

UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN ANTONIO ABAD DEL CUSCO
FACULTAD DE INGENIERÍA GEOLÓGICA MINAS Y
METALÚRGICA
ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA METALÚRGICA



TESIS

**ANÁLISIS TERMODINÁMICO DE LA REDUCCIÓN DIRECTA DE
CONCENTRADOS SULFURADOS DE PLOMO CON CARBONATO DE
SODIO Y BICARBONATO DE SODIO- CUSCO- PERÚ 2023**

PRESENTADO POR:

Br. JUAN CARLOS ZUÑIGA ESCALANTE

**PARA OPTAR AL TITULO PROFESIONAL
DE INGENIERO METALURGICO**

ASESOR:

Dr. JULIO DANILO BUSTAMANTE JAEN

CO-ASESOR:

Dr. VICTOR HUGO GUTIERREZ PEREZ

CUSCO – PERÚ

2025



Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco

INFORME DE SIMILITUD

(Aprobado por Resolución Nro.CU-321-2025-UNSAAC)

El que suscribe, el **Asesor** JULIO DANILO BUSTAMANTE JAEN
..... quien aplica el software de detección de similitud al
trabajo de investigación/tesis titulada:

ANÁLISIS TERMODINÁMICO DE LA REDUCCIÓN DIRECTA DE CONCENTRADOS SULFURADOS
DE PLOMO CON CARBONATO DE SODIO Y BICARBONATO DE SODIO- CUSCO- PERÚ 2023
.....

Presentado por: JUAN CARLOS ZUÑIGA ESCALANTE DNI N° 70171729
presentado por: DNI N°:
Para optar el título Profesional/Grado Académico de INGENIERO METALURGICO

Informo que el trabajo de investigación ha sido sometido a revisión por2..... veces, mediante el
Software de Similitud, conforme al Art. 6° del **Reglamento para Uso del Sistema Detección de
Similitud en la UNSAAC** y de la evaluación de originalidad se tiene un porcentaje de2.....%.

Evaluación y acciones del reporte de coincidencia para trabajos de investigación conducentes a grado académico o título profesional, tesis

Porcentaje	Evaluación y Acciones	Marque con una (X)
Del 1 al 10%	No sobrepasa el porcentaje aceptado de similitud.	X
Del 11 al 30 %	Devolver al usuario para las subsanaciones.	
Mayor a 31%	El responsable de la revisión del documento emite un informe al inmediato jerárquico, conforme al reglamento, quien a su vez eleva el informe al Vicerrectorado de Investigación para que tome las acciones correspondientes; Sin perjuicio de las sanciones administrativas que correspondan de acuerdo a Ley.	

Por tanto, en mi condición de Asesor, firmo el presente informe en señal de conformidad y **adjunto**
las primeras páginas del reporte del Sistema de Detección de Similitud.

Cusco,18..... dediciembre..... de 20.....25.....


Firma

Post firma..... JULIO DANILO BUSTAMANTE JAEN

Nro. de DNI..... 23921871

ORCID del Asesor..... 0000000307838247

Se adjunta:

- Reporte generado por el Sistema Antiplagio. 27259:542022633
- Enlace del Reporte Generado por el Sistema de Detección de Similitud: **oid:**

Juan Carlos Zuñiga

ANÁLISIS TERMODINÁMICO DE LA REDUCCIÓN DIRECTA DE CONCENTRADOS SULFURADOS DE PLOMO CON CARBONATO ...

 Universidad Nacional San Antonio Abad del Cusco

Detalles del documento

Identificador de la entrega

trn:oid:::27259:542022633

Fecha de entrega

18 dic 2025, 5:07 p.m. GMT-5

Fecha de descarga

18 dic 2025, 5:23 p.m. GMT-5

Nombre del archivo

ANÁLISIS TERMODINÁMICO DE LA REDUCCIÓN DIRECTA DE CONCENTRADOS SULFURADOS DE PL....pdf

Tamaño del archivo

3.6 MB

116 páginas

19.441 palabras

108.536 caracteres

2% Similitud general

El total combinado de todas las coincidencias, incluidas las fuentes superpuestas, para ca...

Filtrado desde el informe

- Bibliografía
- Texto mencionado
- Coincidencias menores (menos de 10 palabras)

Exclusiones

- N.º de coincidencias excluidas

Fuentes principales

- 2%  Fuentes de Internet
- 0%  Publicaciones
- 1%  Trabajos entregados (trabajos del estudiante)

Marcas de integridad

N.º de alertas de integridad para revisión

-  **Caracteres reemplazados**
45 caracteres sospechosos en N.º de páginas
Las letras son intercambiadas por caracteres similares de otro alfabeto.
-  **Texto oculto**
338 caracteres sospechosos en N.º de página
El texto es alterado para mezclarse con el fondo blanco del documento.

Los algoritmos de nuestro sistema analizan un documento en profundidad para buscar inconsistencias que permitirían distinguirlo de una entrega normal. Si advertimos algo extraño, lo marcamos como una alerta para que pueda revisarlo.

Una marca de alerta no es necesariamente un indicador de problemas. Sin embargo, recomendamos que preste atención y la revise.

PRESENTACIÓN

Señor Decano de la Facultad de Ingeniería Geológica, de Minas y Metalúrgica de la Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco.

Señores Catedráticos de la Escuela Profesional de Ingeniería Metalúrgica.

Cumpliendo con lo estipulado en el Reglamento de Grados y Títulos de la Escuela Profesional de Ingeniería Metalúrgica para optar al Título Profesional de Ingeniero Metalúrgico pongo a vuestra consideración el siguiente trabajo de investigación titulado:

**ANÁLISIS TERMODINÁMICO DE LA REDUCCIÓN DIRECTA DE
CONCENTRADOS SULFURADOS DE PLOMO CON CARBONATO DE SODIO
Y BICARBONATO DE SODIO- CUSCO- PERÚ 2023**

Esperando que el presente trabajo de investigación cumpla los objetivos trazados por el graduando y sirva como soporte a quien lo considere necesario.

Br. Juan Carlos Zúñiga Escalante

DEDICATORIA

*A dios y mi querida madre, refugio
compañía y fuerza, a mi señor padres
Juan, por el apoyo incondicional, ser el
faro y el motor en mis pasos, a mis
hermanos Ricardo Vanessa y Yésica por
la confianza y el apoyo incondicional*

AGRADECIMIENTOS

Mis sinceros agradecimientos a mis asesores Dr. Danilo Bustamante y Dr. Victor Gutiérrez por el apoyo, confianza e intangible respaldo durante el desarrollo de toda la investigación.

A la plana docente de la escuela profesional de Ingeniería Metalúrgica, quienes además de la formación; me dieron las luces para explorar y seguir adentrándome en este apasionante mundo de las ciencias metalúrgicas.

Por el apoyo incondicional y la confianza, expresar mi gratitud a mis hermanos y padres.

INDICE GENERAL DE CONTENIDOS

PRESENTACIÓN	II
DEDICATORIA	III
AGRADECIMIENTOS	IV
SIMBOLOGIA	XIII
RESUMEN	1
ABSTRACT	2
INTRODUCCIÓN.....	3
CAPITULO I	4
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	4
1.1 Formulación del problema general	5
1.2 Problemas específicos	5
1.3 Justificación.....	5
1.3.1 Conveniencia	5
1.3.2 Relevancia social	5
1.3.3 Relevancia tecnológica	6
1.3.4 Relevancia económica	6
1.3.5 Relevancia ambiental.....	6
1.3.6 Valor teórico	7
1.3.7 Utilidad metodológica	7
1.4 Objetivos de la investigación.....	7
1.4.1 Objetivo general	7
1.4.2 Objetivos específicos	7
1.5 Limitaciones de la investigación	8
CAPÍTULO II.....	9
MARCO TEORICO	9
2.1 Antecedentes	9

2.1.1	Antecedentes internacionales	9
2.1.2	Antecedentes nacionales.....	11
2.2	El plomo.....	12
2.2.1	Propiedades.....	12
2.2.1.1	Propiedades Físicas	12
2.2.1.2	Propiedades Químicas	12
2.2.2	Usos del plomo	13
2.3	Minerales de plomo	14
2.4	Metalurgia extractiva del plomo	15
2.4.1	Concentración de menas de plomo.....	15
2.4.2	Sinterización	15
2.4.3	Fusión en horno de soplo.....	16
2.4.3.1	Problemas ambientales del horno de cuba	18
2.5	Imperial smelting furnace (ISF)	18
2.6	Reducción directa de concentrados de plomo	19
2.7	Tecnologías para la reducción directa de concentrados de plomo	20
2.7.1	El Proceso Boldien	20
2.7.2	Proceso Kaldo de Boldien	22
2.7.3	Proceso Kivcet.....	23
2.7.4	Proceso Queneau-Schuhman Lurgi (QSL).....	24
2.7.5	Proceso Isasmelt	25
2.7.6	Proceso Outokumpu	26
2.8	Termodinámica metalúrgica.....	27
2.9	Definiciones termodinámicas.....	28
2.9.1	Función de estado	28
2.9.2	Energía interna.....	28
2.9.3	Capacidad calorífica	28

2.9.4	Entalpía.....	29
2.9.5	Entropía	30
2.10	Primera y segunda ley de la termodinámica.....	31
2.11	Energía libre de Gibbs.....	32
2.12	Diagramas de Ellingham	33
2.12.1	Construcción del diagrama	33
2.12.2	Escala nomográfica de Richardson.....	34
2.12.3	Diagrama de Ellingham Richardson para óxidos	35
2.12.4	Diagrama de Ellingham Richardson para sulfuros	36
2.12.5	Interpretación de los diagramas de Ellingham	37
2.13	Diagramas de Kellog.....	39
2.13.1	Construcción de los diagramas de predominancia	39
2.13.2	Cambios de estabilidad en los diagramas de Kellog	41
2.14	Carbonato de sodio	41
2.15	Bicarbonato de sodio	42
CAPÍTULO III		43
HIPOTESIS Y VARIABLES		43
3.1	Hipótesis	43
3.1.1	Hipótesis general.	43
3.1.2	Hipótesis específicas.....	43
3.2	Variables.....	43
3.2.1	Variable independiente	43
3.2.2	Variable dependiente	43
3.2.3	Operacionalización de variables.....	44
CAPÍTULO IV		45
METODOLOGIA		45
4.1	Método de investigación.....	45

4.2	Tipo de investigación	45
4.3	Nivel de investigación	45
4.4	Diseño de la investigación	46
4.5	Población de estudio	46
4.5.1	Población	46
4.5.2	Muestra	46
4.6	Técnicas e instrumentos de recolección de datos	47
4.7	Plan de análisis de datos.....	47
4.8	Diagrama de flujo de la investigación	48
CAPÍTULO V.....		49
RESULTADOS DE LA INVESTIGACIÓN.....		49
5.1	Análisis termodinámico para las especies de plomo	49
5.1.1	Reacciones químicas para las especies de plomo	49
5.1.2	Determinación de las propiedades termodinámicas	50
5.1.3	Diagramas de Ellingham para las especies de plomo.....	51
5.1.4	Análisis estequiométrico	54
5.1.5	Análisis de la estabilidad de las fases	56
5.2	Análisis termodinámico para las especies no metálicas.....	58
5.2.1	Formulación de las reacciones químicas	58
5.2.2	Determinación de las propiedades termodinámicas	58
5.2.3	Diagramas de Ellingham para las especies no metálicas.....	60
5.2.4	Análisis estequiométrico	61
5.3	Análisis termodinámico para las especies de cobre	62
5.3.1	Formulación de las reacciones químicas	62
5.3.2	Determinación de las propiedades termodinámicas	63
5.3.3	Diagramas de Ellingham para las especies de cobre	65
5.3.4	Análisis estequiométrico	67

5.4	Análisis termodinámico para las especies de zinc	69
5.4.1	Formulación de las reacciones químicas	69
5.4.2	Determinación de las propiedades termodinámicas	69
5.4.3	Diagramas de Ellingham para las especies de zinc	71
5.4.4	Análisis Estequiométrico	72
5.5	Análisis de las reacciones del proceso de reducción directa.....	73
5.6	Reducción directa de concentrados sulfurados de plomo	77
5.6.1	Rendimiento del proceso con 20g concentrado	80
5.6.2	Rendimiento del proceso con 50g de concentrado	84
5.6.3	Rendimiento del proceso con 70g de concentrado	87
CONCLUSIONES.....		91
RECOMENDACIONES.....		92
BIBLIOGRAFÍA.....		93
ANEXOS		97
A.	MATRIZ DE CONSISTENCIA.....	97
B.	PROPIEDADES TERMODINÁMICAS.....	98
C.	PESOS MOLECULARES POR ELEMENTO Y POR ESPECIE	100
D.	ANÁLISIS QUÍMICOS DE LA MUESTRA	101
E.	DIFRACTOGRAMA DE LOS CONCENTRADOS.....	101
F.	PRUEBAS DE REDUCCIÓN DIRECTA.....	103

INDICE DE FIGURAS

Figura 1 Zonas de un alto horno.....	17
Figura 2 Diagrama de flujo del proceso ISF	19
Figura 3 Diagrama de predominancia Pb-S-O	20
Figura 4 Diagrama de flujo del proceso Boldien	22

Figura 5 Diagrama de flujo del proceso Kaldor de Boldien.....	23
Figura 6 Diagrama de flujo del proceso Kivcet	24
Figura 7 Diagrama de flujo del proceso QSL	25
Figura 8 Diagrama de reactor ISASMELT	26
Figura 9 Diagrama de flujo del proceso OUTOKUMPU	27
Figura 10 Ecuación lineal en los diagramas de Ellingham	33
Figura 11 Cambio en la pendiente en los diagramas de Ellingham	34
Figura 12 Escala nomográfica para los ratios de presiones de equilibrio CO/CO ₂ ; O ₂ ; H ₂ /H ₂ O	35
Figura 13 Diagrama de Ellingham Richardson de la formación de óxidos	36
Figura 14 Diagrama de Ellingham Richardson de la formación de sulfuros	37
Figura 15 Diagrama de Ellingham de la oxidación de los metales A, B y D.....	38
Figura 16 representación esquemática del diagrama de Kellogg para el sistema Me- X-Y	40
Figura 17 Cambios de estabilidad en el sistema Pb-C-O ₂ en función a la temperatura	41
Figura 18 Diagrama de flujo del proceso de la investigación	48
Figura 19 Diagrama de Ellingham (reacciones 1 al 4).....	52
Figura 20 Diagrama de Ellingham (reacciones 5 al 8).....	53
Figura 21 Diagrama de Ellingham para las especies de plomo.....	54
Figura 22 Diagrama de estabilidad Pb-S.O	57
Figura 23 Diagrama de predominancia para Pb-S-O a 800°C y 1200°C	58
Figura 24 Diagrama de Ellingham (reacciones 9 al 13).....	60
Figura 25 Diagrama de Ellingham (reacciones 14 al 18).....	65
Figura 26 Diagrama de Ellingham (reacciones 19 al 23).....	66

Figura 27 Diagrama de Ellingham para las especies de cobre	67
Figura 28 Diagrama de Ellingham (reacciones 24 al 28).....	71
Figura 29 Diagrama de Ellingham para las especies de zinc	72
Figura 30 Diagrama de Ellingham (reacciones 5, 6 y 7).....	74
Figura 31 Diagrama de Ellingham para las especies de cobre	74
Figura 32 Diagrama de Ellingham para las reacciones aportantes de carbono ...	75
Figura 33 Diagrama de Ellingham para las reacciones portadoras de zinc.....	76
Figura 34 Diagrama de Ellingham para las reacciones de óxidos y sulfuros de plomo	77
Figura 35 Diagrama de flujo de las pruebas realizadas.....	78
Figura 36 Gráfica de contorno de la recuperación de Pb	79

INDICE DE TABLAS

Tabla 1 Principales minerales de plomo.....	14
Tabla 2.- Operacionalización de Variables	44
Tabla 3 Balance estequiométrico para las reacciones de plomo	56
Tabla 4 Balance estequiométrico para las reacciones no metálicas	62
Tabla 5 Balance estequiométrico para las reacciones de cobre.....	69
Tabla 6 Balance estequiométrico para las reacciones de zinc	73
Tabla 7 Pruebas de reducción directa de concentrados de plomo	78
Tabla 8 Distribución porcentual de las especies en el concentrado de plomo ...	79
Tabla 9 Distribución mineralógica para las pruebas de reducción directa.....	80
Tabla 10 Balance del proceso de reducción directa con 20g de concentrado	83
Tabla 11 Rendimiento del proceso de reducción directa con 20g de concentrado	83
Tabla 12 Balance del proceso de reducción directa con 50g de concentrado	86

Tabla 13 Rendimiento del proceso de reducción directa con 50g de concentrado	87
Tabla 14 Balance del proceso de reducción directa con 70g de concentrado	89
Tabla 15 Rendimiento del proceso de reducción directa con 70g de concentrado	90
Tabla 16 Matriz de consistencia	97

SIMBOLOGIA

U	Energía interna del sistema
u	Energía interna por unidad de masa
m	Masa
dV	Elemento diferencial de volumen
ρ	Densidad
$\partial Q / dT$	Derivada parcial del calor respecto a la temperatura
C_v	Capacidad calorífica a volumen constante
$(\partial U / \partial T)_v$	Derivada parcial de la energía interna respecto a la temperatura a volumen constante
C_p	Capacidad calorífica a presión constante
$(\partial H / \partial T)_p$	Derivada parcial de la entalpía respecto a la temperatura a presión constante
H	Entalpía
dS	Cambio infinitesimal de la entropía
dQ	Cambio infinitesimal del calor
ΔU	Cambio en la energía interna del sistema
Q	Calor
W	Trabajo
G	Energía libre de Gibbs
K	Constante de equilibrio de la reacción química
HSC	Heat, Substance and Chemical reactions
NIST	National Institute of Standards and Technology

RESUMEN

La presente investigación tuvo como objetivo analizar el comportamiento termodinámico de las reacciones químicas producidas durante la reducción directa de concentrados sulfurados de plomo en presencia de carbonato de sodio y bicarbonato de sodio, así como determinar las interacciones termodinámicas de las especies contenidas dentro del concentrado. El trabajo de investigación fue analítico deductivo de carácter explicativo. Se determinaron las reacciones preponderantes correspondientes a las especies del concentrado, las que se conforman por minerales de plomo, cobre y zinc, a partir de las mismas se construyeron y analizaron diagramas de Ellingham para temperaturas de hasta 1500°C para ello, fueron utilizados los softwares HSC y SAT-IPN. Se concluyó que a partir de los 424.9°C el bicarbonato de sodio se descompuso en carbonato de sodio y presenta reacciones equivalentes, de la misma forma, se demostró termodinámicamente la ocurrencia de las reacciones que permiten obtener plomo metálico mediante reducción directa siendo las especies de PbO_2 , Pb_2O_3 las primeras en reaccionar en presencia de SiC y Na_2CO_3 produciendo así plomo metálico, seguidamente; ocurren las reacciones de PbS en presencia de SiC , C y Na_2CO_3 , además se obtuvo una recuperación de hasta 86.9% y un rendimiento de las reacciones de 84.53% El análisis termodinámico determinó que las especies portadoras de cobre solo se descomponen en óxidos, mientras que en el rango evaluado no se favorece la ocurrencia de las reacciones portadoras de zinc.

Palabras clave: Reducción Directa, Termodinámica, Plomo, Ellingham.

ABSTRACT

The present research aimed to analyze the thermodynamic behavior of the chemical reactions produced during the direct reduction of lead sulfide concentrates in the presence of sodium carbonate and sodium bicarbonate, as well as to determine the thermodynamic interactions of the species contained within the concentrate. The research was analytical-deductive and explanatory in nature. The predominant reactions corresponding to the species in the concentrate, which are composed of lead, copper, and zinc minerals, were determined. From these reactions, Ellingham diagrams were constructed and analyzed for temperatures up to 1500°C. For this purpose, the HSC and SAT-IPN software programs were used. It was concluded that above 424.9°C, sodium bicarbonate decomposed into sodium carbonate and exhibited equivalent reactions. Similarly, the thermodynamic analysis demonstrated the occurrence of reactions that yield metallic lead through direct reduction. The species PbO_2 and Pb_2O_3 were the first to react in the presence of SiC and Na_2CO_3 , producing metallic lead. Subsequently, the reactions of PbS occurred in the presence of SiC , C , and Na_2CO_3 . Furthermore, a recovery of up to 86.9% and a reaction yield of 84.53% were obtained. The thermodynamic analysis determined that copper-bearing species decomposed only into oxides, while the reactions of zinc-bearing species were not favored within the evaluated temperature range.

Keywords: Direct Reduction, Thermodynamic, Lead, Ellingham.

INTRODUCCIÓN

Desde los albores de la humanidad, el plomo ha sido un elemento que acompañó al desarrollo de las sociedades a través de sus distintas aplicaciones, las cuales abarcan desde elementos estructurales hasta utensilios de cocina (Sinclair, 2009) en la actualidad; y debido a sus diversas propiedades, el plomo viene siendo utilizado en múltiples industrias de las que destaca su uso en la producción de baterías (Wang, 2016) en las dos últimas décadas, la demanda y producción de plomo se ha venido incrementando de manera sostenida (Sociedad Nacional de Minería Petróleo y Energía, 2025). La industria de extracción de plomo es desarrollada mediante procesos pirometalúrgicos los cuales en su desarrollo utiliza múltiples reactores e importantes cantidades de combustibles, además de ser propensos a ocasionar impactos negativos en el medio ambiente lo cual los hace procesos insostenibles en el tiempo, en los últimos años se desarrollaron diversos esfuerzos para desarrollar distintas tecnologías y vías de extracción de plomo, siendo los procesos de reducción directa una alternativa sostenible y viable, tal es así que Cardenas (2017) presenta una patente que permite obtener plomo mediante procesos de reducción directa, así mismo, Baimbetov et al. (2015), concluye que es posible realizar procesos espontáneos de fusión reductora para sulfuros metálicos. Teniendo en consideración los antecedentes mencionados, se desarrolla el estudio referido al análisis termodinámico de la reducción directa de concentrados sulfurados de plomo con carbonato de sodio y bicarbonato de sodio, en la que se analiza la termodinámica de las reacciones intervinientes en el sistema, mediante la construcción de diagramas de Ellingham, para ello; en primer lugar se desarrolla la problemática del estudio, posterior se presenta el desarrollo teórico pertinente seguido de las hipótesis, como cuarto y quinto capítulo, se presentan respectivamente la metodología y los resultados, el estudio finaliza con las conclusiones y anexos.

CAPITULO I

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La actual industria del plomo adquiere relevancia debido a que su desarrollo genera materiales esenciales para diversas industrias; como lo son su uso en la fabricación de baterías y como elemento de protección contra la radiación; dentro de los procesos de obtención de plomo por la vía pirometalúrgica se desarrollan los procesos de sinterización tostación y fusión, los que generan altos consumos de energía, además de elevados costos de operación, del mismo modo; la ruta tradicional de tratamiento pirometalúrgico; requiere múltiples controles operativos para minimizar sus impactos.

Los procesos de reducción directa se presentan como una alternativa de mayor eficiencia para la extracción de plomo a partir de los concentrados de sus minerales, en ese sentido, se desarrollaron diversas tecnologías como los procesos Kivcet, Isasmelt entre otros. En los últimos tiempos las investigaciones se orientaron a proponer nuevos sistemas de procesamiento para los procesos de reducción directa, Baimbetov et al., (2015) reportan las interacciones de los sulfuros metálicos con el carbonato de sodio, por su parte, Zúñiga et al., (2020) y Gutiérrez et al., (2022) presentan respectivamente la factibilidad de la reducción directa de concentrados de plomo en presencia de carbonato de sodio, sin embargo, desde el punto de vista termodinámico, existen diversos problemas que aún no se encuentran completamente establecidos ni optimizados, como la influencia del comportamiento de las especies contenidas en un concentrado de plomo y su influencia en la termodinámica del proceso.

Ante la carencia de estudios sobre el comportamiento de las especies en el sistema formado por los procesos de reducción directa de concentrados sulfurados de plomo con carbonato de sodio y bicarbonato de sodio; la presente investigación tiene por objetivo desarrollar el estudio termodinámico del sistema antes mencionado, mediante el uso de

los cálculos numéricos y las herramientas computacionales pertinentes, lo que dará respuesta a la necesidad de conocer las interacciones y el comportamiento de las especies durante la reducción directa de concentrados de plomo en presencia de carbonato de sodio y bicarbonato de sodio, de ese modo, se podrá optimizar el proceso para desarrollarlo con mayor eficacia y eficiencia.

1.1 Formulación del problema general

¿De qué manera influye el Na_2CO_3 y NaHCO_3 en el comportamiento termodinámico de la reducción directa de concentrados sulfurados de plomo?

1.2 Problemas específicos

¿De qué manera afectan los minerales de cobre en el comportamiento termodinámico de la reducción directa de concentrados sulfurados de plomo con Na_2CO_3 y NaHCO_3 ?

¿Cómo afectan los minerales de zinc en el comportamiento termodinámico de la reducción directa de concentrados sulfurados de plomo con Na_2CO_3 y NaHCO_3 ?

1.3 Justificación

1.3.1 Conveniencia

La presente investigación propone el desarrollo de tecnologías de mayor eficacia y eficiencia dentro de la pirometalurgia del plomo respecto a los procesos pirometalúrgicos convencionales.

1.3.2 Relevancia social

La presente investigación, contribuye con dos de los objetivos de desarrollo sostenible planteados por la Organización de las Naciones Unidas en el marco de la

agenda 2030, los que corresponden a la industria, innovación e infraestructuras, así como al objetivo sobre la producción y consumo responsables.

1.3.3 Relevancia tecnológica

La industria pirometalúrgica de plomo es ampliamente desarrollada y se perfila a continuar su crecimiento, sin embargo, los procesos propios del tratamiento pirometalúrgico conllevan diversos problemas en cuanto a las emisiones que producen, ante ello; se plantea continuar con el estudio de las nuevas tecnología como los procesos de reducción directa que hace posible la obtención de plomo con mayor eficacia, eficiencia y efectividad, significando además; soluciones viables ante las nuevas regulaciones de la industria.

1.3.4 Relevancia económica

La incidencia económica que aporta el presente trabajo de investigación sobre los procesos de reducción directa de concentrados de plomo radica en que el sistema en estudio omite las etapas propias de los procesos pirometalúrgicos tradicionales para la obtención de plomo las cuales corresponden a las etapas de sinterizado y tostación, lo que implica una reducción en los costos operativos al reducirse los requerimientos de insumos como los combustibles, así como también se reducirán el número de reactores y equipos involucrados en el procesamiento de minerales sulfurados de plomo.

1.3.5 Relevancia ambiental

El tratamiento convencional para la obtención de plomo conlleva la emisión de importantes cantidades de gases nocivos que generan riesgos ambientales; por otro lado, la escoria generada en dichos procesos pirometalúrgicos es propensa a contener metales pesados que puede contaminar al medio ambiente, estudiar la termodinámica de los procesos de reducción directa de concentrados sulfurados de plomo permitirá controlar

de mejor forma las emisiones generadas y hará posible cumplir con los límites máximos de emisiones permisibles.

1.3.6 Valor teórico

El presente trabajo de investigación proporciona el conocimiento teórico referido al proceso de reducción directa aplicado a minerales de plomo, cuyo valor teórico está enfocado al uso de carbonato de sodio como elemento del proceso.

1.3.7 Utilidad metodológica

La metodología usada acorde a las características de la investigación es la más adecuada puesto que cumple con los objetivos planteados para obtener resultados concluyentes.

1.4 Objetivos de la investigación

1.4.1 Objetivo general

Determinar la influencia de los reactivos Na_2CO_3 y NaHCO_3 utilizando los diagramas de Ellingham para analizar la termodinámica de la reducción directa de concentrados sulfurados de concentrados sulfurados de plomo.

1.4.2 Objetivos específicos

Analizar las reacciones químicas de los minerales de cobre para el análisis termodinámico de la reducción directa de concentrados sulfurados de plomo con Na_2CO_3 y NaHCO_3 .

Analizar las reacciones químicas de los minerales de zinc para el análisis termodinámico de la reducción directa de concentrados sulfurados de plomo con Na_2CO_3 y NaHCO_3 .

1.5 Limitaciones de la investigación

El desarrollo de la presente investigación tuvo como limitante el uso ilimitado de las herramientas de análisis termodinámico pertinentes, del mismo modo, el estudio se enfoca a realizar el análisis termodinámico y no considera factores cinéticos como las velocidades de reacción o los fenómenos de transferencia de masa, por otro lado, el estudio se restringe a rangos específicos de temperatura y composiciones de cobre y zinc, así mismo, se tiene como limitante el libre acceso a los concentrados sulfurados de plomo debido a las restricciones generadas por las empresas que producen concentrados de plomo.

CAPÍTULO II

MARCO TEORICO

2.1 Antecedentes

2.1.1 Antecedentes internacionales

Malecki (2014) en su artículo “*Thermogravimetric Study of the Reduction of Basic Lead Sulphate*” de la AGH Universidad de Ciencia y Tecnología, Polonia, presentó los resultados del estudio de la reducción de sulfato de plomo básico usando una mixtura de gases ($\text{CO} + \text{CO}_2$) como agente reductor. Esta es una reacción secundaria durante la reducción del sulfato de plomo. En primer lugar, se obtuvo el sustrato PbO-PbSO_4 a partir de la sinterización del óxido y sulfato de plomo en proporciones iguales, posteriormente se efectuaron las pruebas de reducción en un horno de resistencia eléctrica al que se alimentó la mixtura de gases ($\text{CO} + \text{CO}_2$) en diferentes proporciones. Se determinó que el cambio de los contenidos de Pb y PbS en la reacción dependen de la temperatura del proceso y de la composición de la fase gaseosa. Dentro del sistema, el plomo es producido por reacciones secundarias, mientras que los sulfuros será el producto inicial de la reacción.

Baimbetov et al. (2015), en su investigación “*Metallic Sulphide and Sodium Carbonate Interacting Processes*” de la Universidad Satbayev; Kazajistán, presentan el análisis termodinámico del sistema $\text{MeS-O}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3$ para determinar las temperaturas iniciales de reacción del carbonato de sodio con sulfuros de cobre, plomo, zinc y hierro para ello, usaron minerales y sulfuros producidos por el método de síntesis, así como técnicas de difracción de rayos X y análisis cromatográfico de gases. El análisis termodinámico les permite concluir que las reacciones de los sistemas $\text{MeS-Na}_2\text{CO}_3$ no pueden ocurrir de forma espontánea, por otro lado, las reacciones en los sistemas MeS-

O_2 - Na_2CO_3 ocurren de forma espontánea, de la misma forma, reportan que el grado de desulfuración presenta una dependencia parcial entre la temperatura y el tiempo de proceso.

Li et al. (2017) en su investigación “*One-Step Extraction of Lead from Spent Lead-Acid Battery Paste Via Reductive Sulfur-Fixing Smelting: Thermodynamic Analysis*” de la Universidad Central del Sur, China, presentan el análisis termodinámico del proceso de fusión reductora con fijación de azufre de las baterías ácidas de plomo, el análisis termodinámico se realizó en función a los diagramas de predominancia, mecanismos de reacción y la energía libre de Gibbs para los sistemas formados por las reacciones del $PbSO_4$ y los reactivos fijadores de azufre: Fe_xO_x , ZnO , CuO , Na_2CO_3 $NaOH$ así como las reacciones de regeneración de sales fundidas. Los autores concluyen que el proceso de fusión reductora con fijación de azufre de las baterías ácidas de plomo es técnicamente posible para procesos de temperaturas hasta de $900^\circ C$ y procesos de alta temperatura, además demuestran mediante el análisis termodinámico que los factores clave para recuperar plomo durante la fusión, son la temperatura de fusión y la atmósfera reductora.

Gutiérrez Pérez et al. (2022) en su artículo “*Lead Recovery from a Lead Concentrate throughout Direct Smelting Reduction Process with Mixtures of Na_2CO_3 and SiC to $1000^\circ C$* ”, del Instituto Politécnico Nacional, México, realizaron pruebas para recuperar plomo mediante reducción directa a partir de un concentrado de plomo mediante el uso de mezclas de carbonato de sodio y carburo de silicio a $1000^\circ C$, para ello realizaron pruebas en un horno eléctrico en el cual usaron 0.4 g de concentrado de Pb y 0,4 g de SiC, el Na_2CO_3 se fijó en 25, 30, 35 y 40% en peso, los productos obtenidos se

caracterizaron por técnicas de absorción atómica, difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido. Concluyen que el sistema planteado permite obtener altas recuperaciones de plomo (86% en peso) con una pureza hasta de 97% para la mezcla de 40 % en peso de Na_2CO_3 y 0,4 g SiC a 1000°C , del mismo modo, las escorias presentaron menos del 2% en peso de ZnS, CuS y PbS, se componen mayoritariamente por silicatos de sodio y sulfuros de hierro, de la misma forma, reportan menores consumos de C respecto al proceso de fusión reductora.

2.1.2 Antecedentes nacionales

Cárdenas (2017) en su patente titulada “*Proceso para Extraer Metales a Partir de los Concentrados de Minerales Sulfurados que los Contienen Aplicando Reducción Directa con Regeneración y Reciclaje del Agente Reductor Hierro y el Fundente Carbonato de Sodio*” publicada por la Organización Mundial de la Propiedad Intelectual (WIPO) presenta el proceso que tiene como fin utilizar al carbonato de sodio como fundente y al hierro como agente reductor dentro de la reducción directa para procesar distintos concentrados de minerales sulfurados, tales como sulfuros de cobre; plomo; plata; zinc; molibdeno; así como extracción de oro y plata. El proceso hace uso de un único reactor donde los insumos metalúrgicos; carbonato de sodio y hierro; son regenerados y reciclados mediante proceso complementarios, además, no se generan gases ni escorias contaminantes y se presenta altas velocidades dentro de la cinética de las reacciones químicas.

Zúñiga et al. (2020) en su investigación titulada “*Reducción Directa de Concentrados de Plomo por la Vía Pirometalúrgica*” de la Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco y el Instituto Politécnico Nacional, buscan obtener plomo metálico a partir de concentrados sulfurados mediante reducción directa haciendo uso del

carbonato de sodio como agente reductor en un crisol de carburo de silicio, para ello, efectuaron pruebas variando la temperatura del proceso y los porcentajes en peso del Na_2CO_3 , los productos se caracterizaron mediante técnicas de absorción atómica, difracción de rayos X y volumetría, concluyen que el sistema planteado permite producir plomo mediante reducción directa, siendo el Na_2CO_3 de gran influencia en la recuperación del metal, por otro lado, los elementos presentes en las escorias producidas, satisfacen los límites de concentraciones permisibles establecidas por la norma NOM-052-SEMARNAT 2005.

2.2 El plomo

El plomo es un elemento químico cuyo símbolo químico Pb, es una abreviatura del nombre latino del metal, plumbum, su número atómico es el 82 y masa relativa 207.2, tiene color gris metálico, cuando se pule, a gris plomo azulado cuando se oxida por los agentes atmosféricos, es considerado como un metal pesado que se encuentra en forma natural en la corteza terrestre, fue uno de los primeros metales extraídos por el hombre (Cardarelli, 2018).

2.2.1 Propiedades

2.2.1.1 Propiedades Físicas

Aunque el plomo es uno de los metales más pesados (gravedad específica de 11.37), también es uno de los metales comerciales más blandos. El bajo punto de fusión del plomo (327°C) facilita la fundición. Su punto de ebullición es de 1750°C . La baja resistencia a la tracción (1.575 kg/mm^2) limita su utilidad. se puede enrollar fácilmente para la producción de láminas y en los procesos de extrusión (Dutta & Lodhari, 2018).

2.2.1.2 Propiedades Químicas

El plomo en contacto con el aire se oxida superficialmente, recubriéndose de una capa de color gris de sub óxido de plomo (Pb_2O) que le quita el brillo metálico y lo protege

de la oxidación, del mismo modo el plomo es altamente resistente a la corrosión en ambientes húmedos (Ubillus Limo , 2003).

Sancho, Verdeja, & Ballester (2000), los compuestos de plomo de valencia II son de carácter iónico, mientras que los de valencia IV son de carácter covalente. El metal es de carácter anfótero por lo que origina plumbatos y plumbitos. El plomo fundido, en atmosfera oxidante, produce PbO (litargirio) que reacciona con las impurezas del metal y sirve para su escorificación además que disuelve a los metales preciosos.

2.2.2 Usos del plomo

En función a lo establecido por la International Lead Association (2021) y Lead Consortium (2021), es sabido que desde la antigüedad el plomo fue usado en distintas aplicaciones, debido al desarrollo de nuevos materiales y al reconocimiento de los peligros para la salud asociados con algunos de sus antiguos usos, dejó de ser usado en múltiples disciplinas, actualmente el plomo es frecuentemente usado de manera segura y sostenible en una amplia gama de aplicaciones debido a que muchos compuestos de plomo tienen propiedades únicas, entre sus aplicaciones destacan:

- Producción de baterías acido-plomo
- Elemento en aleaciones
- Recubrimiento de cables
- Protección contra la corrosión
- Protección contra la radiación
- Soldadura
- Aislamiento acústico
- Compuestos usados como reactivos de laboratorio
- Compuesto intermedio en la fabricación de vidrio y explosivos

2.3 Minerales de plomo

La abundancia relativa de plomo en la corteza terrestre es de aproximadamente 15 mg / kg. El plomo nunca se encuentra libre en la naturaleza, los principales minerales son el sulfuro, galena (PbS , sistema cúbico), el carbonato cerusita (PbCO_3 , sistema ortorrómbico), el óxido (Pb_3O_4 , sistema tetragonal), y como sulfato la anglesita (PbSO_4 , sistema ortorrómbico). De estos, la galena es el principal mineral de plomo utilizado industrialmente para recuperar el metal (Cardarelli, 2018)

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

Existe una asociación natural de la plata con los minerales de plomo llegando a recuperarse 70% de la plata a partir del procesamiento del plomo. La tabla 1 se presentan los principales minerales de plomo (Ballester, Sancho, & Verdeja, 2000). PbSO_4

Tabla 1
Principales minerales de plomo

Mineral	Formula	Contenido de plomo (%)
Galena	PbS	86.6%
Anglesita	PbSO_4	68.3%
Cerusita	PbCO_3	77.5%
Jamesonita	$\text{Pb}_4\text{FeSb}_6\text{S}_{14}$	50.8%
Piromorfita	$3\text{Pb}_3\text{P}_2\text{O}_8 \cdot \text{PbCl}_2$	76.4%
Mimetita	$(\text{PbCl})\text{Pb}_4(\text{AsO}_4)_3$	69.7%

Fuente.- (Ballester, Sancho, & Verdeja, 2000)

2.4 Metalurgia extractiva del plomo

Las principales fuentes de plomo en la naturaleza se hallan en formas de minerales sulfurados, el tratamiento metalúrgico para la producción de plomo se realiza por la vía pirometalúrgica.

2.4.1 Concentración de menas de plomo.

Sancho, J. y col. (2000), la concentración de minerales busca aumentar los contenidos del metal valioso, los concentrados de plomo son principalmente concentrados de galena, en las mineralizaciones masivas es factible realizar una separación mediante métodos gravimétricos. Sin embargo, dada la normal existencia de minerales mixtos con asociaciones plomo-zinc o plomo-zinc-cobre es preciso realizar concentraciones por flotación diferencial para obtener los concentrados de cada metal por separado. Los concentrados de plomo suelen presentar un 59% de plomo, pueden admitirse concentrados de 57% de este metal.

2.4.2 Sinterización

Es un proceso que busca eliminar el azufre contenido en los concentrados de plomo para en su defecto formar óxidos los cuales se presentan como un material duro y poroso. Se utiliza un reactor continuo desarrollado por Dwinig-Lloyd, en el que se pasa aire a través de un lecho incendiado que viaja a velocidad constante en bandejas (Sancho, Verdeja, & Ballester, 2000), dicho reactor distingue cuatro zonas, en las que se produce la desulfuración de los concentrados de plomo.

Sinclair, (2009) manifiesta que la carga está compuesta por concentrados de plomo finos de retorno de la captación de gases de los hornos fundentes y cierta humedad. Por lo general, se procesan también materiales secundarios ricos en plomo como residuos metalúrgicos producto de la separación del plomo en la hidrometalurgia del zinc. El producto final comúnmente contiene 46% Pb, 5% Zn, 1% Fe 9% CaO 11%SiO₂, dicho

producto se rompe en grumos para luego ser clasificado según su tamaño, los finos son devueltos al proceso de sinterización, el material de tamaño requerido se dispone para los futuros tratamientos.

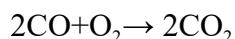
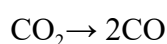
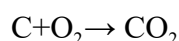
2.4.3 Fusión en horno de soplo

El horno de soplo, llamado horno de manga, es un reactor vertical en el que se produce la reacción del sínter obtenido previamente con coque, lo que implica la reducción de los óxidos de plomo para obtener plomo metálico por acción de una corriente de gas rica en monóxido de carbono que actúa como agente reductor.

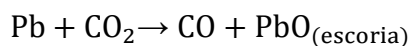
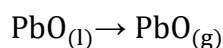
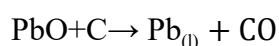
Se reducen también metales de fácil reducción contenidos en el sinter como el cobre y antimonio, obteniéndose con ellos metales preciosos.

El proceso de fusión en el horno de cuba requiere importantes cantidades de calor y altas temperaturas que se distribuyen en cuatro zonas (Sinclair , 2009).

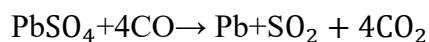
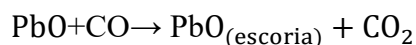
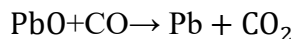
Zona 1: Es la zona más baja del reactor corresponde a la zona bajo las toberas, alcanza temperaturas de 1500°C y se produce la reacción de oxidación del carbón en monóxido de carbono por acción del aire, se producen las siguientes reacciones:



Zona 2: Es la zona de fusión, en la que se alcanzan temperaturas de 1000°C, en ella inicia la reducción de los óxidos de plomo y se forma también la escoria, se producen las siguientes reacciones:



Zona 3: Alcanza temperaturas de 900°C se produce la reducción indirecta en fase sólida, en los que los materiales sin fundir, como el óxido de plomo libre, reacciona en contracorriente con el gas reductor, se producen las siguientes reacciones:



Zona 4: Zona superior, alcanza temperaturas de 300°C, en ella se produce el secado de la carga y el precalentamiento de la misma.

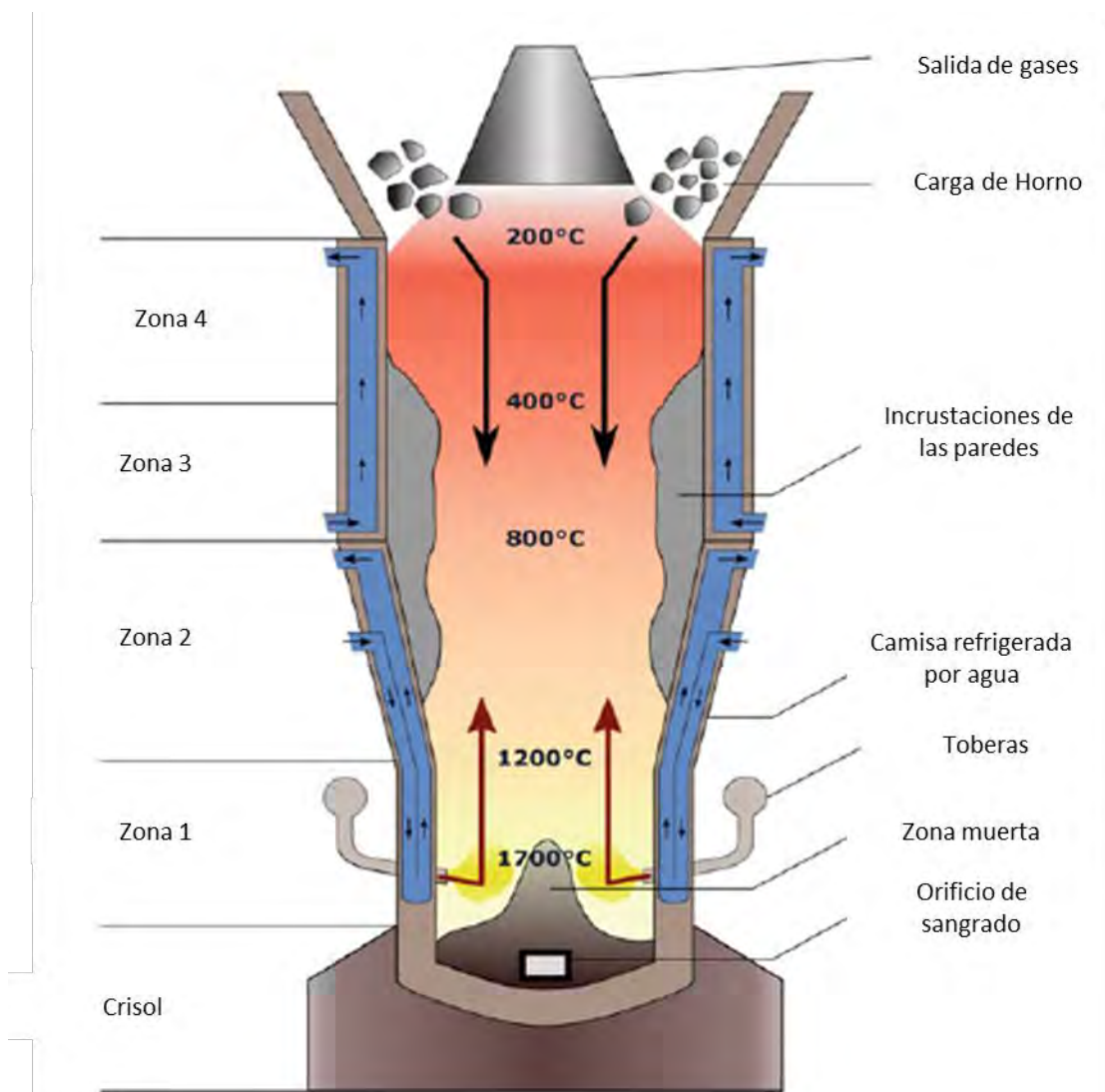


Figura 1 Zonas de un alto horno

(Vanparys, Brooks, Akbar, & Tijl, 2020)

2.4.3.1 Problemas ambientales del horno de cuba

Sinclair, (2009) manifiesta que al ser el horno de cuba un reactor abierto en la parte superior, se generan emisiones directas a la atmósfera, las cuales contienen óxidos de plomo y zinc.

El azufre mayoritariamente se captura en la escoria y en el plomo producido, sin embargo, los gases de combustión suelen contener azufre, los cuales pueden capturarse como sulfato de plomo básico en el humo que retorna a la planta de sinterización, de lo contrario el restante se reporta como SO_2 en gases de escape filtrados y normalmente se descarga al medio ambiente.

2.5 Imperial smelting furnace (ISF)

Menciona que el diseño para tratar menas mixtas de plomo y zinc, y produce simultáneamente bullón de plomo y zinc, este proceso es mayormente aplicado en la obtención de zinc, sin embargo, resulta económicamente favorable fundir concentrados que contienen plomo pues se aprovecha su capacidad al máximo. El plomo producido representa el 40 a 50% de la producción de zinc, además, el bullón de plomo formado contiene menores cantidades de sulfuros que el bullón producido en el alto horno, por otro lado, la escoria formada presenta menor cantidad de zinc (6 7%) que en los procesos convencionales para la obtención de plomo (Sinclair , 2009).

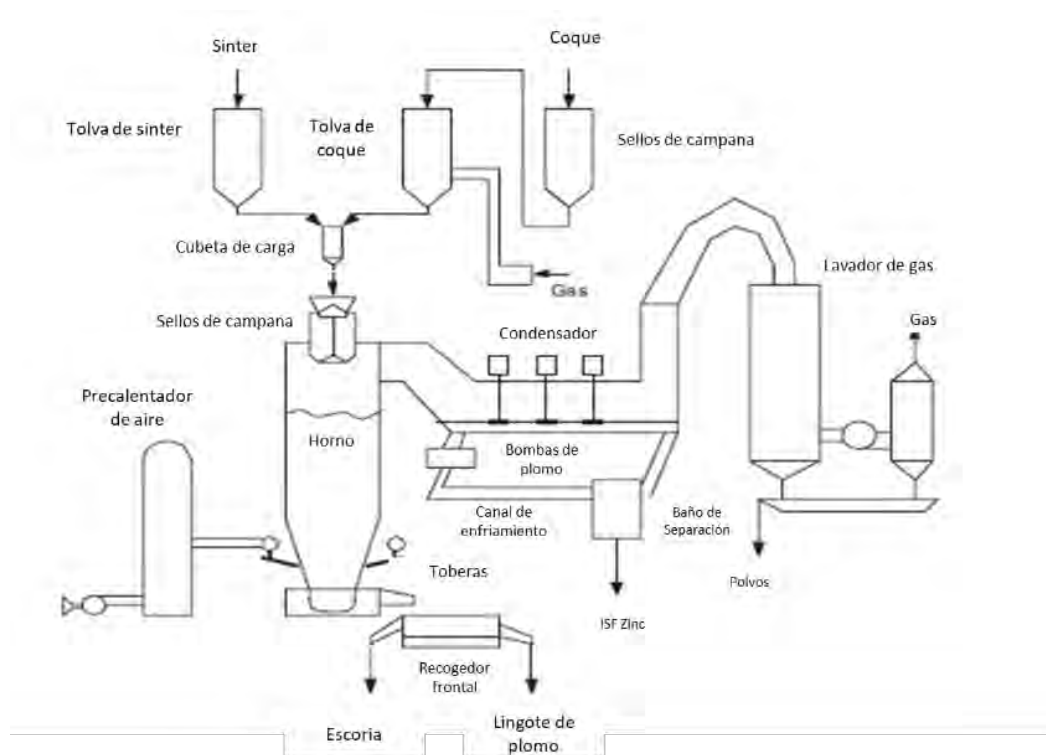


Figura 2 Diagrama de flujo del proceso ISF

Fuente (Sinclair , 2009)

2.6 Reducción directa de concentrados de plomo

El punto clave de la reducción directa radica en la eliminación adecuada del azufre y la producción de una escoria con bajo contenido de plomo con una mínima volatilización del mismo. La reducción directa no podría realizarse en un solo paso, prácticamente se desarrolla en dos pasos, la primera para eliminar el azufre contenido en los concentrados mediante un paso oxidante y la segunda para reducir los niveles de plomo en las escorias que se producen en el primer paso mediante un paso reductor. Durante la reducción directa es posible obtener plomo metálico con alto contenido de azufre o en su defecto escorias con altos contenidos de plomo y baja presencia de azufre en el plomo metálico (Yliaho, 2016).

2.7 Tecnologías para la reducción directa de concentrados de plomo

El proceso convencional para el tratamiento de concentrados de plomo requiere de altos costos de capital y operativos, resulta difícil de controlar además de producir gases en múltiples etapas. Los requerimientos energéticos de la reducción directa son menores debido a que se combinan procesos, la reducción directa se justifica termodinámicamente gracias al diagrama de fases Pb-S-O (Ilustración1).

En la búsqueda de tecnologías más sencillas para la producción de plomo, las investigaciones se orientaron a procesos de fusión instantánea, usando como antecedentes y siendo inspirados por los procesos de fusión usados para el tratamiento del cobre.

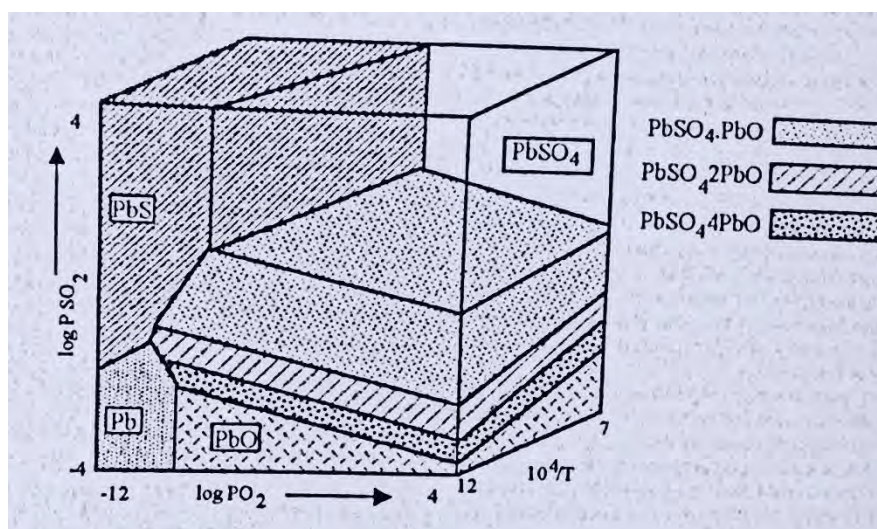


Figura 3 Diagrama de predominancia Pb-S-O

Fuente .- Sancho, J. y col. (2000))

2.7.1 El Proceso Boldien

Se desarrolló como parte de un complejo de fundición de cobre-plomo en Suecia, en el que se procesan concentrados de alto contenido de plomo, el reactor utilizado hace uso de electrodos tipo Soderberg, se produce un plomo sulfurado que es posteriormente desulfurado en un horno exterior, la escoria es tratada mediante un proceso de

volatilización reductora para recuperar zinc y plomo (Sinclair , 2009). El proceso inicia con el secado de los flujos de retorno y el concentrado de plomo para pasar al horno eléctrico donde se añade oxígeno dando como resultado tres productos, los gases producidos pasan a la ser limpiados para recuperar ácido sulfúrico en procesos secundarios, el bullon formado pasa a un horno convertidor para producir bullón de plomo los gases generados en esta etapa pasan a ser limpiados donde se recircula los polvos y otra parte pasa planta de ácidos, la escoria formada en el horno eléctrico se pasa a un siguiente reactor (clinkering kiln) donde se procesa para separar la escoria final y recuperar óxidos de zinc, lo generado en esta última etapa pasa al proceso Kaldo TBRC donde se añade chatarra de plomo polvos de la planta de cobre y escoria para continuar recuperando productos.

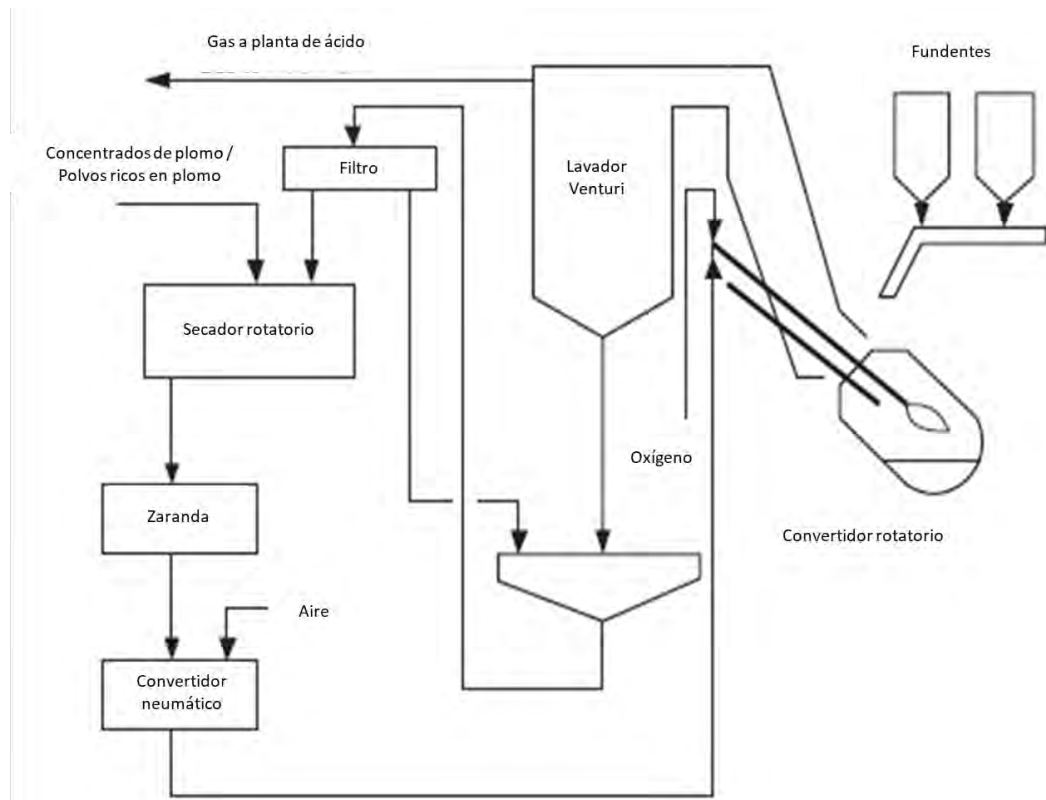


Figura 5 Diagrama de flujo del proceso Kaldor de Boldien

Adaptado de: (Sinclair , 2009)

2.7.3 Proceso Kivcet

Este proceso fue desarrollado en Kasajinakhstán para tratar concentrados mixtos de cobre y plomo.

El reactor consta de dos zonas separadas por un tabique refractario, el concentrado se introduce por la parte superior del quemador, acompañado de residuos de plomo, fundente y coque para pasar a la zona oxidante, en la que se oxida el azufre, se produce plomo además una escoria con alto contenido de este metal, los gases son tratados para separarles del polvo y procesar el dióxido de azufre generado, el metal y la escoria fluye a la zona reductora en la que se le trata como en un horno eléctrico produciéndose bullón de plomo, mata, escoria y óxido de zinc.

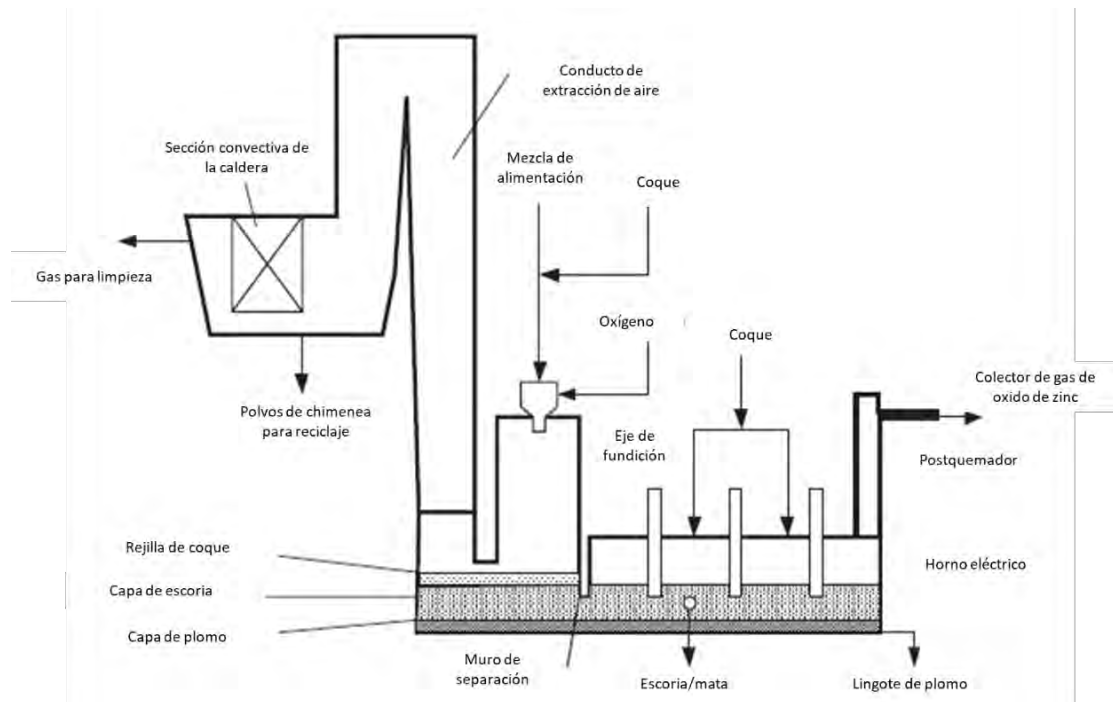


Figura 6 Diagrama de flujo del proceso Kivcet

Adaptado de: (Sinclair , 2009)

2.7.4 Proceso Queneau-Schuhman Lurgi (QSL)

Los procesos de reducción directa presentan problemas de volatilizar los sulfatos de plomo, debido a las temperaturas en las que se trabaja, del mismo modo, suelen producirse escorias con altos contenidos de plomo. En este sentido se desarrolló en Alemania el reactor QSL el cual es de forma cilíndrica en el que se presenta una zona oxidante y otra reductora, ambas zonas presentan toberas en la parte inferior, por las que se introduce oxígeno en la zona oxidante y polvo de carbón suspendido en oxígeno en la zona reductora, se carga una mezcla húmeda de concentrado polvos reciclados, fundentes y carbón, dicha se carga se introduce por la zona oxidante donde se produce un bullón de plomo que es retirado por la parte inferior debido a un efecto de sifón invertido, la escoria rica en óxidos de plomo pasa a la zona reductora donde se reduce el plomo y es colado por la zona oxidante, los gases pueden retirarse por dos salidas, una por la parte oxidante,

que va a la planta de ácidos y otra en la zona reductora donde se recupera el óxido de zinc.

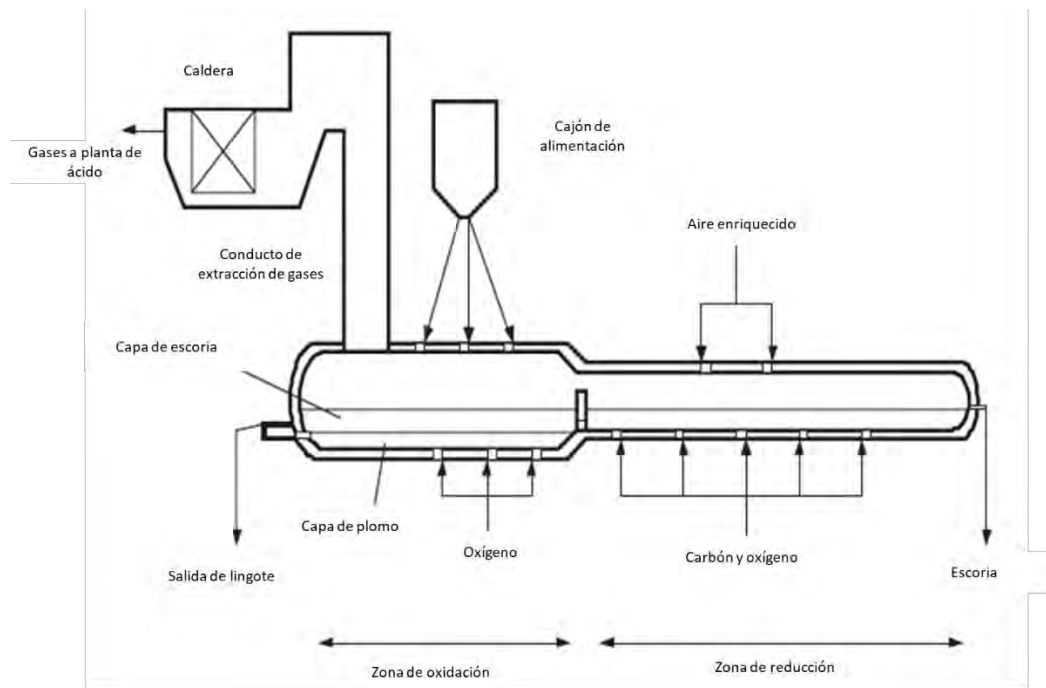


Figura 7 Diagrama de flujo del proceso QSL

Adaptado de: (Sinclair , 2009)

2.7.5 Proceso Isasmelt

Este proceso hace uso de dos reactores cilíndricos verticales separados, que llevan una lanza sumergida de diseño especial refrigerada por aire, en el primer reactor se insufla a través de la lanza aire mezclado con oxígeno y fuel-oil, obteniéndose una carga casi completamente oxidada en forma de escoria, la escoria se vierte en el segundo reactor y se adiciona coque o carbón como agente reductor, los gases producidos son filtrados para ser reutilizados.

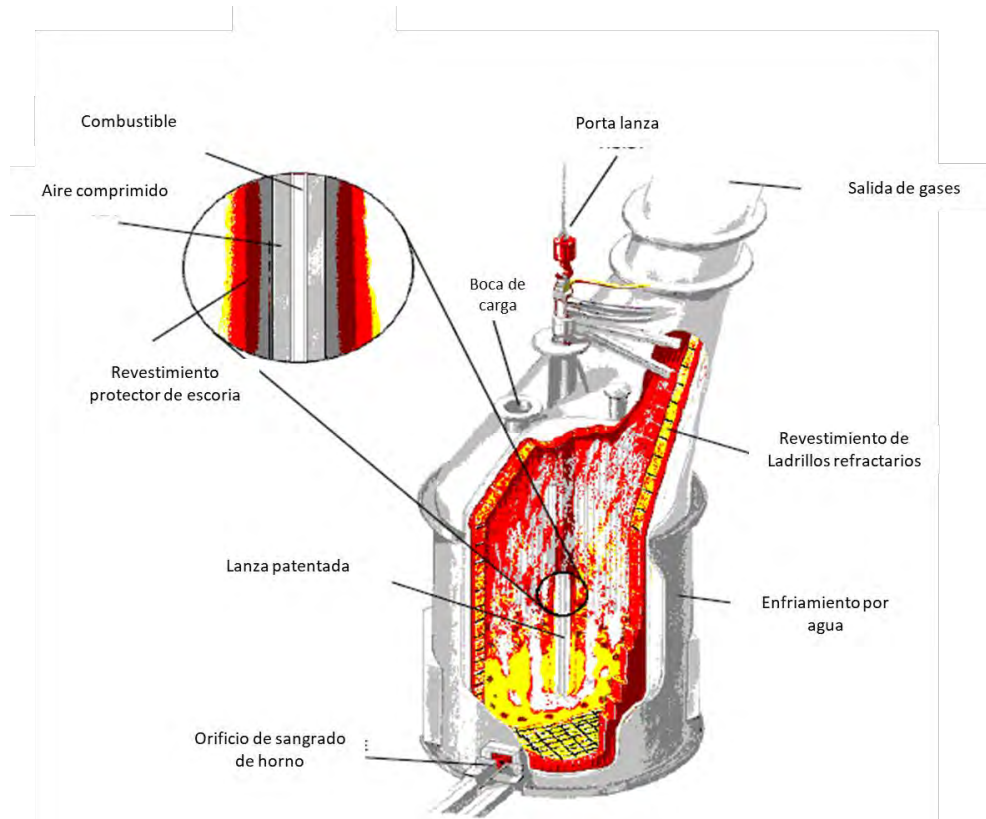


Figura 8 Diagrama del reactor ISASMELT

(Mounsey, 2000)

2.7.6 Proceso Outokumpu

Usado para procesar concentrados sulfurados de plomo, se busca emular los buenos resultados obtenidos al procesar sulfuros de cobre y níquel mediante el uso de este reactor.

Las pruebas realizadas mostraron que la producción de plomo aumenta al procesar concentrados de alto contenido metálico, por otra parte, las escorias llevan altos contenidos de plomo, por lo que posteriormente es tratada en un horno eléctrico.

La clave de este proceso radica en la eficiencia del horno eléctrico y el contenido de plomo en los concentrados.

Esa tecnología se desarrolló en una planta piloto, mas no es comercialmente aplicada.

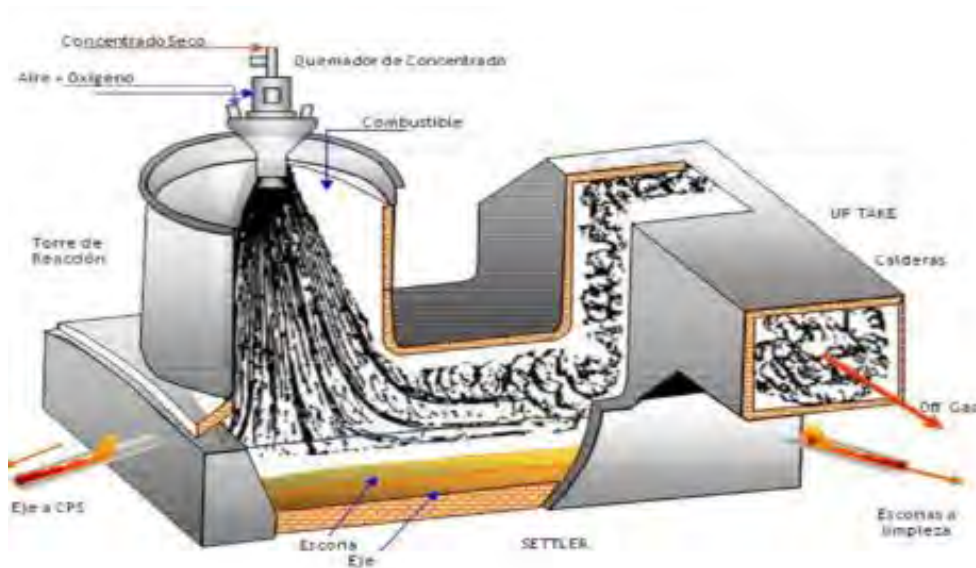


Figura 9 Diagrama de flujo del proceso OUTOKUMPU

2.8 Termodinámica metalúrgica

La termodinámica proviene de las voces griegas *thermos* (calor) y *dynamis* (poder), como parte de las ciencias básicas, combina los razonamientos de la física, química además de usar las herramientas matemáticas en sus deducciones resultantes (Seetharaman et al., 2014), autores como (Cengel & Boles, 2015) (Howell & Buckius, 1990) la definen como la disciplina que estudia las transformaciones de la energía, así como sus interacciones con la materia. Dentro de la metalurgia la termodinámica se asocia a los cambios energéticos relacionados a las reacciones químicas y fenómenos físicos (Ballester et al., 2000) la información termodinámica brinda los balances de energía para la ocurrencia de las reacciones, lo que permite determinar, predecir y optimizar las condiciones de operación en los procesos (Vignes, 2011).

2.9 Definiciones termodinámicas

2.9.1 Función de estado

Una función de estado está definida para variables cuya medida solo depende de los estados inicial y final, mas no de la ruta o cambios que el sistema realizó para llegar a dicho estado (Matsushita & Mukai, 2018).

2.9.2 Energía interna

La energía interna viene relacionada con la estructura y actividad molecular, se la define como la suma de todas las formas microscópicas de energía en un sistema (Cengel & Boles, 2015). Puede expresarse como la integral de la energía interna específica u sobre todos los elementos de masa $mu=\rho u dV$ (Struchtrup, 2014).

$$U = mu \text{ y } U = \int \rho u dV$$

Donde

U: Energía interna del sistema

u: Energía interna por unidad de masa

m: Masa

dV: Elemento diferencial de volumen

ρ : Densidad

2.9.3 Capacidad calorífica

Se conoce como capacidad calorífica la cantidad de calor que requiere una unidad de masa para elevar su temperatura en un grado, se define mediante la expresión siguiente.

$$C = \frac{\partial q}{\partial T}$$

Donde:

C: Capacidad calorífica

$\partial Q / \partial T$: Derivada parcial del calor respecto a la temperatura

Para procesos isocóricos ($dv = 0$) la cantidad de calor intercambiada por un sistema ∂q y sus alrededores corresponde al cambio en la energía interna ($\partial q_v = dU$), la capacidad calorífica a volumen constante se define:

$$C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

Donde:

C_V : Capacidad calorífica a volumen constante

$(\partial U / \partial T)_V$: Derivada parcial de la energía interna respecto a la temperatura a volumen constante

El calor que un sistema intercambia con sus alrededores ∂q en condiciones isobáricas ($dp = 0$) representa al cambio de entalpía ($\partial q_p = dH$) la capacidad calorífica a presión constante se define:

$$C_P = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$$

Donde:

C_P : Capacidad calorífica a presión constante

$(\partial H / \partial T)_P$: Derivada parcial de la entalpía respecto a la temperatura a presión constante

2.9.4 Entalpía

El volumen (V) de un sistema con energía interna (U) requiere la adición de un trabajo (PV) para desplazar a los alrededores y brindar al sistema de un espacio, dicho trabajo corresponde a la entalpía (Vogt, 2017) . Dicha función viene expresada por

$$H = U + PV$$

Donde:

H: Entalpía

U: Energía interna

P: Presión

V: Volumen

La entalpía es una propiedad termodinámica cuyo valor total no es medible, solo se obtienen los cambios de entalpía. Seetharaman et al., (2014).

Es posible determinar los cambios de entalpía en función de los cambios en la capacidad calorífica:

$$dH = nC_p dT$$

Donde:

dH: Cambio en la entalpía del sistema

n: Número de moles

C_p: Capacidad calorífica a presión constante

dT: Cambio infinitesimal de la temperatura

2.9.5 Entropía

La entropía es una función de estado termodinámico que se define como una medida del grado de desorden molecular (Cengel & Boles, 2015). Clausius define la entropía según la expresión:

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

Donde:

dS: Cambio infinitesimal de la entropía

dQ: Cambio infinitesimal de calor

T: Temperatura

De acuerdo a (Saggion, Faraldo , & Pierno, 2019) Los procesos ocurridos en la naturaleza son irreversibles cuando $dS > 0$, por otro lado, cuando $dS < 0$ se consideran procesos antinaturales o reversibles, finalmente los procesos se encuentran en equilibrio cuando $dS = 0$.

2.10 Primera y segunda ley de la termodinámica

La primera ley de la termodinámica, conocida como como la ley de la conservación de la energía, permite estudiar las relaciones entre las diversas formas de energía, estipula que la energía solo se transforma, no puede ser creada ni destruida (Cengel & Boles, 2015). Matemáticamente la primera ley se representa como.

$$\Delta U = Q + W$$

Donde:

ΔU : Cambio en la energía interna del sistema

Q : Calor agregado al sistema

W : Trabajo realizado sobre el sistema

La segunda ley de la termodinámica enuncia la espontaneidad de ocurrencia de un proceso, el cual adquiere una determinada dirección (Cengel & Boles, 2015). De acuerdo con Matsushita et al., (2018) las definiciones de la segunda ley convergen en “*La entropía de un sistema aislado siempre aumenta en un proceso irreversible; si el proceso es un proceso reversible, la entropía es constante*”

Las relaciones entre la primera y segunda ley se desarrollan según las ecuaciones.

$$TdS = dU + PdV$$

$$TdS = dH + VdP$$

2.11 Energía libre de Gibbs

Es una función termodinámica que define el máximo trabajo que puede realizar un proceso a temperatura y presión constantes Howell et al., (1990). Se describe mediante la siguiente relación.

$$G = H - TS$$

Donde:

G: Energía libre de Gibbs

H: Entalpia

T: Temperatura

S: Entropía

Para las reacciones químicas el cambio en la energía libre de Gibbs es la diferencia de las energías de sus productos y reactantes. La espontaneidad de una reacción química ocurre y se ve favorecida cuanto más negativo es el valor ΔG

$$\Delta G^{\circ} = \sum G_{\text{productos}}^{\circ} - \sum G_{\text{reactantes}}^{\circ}$$

En función de la constante de equilibrio el cambio de energía libre de una reacción química a temperaturas y presiones constantes determinan la isoterma de Van't Hoff, la que se expresa por.

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K$$

Donde:

R: Constante universal de los gases

T: Temperatura

K: Constante de equilibrio de la reacción química

2.12 Diagramas de Ellingham

Los diagramas de Ellingham grafican la energía libre de Gibbs como función de la temperatura la cual permite analizar la reactividad y estabilidad de las especies en sus respectivas reacciones de formación en estado estándar, así como determinar la presión parcial de oxígeno en el estado de equilibrio (Matsushita & Mukai, 2018). Tanto la energía libre de Gibbs como las variables termodinámicas presentes en los diagramas de Ellingham se presentan en su forma estándar.

A pesar de no brindar información cinética, en pirometalurgia estos diagramas determinan las condiciones termodinámicas para la ocurrencia de reacciones de oxidación y reducción, además, permite comparar la estabilidad entre distintas reacciones.

2.12.1 Construcción del diagrama

Las reacciones presentes en los diagramas son calculadas para un mol de oxígeno, las cuales en los diagramas de Ellingham adquieren la forma de una ecuación lineal de la forma ($\Delta G^\circ = A + BT$) donde A y B son constantes las que respectivamente representan a la entalpía estándar y la entropía estándar, que a su vez representa la pendiente de la ecuación.

$$\begin{array}{c} \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - \Delta S^\circ T \\ \quad \downarrow \quad \quad \downarrow \\ \Delta G^\circ = A + BT \end{array}$$

Figura 10 Ecuación lineal en los diagramas de Ellingham

Fuente.- Elaboración propia

Los cambios en la pendiente en las reacciones dentro de los diagramas de Ellingham representan cambios de estado en la reacción.

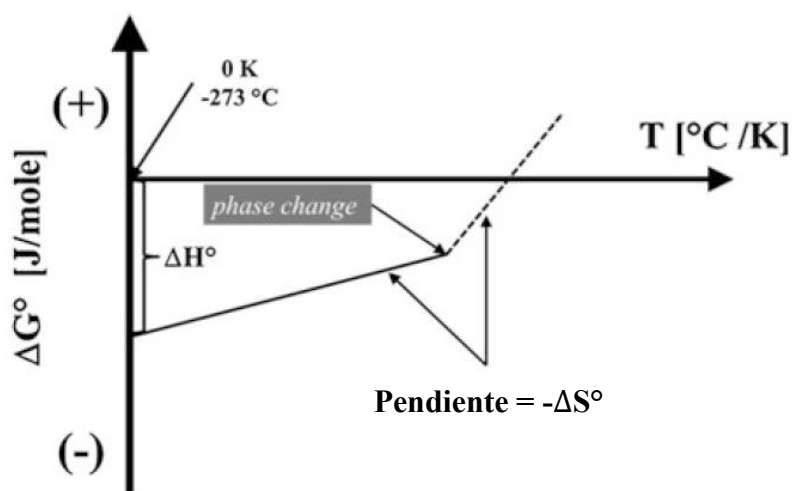


Figura 11 Cambio en la pendiente en los diagramas de Ellingham

Fuente.- (Jaramillo & Plascencia, 2016)

2.12.2 Escala nomográfica de Richardson

Richardson introdujo las escalas nomográficas en los diagramas los cuales indican el efecto de la presión en los diagramas de Ellingham, se determinan mediante la isoterma de Van't Hoff, a través de la cual se obtienen las relaciones de presiones: CO/CO_2 ; O_2 ; $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$; $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$; S_2 las cuales se grafican en forma paralela a los ejes, ello permite leer la composición del gas en equilibrio a cualquier temperatura (Joffré, 1993).

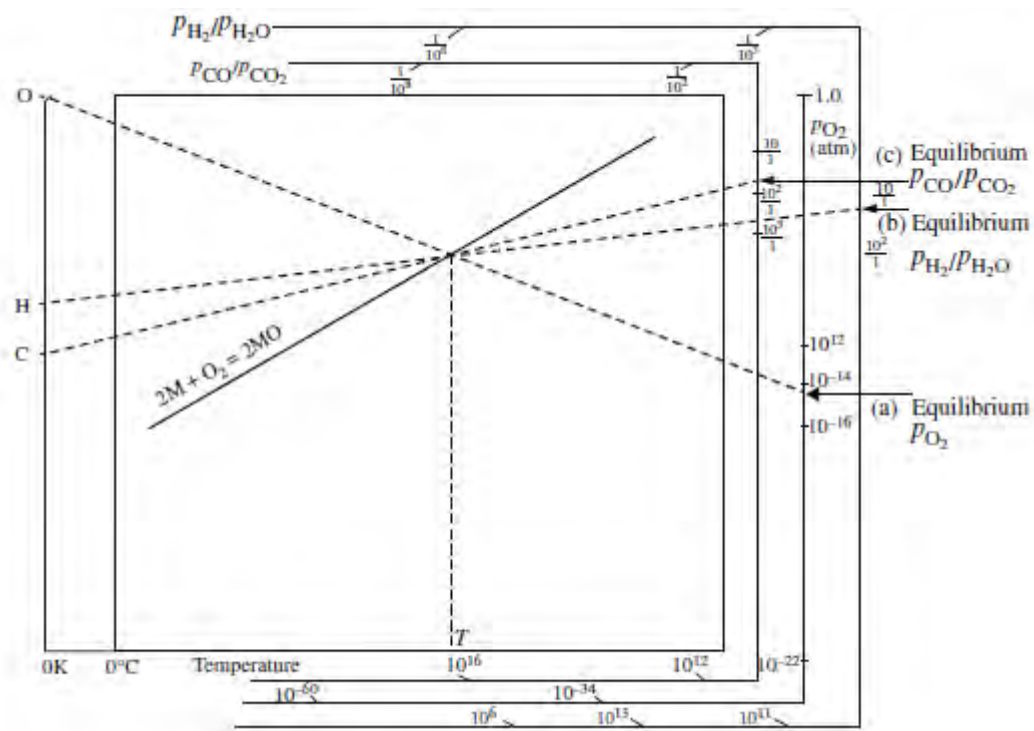
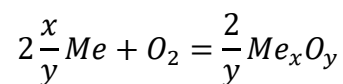


Figura 12 Escala nomográfica para los ratios de presiones de equilibrio CO/CO₂; O₂; H₂/H₂O

Fuente.- Shamsuddin, (2021)

2.12.3 Diagrama de Ellingham Richardson para óxidos

El análisis de los elementos oxidados presentan las escalas de presiones parciales de CO/CO₂; O₂; H₂/H₂O, las reacciones de formación de los óxidos se formulan para un mol de oxígeno, presentan la relación general (Jaramillo & Plascencia, 2016) :



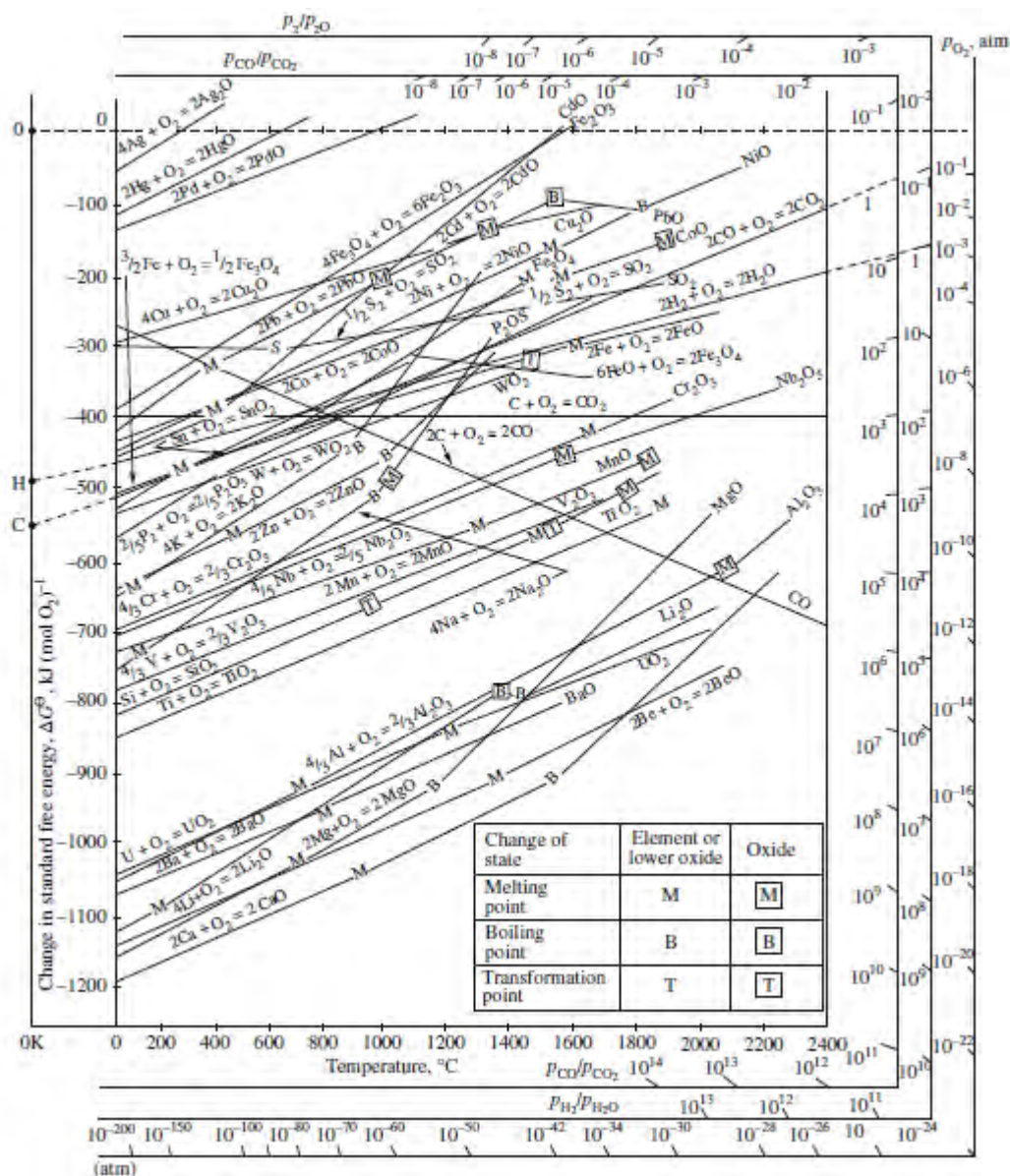
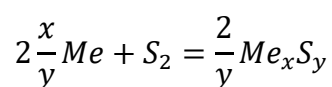


Figura 13 Diagrama de Ellingham Richardson de la formación de óxidos

Fuente.- Shamsuddin, (2021)

2.12.4 Diagrama de Ellingham Richardson para sulfuros

Los diagramas de Ellingham Richardson aplicados a los sulfuros presentan las escalas de presiones parciales de S_2 , H_2S/S_2 , las reacciones de formación de los óxidos se formulan para un mol de oxígeno, presentan la relación general (Vignes, 2011) :



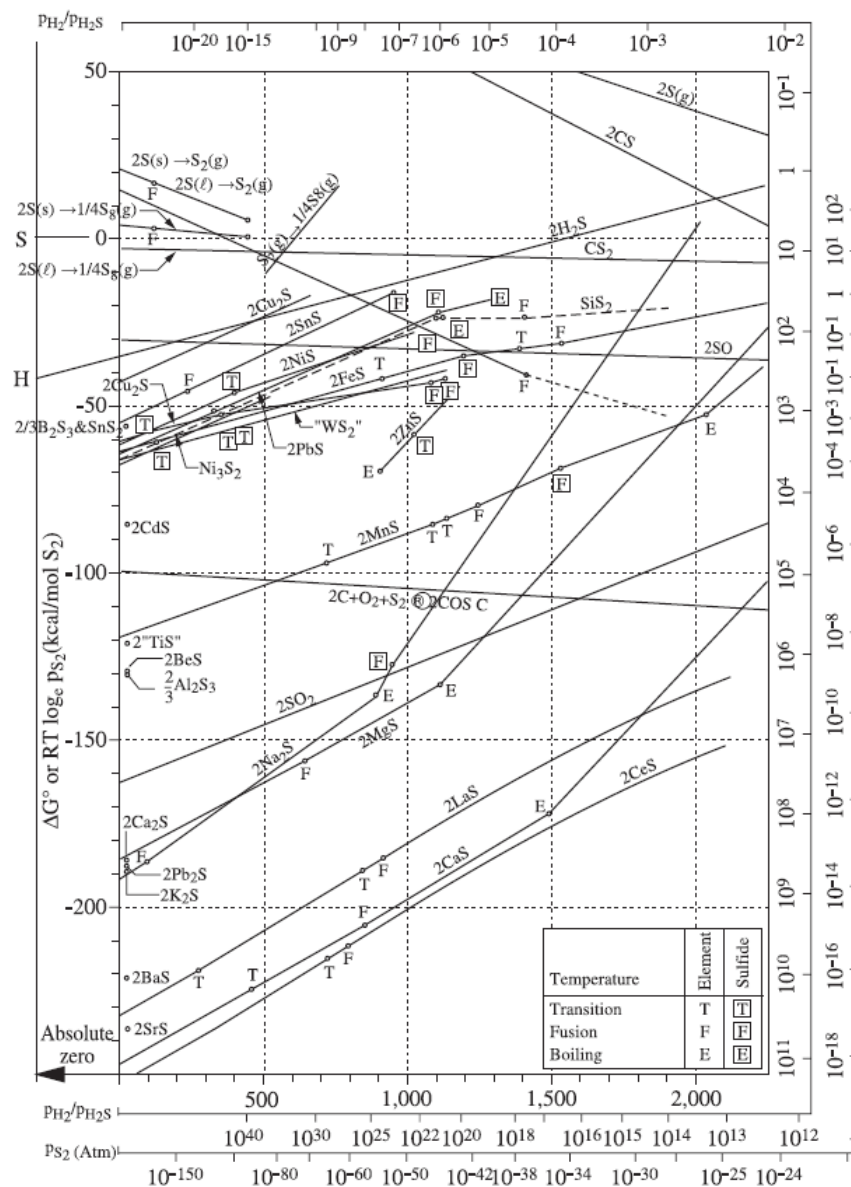


Figura 14 Diagrama de Ellingham Richardson de la formación de sulfuros

Fuente.- Vignes, (2011)

2.12.5 Interpretación de los diagramas de Ellingham

En metalurgia extractiva, los diagramas de Ellingham permiten conocer las condiciones a las cuales se producen las reacciones de oxidación o reducción, permite también comparar 2 reacciones.

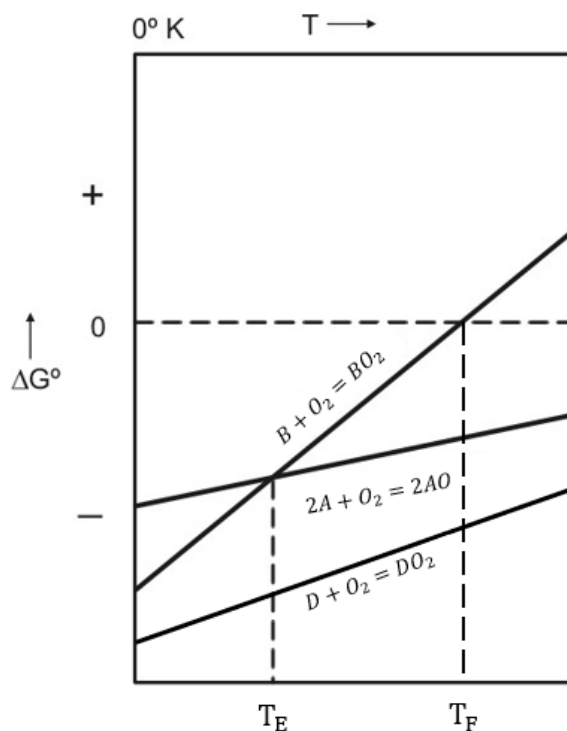


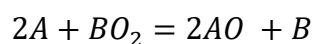
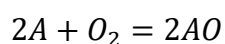
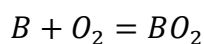
Figura 15 Diagrama de Ellingham de la oxidación de los metales A, B y D

Fuente.- Elaboración propia

Graficamente se observa que la recta correspondiente a la formación del óxido D es la que se encuentra en la parte inferior del diagrama, es decir, representa al óxido de mayor estabilidad, el elemento D actúa como reductor de los óxidos cuyas rectas se grafiquen encima de este.

La temperatura T_F representa al corte de la recta de la reacción de formación del óxido, de ese modo, a mayores temperaturas se produce la descomposición del óxido

Partiendo de las reacciones de formaciones de los óxidos A y B las cuales posteriormente se restan



Al comparar las reacciones de ambos óxidos, para temperaturas menores a T_E las especies A y BO_2 son estables, mientras que a temperaturas mayores a T_E , son estables las especies AO y B ello nos permite analizar las condiciones en las que uno u otro metal puede ser reducido.

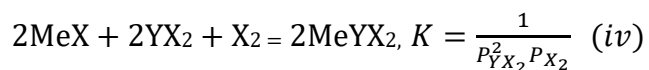
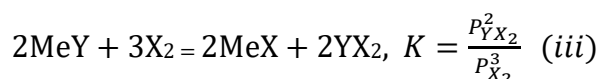
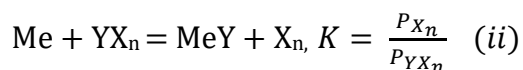
2.13 Diagramas de Kellog

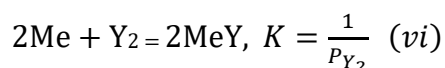
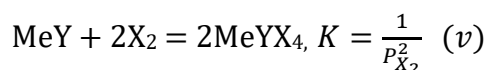
También conocidos como diagramas de estabilidad o predominancia, estos diagramas permiten predecir las especies que se obtienen bajo condiciones dadas de temperatura y presiones parciales, como resultado; grafican áreas en los que es posible determinar las especies termodinámicamente estables.

Los diagramas se grafican de acuerdo a la regla de fases de Gibbs, usualmente las áreas de predominancia se presentan en función a las presiones parciales de los gases SO_2 y O_2 los cuales representan los ejes en el diagrama (Jaramillo & Plascencia, 2016)

2.13.1 Construcción de los diagramas de predominancia

Para el sistema de componentes (Me, Y, X) donde el elemento metálico se representa como Me y las especies gaseosas Y y X, (Jaramillo & Plascencia, 2016) plantean las reacciones siguientes, las actividad de los compuestos en estado condensado se considera como una unidad, por lo que la constante de equilibrio viene expresada en término de las presiones parciales de Y y X,





Se toman logaritmos sobre las constantes cinéticas para cada ecuación

$$(i) \log K = -\log P_{\text{X}_2}$$

$$(ii) \log K = \log P_{\text{X}_n} - \log P_{\text{YX}_n}$$

$$(iii) \log K = 2\log P_{\text{YX}_2} - 3\log P_{\text{X}_2}$$

$$(iv) \log K = -(2\log P_{\text{YX}_2} + \log P_{\text{X}_2})$$

$$(v) \log K = -2\log P_{\text{X}_2}$$

$$(vi) \log K = -\log P_{\text{Y}_2}$$

Las relaciones previamente desarrolladas corresponden a ecuaciones de primer orden, las cuales se grafican formando los diagramas de Kellog, se aprecia que todas las relaciones se presentan en términos de las presiones parciales de X así como Y, en el diagrama los logaritmos de dichas presiones corresponden a los de las abscisas y ordenadas.

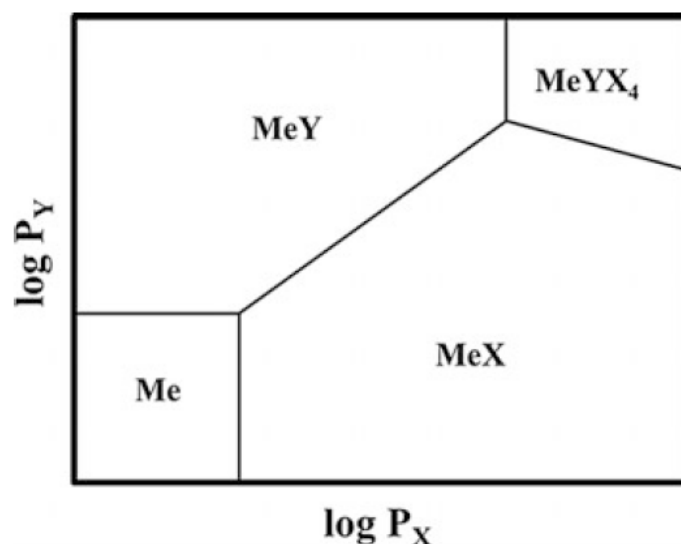


Figura 16 representación esquemática del diagrama de Kellog para el sistema Me-X-Y

Fuente.- Jaramillo & Plascencia,(2016)

Los diagramas de predominancia se grafican en función de la presión parcial de O_2 , la cual se presenta en el eje de las abscisas, y la presión parcial de SO_2 , presente en el eje de las ordenadas, ello permite controlar la fase gaseosa a determinada temperatura para producir las especies esperadas. (Jaramillo & Plascencia, 2016)

2.13.2 Cambios de estabilidad en los diagramas de Kellog

Los cambios de temperatura influyen en la constante de equilibrio en las reacciones, dichos cambios se reflejan en los diagramas de Kellog, de ese modo, incrementos en la temperatura disminuye el valor de la constante cinética, lo que origina que las líneas de equilibrio en los diagramas de Kellog se muevan hacia la derecha, provocando cambios en la estabilidad relativa de los compuestos (Jaramillo & Plascencia, 2016)

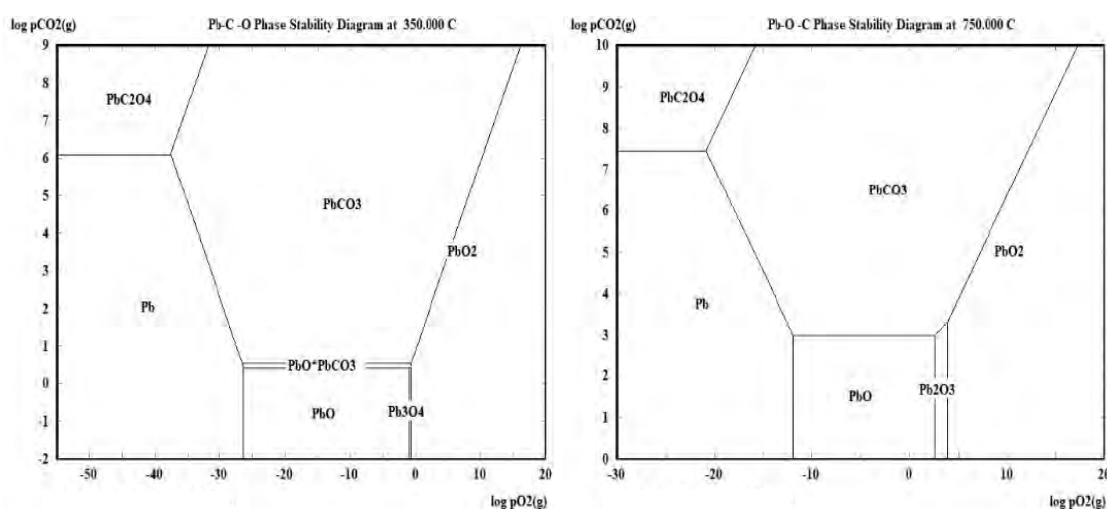


Figura 17 Cambios de estabilidad en el sistema Pb-C-O₂ en función a la temperatura

Fuente.-. Elaboración propia

2.14 Carbonato de sodio

Es una sal ternaria cuya fórmula química es Na_2CO_3 la cual se le conoce comercialmente como soda ash, posee color blanquecino y apariencia translúcida, su punto de fusión es de $850^{\circ}C$, tiene características higroscópicas es altamente soluble

además de ser altamente alcalinizante, produce efervescencia al reaccionar fuertemente con ácidos (Distribuidora de Químicos Industriales S.A., 2010).

De acuerdo al Ministerio de Economía, Argentina (2022), los procesos Solvay y Hou son usados para producir carbonato de sodio, el cual en la naturaleza se encuentra en depósitos salinos con contenidos de carbonatos, sulfatos y cloruros. Es ampliamente usado en la industria química para producir múltiples compuestos inorgánicos, así como en la producción de papel y vidrio, destaca por su uso dentro de la metalurgia del litio.

2.15 Bicarbonato de sodio

El bicarbonato de sodio es un compuesto químico de fórmula NaHCO_3 se caracteriza por tener alta solubilidad en el agua además de ser cristalino y de color blanco, se obtiene a través del proceso Solvay como un producto en sus reacciones intermedias, produce dióxido de carbono en presencia de ácidos fuertes (Lumitos, 2023). Es usado como insumo principal en los extintores tipo BC, así como como agente leudante en la industria alimentaria, además se usa como neutralizador de ácidos y regulador de pH, del mismo modo, se utiliza en la industria farmacéutica.

CAPÍTULO III

HIPOTESIS Y VARIABLES

3.1 Hipótesis

3.1.1 *Hipótesis general.*

Los diagramas de Ellingham analizan la termodinámica de la reducción directa de concentrados sulfurados de plomo con Na_2CO_3 y NaHCO_3 y consideran que no todas las especies influyen en el proceso

3.1.2 *Hipótesis específicas.*

Los diagramas de Ellingham permiten determinar las interacciones de los minerales de cobre contenidas en el concentrado de plomo en los procesos de reducción directa para obtener plomo al usar Na_2CO_3 y NaHCO_3

Los diagramas de Ellingham permiten determinar las interacciones de los minerales de zinc contenidas en el concentrado de plomo en los procesos de reducción directa para obtener plomo al usar Na_2CO_3 y NaHCO_3

3.2 Variables

3.2.1 *Variable independiente*

- Cantidad de cobre
- Cantidad de zinc.
- Temperatura.

3.2.2 *Variable dependiente*

- Termodinámica de la reducción directa de plomo.

3.2.3 Operacionalización de variables.

Se describe en la tabla 2 la operacionalización de las variables

Tabla 2
Operacionalización de Variables

VARIABLE	DEFINICIÓN TEÓRICA	DEFINICIÓN OPERACIONAL	DIMENSION	INDICADOR	UNIDAD	INSTRUMENTOS
Cantidad de cobre	Proporción de cobre presente en el sistema.	Evaluar la influencia termodinámica de los minerales de cobre en el proceso	Contenido de cobre	Porcentaje	%	Caracterización química
Cantidad de Zinc	Proporción de zinc presente en el sistema.	Evaluar la influencia termodinámica de los minerales de zinc en el proceso	Contenido de zinc	Porcentaje	%	Caracterización química
Temperatura	Magnitud física que define la energía interna de un cuerpo.	Se usará termopares y termómetros digitales para medir la temperatura	Cantidad de calor generado	Grados centígrados	°C	Termopar Termómetro infrarrojo digital
Termodinámica de la reducción de plomo	Rama que evalúa la espontaneidad y equilibrio de las reacciones.	Se evalúa la viabilidad termodinámica mediante el uso de diagramas de Ellingham	Espontaneidad de reacción	Energía libre de Gibbs	kJ/mol	Software HSC Cálculos termodinámicos

Fuente.- *Elaboración propia*

CAPÍTULO IV

METODOLOGIA

4.1 Método de investigación

El método de investigación será analítico y deductivo, puesto que se analizará las etapas del proceso de reducción directa de los concentrados de plomo y a su vez se obtendrá una conclusión general a partir del análisis específico del proceso para sintetizar y explicarlas de forma integral (Rodríguez Jiménez & Pérez Jacinto, 2017).

4.2 Tipo de investigación

Segun Ñaupas et al, (2018) y Rios (2017); utiliza el enfoque cuantitativo de carácter experimental tecnológica debido a que las variables y su comportamiento son manipuladas a fin de optimizar la eficacia o eficiencia de las tecnologías existentes mediante la aplicación del conocimiento. Así mismo, usa la medición numérica y el análisis estadístico sobre los datos recolectados para responder interrogantes de investigación.

4.3 Nivel de investigación

El estudio contempla el alcance explicativo, porque se analizará las influencias de las variables independientes como son la temperatura, el contenido de carbonato de sodio, y bicarbonato de sodio cuyo efecto determinará la obtención de plomo por reducción directa (Hernández Sampieri, et al , 2014).

4.4 Diseño de la investigación

El presente trabajo de investigación utilizará el diseño experimental, con la finalidad de establecer las variables más influyentes en el proceso de reducción directa que son las causas para el logro de la obtención de plomo que se considera el efecto. (Hernández Sampieri, et al , 2014).



Donde:

X = Variable Independiente (causas)

- Cantidad de cobre.
- Cantidad de zinc.
- Temperatura del proceso de reducción directa.

Y = Variable Dependiente (efecto)

- Termodinámica de la reducción directa del plomo.

4.5 Población de estudio

4.5.1 Población

La población corresponde a los concentrados de mineral de plomo provenientes de tres plantas metalúrgicas de concentración de minerales de plomo mediante el método de flotación, las plantas corresponden a las unidades mineras Saucito, Capstone y La Parrilla, las cuales se ubican en México.

4.5.2 Muestra

La primera etapa del estudio uso una muestra de 3kg. del compuesto formado a partir de los concentrados de minerales sulfurados de plomo provenientes de las tres

plantas metalúrgicas las cuales provienen de las unidades mineras Capstone, Saucito y la Parrilla, el compuesto se conforma por métodos mecánicos a partir de proporciones que conformaron la población, dicha muestra se seleccionó por conveniencia. El trabajo realizará el análisis termodinámico de la reducción directa realizada sobre dicho compuesto.

4.6 Técnicas e instrumentos de recolección de datos

En concordancia a lo establecido por (Ñaupas, et. al, 2018) la investigación utiliza la técnica de la observación experimental y documental, puesto que se examina atentamente el efecto producido al operar las variables, del mismo modo, analiza la documentación de diversa índole y pertinente a la investigación las que corresponden a bases de datos termodinámicas integradas aceptadas de forma internacional por la industria y la academia, las cuales corresponden a la base de datos integradas en el software HSC Chemistry así como las reportadas por NIST. Los instrumentos corresponden al uso de la lista de cotejos e instrumentos electrónicos como los softwares HSC Chemistry y SAT IPN los que se usaron para recabar los datos.

4.7 Plan de análisis de datos

Se procede con el análisis cuantitativo y cualitativo sobre los datos recolectados, se utilizarán técnicas de difracción de rayos X, los resultados se analizarán mediante software termodinámico especializado, los cuales corresponden al software SAT-IPN, y HSC así como software estadístico conforme a los objetivos planteados en el primer capítulo de la investigación,

4.8 Diagrama de flujo de la investigación

Se presenta en la ilustración 2 las operaciones a realizarse como parte de la investigación

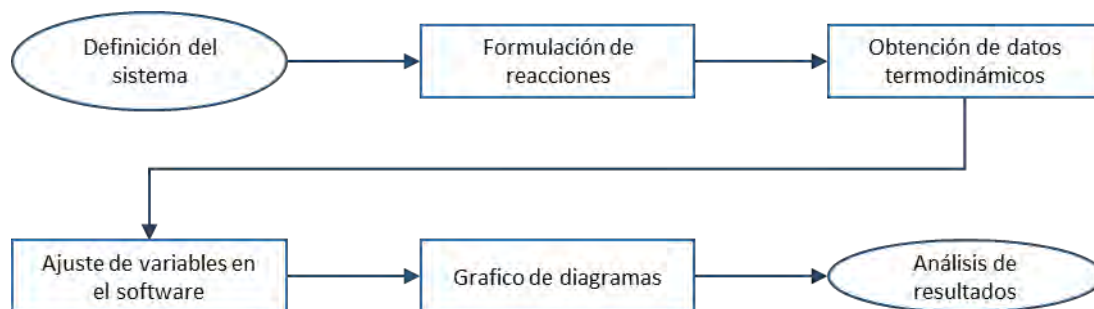


Figura 18 Diagrama de flujo del proceso de la investigación

Fuente: Elaboración propia

CAPÍTULO V

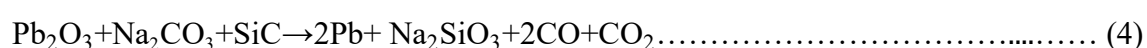
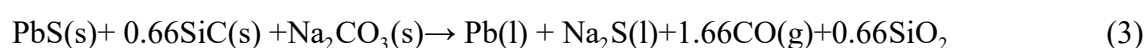
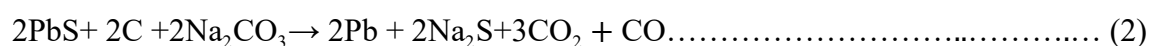
RESULTADOS DE LA INVESTIGACIÓN

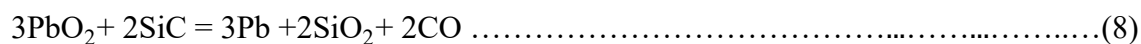
Para realizar el estudio termodinámico referido al proceso de reducción directa de concentrados sulfurados de plomo, se realiza el análisis químico y mineralógico mediante técnicas de absorción atómica y difracción de rayos X respectivamente, de ese modo el concentrado sulfurado de plomo analizó 44% de plomo, el mismo que se distribuye como PbS, Pb₂O₃, y PbO₂, de la misma manera; el concentrado analiza 4.08% de zinc, presente principalmente en forma de ZnS, por otro lado; se registra 3.06% de cobre el cual se presenta como CuFeS₂ tanto los resultados de análisis químico y mineralógico, se presentan en los anexos D y E respectivamente. En base a las especies presentes se desarrollan las principales reacciones químicas de dichos compuestos en presencia de NaHCO₃ y Na₂CO₃

5.1 Análisis termodinámico para las especies de plomo

5.1.1 Reacciones químicas para las especies de plomo

Se formulan las reacciones químicas de acuerdo a los minerales de plomo reportados por los análisis químicos y mineralógicos, la reacción 4 es desarrollada por Gutiérrez et al. (2022)





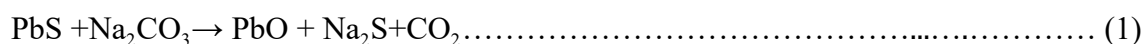
5.1.2 Determinación de las propiedades termodinámicas

Se determinan las principales propiedades termodinámicas de acuerdo a los valores reportados por el NIST, los que se reportan en el anexo B para los compuestos desarrollados en función a las reacciones desarrolladas previamente, a partir de las cuales se determina la energía libre de Gibbs estándar, la cual se calcula de acuerdo a las siguientes relaciones matemáticas:

$$G = H - TS$$

$$\Delta G^\circ = \sum G_{\text{productos}}^\circ - \sum G_{\text{reactantes}}^\circ$$

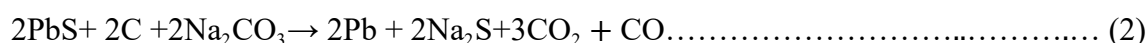
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$



$$\sum H^\circ \text{ Prod (kJ/mol): } -980 \quad \sum H^\circ \text{ Reac (kJ/mol): } -1231.18$$

$$\sum S^\circ \text{ Prod (J/mol}^\circ\text{K): } 379.47 \quad \sum S^\circ \text{ Reac (J/mol}^\circ\text{K): } 226.22$$

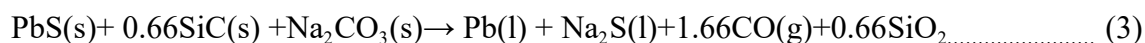
$$\Delta G = 250.62 - 0.15T$$



$$\sum H^\circ \text{ Prod (kJ/mol): } -2029.06 \quad \sum H^\circ \text{ Reac (kJ/mol): } -2462.37$$

$$\sum S^\circ \text{ Prod (J/mol}^\circ\text{K): } 1162.57 \quad \sum S^\circ \text{ Reac (J/mol}^\circ\text{K): } 463.92$$

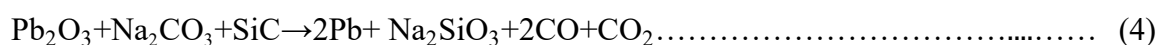
$$\Delta G = 433.31 - 0.69T$$



$$\sum H^\circ \text{ Prod (kJ/mol): } -1463.36 \quad \sum H^\circ \text{ Reac (kJ/mol): } -1278.64$$

$$\sum S^\circ \text{ Prod (J/mol}^\circ\text{K): } 531.38 \quad \sum S^\circ \text{ Reac (J/mol}^\circ\text{K): } 237.10$$

$$\Delta G = 124.98 + 0.28T$$



$$\sum H^\circ \text{ Prod (kJ/mol): } -2058.05 \quad \sum H^\circ \text{ Reac (kJ/mol): } -1694.37$$

$$\sum S^\circ \text{ Prod (J/mol}^\circ\text{K): } 852.8 \quad \sum S^\circ \text{ Reac (J/mol}^\circ\text{K): } 303.4$$

$$\Delta G = -363.67 - 0.35T$$



$$\sum H^\circ \text{ Prod (kJ/mol): } -514.88 \quad \sum H^\circ \text{ Reac (kJ/mol): } -100.42$$

$$\sum S^\circ \text{ Prod (J/mol}^\circ\text{K): } 316.92 \quad \sum S^\circ \text{ Reac (J/mol}^\circ\text{K): } 398.92$$

$$\Delta G = 414.46 - 0.082T$$



$$\sum H^\circ \text{ Prod (kJ/mol): } -393.51 \quad \sum H^\circ \text{ Reac (kJ/mol): } -436.12$$

$$\sum S^\circ \text{ Prod (J/mol}^\circ\text{K): } 343.37 \quad \sum S^\circ \text{ Reac (J/mol}^\circ\text{K): } 143.13$$

$$\Delta G = 42.62 - 0.20T$$



$$\sum H^\circ \text{ Prod (kJ/mol): } -1021.40 \quad \sum H^\circ \text{ Reac (kJ/mol): } -726.09$$

$$\sum S^\circ \text{ Prod (J/mol}^\circ\text{K): } 433.52 \quad \sum S^\circ \text{ Reac (J/mol}^\circ\text{K): } 222.58$$

$$\Delta G = -295.31 - 0.21T$$



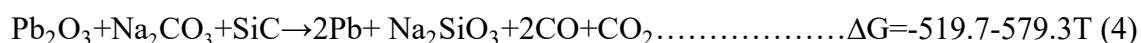
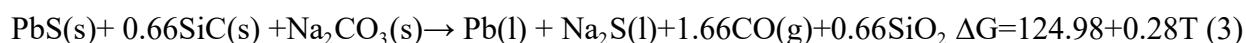
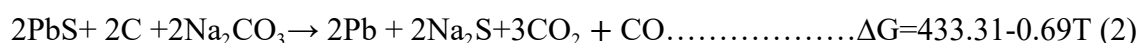
$$\sum H^\circ \text{ Prod (kJ/mol): } -2042.80 \quad \sum H^\circ \text{ Reac (kJ/mol): } -976$$

$$\sum S^\circ \text{ Prod (J/mol}^\circ\text{K): } 672.65 \quad \sum S^\circ \text{ Reac (J/mol}^\circ\text{K): } 238.82$$

$$\Delta G = -1066.80 - 0.43T$$

5.1.3 Diagramas de Ellingham para las especies de plomo

De acuerdo a las reacciones determinadas y los cálculos de energía libre de Gibbs, se construyen los diagramas de Ellingham para determinar la ocurrencia de las reacciones, las cuales se producen a 1 atm de presión.



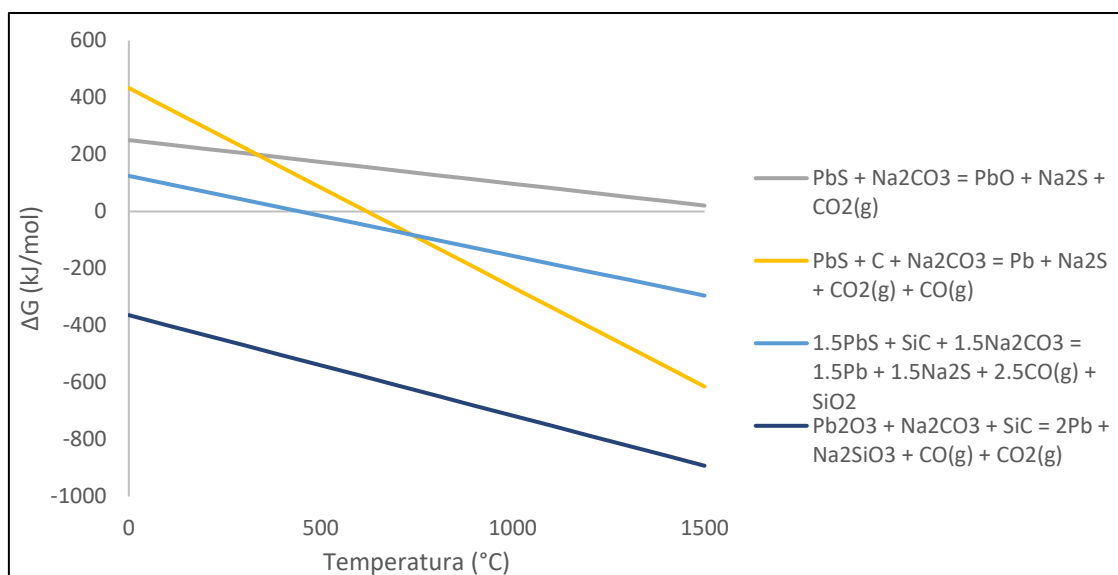
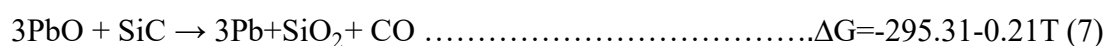
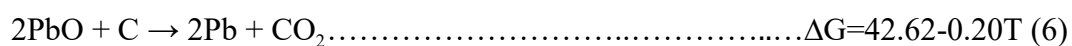
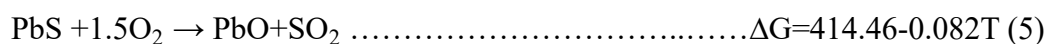


Figura 19 Diagrama de Ellingham (reacciones 1 al 4)

Fuente: Elaboración propia

La reacción 1 correspondiente a la interacción de la galena con carbonato de sodio presenta valores positivos en la energía libre de Gibbs hasta la temperatura de 1635.36°C por lo que es a partir de esta temperatura que dicha reacción ocurre de forma espontánea; por su parte; la reacción 2 ocurre de forma espontánea para temperaturas mayores a 620.21°C. La reacción número 3 presenta valores negativos respecto a la energía libre de Gibbs para temperaturas por encima de los 446°C, la reacción correspondiente al Pb_2O_3 analiza valores negativos en cuanto a su energía libre de Gibbs para todo el rango de temperaturas en estudio.



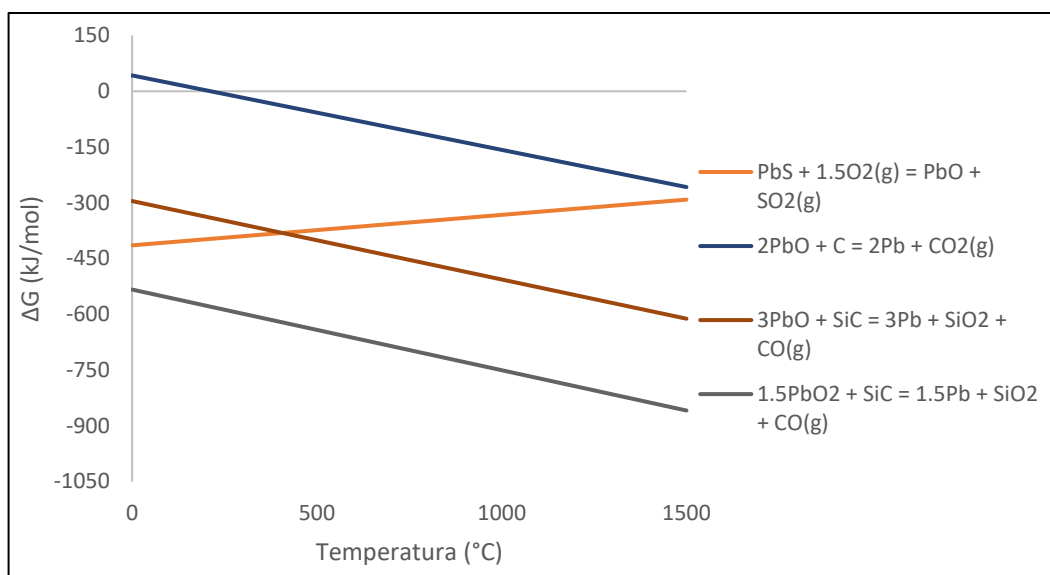


Figura 20 Diagrama de Ellingham (reacciones 5 al 8)

Fuente: Elaboración propia

Los valores de la energía libre de Gibbs son negativos para temperaturas mayores a 212.84°C para la reacción 5, por otro lado, la espontaneidad de las reacciones 6; 7 y 8 se justifica al presentar valores negativos en su energía libre de Gibbs de acuerdo al diagrama de Ellingham presentado en la figura 20

En función a los diagramas desarrollados previamente, la generación del monóxido de plomo como reacción de la galena y el carbonato de sodio no es termodinámicamente viable, conforme al diagrama global para los compuestos portadores de plomo presentado en la figura 21 los primeros 3 compuestos en reaccionar corresponden a los óxidos de plomo PbO_2 , Pb_2O_3 y PbO los que se encuentran en las reacciones 8 4 y 7, cabe señalar que el PbO contenido en la reacción 6 es la sexta en ocurrir, los siguientes compuestos en reaccionar corresponden a la galena el cual; de acuerdo al orden de reacción; se encuentra en las reacciones 5 y 3

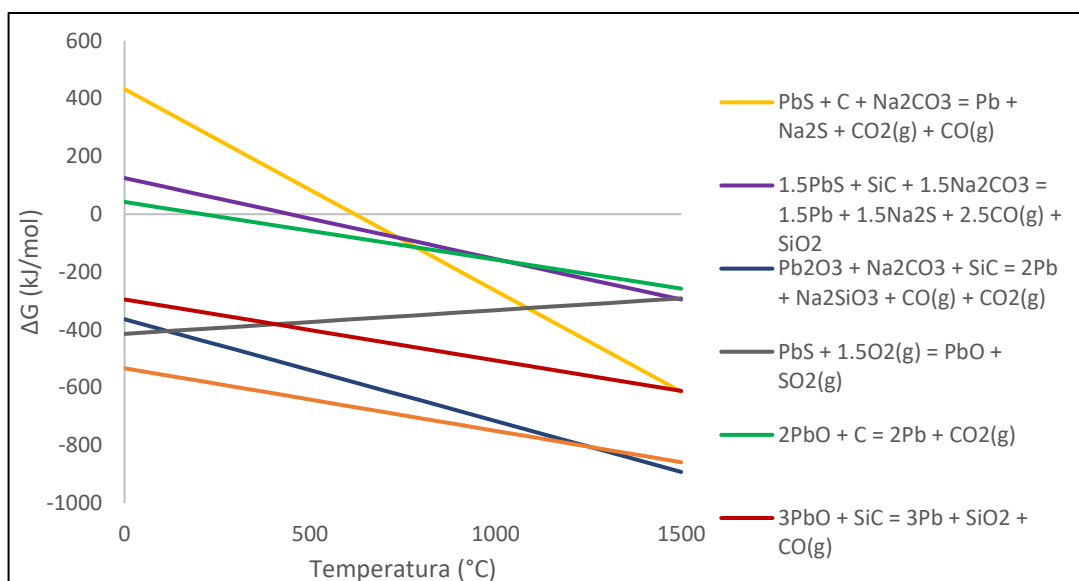


Figura 21 Diagrama de Ellingham para las especies de plomo

Fuente Elaboración propia

5.1.4 Análisis estequiométrico

En función de todas las reacciones establecidas se determinaron los requerimientos estequiométricos para determinar las cantidades teóricas de los reactantes y productos de los compuestos que intervienen en el proceso de reducción directa, para ello se usaron los datos presentados en el anexo C.



PbS: 239.27g

Na₂CO₃: 105.6g

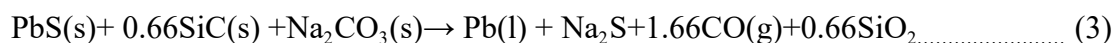
Na₂S: 78.04g

CO₂: 44.01g

CO: 28.01g

Pb: 207g

C: 12.01g



PbS: 239.27g

SiC: 40.01g

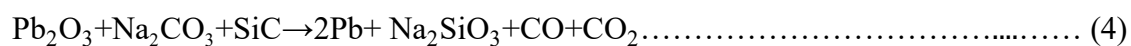
Na₂CO₃: 211.98g

Na₂S: 77.05g

CO: 28.01g

SiO₂: 60.1g

Pb: 207



Pb₂O₃ = 462.4g

Na₂CO₃ = 105.99g

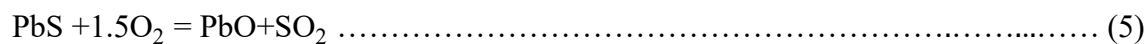
SiC = 40.1g

Pb: 414.4g

Na₂SiO₃ = 122.07 g

CO₂: 44.01g

CO: 28.01g

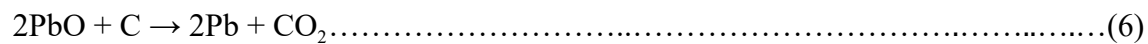


PbS: 239.27g

O₂: 48g

PbO: 223.2g

SO₂: 64.07g

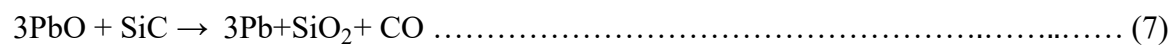


PbO: 446.40g

C: 12.01g

Pb: 414.4g

CO₂: 44.01g



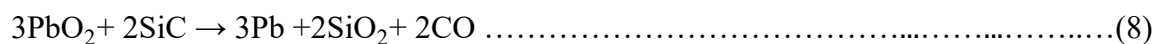
PbO: 669.6

SiC: 40.1g

Pb: 621.6g

SiO₂: 60.08g

CO: 28.01g



PbO₂: 717.6g

SiC: 40.1g

Pb: 621.6g

SiO₂: 120.18g

CO: 56.02g

De acuerdo al análisis estequiométrico se estiman las masas generadas para los compuestos portadores de plomo los que se presentan en la tabla 3

Tabla 3
Balance estequiométrico para las reacciones de plomo

Reactante	Masa (g)	Producto	Masa (g)
PbS	718.24	Na ₂ S	155.09
Na ₂ CO ₃	423.57	CO ₂	132.03
C	24.02	CO	168.14
SiC	160.31	Pb	2486
Pb ₂ O ₃	462.4	SiO ₂	240.36
O ₂	48	Na ₂ SiO ₃	122.07
PbO	1339.2	SO ₂	64.07
PbO ₂	717.6	SiO ₂	240.36

Fuente Elaboración propia

5.1.5 Análisis de la estabilidad de las fases

De acuerdo al diagrama de estabilidad de fases presentado en la figura 22 se demuestra que dentro del sistema Pb-S-O, es posible llegar a la fase de plomo metálico

para temperaturas superiores a 490°C, para lograr la estabilidad de la fase de plomo metálico es necesario contar con atmósferas altamente reductoras y libres de azufre.

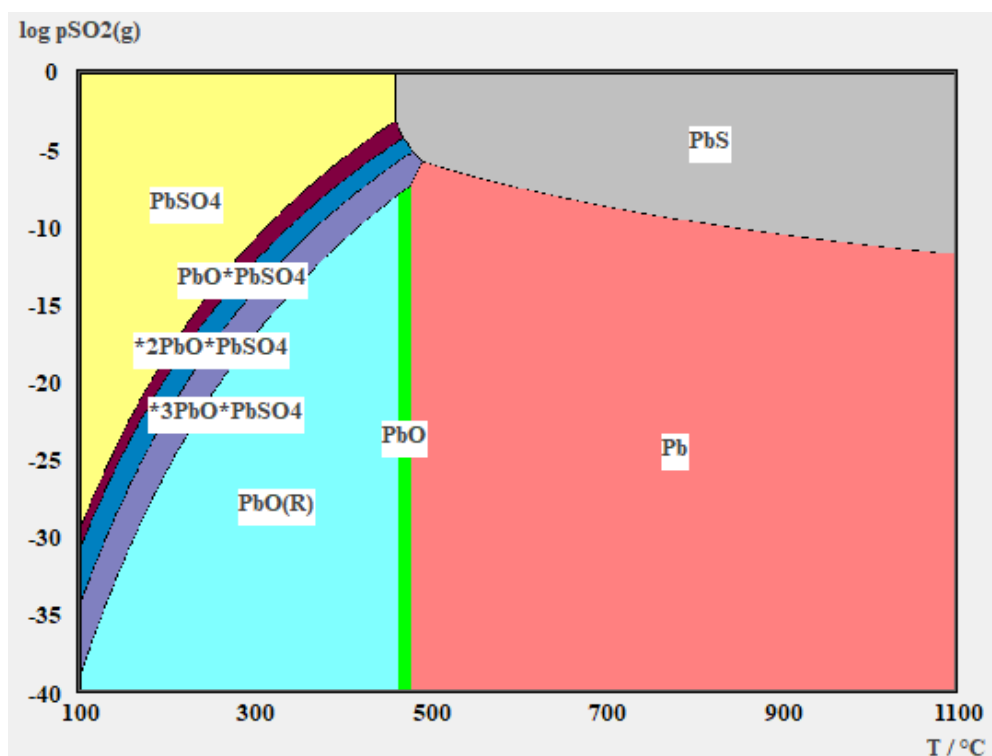
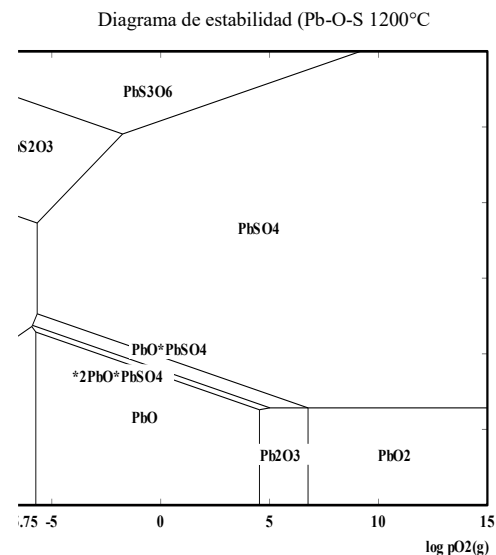
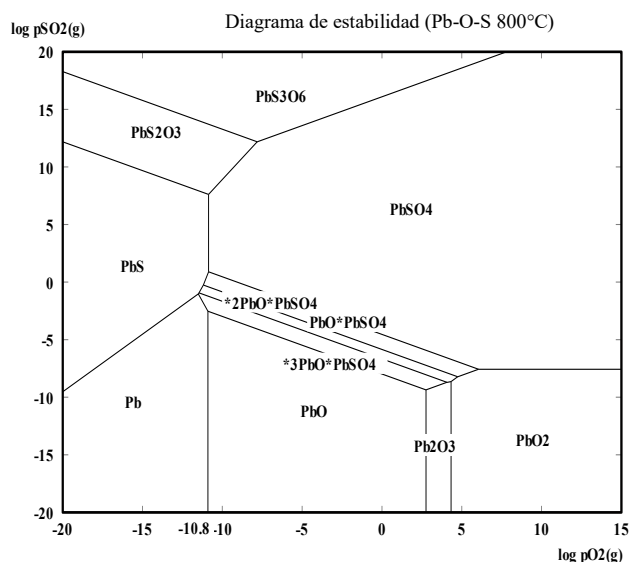


Figura 22 Diagrama de estabilidad Pb-S.O

Fuente: Elaboración propia

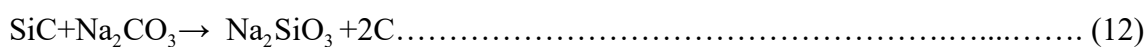
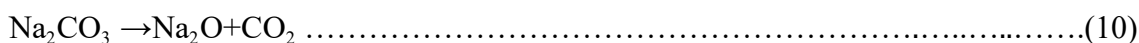
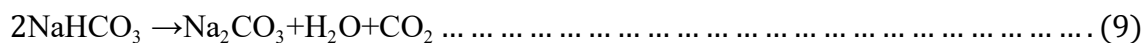
La figura 23 analiza el comportamiento de las fases presentes en el sistema Pb-S-O, se aprecia que tanto para la temperatura de 800°C y 1200°C la fase de plomo metálico se presenta bajo condiciones altamente reductoras, del mismo modo, se evidencia que conforme se incrementa la temperatura, disminuye la presión parcial de oxígeno para lograr obtener la fase de plomo metálica estable, lo que evidencia una disminución del ambiente reductor requerido para alcanzar la fase de plomo metálico, además se identifica que a mayores temperaturas se reducen las fases de especies complejas.



5.2 Análisis termodinámico para las especies no metálicas

5.2.1 Formulación de las reacciones químicas

Se formulan las reacciones químicas para los compuestos no metálicos presentes en el proceso de reducción directa de concentrados sulfurados de plomo



5.2.2 Determinación de las propiedades termodinámicas

Se determinan las principales propiedades termodinámicas de acuerdo a los valores reportados por el NIST, los que se reportan en el anexo B para los compuestos desarrollados en función a las reacciones desarrolladas previamente, a partir de las cuales se determina la energía libre de Gibbs estándar, la cual se calcula de acuerdo a las siguientes relaciones matemáticas:

$$G = H - TS$$

$$\Delta G^\circ = \sum G_{\text{productos}}^\circ - \sum G_{\text{reactantes}}^\circ$$

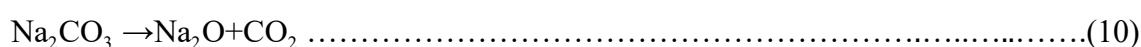
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$



$$\sum H^\circ \text{ Prod (kJ/mol): } -1810.10 \quad \sum H^\circ \text{ Reac (kJ/mol): } -1901.62$$

$$\sum S^\circ \text{ Prod (J/mol}^\circ\text{K): } 418.74 \quad \sum S^\circ \text{ Reac (J/mol}^\circ\text{K): } 203.40$$

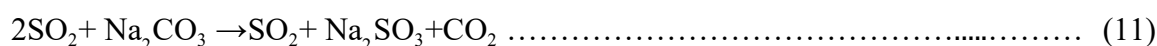
$$\Delta G = 91.52 - 0.21T$$



$$\sum H^\circ \text{ Prod (kJ/mol): } -808.61 \quad \sum H^\circ \text{ Reac (kJ/mol): } -1130.77$$

$$\sum S^\circ \text{ Prod (J/mol}^\circ\text{K): } 288.81 \quad \sum S^\circ \text{ Reac (J/mol}^\circ\text{K): } 135.02$$

$$\Delta G = 322.16 - 0.15T$$



$$\sum H^\circ \text{ Prod (kJ/mol): } -1785.27 \quad \sum H^\circ \text{ Reac (kJ/mol): } -1724.39$$

$$\sum S^\circ \text{ Prod (J/mol}^\circ\text{K): } 608.01 \quad \sum S^\circ \text{ Reac (J/mol}^\circ\text{K): } 631.46$$

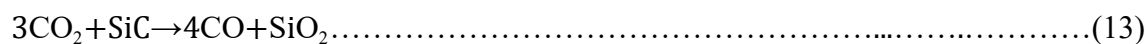
$$\Delta G = -60.88 + 0.023T$$



$$\sum H^\circ \text{ Prod (kJ/mol): } -1554 \quad \sum H^\circ \text{ Reac (kJ/mol): } -1202.67$$

$$\sum S^\circ \text{ Prod (J/mol}^\circ\text{K): } 126.28 \quad \sum S^\circ \text{ Reac (J/mol}^\circ\text{K): } 151.5$$

$$\Delta G = -351.33 + 0.025T$$



$$\sum H^\circ \text{ Prod (kJ/mol): } -1353.02 \quad \sum H^\circ \text{ Reac (kJ/mol): } -1252.42$$

$$\sum S^\circ \text{ Prod (J/mol}^\circ\text{K): } 832.11 \quad \sum S^\circ \text{ Reac (J/mol}^\circ\text{K): } 657.79$$

$$\Delta G = -100 - 0.17T$$

5.2.3 Diagramas de Ellingham para las especies no metálicas

De acuerdo a los cálculos termodinámicos desarrollados se construyen los diagramas de Ellingham para los compuestos los cuales se producen a 1atm de presión.

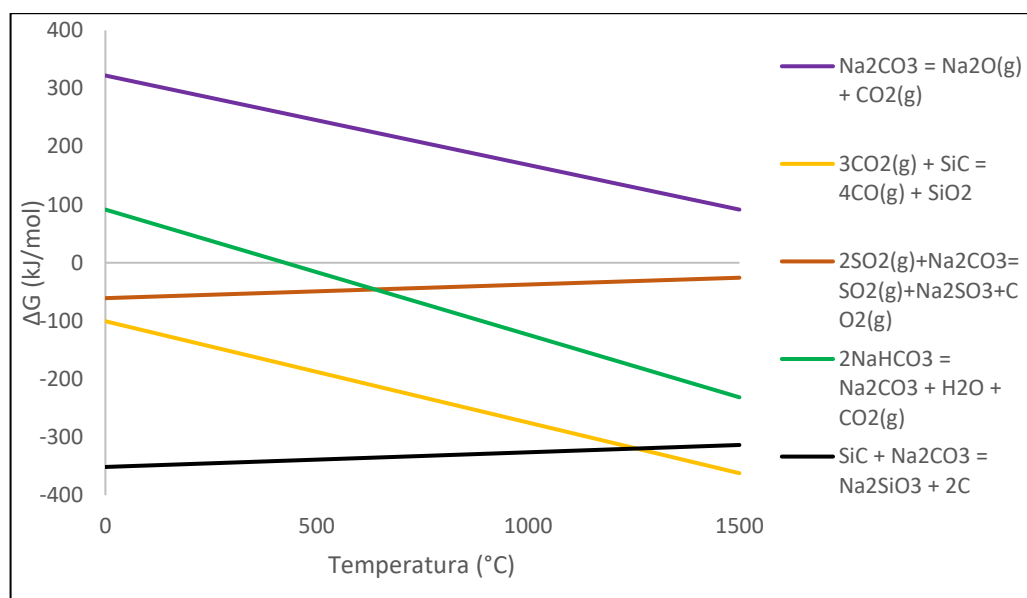
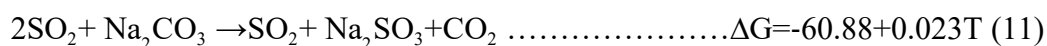
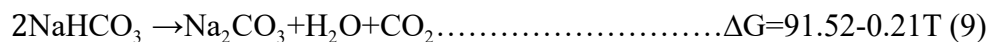


Figura 24 Diagrama de Ellingham (reacciones 9 al 13)

Fuente: Elaboración propia

La reacción 9, presenta valores negativos de ΔG para temperaturas mayores a 424.9, por otro lado, la reacción 10 presenta valores negativos de energía libre de Gibbs para temperaturas mayores a 2094.8°C, la reacción 11 por lo contrario, presenta valores negativos de delta g hasta temperaturas menores a 2596°C, las reacciones 12 y 13 presentan valores negativos en su energía libre de Gibbs. Del análisis realizado, se observa que la reacción 10 no ocurre de forma espontánea.

5.2.4 Análisis estequiométrico

De acuerdo a las reacciones desarrolladas para las especies no metálicas, se procede a realizar el análisis estequiométrico de las reacciones

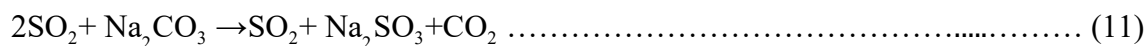


NaHCO₃: 168.02g

Na₂CO₃: 105.99g

H₂O: 18.02g

CO₂: 44.01g

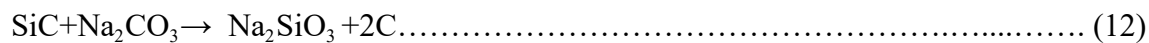


Na₂CO₃: 105.99g

SO₂: 128.14g

Na₂SO₃: 105.99g

CO₂: 44.01g

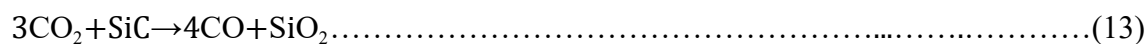


Na₂CO₃: 105.99g

SiC: 40.10g

Na₂SiO₃: 122.07g

C: 24.02g



CO₂: 132.03g

SiC: 128.14g

CO: 112.04g

SiO₂: 60.08g

La tabla 4 muestra el resumen del balance másico de las por especies generadas

Tabla 4

Balance estequiométrico para las reacciones no metálicas

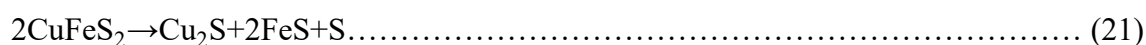
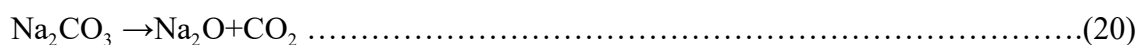
Reactante	Masa (g)	Producto	Masa (g)
NaHCO ₃	168.02	Na ₂ SO ₃	126.04
Na ₂ CO ₃	211.98	Na ₂ SiO ₃	122.07
CO ₂	132.03	C	24.02
SO ₂	128.12	CO	112.04
SiC	80.2	SiO ₂	60.09
		H ₂ O	18.02
		Na ₂ CO ₃	105.99
		CO ₂	88.02
		SO ₂	64.06

Fuente Elaboración propia

5.3 Análisis termodinámico para las especies de cobre

5.3.1 Formulación de las reacciones químicas

De acuerdo a las especies reportadas, se formulan las reacciones químicas para las especies mineralógicas de cobre.



5.3.2 Determinación de las propiedades termodinámicas

Se determinan las principales propiedades termodinámicas de acuerdo a los valores reportados por el NIST, los que se reportan en el anexo B para los compuestos desarrollados en función a las reacciones desarrolladas previamente, a partir de las cuales se determina la energía libre de Gibbs estándar, la cual se calcula de acuerdo a las siguientes relaciones matemáticas:

$$G = H - TS$$

$$\Delta G^\circ = \sum G_{\text{productos}}^\circ - \sum G_{\text{reactantes}}^\circ$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$



$$\sum H^\circ \text{ Prod (kJ/mol): } -3985.18 \quad \sum H^\circ \text{ Reac (kJ/mol): } -2456.44$$

$$\sum S^\circ \text{ Prod (J/mol}^\circ\text{K): } 828.81 \quad \sum S^\circ \text{ Reac (J/mol}^\circ\text{K): } 1215.53$$

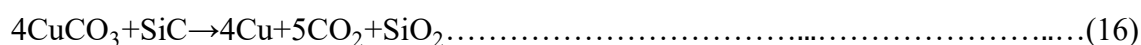
$$\Delta G = -3057.49 + 0.773T$$



$$\sum H^\circ \text{ Prod (kJ/mol): } -910.86 \quad \sum H^\circ \text{ Reac (kJ/mol): } -155.20$$

$$\sum S^\circ \text{ Prod (J/mol}^\circ\text{K): } 145.57 \quad \sum S^\circ \text{ Reac (J/mol}^\circ\text{K): } 337.20$$

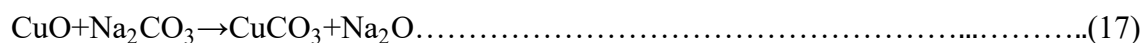
$$\Delta G = -755.66 - 0.19T$$



$$\sum H^\circ \text{ Prod (kJ/mol): } -2878.38 \quad \sum H^\circ \text{ Reac (kJ/mol): } -2456.78$$

$$\sum S^\circ \text{ Prod (J/mol}^\circ\text{K): } 1242.91 \quad \sum S^\circ \text{ Reac (J/mol}^\circ\text{K): } 367.94$$

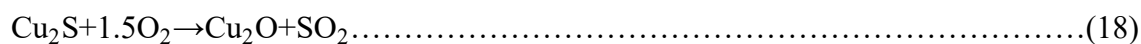
$$\Delta G = -421.6 - 0.87T$$



$$\sum H^\circ \text{ Prod (kJ/mol): } -1011.32 \quad \sum H^\circ \text{ Reac (kJ/mol): } -1288.09$$

$$\sum S^\circ \text{ Prod (J/mol}^\circ\text{K): } 162.90 \quad \sum S^\circ \text{ Reac (J/mol}^\circ\text{K): } 177.32$$

$$\Delta G = 276.77 + 0.014T$$



$$\sum H^\circ \text{ Prod (kJ/mol): } -467.41 \quad \sum H^\circ \text{ Reac (kJ/mol): } -83.3$$

$$\sum S^\circ \text{ Prod (J/mol}^\circ\text{K): } 340.77 \quad \sum S^\circ \text{ Reac (J/mol}^\circ\text{K): } 423.94$$

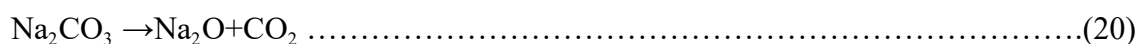
$$\Delta G = 384.11 - 0.083T$$



$$\sum H^\circ \text{ Prod (kJ/mol): } -1810.10 \quad \sum H^\circ \text{ Reac (kJ/mol): } -1901.62$$

$$\sum S^\circ \text{ Prod (J/mol}^\circ\text{K): } 418.74 \quad \sum S^\circ \text{ Reac (J/mol}^\circ\text{K): } 203.40$$

$$\Delta G = 91.52 - 0.21T$$



$$\sum H^\circ \text{ Prod (kJ/mol): } -808.61 \quad \sum H^\circ \text{ Reac (kJ/mol): } -1130.77$$

$$\sum S^\circ \text{ Prod (J/mol}^\circ\text{K): } 288.81 \quad \sum S^\circ \text{ Reac (J/mol}^\circ\text{K): } 135.02$$

$$\Delta G = 322.16 - 0.15T$$



$$\sum H^\circ \text{ Prod (kJ/mol): } -278.82 \quad \sum H^\circ \text{ Reac (kJ/mol): } -194.90$$

$$\sum S^\circ \text{ Prod (J/mol}^\circ\text{K): } 321.96 \quad \sum S^\circ \text{ Reac (J/mol}^\circ\text{K): } 124.90$$

$$\Delta G = 110.98 - 0.07T$$



$$\sum H^\circ \text{ Prod (kJ/mol): } -422.37 \quad \sum H^\circ \text{ Reac (kJ/mol): } -194.90$$

$$\sum S^\circ \text{ Prod (J/mol}^\circ\text{K): } 166.25 \quad \sum S^\circ \text{ Reac (J/mol}^\circ\text{K): } 535.20$$

$$\Delta G = -227.47 + 0.36T$$



$$\sum H^\circ \text{ Prod (kJ/mol): } -1155.66 \quad \sum H^\circ \text{ Reac (kJ/mol): } -1395.82$$

$$\sum S^\circ \text{ Prod (J/mol}^\circ\text{K): } 167.92 \quad \sum S^\circ \text{ Reac (J/mol}^\circ\text{K): } 194.83$$

$$\Delta G = 235.8 - 8T$$

5.3.3 Diagramas de Ellingham para las especies de cobre

De acuerdo a los cálculos termodinámicos establecidos, se presenta las principales reacciones de las especies de cobre contenidas en el proceso de reducción directa las cuales se producen a 1atm de presión.

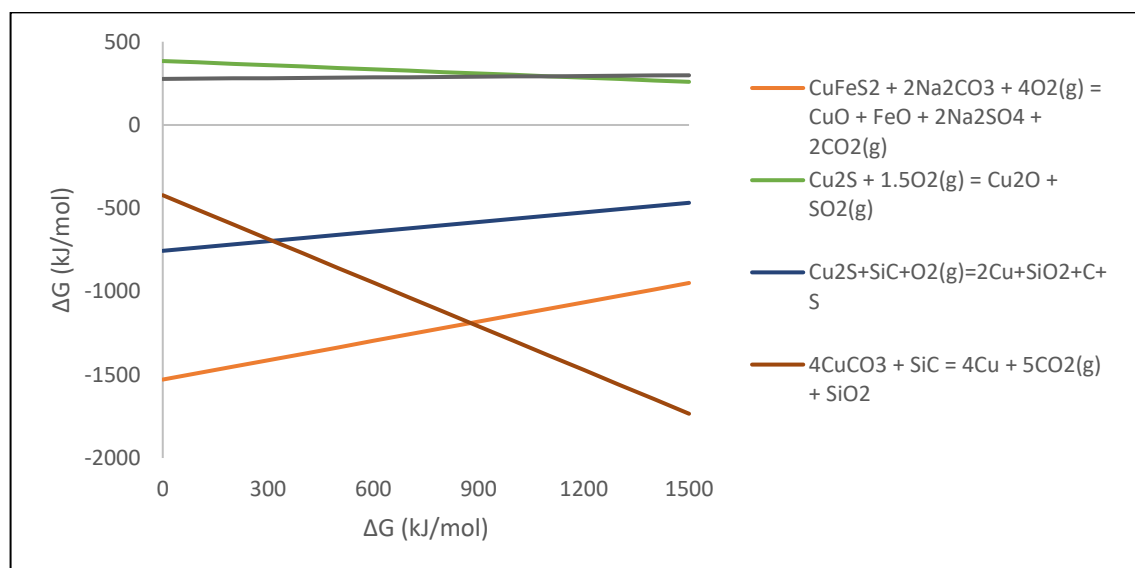
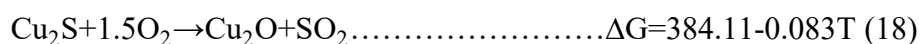
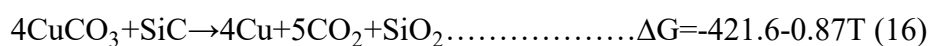
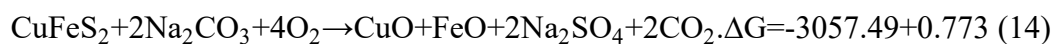


Figura 25 Diagrama de Ellingham (reacciones 14 al 18)

Fuente: Elaboración propia

De acuerdo a la figura 25 hasta la temperatura de 1500°C, las reacciones 15 y 17 presentan valores positivos de energía libre de Gibbs, por lo que no ocurren de forma espontánea, por otro lado; las reacciones 14; 16 y 18 presentan valores negativos en su energía libre de Gibbs para los mismos rangos de temperatura.

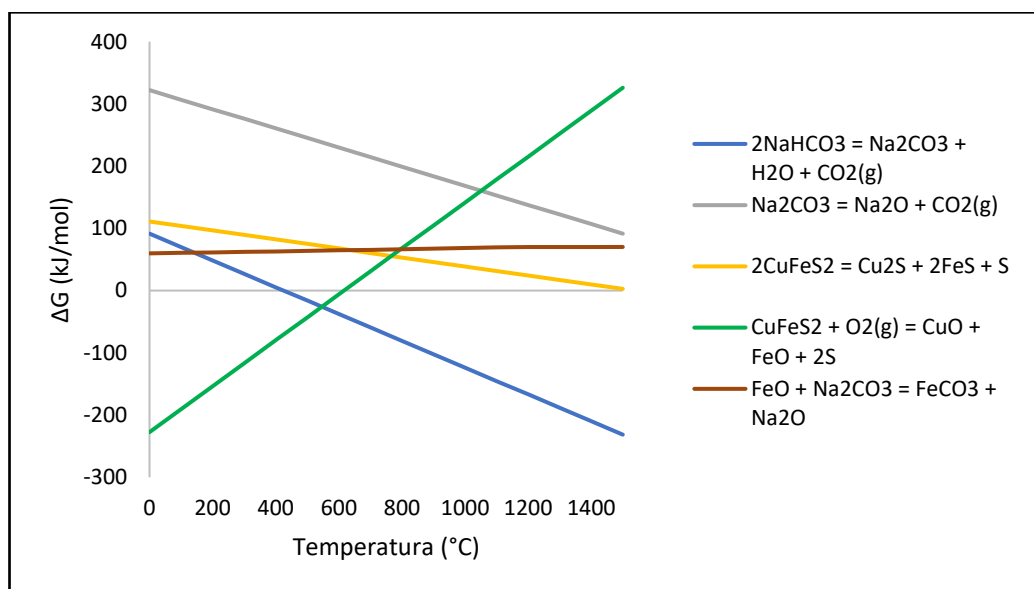


Figura 26 Diagrama de Ellingham (reacciones 19 al 23)

Fuente: Elaboración propia

Las reacciones 20 y 23 presentan valores positivos para la energía libre de Gibbs, por otro lado, la reacción adquiere valores negativos para la energía libre de Gibbs para temperaturas mayores a 1537.9°C, por su parte; las reacciones 19 y 22 adquieren valores negativos de energía libre de Gibbs para temperaturas menores a 424.9°C y 616.5°C respectivamente.

De las reacciones desarrolladas previamente, las que justifican su ocurrencia de forma termodinámica son las reacciones 14, 16, 18, 19 y 22; de las cuales; la primera en ocurrir es la reacción de la calcopirita en presencia de carbonato de sodio (reacción 14)

seguida de las reacciones 16 y 15. La reacción 22 ocurre en cuarto lugar solo hasta temperaturas menores a 616.5°C

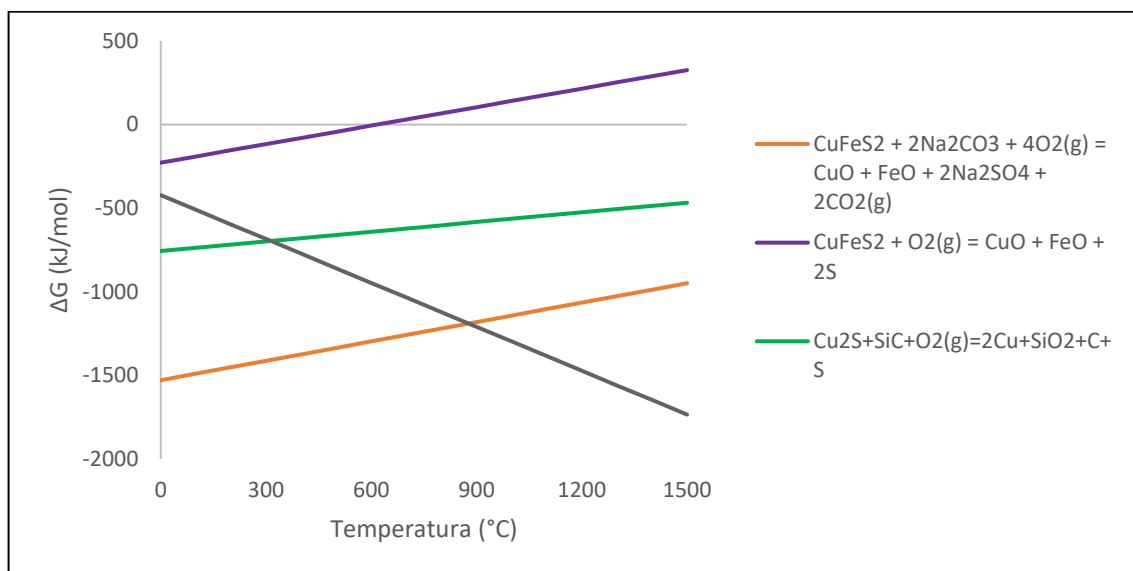


Figura 27 Diagrama de Ellingham para las especies de cobre

Fuente: Elaboración propia

5.3.4 Análisis estequiométrico

De acuerdo a las reacciones determinadas en el proceso para las especies portadoras de cobre, se realiza el análisis estequiométrico de las reacciones para determinar los requerimientos de masas durante el proceso de reducción directa.



CuFeS_2 : 185.54g

Na_2CO_3 : 211.98g

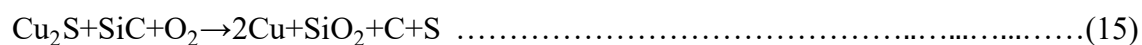
CuO : 79.55g

FeO : 71.85g

Na_2SO_4 : 284.10g

CO_2 : 88.02g

O₂: 128g



Cu₂S: 159.17g

SiC: 40.1g

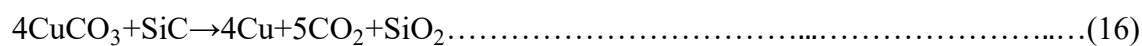
O₂: 32g

Cu: 126.11g

SiO₂: 60.08g

C: 12.01g

S: 32.06



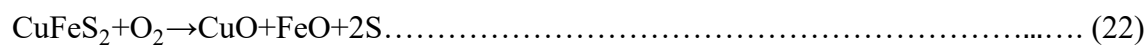
CuCO₃: 494.24g

SiC: 40.1g

Cu: 254.2g

CO₂: 220.05g

SiO₂: 60.08g



CuFeS₂: 185.54g

O₂: 32g

CuO: 79.55g

FeO: 71.85g

S: 64.16g

La tabla 5 muestra el resumen del balance de masas para las especies analizadas

Tabla 5

Balance estequiométrico para las reacciones de cobre

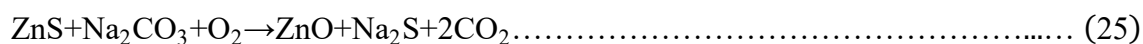
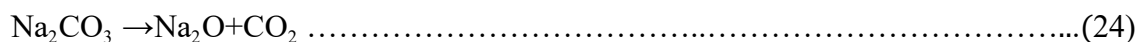
Reactante	Masa (g)	Producto	Masa (g)
CuFeS ₂	367.04	CuO	159.1
Na ₂ CO ₃	211.98	FeO	143.7
O ₂	192	Na ₂ SO ₄	284.08
SiC	80.2	CO ₂	308.07
Cu ₂ S	159.16	Cu	381.3
CuCO ₃	494.24	SiO ₂	120.18
		C	12.01
		S	96.18

Fuente Elaboración propia

5.4 Análisis termodinámico para las especies de zinc

5.4.1 Formulación de las reacciones químicas

Se formulan las reacciones químicas de acuerdo a los minerales de zinc reportados por los análisis químicos y mineralógicos.



5.4.2 Determinación de las propiedades termodinámicas

Se determinan las principales propiedades termodinámicas de acuerdo a los valores reportados por el NIST, los que se reportan en el anexo B para los compuestos desarrollados en función a las reacciones desarrolladas previamente, a partir de las cuales se determina la energía libre de Gibbs estándar, la cual se calcula de acuerdo a las siguientes relaciones matemáticas:

$$G = H - TS$$

$$\Delta G^{\circ} = \sum G_{\text{productos}}^{\circ} - \sum G_{\text{reactantes}}^{\circ}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$



$$\sum H^{\circ} \text{ Prod (kJ/mol): } -808.61 \quad \sum H^{\circ} \text{ Reac (kJ/mol): } -1130.77$$

$$\sum S^{\circ} \text{ Prod (J/mol}^{\circ}\text{K): } 288.81 \quad \sum S^{\circ} \text{ Reac (J/mol}^{\circ}\text{K): } 135.02$$

$$\Delta G = 322.16 - 0.15T$$



$$\sum H^{\circ} \text{ Prod (kJ/mol): } -1852.56 \quad \sum H^{\circ} \text{ Reac (kJ/mol): } -2464.54$$

$$\sum S^{\circ} \text{ Prod (J/mol}^{\circ}\text{K): } 610.86 \quad \sum S^{\circ} \text{ Reac (J/mol}^{\circ}\text{K): } 328.70$$

$$\Delta G = 611.97 + 0.28T$$



$$\sum H^{\circ} \text{ Prod (kJ/mol): } -717.28 \quad \sum H^{\circ} \text{ Reac (kJ/mol): } -618.10$$

$$\sum S^{\circ} \text{ Prod (J/mol}^{\circ}\text{K): } 610.86 \quad \sum S^{\circ} \text{ Reac (J/mol}^{\circ}\text{K): } 328.70$$

$$\Delta G = -99.18 - 0.006T$$



$$\sum H^{\circ} \text{ Prod (kJ/mol): } -910.86 \quad \sum H^{\circ} \text{ Reac (kJ/mol): } -420.18$$

$$\sum S^{\circ} \text{ Prod (J/mol}^{\circ}\text{K): } 88.83 \quad \sum S^{\circ} \text{ Reac (J/mol}^{\circ}\text{K): } 59.65$$

$$\Delta G = 490.68 - 0.029T$$



$$\sum H^{\circ} \text{ Prod (kJ/mol): } -197.26 \quad \sum H^{\circ} \text{ Reac (kJ/mol): } -274.90$$

$$\sum S^{\circ} \text{ Prod (J/mol}^{\circ}\text{K): } 173.37 \quad \sum S^{\circ} \text{ Reac (J/mol}^{\circ}\text{K): } 75.15$$

$$\Delta G = -77.64 + 0.098T$$

5.4.3 Diagramas de Ellingham para las especies de zinc

Las principales especies de zinc contenidas en el sistema corresponde a la esfalerita, la cual desarrolla las siguientes reacciones a partir de las cuales se desarrolla el correspondiente diagrama de Ellingham las cuales se producen a 1atm de presión.

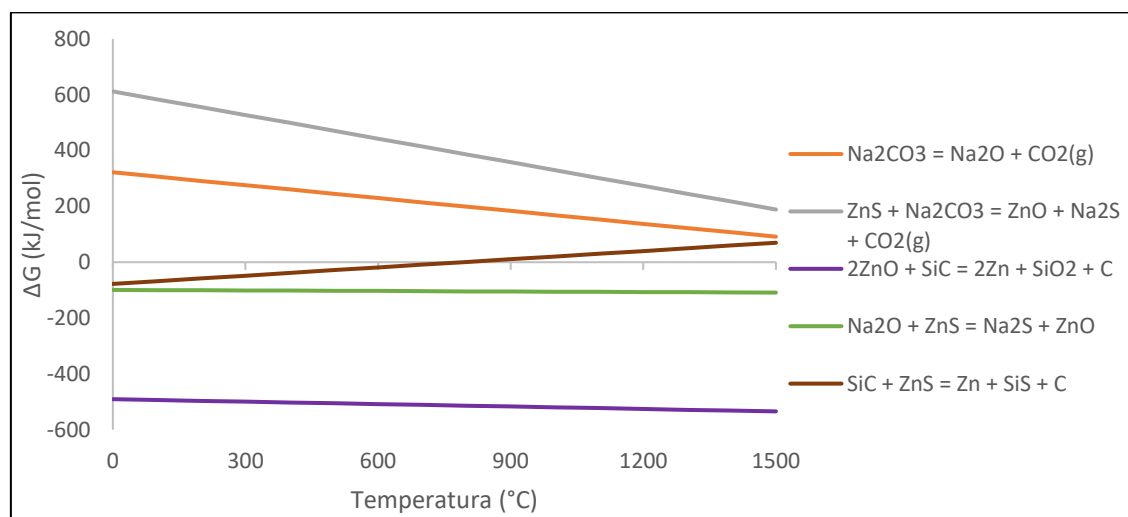
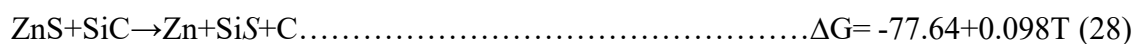


Figura 28 Diagrama de Ellingham (reacciones 24 al 28)

Fuente: Elaboración propia

Respecto a la energía libre de Gibbs las reacciones 26 y 27 presentan valores negativos, por otro lado, las reacciones 24 y 25 presentan valores positivos, la reacción 28 adquiere valores negativos en su energía libre de Gibbs para temperaturas menores a 790.4°C.

La primera reacción en ocurrir corresponde a la reacción 27, respectivamente continúan las reacciones 26 y 28 la cual solo ocurre hasta la temperatura de 790.4°C

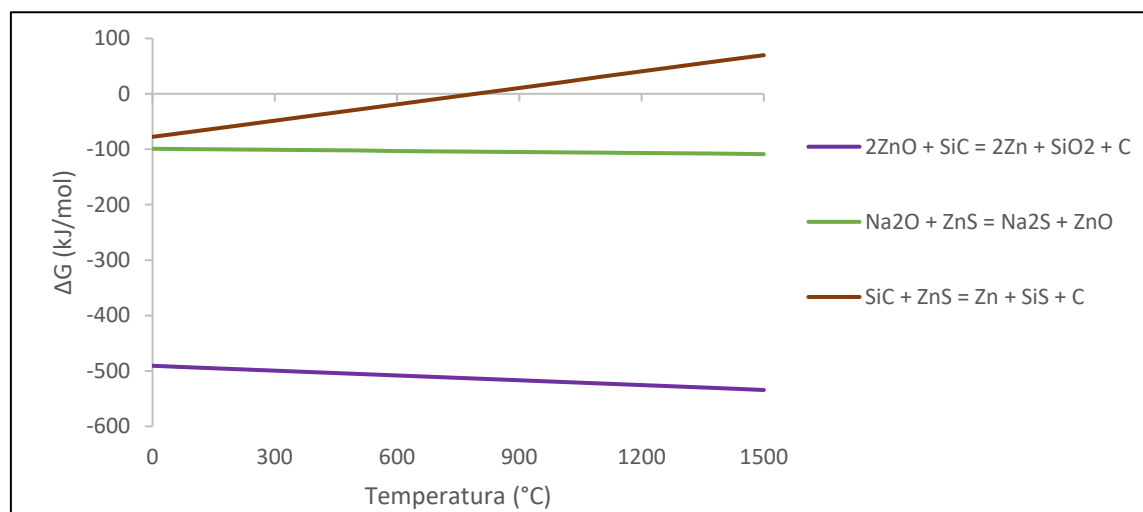
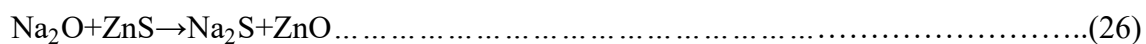


Figura 29 Diagrama de Ellingham para las especies de zinc

Fuente: Elaboración propia

5.4.4 Análisis Estequiométrico

Se realiza el análisis de las reacciones portadoras de zinc para determinar los requerimientos estequiométricos dentro del proceso.

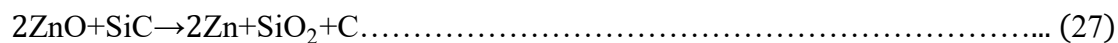


Na₂O: 61.98g

ZnS: 97.45g

ZnO: 81.38g

Na₂S: 77.05g



ZnO: 81.38g

SiO₂: 40.1g

Zn: 65.38

SiC: 40.1g

C: 12.04g



SiC: 40.1g

Zn: 65.38g

SiS: 60.15

C: 12.01g

ZnS: 97.45g

La tabla 6 muestra el resumen del balance de masas por especies de las reacciones analizadas

Tabla 6
Balance estequiométrico para las reacciones de zinc

Reactante	Masa (g)	Producto	Masa (g)
ZnS	194.9	Zn	65.38
SiC	40.1	SiS	60.15
Na ₂ O	61.98	C	12.01
		Na ₂ S	78.04
		ZnO	81.38

Fuente Elaboración propia

5.5 Análisis de las reacciones del proceso de reducción directa

Se desarrollan las relaciones estequiométricas de todas las especies en conjunto para determinar su ocurrencia.

El PbO resulta como consecuencia de la reacción 5 en la que se oxida el PbS por presencia de oxígeno, respecto a las reacciones 6 y 7; que vienen como consecuencia de la generación de PbO; es la sexta reacción la que prevalece la cual corresponde a la reacción del PbO en presencia de C, al satisfacer los requerimientos estequiométricos.

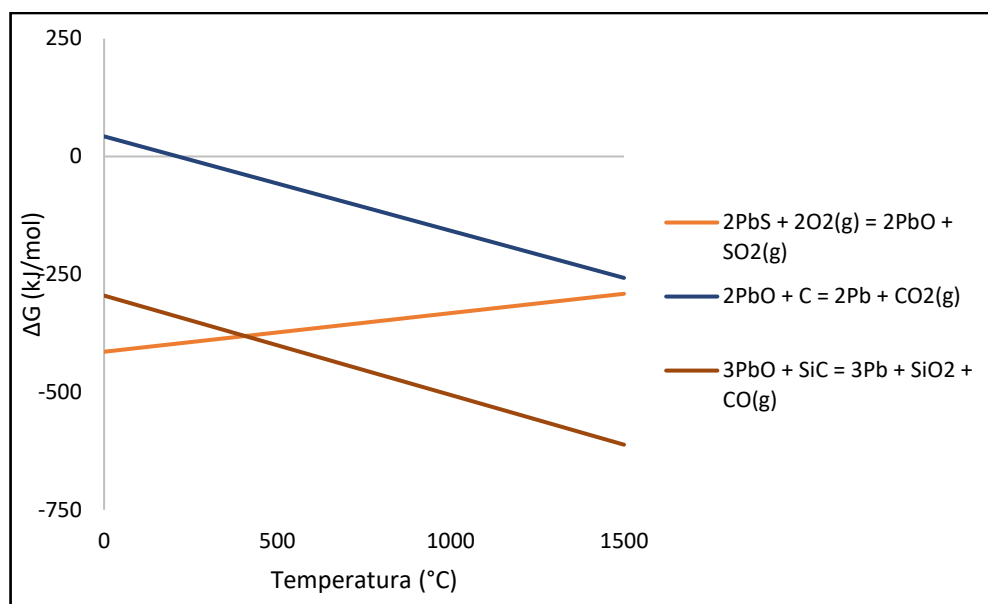


Figura 30 Diagrama de Ellingham (reacciones 5, 6 y 7)

Fuente: Elaboración propia

La reacción de la calcosina Cu_2S en presencia de carburo de silicio, que se representa en la reacción 15, está sujeta a la ocurrencia de la reacción 21, debido a que toda la calcosina que interviene en el proceso proviene de la descomposición térmica del CuFeSO_2 , de acuerdo al diagrama de Ellingham presentado en la figura 31 la calcopirita no logra reaccinar por lo que la reacción 15 no logra justificarse.

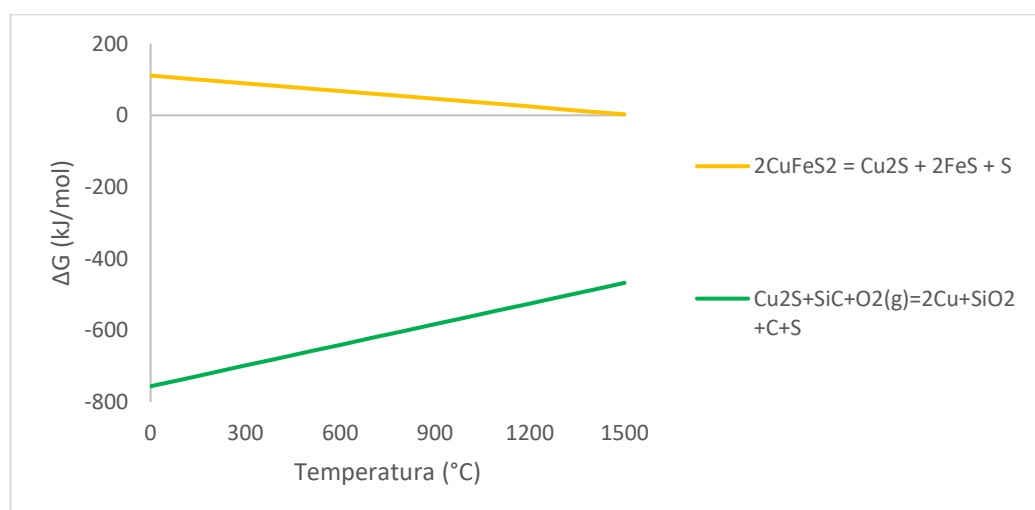


Figura 31 Diagrama de Ellingham para las especies de cobre

Fuente: Elaboración propia

Las reacciones que consumen C corresponden a la reacción 2 y 6, las que en conjunto requieren 24.02g los cuales resultan de las reacciones 12 que generan 24.02g , además; de acuerdo a la figura 32 que corresponde al diagrama de Ellingham de las 3 reacciones citadas, la reacción 12 ocurren antes que las reacciones 2 y 6 por lo que se justifica la ocurrencia estequiométrica de estas últimas 2 reacciones.

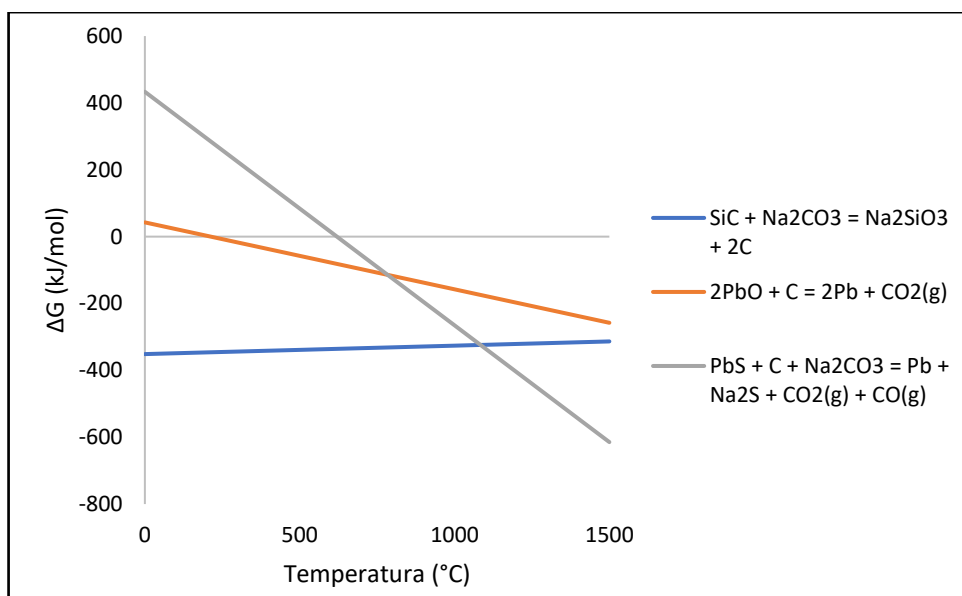


Figura 32 Diagrama de Ellingham para las reacciones aportantes de carbono

Fuente: Elaboración propia

La ocurrencia de la reacción 26 está condicionada por la descomposición del Na_2CO_3 al ser la ruta de generación del Na_2O de acuerdo a la reacción 24, del mismo modo, la reacción 27 se presenta como consecuencia de la reacción 26, sin embargo, de acuerdo al diagrama de Ellingham de la figura 33, se aprecia que la reacción 24 no ocurre de forma espontánea, con lo que las reacciones 26 y 27 quedan desvirtuadas.

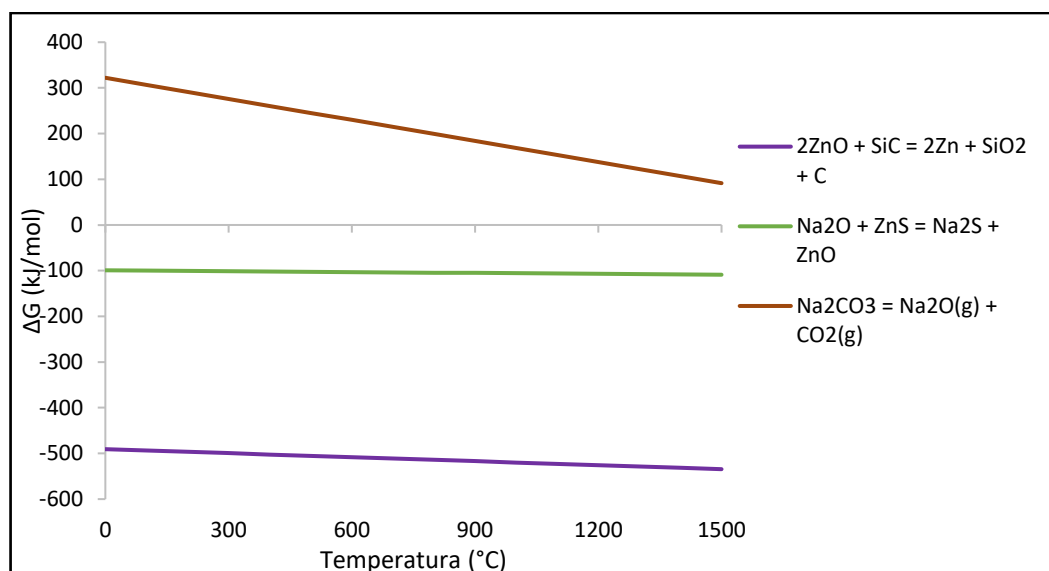


Figura 33 Diagrama de Ellingham para las reacciones portadoras de zinc

Fuente: Elaboración propia

Dentro del sistema planteado se evidencia que el NaHCO_3 actúa como aportante de Na_2CO_3 al descomponerse de acuerdo a la reacción 19, de la misma forma, el Na_2CO_3 reacciona con las especies de Pb y Cu de acuerdo a las reacciones 2; 3; 4 y 14 de las cuales la reacción del CuFeSO_2 en presencia de Na_2CO_3 presentada en la reacción 14 es la primera en ocurrir, lo cual se evidencia en el diagrama de Ellingham presentado en la figura 34 al ser la reacción 14 la que presenta los valores más negativos.

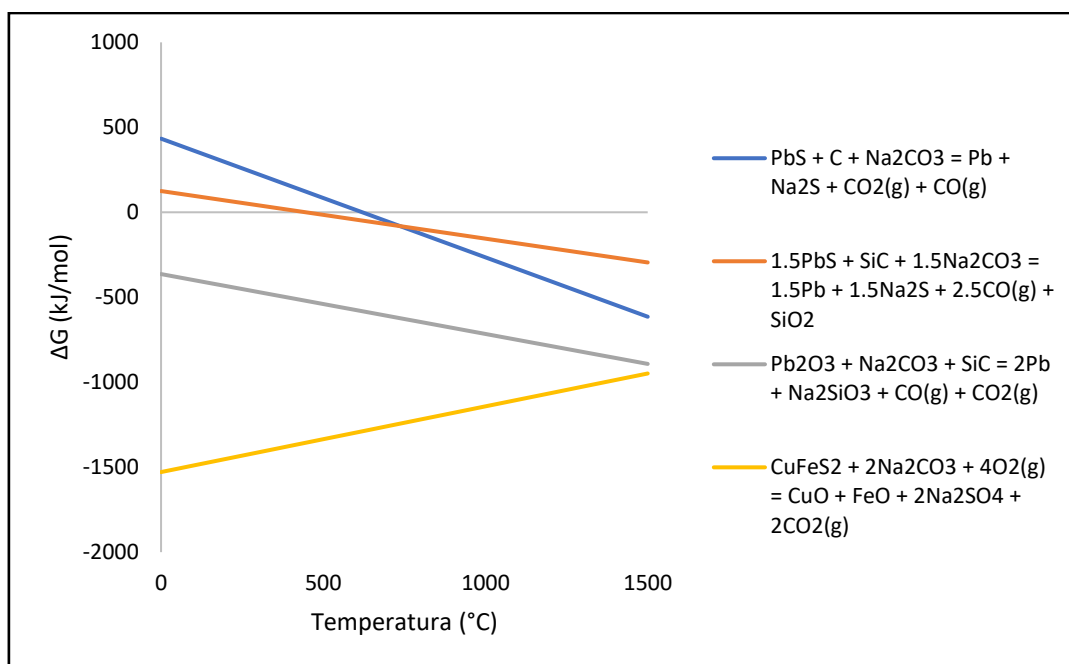


Figura 34 Diagrama de Ellingham para las reacciones de óxidos y sulfuros de plomo

Fuente: Elaboración propia

5.6 Reducción directa de concentrados sulfurados de plomo

Se desarrollan 7 pruebas de fusión reductora a partir del concentrado de plomo formado como compósito de 3 concentrados de plomo provenientes de las plantas de beneficio Capstone, Saucito y la Parrilla, el compósito se conforma por el método de cono y cuarteo, posteriormente se conformará una carga de fundición de 100 gramos para la cual se utilizan 20, 50 y 70 gramos del compósito de concentrado de plomo, las pruebas se realizaron de acuerdo al diagrama de flujo presentado en la figura 35, la tabla 7 muestra el resumen de las pruebas realizadas en las que se obtiene hasta un 86.91% de recuperación de plomo.

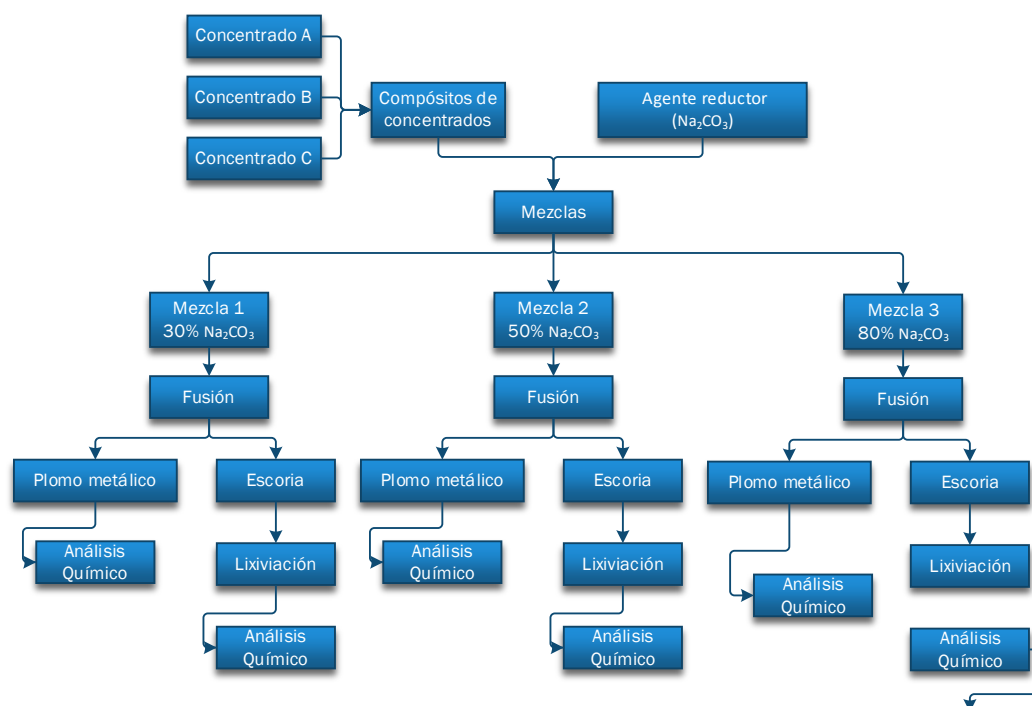


Figura 35 Diagrama de flujo de las pruebas realizadas

Fuente: Elaboración propia

Tabla 7

Pruebas de reducción directa de concentrados de plomo

Prueba	Concentrado (g)	Na ₂ CO ₃ (g)	% Rec. Pb	Temperatura (°C)
1	20	80	53.5	795
2	20	80	84.8	1258
3	20	80	64.0	950
4	50	50	86.9	990
5	50	50	11.1	840
6	50	50	59.5	900
7	70	30	22.9	850

Fuente: Elaboración propia

La figura 36 muestra la influencia de la temperatura dentro del proceso de reducción directa, de ese modo, se aprecia que las mayores recuperaciones se obtienen cuando se trabaja a temperaturas mayores a 900 °C

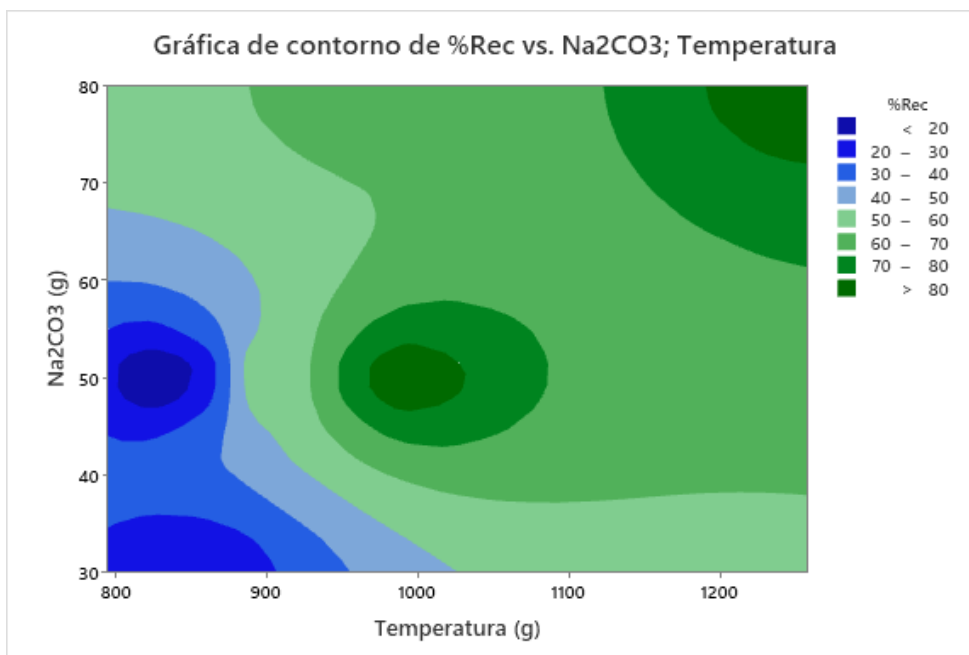


Figura 36 Gráfica de contorno de la recuperación de Pb

Fuente: Elaboración propia

De acuerdo al análisis por difracción de rayos X, las especies presentes en el concentrado sulfurado de plomo son PbS, Pb₂O₃, y PbO₂, así como ZnS y CuFeSO₂, la tabla 8 muestra la distribución cuantitativa de dichas especies

Tabla 8

Distribución porcentual de las especies en el concentrado de plomo

Especie	% Ocurrencia
PbS	48.69
PbO ₂	2.06
Pb ₂ O ₃	1.40
ZnS	4.08
CuFeSO ₂	3.06

Fuente Elaboración propia

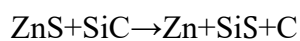
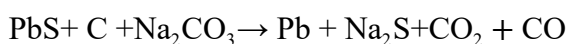
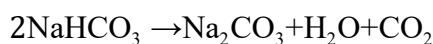
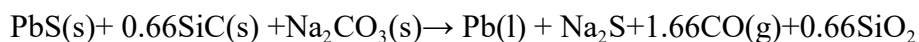
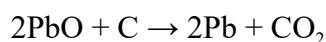
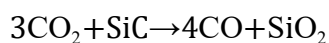
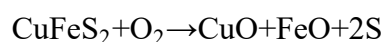
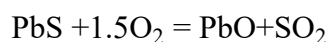
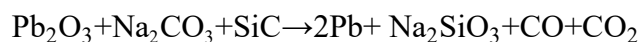
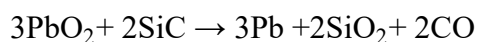
De acuerdo a la distribución porcentual de especies presentada en la tabla 8, se desarrolla la tabla 9 donde se expone la distribución mineralógica para cada escenario experimental.

Tabla 9*Distribución mineralógica para las pruebas de reducción directa*

Concentrado (g)	PbS (g)	PbO ₂ (g)	Pb ₂ O ₃ (g)	CuFeSO ₂	ZnS
20	9.74	0.41	0.28	1.77	1.22
50	24.35	1.03	0.70	4.42	3.04
70	34.08	1.44	0.98	6.19	4.26

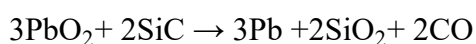
Fuente Elaboración propia

De acuerdo a los análisis desarrollados, se determina que las reacciones químicas intervinientes en el proceso de reducción directa de concentrados de plomo corresponden a las siguientes:



5.6.1 Rendimiento del proceso con 20g concentrado

Se estima el rendimiento del proceso a partir de las reacciones desarrolladas, cuando se usan 20 gramos de concentrado, para ello se determinan las masas generadas por cada reacción



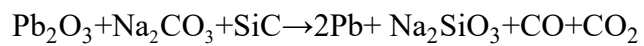
PbO₂: 0.41g

SiC: 0.046g

Pb: 0.357g

SiO₂: 0.069g

CO: 0.032g



Pb₂O₃: 0.28g

Na₂CO₃: 0.064g

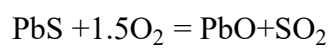
SiC: 0.024g

Pb: 0.251g

Na₂SiO₃: 0.074g

CO₂: 0.027g

CO: 0.017g

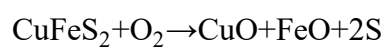


PbS: 3.89g

O₂: 0.782g

PbO: 3.64g

SO₂: 1.04g



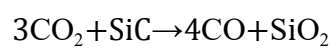
CuFeS₂: 1.77g

O₂: 0.308g

CuO: 0.769g

FeO: 0.775g

S: 0.616g

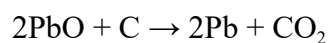


CO₂: 2.02g

SiC: 0.615g

CO: 1.72g

SiO₂: 0.92g

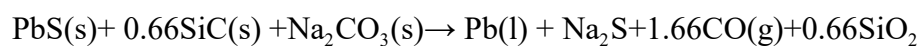


PbO: 3.64g

C: 0.098g

Pb: 3.38g

CO₂: 0.359g



PbS: 2.92g

SiC: 0.323g

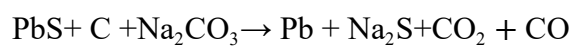
Na₂CO₃: 1.29g

Na₂S: 0.95g

CO: 0.567g

SiO₂: 0.484g

Pb: 2.53g



PbS: 2.92g

Na₂CO₃: 1.29g

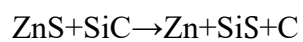
Na₂S: 0.95g

CO₂: 0.537g

CO: 0.342g

Pb: 2.53g

C: 0.147g



SiC: 0.5g

Zn: 0.81g

SiS: 0.75g

C: 0.15g

ZnS: 1.22g

La tabla 10 muestra el resumen de los productos obtenidos mediante las reacciones descritas.

Tabla 10

Balance del proceso de reducción directa con 20g de concentrado

Reactante	Masa (g)	Producto	Masa (g)
C	0.395	CO	2.68
CuFeS ₄	1.77	CO ₂	2.94
Na ₂ CO ₃	2.644	CuO	0.77
O ₂	1.08	FeO	0.78
Pb ₂ O ₃	0.28	Na ₂ S	1.90
PbO	7.28	Na ₂ SiO ₃	0.74
PbO ₂	0.41	Pb	9.05
PbS	9.73	S	0.62
SiC	1.508	SiO ₂	1.47
ZnS	1.22	SiS	0.75
		SO ₂	1.04
		Zn	0.81

Fuente Elaboración propia

De acuerdo a los resultados determinados se presenta en la tabla 11 el rendimiento del proceso de reducción directa para la obtención de plomo.

Tabla 11:

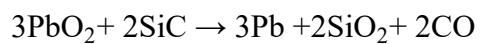
Rendimiento del proceso de reducción directa con 20g de concentrado

Pb obtenido (g)	Pb teórico (g)	Rendimiento (%)
7.46	9.05	82.43

Fuente Elaboración propia

5.6.2 Rendimiento del proceso con 50g de concentrado

Se estima el rendimiento del proceso a partir de las reacciones desarrolladas, cuando se usan 50 gramos de concentrado, para ello se determinan las masas generadas por cada reacción



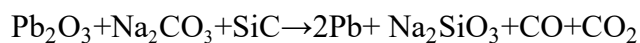
PbO₂: 1.03g

SiC: 0.11g

Pb: 0.89g

SiO₂: 0.17g

CO: 0.08g



Pb₂O₃: 0.7g

Na₂CO₃: 0.16g

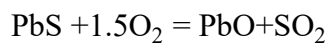
SiC: 0.06g

Pb: 0.62g

Na₂SiO₃: 0.185g

CO₂: 0.068g

CO: 0.04g

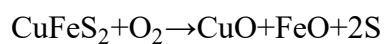


PbS: 9.73g

O₂: 1.95g

PbO: 9.10g

SO₂: 2.60g



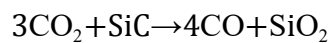
CuFeS₂: 4.42g

O₂: 0.77g

CuO: 1.54g

FeO: 1.93g

S: 1.54g

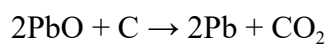


CO₂: 5.06g

SiC: 1.53g

CO: 4.29g

SiO₂: 2.3g

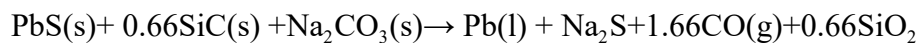


PbO: 9.1g

C: 0.24g

Pb: 8.45g

CO₂: 0.89g



PbS: 7.3g

SiC: 0.80g

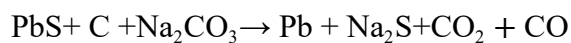
Na₂CO₃: 3.23g

Na₂S: 2.38g

CO: 1.42g

SiO₂: 1.21g

Pb: 6.33g



PbS: 7.3g

Na₂CO₃: 3.23g

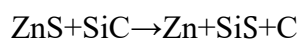
Na₂S: 2.38g

CO₂: 1.34g

CO: 0.84g

Pb: 6.33g

C: 0.368g



SiC: 1.25g

Zn: 2.04g

SiS: 1.87g

C: 0.37g

ZnS: 3.04g

La tabla 12 muestra el resumen de los productos obtenidos mediante las reacciones descritas.

Tabla 12 Balance del proceso de reducción directa con 50g de concentrado

Reactante	Masa (g)	Producto	Masa (g)
C	0.9875	CO	6.70
CuFeS ₄	4.425	CO ₂	7.36
Na ₂ CO ₃	6.61	CuO	1.92
O ₂	2.7	FeO	1.94
Pb ₂ O ₃	0.7	Na ₂ S	4.75
PbO	18.2	Na ₂ SiO ₃	1.85
PbO ₂	1.025	Pb	22.62
PbS	24.325	S	1.54
SiC	3.77	SiO ₂	3.68
ZnS	3.05	SiS	1.88
C		SO ₂	2.60
		Zn	2.03

Fuente Elaboración propia

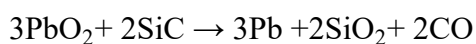
De acuerdo a los resultados determinados se presenta en la tabla el rendimiento del proceso de reducción directa para la obtención de plomo.

Tabla 13*Rendimiento del proceso de reducción directa con 50g de concentrado*

Pb obtenido (g)	Pb teórico (g)	Rendimiento (%)
19.12	22.62	84.53

Fuente Elaboración propia**5.6.3 Rendimiento del proceso con 70g de concentrado**

Se estima el rendimiento del proceso a partir de las reacciones desarrolladas, cuando se usan 70 gramos de concentrado, para ello se determinan las masas generadas por cada reacción

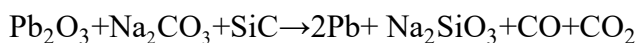
PbO₂: 1.44g

SiC: 0.16g

Pb: 1.25g

SiO₂: 0.24g

CO: 0.11g

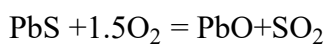
Pb₂O₃: 0.98gNa₂CO₃: 0.22g

SiC: 0.08g

Pb: 0.88g

Na₂SiO₃: 2.59gCO₂: 0.09g

CO: 0.06g

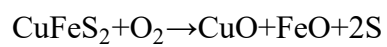


PbS: 13.63g

O₂: 2.74g

PbO: 12.74g

SO₂: 3.64g



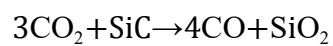
CuFeS₂: 6.19g

O₂: 1.05g

CuO: 2.69g

FeO: 2.71g

S: 2.16g

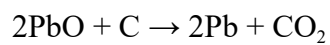


CO₂: 7.07g

SiC: 2.15g

CO: 6.02g

SiO₂: 3.22g

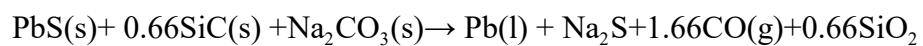


PbO: 12.74g

C: 0.34g

Pb: 11.83g

CO₂: 1.26g



PbS: 10.22g

SiC: 1.13g

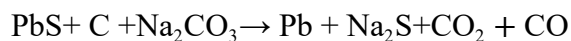
Na₂CO₃: 4.52g

Na₂S: 3.33g

CO: 1.98g

SiO₂: 1.69g

Pb: 8.86g



PbS: 10.22g

Na₂CO₃: 4.52g

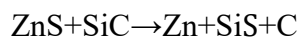
Na₂S: 3.33g

CO₂: 1.58g

CO: 1.22 g

Pb: 8.86g

C: 0.51g



SiC: 1.75g

Zn: 2.28g

SiS: 2.63g

C: 0.53g

ZnS: 4.26g

La tabla 14 muestra el resumen de los productos obtenidos mediante las reacciones descritas.

Tabla 14

Balance del proceso de reducción directa con 70g de concentrado

Reactante	Masa (g)	Producto	Masa (g)
C	1.3825	CO	9.37
CuFeS ₄	6.195	CO ₂	10.30
Na ₂ CO ₃	9.254	CuO	2.69
O ₂	3.78	FeO	2.71
Pb ₂ O ₃	0.98	Na ₂ S	6.65
PbO	25.48	Na ₂ SiO ₃	2.59
PbO ₂	1.435	Pb	31.67
PbS	34.055	S	2.16
SiC	5.278	SiO ₂	5.16

ZnS	4.27	SiS	2.63
		SO ₂	3.64
		Zn	2.84

Fuente Elaboración propia

De acuerdo a los resultados determinados se presenta en la tabla 15 el rendimiento del proceso de reducción directa para la obtención de plomo.

Tabla 15

Rendimiento del proceso de reducción directa con 70g de concentrado

Pb obtenido (g)	Pb teórico (g)	Rendimiento (%)
7.04	31.67	22.23

Fuente Elaboración propia

CONCLUSIONES

- El análisis de los diagramas de Ellingham determinó la secuencia de las reacciones presentes dentro del proceso de reducción directa de concentrados sulfurados de plomo, se demostró que los óxidos PbO_2 , Pb_2O_3 son los primeros compuestos en reaccionar en presencia de SiC y Na_2CO_3 produciendo así plomo metálico, seguidamente; ocurren las reacciones de PbS en presencia de SiC , C y Na_2CO_3 , de la misma forma se demostró que el NaHCO_3 se descompone en Na_2CO_3 para temperaturas mayores a 424.9°C y presenta reacciones equivalentes al carbonato de sodio.
- El desarrollo experimental demostró una recuperación máxima del 86.9% de plomo al usar 50g. de Na_2CO_3 y llegar a 990°C como temperatura del proceso, para estas condiciones el rendimiento alcanzado por las reacciones del proceso es de 84.53%
- Se determinó que el cobre dentro del proceso se presenta como CuFeSO_2 el cual dentro del sistema se descompone como CuO hasta temperaturas menores a 615.5°C , para temperaturas mayores a la señalada, la reacción deja de ocurrir de forma espontánea por lo que los minerales de cobre no intervienen dentro del proceso de reducción directa.
- Se evidenció que dentro del sistema la especie de zinc es el ZnS , el cual reacciona con SiC hasta temperaturas menores a 790.4°C para temperaturas mayores a la señalada, la reacción deja de ocurrir de forma espontánea, por lo que los minerales de zinc no intervienen dentro del proceso de reducción directa

RECOMENDACIONES

- Se recomienda a los profesionales interesados en el estudio termodinámico realizar pruebas de reducción directa para concentrados de plomo con diferente composición mineralógica.
- Se recomienda al departamento académico de ingeniería metalúrgica adquirir la licencia de los softwares termodinámicos, para de ese modo; enriquecer y fortalecer la formación académica de los alumnos respecto al entendimiento de la termodinámica de los procesos.
- Se sugiere a los investigadores continuar con el análisis de la reología de las escorias producidas, así como de la cinética del proceso de reducción directa de concentrados sulfurados de plomo con carbonato de sodio y bicarbonato de sodio.
- Se sugiere a los investigadores desarrollar un análisis medio ambiental referido al impacto del proceso de reducción directa de concentrados sulfurados de plomo con carbonato de sodio y bicarbonato de sodio.

BIBLIOGRAFÍA

- Baimbetov , B. S., Aitenov, K., Bekisheva , A., & Abdikerim, B. (2015). Metallic Sulphide and Sodium Carbonate Interacting. *Metal Journal*.
- Ballester, A., Sancho, J., & Verdeja, L. F. (2000). *Metalúrgia Extractiva Pocosos de Obtención*. Madrid, España: Síntesis.
- Cardarelli, F. (2018). *Materials Handbook*. Montréal, Canadá: Springer.
- Cárdenas Arbieta , F. J. (2017). *Perú Patente n° Proceso para Extraer Metales a Partir de los Concentrados de Minerales Sulfurados que los contienen Aplicando Reducción Directa con Regeneración y Reciclaje del Agente Reductor Hierro y el Fundente Carbonato de Sodio* .
- Cengel, Y., & Boles, M. (2015). *Termodinámica*. Estados Unidos: McGraw Hill.
- Distribuidora de Químicos Industriales S.A. (2010). *Ficha Técnica de Carbonato de Sodio (Soda Ash)*. Medellin: Distribuidora de Químicos Industriales S.A.
- Dutta, S. K., & Lodhari, D. R. (2018). *Extraction of Nuclear and Non-ferrous Metals* . Porto Alegre, Brasil: Springer.
- Galván Valle, K. (2017). *Fases Formadas en el Proceso de Producción de Plomo en Horno de Soplo, en Función de los Contenidos de Cobre, Antimonio y Arsénico*. Ciudad de México: IPN.
- Gutiérrez Pérez , V. H., Osorio Hernández, J. D., Sánchez Alvarado, R. G., Cruz Ramírez, A., Olvera Vázquez, S. L., & Rivera Salinas, J. E. (2022). Lead Recovery from a Lead Concentrate throughout Direct Smelting Reduction Process with Mixtures of Na₂CO₃ and SiC to 1000°C. *MDPI-Metals*.
- Hernández Sampieri, R., Fernández Collado, C., & Baptista Lucio, P. (2014). *Metodología de la Investigación*. México D.F.: McGRAW-HILL.

- Howell, J., & Buckius, R. (1990). *Principios de Termodinámica para Ingeniería*. México: McGraw Hill.
- International Lead Association. (mayo de 2021). *International Lead Association*. Obtenido de International Lead Association: <https://www.ila-lead.org/lead-facts>
- Jaramillo, D., & Plascencia, G. (2016). *Basic Thermochemistry in Materials*. México: Springer Nature.
- Joffré, J. (1993). *Termodinámica Metalúrgica*. México: Universidad Autonoma de San Luis Potosí.
- Lead Reach Consortium. (febrero de 2021). *Lead Reach Consortium*. Obtenido de Lead Reach Consortium: <https://ila-reach.org/our-substances/lead-metal/>
- Li, Y., Tang, C., Chen, Y., Yang, S., Guo, L., He, J., & Tang, M. (2017). One-Step Extraction of Lead from Spent Lead-Acid Battery Paste via Reductive Sulfur-Fixing Smelting: Thermodynamic Analysis. *The Minerals, Metals & Materials Society*.
- Lugo López, P. A. (2014). *Simulación Termodinámica en la Sinterización de Plomo*. Ciudad de México: IPN.
- Lumitos. (Junio de 2023). *Química.es*. Obtenido de https://www.quimica.es/enciclopedia/Bicarbonato_de_sodio.html
- Malecki, S. (2014). Thermogravimetric Study of the Reduction of Basic Lead Sulphate. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 1091-1095.
- Matsushita, T., & Mukai, K. (2018). *Chemical Thermodynamics in Materials Science From Basics to Practical Applications*. Singapur : Springer.
- Ministerio de Economía, Argentina. (2022). *Serie de estudios para el desarrollo minero, Carbonato de Sodio características, usos y demanda*. Argentina : Ministerio de Economía, Argentina.
- Mounsey, E. &. (2000). A Review of Ausmelt Technology for Lead Smelting .

- Ñaupas Paitán , H., Valdivia Dueñas, M. R., Palacios Vilela, J. J., & Romero Delgado, H. E. (2018). *Metodología de la investigación Cuantitativa - Cualitativa y Redacción de Tesis*. Bogotá, Colombia: Ediciones de la U.
- Pérez , M., Romero, A., Hernández, A., Almaguer, I., & Benavides, R. (2012). Distribution of Lead and Silver Under Lead Blast Furnace Conditions. *Revista de Metalurgia* , 213-222.
- Rios Ramirez , R. R. (2017). *Metodología para la investigación y redacción*. Málaga : Servicios Académicos Intercontinentales S.L.
- Rodríguez Jiménez, A., & Pérez Jacinto, A. O. (2017). Métodos científicos de indagación y de construcción del conocimiento. *EAN*, 179-200.
- Saggion, A., Faraldo , R., & Pierno, M. (2019). *Thermodynamics Fundamental Principles and Applications*. Suiza: Springer Nature.
- Seetharaman, S., Mclean, A., Guthrie, R., & Seetharaman, S. (2014). *Treatise on Process Metallurgy Process Fundamentals*. Inglaterra: Elsevier.
- Shamsuddin, M. (2021). *Physical Chemistry of Metallurgical Processe*. India: Springer Nature.
- Sinclair , R. (2009). *The Extractive Metallurgy of Lead*. Australia: The Australasian Institute of Mining and Metallurgy .
- Struchtrup, H. (2014). *Thermodynamics and Energy Conversion*. Canada: Springer.
- Ubillus Limo , J. (2003). *Estudio Sobre La Presencia de Plomo en el Medio Ambiente de Talara en el Año 2003*. lima, Perú: Universidad Nacional Mayor de San Marcos .
- Vanparys, R., Brooks, G., Akbar, R., & Tijl, C. (2020). Reduction of lead-rich slags with coke. *PbZn 2020: 9th Onternational Symposium on Lead and Zinc Processing* (págs. 173-185). Suiza: Springer.
- Vignes, A. (2011). *Extractive Metallurgy 1 Basic Thermodynamics and Kinetics*. Estados Unidos : John Wiley & Sons, Inc.

- Vogt, J. (2017). *Exam Survival Guide: Physical Chemistry*. Suiza: Springer Nature.
- Yliaho, S. (2016). *Distribution of gallium, germanium, indium and tin between lead bullion and slag*. Finlandia: Aalto University School of Chemical Technology.
- Zúñiga Escalane, J. C., Gutiérrez Pérez, V. H., & Olvera Vázquez, S. L. (2020). Reducción Directa de Concentrados de Plomo por la Vía Pirometalúrgica. *IV Jornada Peruana-Internacional de Investigación en Ingeniería* -. Trujillo .

ANEXOS

A. MATRIZ DE CONSISTENCIA

Tabla 16 Matriz de consistencia

ANÁLISIS TERMODINÁMICO DE LA REDUCCIÓN DIRECTA DE CONCENTRADOS SULFURADOS DE PLOMO CON CARBONATO DE SODIO Y BICARBONATO DE SODIO-CUSCO-PERÚ 2023

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	OBJETIVOS	HIPOTESIS	VARIABLES E INDICADORES	METODOLOGIA
Problema General ¿De qué manera se podrá analizar termodinámicamente el comportamiento de las especies formadas en la reducción directa de concentrados sulfurados de plomo con Na_2CO_3 y NaHCO_3? Problemas Específicos PE1. ¿Cómo afectan los minerales de cobre en la reducción directa de concentrados sulfurados de plomo con Na_2CO_3 y NaHCO_3? PE2. ¿Cómo afectan los minerales de zinc en la reducción directa de concentrados sulfurados de plomo con Na_2CO_3 y NaHCO_3?	Objetivo General Utilizar los diagramas de Ellingham para analizar la termodinámica de la reducción directa de concentrados sulfurados de plomo con Na_2CO_3 y NaHCO_3. Objetivos Específicos OE1. Analizar el comportamiento termodinámico de las reacciones formadas por los minerales de cobre en la reducción directa de concentrados sulfurados de plomo con Na_2CO_3 y NaHCO_3 OE2. Analizar el comportamiento termodinámico de las reacciones formadas por los minerales de zinc en la reducción directa de concentrados sulfurados de plomo con Na_2CO_3 y NaHCO_3	Hipótesis General Los diagramas de Ellingham analizan la termodinámica de la reducción directa de concentrados sulfurados de plomo con Na_2CO_3 y NaHCO_3 y consideran que no todas las especies influyen en el proceso Hipótesis Específicas H1. Los diagramas de Ellingham permiten determinar las interacciones de los minerales de cobre contenidas en el concentrado de plomo en los procesos de reducción directa para obtener plomo al usar Na_2CO_3 y NaHCO_3 H2. Los diagramas de Ellingham permiten determinar las interacciones de los minerales de zinc contenidas en el concentrado de plomo en los procesos de reducción directa para obtener plomo al usar Na_2CO_3 y NaHCO_3	Variable Dependiente Recuperación de plomo Indicador: Porcentaje (%) Variable Independiente Porcentaje de carbonato de sodio Dimensión: (%) Porcentaje de bicarbonato de sodio Dimensión: (%) Temperatura Dimensión: Grados centígrados ($^{\circ}\text{C}$)	Método de investigación Analítico-deductivo Tipo de investigación Cuantitativo Experimental tecnológico Nivel de la investigación Explicativo Diseño de la investigación Experimental Población Concentrados de sulfuros de plomo

B. PROPIEDADES TERMODINÁMICAS

Especie	H° de formación (kJ/mol)	S° de formación J/(mol°K)
CO ₂	-393.505	213.769
C		5.74
2CO	-110.541	197.661
PbS	-100.416	91.2
1/2O ₂		205.149
PbO	-218.062	68.697
SO ₂	-296.813	248.22
Na ₂ CO ₃	-1130.768	135.018
Na ₂ O	-415.1	75.04
3CO ₂	-393.505	213.769
SiC	-71.902	16.485
4CO	-110.541	197.661
SiO ₂	-910.857	41.463
3PbO ₂	-277.399	68.618
S		32.07
Na ₂ SO ₄	-1387.90	149.58
2SO ₂	-296.813	248.22
Na ₂ SO ₃	-1094.952	146.022
CO ₂	-393.51	213.77
2PbO	-218.062	68.697
2Pb		64.8
3PbO	-218.062	68.697
3Pb		64.8
CO	-110.54	197.66
2PbSO ₄	-226.06	-1.241
3Na ₂ CO ₃	-1130.768	135.018
2Pb		64.8
Na ₂ SiO ₃	-1554	114.8
2Na ₂ SO ₄	-1387.90	149.58
2CO(g)	-110.54	197.66
2CO ₂ (g)	-393.51	213.77
2SiC	-71.902	16.485
2SiO ₂	-910.857	41.463
2CO	-110.54	197.66
2C		5.74
Na ₂ S	-369	97
2PbS	-100.416	91.2
2Na ₂ CO ₃	-1130.768	135.018
2Na ₂ S	-369.00	97.00
3CO ₂	-393.51	213.77
0.66SiC	-71.902	16.485
Pb		64.8
Na ₂ S	-369.00	97.00

1.66CO	-110.54	197.66
0.66SiO ₂	-910.86	41.46
2NaHCO ₃	-950.81	101.7
H ₂ O	-285.83	69.95
CuFeS ₂	-194.9	124.9
4O ₂		205.149
CuO	-157.318	42.3
FeO	-265.05	59.81
2CO ₂	-393.51	213.77
Cu ₂ S	-83.3	116.22
FeS	-97.76	70.8
2S		32.07
O ₂		205.149
FeO	-265.053	59.807
CuCO ₃	-596.22	87.864
Fe ₂ O ₃	-824.782	87.4
2Cu ₂ S	-83.3	116.22
3O ₂		205.149
4Cu ₂ O	-170.6	92.55
Cu		33.15
4CuCO ₃	-596.22	87.864
4Cu		33.15
5CO ₂	-393.51	213.77
Fe		27.28
ZnS	-203	58.66
O ₂		
2ZnO	-348.276	43.16
ZnO	-348.276	43.16
Zn		41.63
SiS	-98.63	63.00
Pb ₂ O ₃	-491.7	151.9

C. PESOS MOLECULARES POR ELEMENTO Y POR ESPECIE

Elemento	Peso atómico (g/mol)
Pb	207.20
S	32.06
Na	22.99
C	12.01
O	16.00
Si	28.09
Cu	63.55
Fe	55.85
H	1.01
Zn	65.38

Especie	Peso molecular (g/mol)
PbS	239.26
Pb ₂ O ₃	462.40
PbO	223.20
PbO ₂	239.20
Pb	207.20
Na ₂ CO ₃	105.99
NaHCO ₃	84.01
Na ₂ O	61.98
Na ₂ S	78.04
Na ₂ SiO ₃	122.07
Na ₂ SO ₃	126.04
Na ₂ SO ₄	142.04
C	12.01
CO	28.01
CO ₂	44.01
SiC	40.10
SiO ₂	60.09
SiS	60.15
H ₂ O	18.02
O ₂	32.00
CuFeS ₂	183.52
Cu ₂ S	159.16
Cu ₂ O	143.10
CuCO ₃	123.56
CuO	79.55
Cu	63.55
FeS	87.91
FeO	71.85
FeCO ₃	115.86
ZnS	97.44
ZnO	81.38
Zn	65.38
S	32.06

D. ANÁLISIS QUÍMICOS DE LA MUESTRA

INFORME DE ENSAYOS DE LABORATORIO QUÍMICO

Cliente Interno 

Cliente Externo

Datos:

METALÚRGICO

FOLIO	FECHA MUESTRA	FECHA ENSAYE	LOTE, TURNO PRUEBA O SUPLEMENTO	DESCRIPCION DE LA MUESTRA	Au g/t	Ag g/t V.S.	Ag g/t I.C.	Cu %	Pb %	Zn %	Fe %	Mo %	Bi %	Ins. %	Hum. %
153403	28/06/2018	28/06/2018	Concentrado Pb	Muestra 1-capstone		2458	2238	7.401	53.570	1.271	7.385				
153404	28/06/2018	28/06/2018		Muestra 2- la parrilla		4812	4474	0.625	48.030	4.047	9.005				
153405	28/06/2018	28/06/2018		Muestra 3- saucito		12369	12130	1.159	30.390	6.943	8.905				

sv. 06-01-20

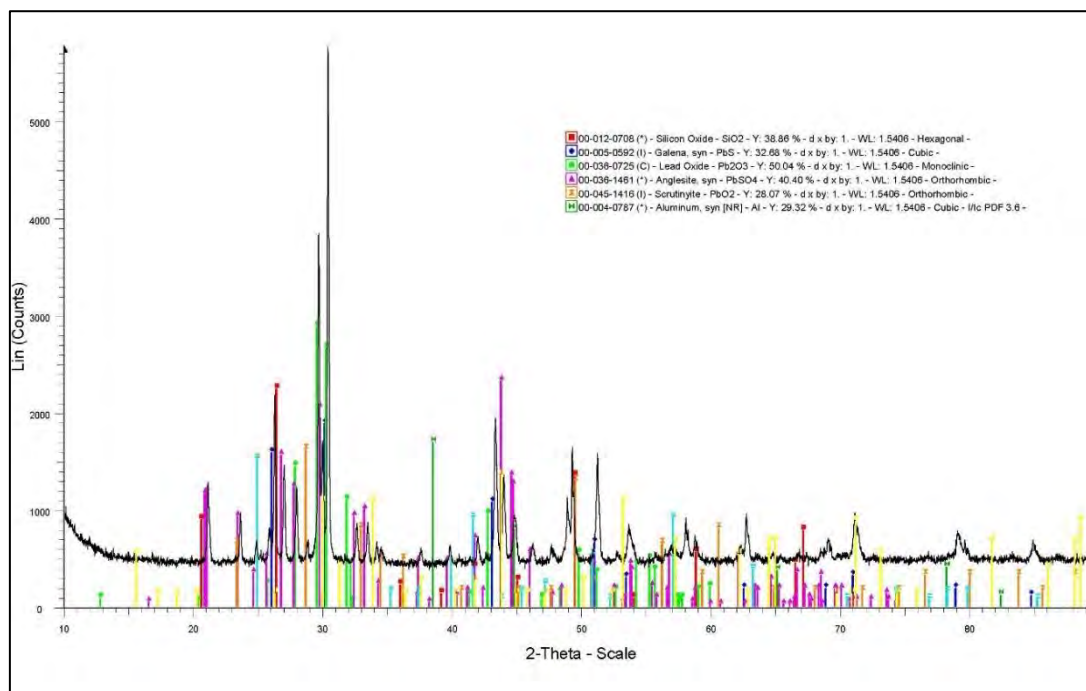
Reporta: TLQ. Armando Estrada
Encargado del laboratorio

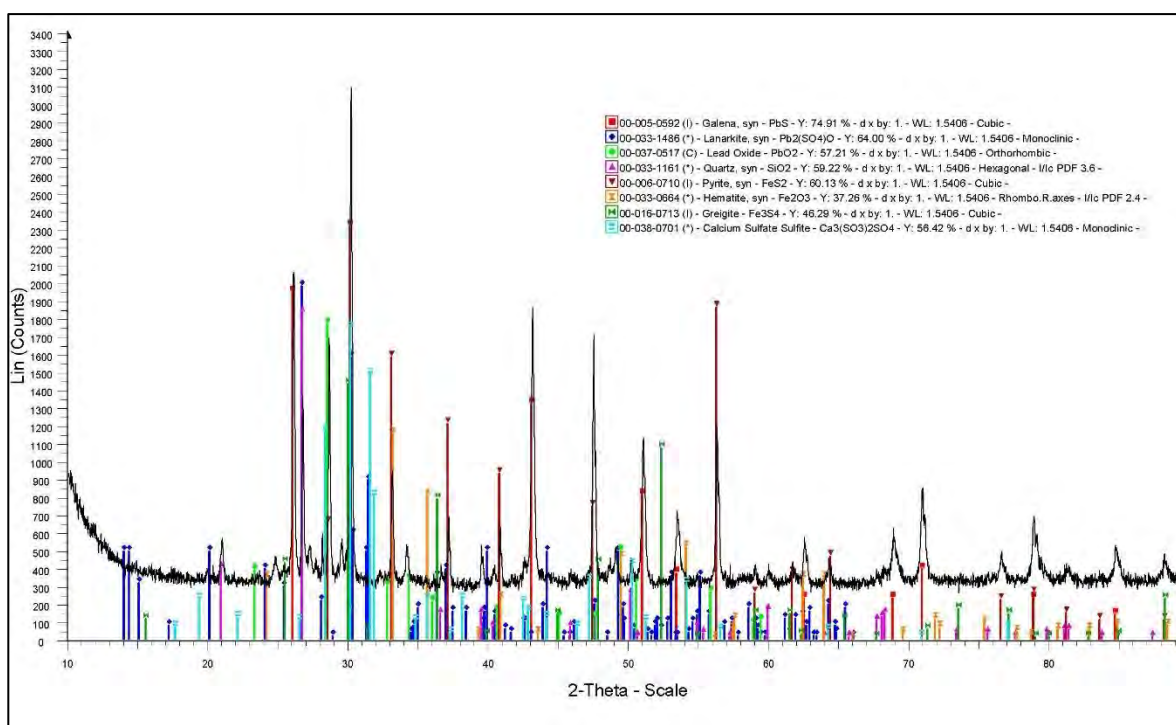
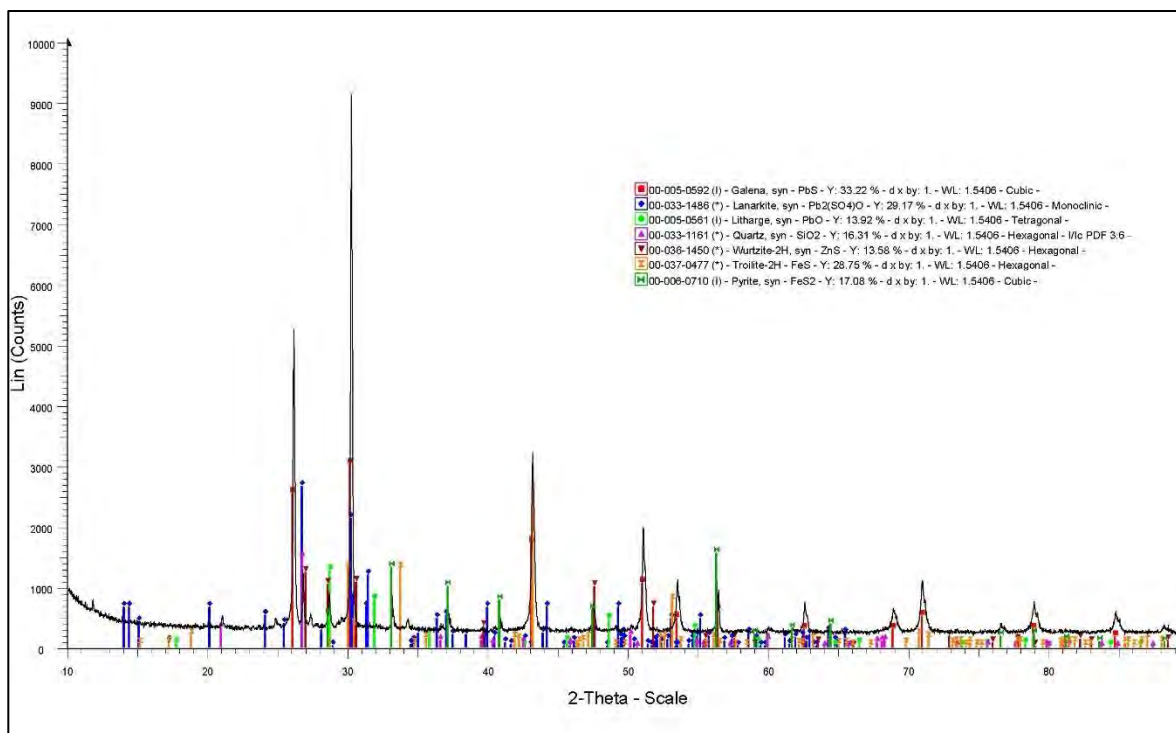
Reproduce la reproducción total o parcial de este documento

Todos los resultados por métodos volumétricos de Cu, Pb y Zn cuentan con un 95.0% de confiabilidad respecto a nuestro MRC

Todos los datos resaltados de color verde corresponden a ensayos por la técnica volumétrica

E. DIFRACTOGRAMA DE LOS CONCENTRADOS





F. PRUEBAS DE REDUCCIÓN DIRECTA

<i>Prueba</i>	<i>Concentrado (g)</i>	<i>Na₂CO₃ (g)</i>	<i>Pb Recuperado(g)</i>	<i>Pureza</i>
2	70	30	7,04	93,38
3	20	80	4,71	97,2
4	50	50	2,44	94,55
6	20	80	7,46	96,03
7	50	50	13,08	95
8	20	80	5,63	96,15
9	50	50	19,12	95,8

<i>Prueba</i>	<i>Concentrado (g)</i>	<i>Na₂CO₃ (g)</i>	<i>Pb Recuperado(g)</i>	<i>Escoria (g)</i>
1	50	50	0	42,18
2	70	30	7,04	70,62
3	20	80	4,71	70,6
4	50	50	2,44	63,24
5	70	30	0	86,56
6	20	80	7,46	77,07
7	50	50	13,08	56,54
8	20	80	5,63	70,07
9	50	50	19,12	58,81