra y contramuestra de 0.2317 g y 0.2354 g respectivamente, que se sometieron a digestión multiácida, para liberar el plomo de su matriz y análisis por espectrofotometría de absorción atómica. Este precipitado, compuesto teóricamente por hidróxido de plomo, se filtra y se lleva a calcinar en una mufla durante una hora a una temperatura de 600° C, lo que permite reducir el material y obtener el óxido de plomo (litargirio).

Toda esta sección se sintetiza en la Figura 2, la cual representa la trayectoria del proyecto.

Figura 2. Diagrama de flujo del proyecto. Adaptada de Calderón y Rosell (2014).



3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

3.1 Caracterización inicial

El paso previo a la lixiviación es realizar una digestión con un agente lixivante fuerte para determinar cuánto plomo es lixiviable y así tener referencia del valor máximo al que se puede llegar. En este caso, se diluyeron 0.5 gramos de muestra en ácido nítrico y mediante espectrofotometría de absorción atómica se determinó un porcentaje de Pb promedio en las copelas de 64.25. Este valor es coherente con los resultados de la Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X realizados a la muestra inicial y presentados en la Tabla 3.

Tabla 3. Resultados de FRX en copela.

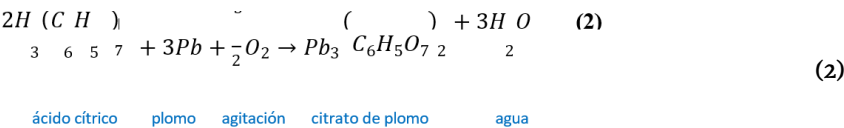
Componente	Concentración (%)
Mg	17.386
Al	0.027
Si	1.040
Ca	1.134
Fe	0.707
Cu	0.032
Pb	56.048

Fuente: elaboración propia

3.2 Lixiviación

La lixiviación es el proceso mediante el cual se disuelven, de manera selectiva, los componentes valiosos de un mineral. El agente químico que facilita esta disolución se denomina agente lixivante. Entre los lixiviantes más comunes se incluyen el ácido sulfúrico, el cianuro de sodio o potasio y el hidróxido de sodio (Herrera, 2016). La lixiviación por agitación mecánica permite mantener la pulpa en suspensión y una mayor superficie de contacto entre el soluto y el solvente (Restrepo, 2019).

Para esta investigación se utilizó como agente lixivante el ácido cítrico y la disolución obedece a la reacción presentada a en la ecuación (2):

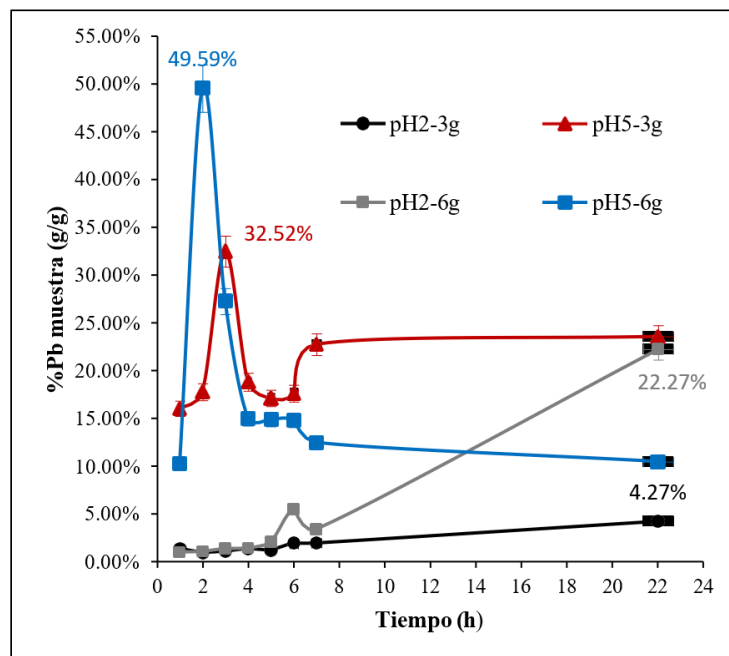


Con el fin de conocer únicamente el porcentaje de Pb en forma metálica, esta prueba refleja los datos sin considerar los porcentajes de carbonos u oxígenos, componentes secundarios asociados a la magnesita de las copelas y a los óxidos remanentes del proceso de ensayo al fuego. El FRX es conocido por ser una prueba con menor precisión que el AAS (Estevéz et al, 2001), por lo que se usa únicamente como un resultado corroborante y para asegurar que no existen elementos por los

cuales tenga preferencia el agente lixiviante. La determinación de Concentración vs Tiempo para las diferentes condiciones de pH y peso de muestra se puede observar en la Figura 3, aclarando que se desconoce el comportamiento de la lixiviación en cada ensayo entre las 7 y 22 horas.

En el primer ensayo se observa que el máximo contenido de plomo en solución se obtuvo a las seis horas con un valor de 1.93 % en una curva de pendiente positiva con incertidumbre entre datos, por lo que se consideró que el tiempo óptimo de lixiviación para los datos conocidos es de cuatro horas con un contenido de 1,34 %, pues la diferencia entre dichas muestras es baja (0.59 %) para un periodo de dos horas. Sin embargo, este valor es demasiado reducido para ser rentable en un proyecto a mayor escala. Además, aunque el valor alcanzado a las 22 horas (4,27%) es mayor, no se considera suficiente.

Figura 3. Curvas de lixiviación. Fuente: elaboración propia



En el segundo ensayo, se evaluó el comportamiento de la lixiviación de una muestra de 3 g a condiciones de pH 5 y se determinó que el tiempo óptimo de lixiviación fue de tres horas, alcanzando un contenido de plomo de 32,5 %. Tras este punto máximo, la proporción en el licor disminuyó y en la hora 22 se observa un valor aproximadamente igual al de la alícuota inmediatamente anterior.

En el tercer ensayo, se buscó determinar el comportamiento de la curva cuando se aumentaba el peso de la muestra a 6 g manteniendo el pH del ensayo 1. En esta figura se puede observar que los ensayos realizados a condiciones de pH 2 presentan un comportamiento similar con una pendiente más pronunciada para el caso con más cantidad de muestra, sugiriendo una dependencia del rendimiento con esta variable.

Finalmente, se evaluó el comportamiento de la lixiviación de una muestra de 6 g a condiciones de pH 5, obteniendo un tiempo óptimo de lixiviación de dos horas, con una cinética muy similar a la hallada anteriormente en esas condiciones de acidez. Se obtiene un contenido máximo de plomo del 49,6 %. Posteriormente, el contenido en el licor disminuyó continuamente y en la hora 22 tuvo un valor aproximadamente igual al de la alícuota inmediatamente anterior.

Con estos resultados, se evidencia que el comportamiento de las curvas a condiciones de pH 5 se explican por medio del Principio de Le Chatelier (StudySmarter, 2024) y se trata de una manifestación de cómo los sistemas en equilibrio dinámico responden a las condiciones cambiantes y a la velocidad de la reacción; en este caso, se muestra que el aumento temprano de la concentración tiene un efecto sobre su cinética y causa una disminución en el porcentaje de Pb para buscar el equilibrio químico.

242

De la ecuación (2) se pueden analizar los rendimientos de cada proceso, teniendo en cuenta que el Pb es el reactivo limitante en ambos casos (3 y 6 g) y que este elemento representa el 62,17 % de los 999,80 gramos que se forman por cada mol de citrato de plomo. Los resultados se presentan en la Tabla 4, considerando la lectura de los picos de cada curva para obtener el Pb que es lixiviado. La mejor eficiencia de esta reacción se obtuvo a condiciones de pH 5, cuando se lixiviaron 6 gramos de copela.

Tabla 4. Rendimientos de la reacción (2)

Muestra	Pb teórico (g)	Citrato de plomo (g)	Pb real (g)	Rendimiento (%)
pH 2 - 3 g	1,93	3,10	0,13	6,87
pH 2 - 6g	3,86	6,20	1,38	35,82
pH 5 - 3g	1,93	3,10	1,01	52,31
pH 5 - 6g	3,86	6,20	3,07	79,75

Fuente: elaboración propia

Los resultados sugieren que lo más recomendable para trabajar en esta etapa es llevar la solución a un pH ligeramente ácido y que, además, el soluto debe garantizar su participación en la ecuación como reactivo limitante, pero acercarse un poco más al requerimiento másico que la ecuación química propone para obtener mejores rendimientos. Esto se ve observado con mayor claridad al extrapolar los resultados en función del peso lixiviado (X) y los rendimientos (Y) utilizando la ecuación (3) de una recta dado que, si ambas condiciones de pH generan la misma linealidad entre variables, es sensato pensar que el rendimiento puede ser proporcional al peso del soluto en un rango práctico.

$$X3 = X1 + \frac{(Y3 - Y1) * (X2 - X1)}{(Y2 - Y1)} \quad (3)$$

por una disminución debido a la inhibición del producto o efectos secundarios, de modo que a medida que aumenta el peso de la copela, la superficie disponible para la reacción puede no aumentar proporcionalmente y el ácido cítrico llegar a saturarse o distribuirse de manera no uniforme, por lo que esta sugerencia debe tomarse con precaución y se debe validar experimentalmente en futuras investigaciones.

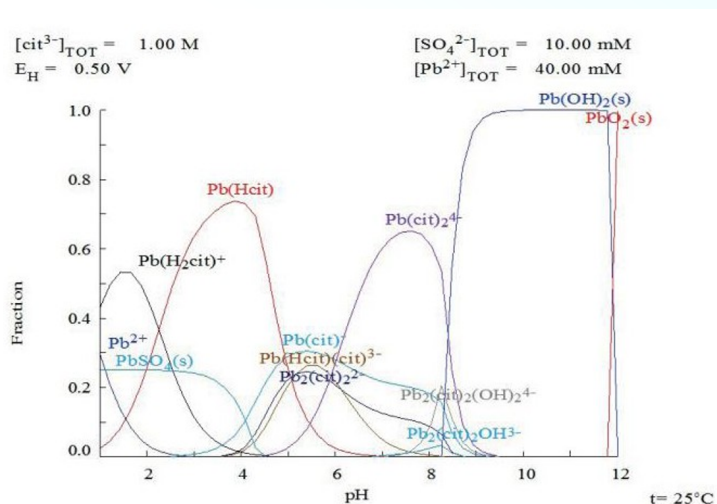
243

3.3 Precipitación

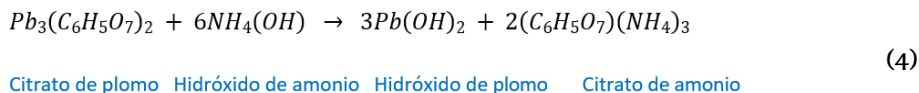
La precipitación se ha empleado de manera convencional para purificar y concentrar las soluciones obtenidas en procesos de lixiviación como el descrito anteriormente (Herrera, 2016).

Posterior a la filtración, se realizó el proceso de precipitación a las cuatro muestras con 0,6 ml de hidróxido de amonio al 26 %, de las cuales solo el pH2-3g logró estabilizarse en un pH entre 8 y 9; las otras tres muestras se mantuvieron alrededor de un pH 6, por lo que se añadió 0,3 ml de hidróxido de amonio en intervalos de tiempo de 10 minutos junto a una agitación magnética hasta alcanzar un pH entre 8-9. Se busca la franja de pH previamente mencionada, pues en la literatura se halló que a dichos pH se dan las condiciones óptimas para la formación de hidróxido de plomo ($Pb(OH)_2$) (Constanza et al, 2018), tal y como se observa en la Figura 4:

Figura 4. Diagrama de especies de plomo en presencia de citrato de sodio. Tomado de: (Constanza et al, 2018)



La ecuación (4) representa la reacción química por la que se rige este proceso de precipitación.



244

En la Tabla 5, se muestran los datos finales de hidróxido de amonio agregado y el pH donde se estabilizó la muestra. Luego, la tabla 6 es fundamental porque entrega el porcentaje de Pb que se queda en la solución precipitada en forma de citrato de plomo (no reacciona). El porcentaje de Pb teórico para esta etapa será entonces el que representa el peso del Pb real leído en lixiviación (presentado en la Tabla 4). Si luego de precipitar, se vuelve a hacer la lectura, entonces se tendrá un porcentaje de Pb real presente en la solución y estará en forma de citrato de plomo que no se precipitó en forma de hidróxido de plomo, esto quiere decir que la resta del teórico menos lo que se quedó, dará el porcentaje de Pb transformado y con base en este, se hallan los rendimientos de la reacción.

Tabla 5. Datos de precipitación.

Muestra	Hidróxido de amonio (ml)	pH de estabilización
pH 2- 3g	0,6	8,49
pH 2- 6g	1,2	8,47
pH 5- 3g	1,2	8,53
pH 5 - 6g	2,9	8,57

Fuente: elaboración propia

Tabla 6. Rendimientos etapa 2.

Muestra	% Pb Teórico (en citrato)	%Pb real (en citrato)	%Pb transformado (en hidróxido)	Rendimiento (%)
pH 2- 3g	4,27	0,152	4,12	96,44
pH 2- 6g	22,27	0,004	22,27	99,98
pH 5- 3g	32,52	0,701	31,82	97,84
pH 5 - 6g	49,59	0,714	48,87	98,56

Fuente: elaboración propia

Los resultados anteriores indican que el proceso de precipitación fue demasiado eficiente y que el hidróxido de amonio es capaz de atrapar casi en su totalidad al plomo del citrato, pues ningún rendimiento estuvo por debajo del 96 %. Esto representa un paso importante para darle continuidad al proceso y evaluar la siguiente etapa, la cual es dominada por la pirometalurgia.

3.4 Calcinación

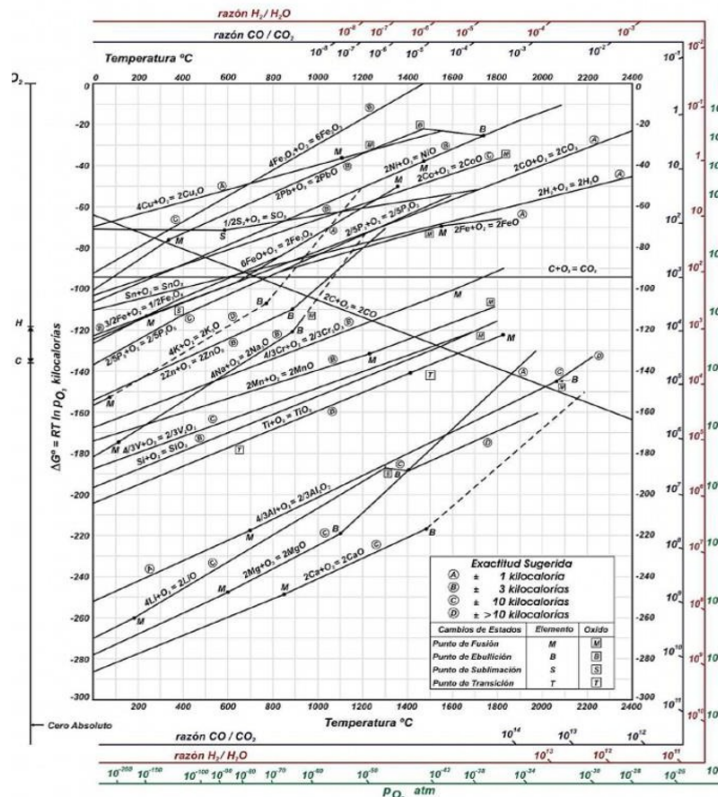
La calcinación es un proceso de calentamiento controlado que provoca una transformación química en la que los carbonatos se descomponen en óxidos metálicos y dióxido de carbono, y el agua estructural de los sólidos se elimina en forma de vapor (Restrepo, 2019).

El proceso de calcinación en esta investigación se rige por la ecuación (5):



Dicho proceso es a su vez explicado por el Diagrama de Ellingham, el cual se trata de una gráfica de estabilidad de formación de óxidos metálicos o no metálicos regido principalmente por la energía libre de Gibbs, la temperatura y, en algunos casos, la presión parcial de los gases presentes, cuya finalidad en la metalurgia es la de comparar las especies que puedan fácilmente reducir a otras especies oxidadas (Quiroz, 2024). A continuación, en la Figura 5 se puede observar:

Figura 5. Diagrama de Ellingham para algunos óxidos.



Fuente: Quiroz (2024).

Como bien se sabe, a partir de los 373.15 K (100°C) a una atmósfera, el agua ebulle pasando de su estado líquido a su estado gaseoso. Dicho compuesto se encuentra presente en los productos de la *ecuación (5)*. A su vez, se observa que para una temperatura de 600 °C, a la cual se realizó la calcinación de las Tabla 8. Análisis de plomo en el calcinado muestras, la formación del litargirio se da de manera espontánea ($\Delta G^\circ \approx -280 \text{ kJ/mol}$), además de que no todo el oxígeno presente en el hidróxido de plomo formó vapor de agua, sino que parte de dicho elemento participó en la oxidación del plomo presente. Finalmente, es interesante ver que, a 600°C, como muestra, la formación de vapor de agua antecede a la del litargirio, corroborando el orden de reacción planteado.

En la Tabla 7, se muestra el peso de los filtros secos correspondientes a cada ensayo antes de la calcinación y los pesos resultantes después de realizar el proceso.

Tabla 7. Datos proceso de calcinación

Ensayo	Pre - Calcinación (g)	Post - Calcinación (g)
pH 2-3g	2,0217	0,6718
pH 2-6g	2,0873	0,5968
pH 5-3g	2,0620	0,7373
pH 5-6g	1,9374	0,4648

Fuente: elaboración propia.

De cada uno de los ensayos sometidos a calcinación, se tomaron muestra y contramuestra, las cuales fueron diluidas y posteriormente sometidas a análisis por espectrofotometría de absorción atómica, dando como resultado la concentración en peso de plomo en cada ensayo, presentadas en la Tabla 8.

Tabla 8. Análisis de plomo en el calcinado

Ensayo	Muestra (mg)	Lectura Pb (mg)	Contramuestra (mg)	Lectura Pb (mg)
pH 2-3g	22,2	0,45	22,4	0,46
pH 2-6g	22,5	12,93	22,1	15.96
pH 5-3g	24,2	2,06	24,7	2,32
pH 5-6g	25,1	3,90	25,0	3,90

Fuente: elaboración propia

A continuación, en la Tabla 9, con estos datos se pueden calcular las lecturas promedio y con ayuda de la ecuación (5) determinar cuánto PbO (en g) se tiene teóricamente para cada muestra proveniente del hidróxido de plomo, y luego, compararlo con el peso del Pb realmente leído y obtener un rendimiento de dicho proceso.

Tabla 9. Rendimiento del proceso de calcinación

Ensayo	Pb(OH) ₂ (g)	PbO (g)	Lectura Promedio (%)	Pb teórico (g)	Pb real (g)	Rendimiento (%)
pH 2-3g	2,244	1,93	2,04	1,93	0,04	2,20
pH 2-6g	4,488	3,86	64,78	3,86	2,69	69,78
pH 5-3g	2,244	1,93	8,96	1,93	1,86	96,69
pH 5-6g	4,488	3,86	15,57	3,86	0,65	16,77

Fuente: elaboración propia

Este proceso, a diferencia de los demás, no mostró un patrón claro en el comportamiento, sin embargo, sugiere una eficiencia alta a condiciones de pH 5, mostrando que casi el 97 % del Pb asociado al hidróxido calcinado es realmente reducido a óxido.

Para tener una idea clara de cuáles son las mejores condiciones, se debe evaluar el rendimiento global de todo el proceso metalúrgico, esto se puede hallar como sigue:

$$R_{global} = R1 * R2 * R3 \tag{6}$$

Donde:

R1 = Rendimiento en lixiviación

R2 = Rendimiento en Precipitación

R3 = Rendimiento en Calcinación

Los resultados finales se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10. Rendimiento durante el proceso metalúrgico

Ensayo	Rendimiento global (%)
pH 2-3g	0,1
pH 2-6g	25,0
pH 5-3g	49,5
pH 5-6g	13,2

Fuente: elaboración propia.

De esta forma, si bien los análisis de los calcinados revelaron una concentración de plomo en peso superior en las muestras de seis tratadas a pH 2, al momento de evaluar la eficiencia en general, la que presentó un mejor comportamiento no solo durante toda la etapa, sino también durante todo el proceso de investigación, fue la muestra de 3 gramos en condiciones de pH5.

4. IMPLICACIONES PRÁCTICAS

La recuperación de litargirio a partir de desechos de copelación con el fin de ser reintegrado al proceso, representa un avance significativo para el sector minero y la sociedad, pues este ciclo cerrado no sólo reduce la demanda de materia prima virgen, sino que también minimiza la generación de residuos y disminuye la huella ambiental asociada a la actividad minera. Poder recuperar el litargirio de estos desechos e implementarlo de nuevo al proceso de donde proviene permitiría a las empresas optimizar el uso del recurso, el proceso productivo y la disminución de costos al evitar la compra nueva del total de litargirio necesario, mitigando en parte el cambio de precio de dicho material por fluctuaciones. Además, la implementación de este proceso generaría una mejor imagen de la empresa ante la sociedad, pues se contribuiría a una minería responsable y respetuosa que promueve la economía circular y minimiza su impacto ambiental.

Los resultados de la Tabla 9 son muy importantes porque se observa que el rendimiento en esta etapa coincide con el porcentaje de recuperación de plomo, dado que estas son las cantidades de plomo que tienen las copelas realmente al inicio del proceso (ver Tabla 3), lo que quiere decir que industrialmente se podrían obtener recuperaciones de hasta el 96,7 % para pH 5 y de hasta 69,8 % para pH2, lo que representa un hecho trascendental para la sostenibilidad del sector minero-metalúrgico y el tratamiento de estos residuos peligrosos intoxicados con plomo.

Realizando un análisis para el instituto de minerales CIMEX en donde se desechan en promedio 1400 kg de copelas anuales, de las cuales 899.5 kg de su contenido en peso es plomo (de acuerdo con la caracterización inicial), si se llevara a cabo el proceso implementado en la muestra pH5-3g, en la que se obtuvo un rendimiento del 96,7 % en el proceso de calcinación, se podrían recuperar 869.8kg anuales de litargirio que pueden ser reintegrados al proceso en su función inicial como fundente. Esto permitiría fundamentalmente reducir los desechos generados en un 62,13 % y disminuir las implicaciones ambientales que este conlleva, además de reducir los costos futuros por adquisición de litargirio para la realización del ensayo al fuego.

Puntualmente, en Brasil se llevan a cabo 1.5 millones de ensayos al fuego anuales, en donde 330 toneladas corresponden a desechos con contenido en plomo (Magalhães et al, 2012). Si se asume que el contenido de plomo en dichos desechos es del 62 % y que dichos residuos presentaran una caracterización similar a la realizada en el documento, se tendría 204.6 toneladas de plomo de las cuales, si se implementara el proceso de la muestra de pH 5-3g, se recuperarían 197.85 toneladas de litargirio que podría volver a entrar al proceso de ensayo al fuego de dichas empresas permitiéndoles reducir costos por adquisición de litargirio y reducción de residuos a los que se les deba hacer una disposición correspondiente.

250

5. CONCLUSIONES

- En este estudio se demuestra la efectividad de un enfoque hidrometalúrgico para la recuperación de plomo a partir de copelas, un residuo significativo del ensayo al fuego, utilizando soluciones buffer para mantener un nivel de pH 5. Estas soluciones se presentan como una propuesta de profundización importante para futuras investigaciones que promuevan procesos más limpios en el sector minero- metalúrgico.
- La investigación identificó que las mejores condiciones para la lixiviación de plomo proveniente de las copelas se dan cuando se trabajan a pH 5 durante un tiempo de dos horas y un peso de muestra de 3 gramos. Estas condiciones no solo maximizaron la cantidad de plomo disuelto, sino que también optimizaron la relación entre el tiempo del proceso y su rendimiento a nivel global.
- A través del proceso descrito, se ha logrado recuperar hasta el 96.7 % del plomo contenido en las copelas. Esto no solo optimiza el uso de los materiales, sino que también reduce significativamente el impacto ambiental asociado con la eliminación

de residuos contaminados. La implementación de este proceso a escala industrial podría transformar la gestión de residuos en la minería y la metalurgia.

De este modo, la investigación realizada aporta un análisis general de los modelos hidrometalúrgicos que gobiernan la lixiviación del plomo en un medio levemente ácido, sin embargo, se propone a la comunidad científica abordar la investigación desde modelos económicos para analizar su viabilidad a escala industrial y complementarla con otras condiciones hidrometalúrgicas, tales como el orden de la reacción, la etapa de la reacción dominante y la cinética química a diferentes temperaturas, con el fin de caracterizar detalladamente el comportamiento y realizar una contribución sólida y trascendental al campo de la hidrometalurgia contemporánea.

6. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad Nacional de Colombia por ofrecer un entorno académico enriquecedor y brindar la oportunidad de pertenecer a esta comunidad. También extienden sus agradecimientos al Instituto Minerales CIMEX por permitir el acceso a sus instalaciones y recursos, los cuales han sido esenciales para llevar a cabo esta investigación. Finalmente, se agradece a los docentes Oscar Jaime Restrepo Baena y Néstor Ricardo Rojas Reyes, cuyas enseñanzas, disposición y constante estímulo, han sido fundamentales para la realización de este trabajo.

251

7. REFERENCIAS

- Chucos, R., & Espinoza, Y. (2016). Influencia del pH y la concentración del ácido cítrico en la recuperación de cobre mediante lixiviación por agitación de minerales oxidados de tipo cuprita.
- Constable, P. D. (2014). Acid-base assessment: when and how to apply the Henderson-Hasselbalch equation and strong ion difference theory. *Veterinary Clinics: Food Animal Practice*, 30(2), 295-316.
- Constanza Villa, L., Saldarriaga Agudelo, W., & Ricardo Rojas, N. (2018). Estudio termodinámico de la lixiviación de plomo reciclado con citrato de sodio. 9(2).
- Del Carmen, R. R. S., & Graciela, R. C. (2015). Microescala en química analítica
- Eleanor, F. Z. M. (2020, 8 enero). Evaluación del proceso de recuperación de sales de plomo de copelas usadas en la industria minera

- Estévez Alvarez, J. R., Montero, A. A., Jiménez, N. H., Muñiz, U. O., Padilla, A. R., Molina, R. J., & Quicute de Vera, S. (2001). Nuclear and related analytical methods applied to the determination of Cr, Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in a red ferralitic soil and Sorghum samples. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 247, 479-486.
- Hardie, M. (2024). Buffers Through Time: How Buffers Progress Alongside Research. Article. *Gol-Bio*.
- Herrera, D. (2016). Hidrometalurgia química e ingeniería. Ediciones Gráficas EIRL. Instituto de ingenieros de minas del Perú.
- Hoffman, E. L., Clark, J. R., & Yeager, J. R. (1998). Gold analysis-fire assaying and alternative methods. *Exploration and Mining Geology*, 7(1-2), 155-160.
- Kim, W. J., Seo, S., Lee, S. I., Kim, D. W., & Kim, M. J. (2021). A study on pyro-hydrometallurgical process for selective recovery of Pb, Sn and Sb from lead dross. *Journal of Hazardous Materials*, 417, 126071.
- Magalhães, F. B., de Freitas Carvalho, C., Corrêa Netto Carvalho, E. L., Yoshida, M. I., & Gouvêa dos-Santos, C. (2012). Rendering wastes obtained from gold analysis by the lead-fusion fire-assay method non-hazardous. *Journal of Environmental Management*, 110, 110-115.
- Ma, E. (2019). Recovery of waste printed circuit boards through pyrometallurgy. *Electronic waste management and treatment technology*, 247-267.
- Mihajlović, A., Ančič, Z., Korać, M., & Kamberović, Ž. (2014). Positive synergistic effect of the reuse and the treatment of hazardous waste on pyrometallurgical process of lead recovery from waste lead-acid batteries. *Metallurgical and Materials Engineering*, 20(3), 171-182.
- Mosquera, J. T., & Bautista, F. M. (2005). Exposición ocupacional a plomo: aspectos toxicológicos. *Avances en enfermería*, 23(1), 31-44.
- Quiroz, S. M. (2024). Termodinámica. Diagramas de Ellingham. *Scribd*.
- Raghavan, R., Mohanan, P., & Swarnkar, S. (2000). Hydrometallurgical processing of lead-bearing materials for the recovery of lead and silver as lead concentrate and lead metal. *Hydrometallurgy*, 58(2), 103-116.
- Restrepo, O. J., Campos, A., & Escobar, S. (2019). Notas de clase de la asignatura: Metalurgia Extractiva.
- Rivera Blas, I. R., & Ybañez Ordonio, C. J. (2016). Influencia de la concentración del ácido cítrico y pH en la lixiviación de copelas usadas, la densidad de corriente y distancia de electrodos en la electrodeposición del plomo lixiviado.

- Rosell Gutiérrez, M. D. F., & Calderón Velasco, G. E. (2014). Recuperación de plomo, a partir de copelas empleadas en el proceso de análisis de oro por el método Fire Assay, en la Empresa Century Mining Perú SAC y escalamiento del proceso.
- Ruşen, A., Sunkar, A., & Topkaya, Y. (2008). Zinc and lead extraction from Çinkur leach residues by using hydrometallurgical method. *Hydrometallurgy*, 93(1-2), 45-50.
- Soundarrajan, C., Sivasankar, A., Maruthamuthu, S., & Veluchamy, A. (2012). Improved lead recovery and sulphate removal from used lead acid battery through Electrokinetic technique. *Journal of Hazardous Materials*, 217-218, 452-456.
- StudySmarte. (2024). Principio de Le Chatelier: Ley y factores.
- Universidad Iberoamericana. (2003). Tablas de constantes de química analítica.
- Zapata, N., Copete, H., López, M. E., & Chanci, R. D. (2015). Comparación entre el ensayo al fuego y conteo de partículas en la determinación del tenor de oro aluvial. *Revista Colombiana de Materiales*, 6, 69-78.