



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO.

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA.



ÁREA ACADÉMICA DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y MATERIALES.

**“Caracterización y estudios preliminares de lixiviación
alcalina de plata y de metales base, contenidos en un
concentrado de plomo**

TESIS.

Que para obtener el grado de Maestro en Ciencias de los
Materiales.

PRESENTA.

Ing. Edgar Martínez Rojo.

DIRECTOR DE TESIS.

Dr. Julio Cesar Juárez Tapia.

Co DIRECTOR

Dr. Martin Reyes Pérez.

Mineral de la Reforma, Hidalgo, 2019



Mineral de la Reforma, Hgo., a 9 de diciembre de 2019

Número de control: ICBI-D/14392019
Asunto: Autorización de impresión de tesis.

M. EN C. JULIO CÉSAR LEINES MEDÉCIGO
DIRECTOR DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA UAEH

Por este conducto le comunico que el comité revisor asignado al C. Edgar Martínez Rojo, alumno de la Maestría en Ciencias de los Materiales, con número de cuenta 238941 se le autoriza la impresión del proyecto de tesis titulado "Caracterización y estudios preliminares de lixiviación alcalina de plata y de metales base, contenidos en un concentrado de plomo." en virtud de que se han efectuado las revisiones y correcciones pertinentes.

A continuación, se registran las firmas de conformidad de los integrantes del comité revisor.

PRESIDENTE	Dr. Martín Reyes Perez
SECRETARIO	Dr. Mizraim Uriel Flores Guerrero
VOCAL	Dr. Julio Cesar Juárez Tapia
SUPLENTE	Dr. Miguel Pérez Labra



Sin otro particular reitero a Usted la seguridad de mi atenta consideración.

Atentamente
 "Amor, Orden y Progreso"

Dr. Óscar Rodolfo Suárez Castillo
 Director del ICBI



ORSC/IBO



Ciudad del Conocimiento
 Carretera Pachuca-Tulancingo km 4.5 Colonia Carboneras,
 Mineral de la Reforma, Hidalgo, México. C.P. 42184
 Teléfono: +52 (771) 71 720 00 ext. 2231 Fax 2109
 direccion_icbi@uaeh.edu.mx

www.uaeh.edu.mx

DEDICATORIAS

A mis padres.

Por su apoyo y comprensión en este nuevo rumbo de mi vida. Y que a pesar de las situaciones están conmigo para brindar palabras de aliento y no desistir.

A mis hermanos.

Juan Alberto y Ricardo, que de manera implícita siempre están ahí cuando les necesito y ser mi sostén en muchas ocasiones.

A una persona especial.

A esa persona especial que, durante la realización de este trabajo permaneció siempre ahí, mostrando su amor y apoyo incondicional.

AGRADECIMIENTOS.

A la **Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo** por brindarme la oportunidad de cursar mi posgrado y en especial al **Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales.**

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología** por la beca otorgada para la realización de este trabajo de investigación.

Al **Dr. Julio Cesar Juárez Tapia** por todo el apoyo brindado durante mi estancia en la institución, por la confianza y amistad brindada.

A los Dres. **Martín Reyes Pérez, Miguel Pérez Labra, Uriel M. Flores Guerrero** por la paciencia que mostraron hacia mi persona, por los comentarios oportunos y objetivos, que fueron un guía para el desarrollo de este proyecto de investigación.

Al apoyo brindado por las personas que participaron de manera indirecta en el desarrollo de la experimentación.

A la **Compañía Real del Monte**, por permitirme hacer uso de sus equipos en el desarrollo experimental y por la entera disposición de los ingenieros que ahí laboran.

Contenido

Resumen.....	1
Abstract.....	3
Introducción.....	5
Planteamiento del problema.	7
Justificación	7
Hipótesis	8
Objetivo general	9
Objetivos específicos	9
Capítulo I: ESTADO DEL ARTE.	10
1.1. Generalidades	10
1.2. Principales fuentes secundarias de recuperación de plata.	11
1.3. Proceso de lixiviación.	12
1.4. Clasificación de lixiviación.	13
1.4.1 lixiviación Estática o por percolación.	14
1.4.2 lixiviación dinámica o con agitación.	18
1.5. Pre tratamiento a concentrados.	20
1.5.1 Tostación	20
1.6. Influencia de las variables que intervienen en el proceso de lixiviación.	21
1.6.1 Efecto de la temperatura.	21
1.6.2. Efecto del tamaño de partícula.	22
1.6.3. Efecto de la concentración de reactivos.	22
1.7. Lixiviación de plata con cianuro.	22
1.8. Lixiviación con Tiosulfato y otros agentes complejantes.	24
1.9. Caracterización de materiales.	27
1.9.1. Fluorescencia de rayos X (FRX).	28
1.9.2. Espectrometría de emisión de plasma acoplada por inducción (ICP).	29
1.9.3. Espectrometría de Absorción Atómica (EAA).	31
1.9.4. Difracción de rayos X (DRX).	32
1.9.5. Microscopia Óptica de Polarización (MOP)	34
1.9.6. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) con análisis de energía dispersiva de rayos x (EDS).	36
Capítulo II DESARROLLO EXPERIMENTAL.	38

2.1. Localización del área de estudio.....	38
2.2. Metodología Experimental.	39
2.3. Obtención de la muestra.	41
2.4. Cuarteo.....	41
2.5. Análisis Granulométrico.....	41
2.6. Caracterización Química.	42
2.6.1. Técnica Espectrometría de Absorción Atómica (EAA)	43
2.6.2. Técnica de Fluorescencia de rayos X (FRX)	44
2.7. Caracterización Mineralógica.....	45
2.7.1. Técnica Microscopia Óptica de Polarización (MOP).....	46
2.7.2. Técnica de difracción de rayos- X	47
2.7.3. Técnica Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) con análisis de energía dispersiva de rayos x (EDS).	48
2.8. Equipo.	48
2.9. Reactivos	50
Capítulo III: RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	51
3.1. Análisis Granulométrico.....	51
3.2. Caracterización Química.	53
3.2.1 Técnica Espectrometría de Absorción Atómica (EAA).	54
3.2.2. Técnica de Fluorescencia de rayos X (FRX)	55
3.3. Caracterización Mineralógica.....	56
3.3.1. Técnica Microscopia Óptica de Polarización (MOP).....	57
3.3.2. Difracción de rayos X (DRX).....	60
3.3.2. Microscopia Electrónica de Barrido y análisis de energía dispersiva (MEB-EDS).	66
3.4. Pruebas preliminares de lixiviación.	71
3.4.1. Condiciones de experimentación.	71
3.4.2 Sistema $S_2O_3^{2-}$ - O_2	72
3.4.4. Sistema $S_2O_3^{2-}$ - O_2 - Zn^{2+}	74
3.4.3 Sistema $S_2O_3^{2-}$ - O_2 – Zn^{2+}	75
3.4.4. Tratamiento pirometlurgico de Tostación y lixiviación convencional.	78
3.4.4. Lixiviación ácida.....	83
Conclusiones:	89
Bibliografía.....	91

Figura 1 Clasificación de la metalurgia extractiva.	10
Figura 2 Esquema de lixiviación in situ.	15
Figura 3 Lixiviación en vertedero.	16
Figura 4 Lixiviación en pilas.	17
Figura 5 Agitación mecánica.	19
Figura 6 Agitación neumática.	20
Figura 7 Representación del fenómeno de fluorescencia de rayos X	29
Figura 8 Esquema de operación de un equipo de ICP.	31
Figura 9 Esquema del funcionamiento de un equipo de Absorción Atómica.	32
Figura 10 Esquema que representa la deducción de la ley de Bragg.	33
Figura 11 Representación gráfica del comportamiento de un haz de luz.	34
Figura 12 Nomenclatura de una onda.	35
Figura 13. Corte seccional de un microscopio electrónico de barrido.	37
Figura 14. Señales de respuesta por la interacción de un haz de electrones y el material.	37
Figura 15 Localización de la región de Zimapán.	39
Figura 16. Diagrama general del desarrollo experimental.	40
Figura 17. Operación de Ro-Tap	42
Figura 18. Procedimiento de digestión de un concentrado de Pb.	43
Figura 19. Equipo de Absorción Atómica, Perkin Elmer, modelo Analyst 200.	44
Figura 20 Equipo portátil de XRF	45
Figura 21 Espectro-membrana para XRF.	46
Figura 22 Pastilla de resina epóxica, para la lectura en MOP.	47
Figura 23 Esquema del sistema utilizado para realizar experimentos de lixiviación.	49
Figura 24 Gráfica de distribución de Ag por malla en el concentrado de Pb.	53
Figura 25 Micrografía obtenida a 10X por MOP, se muestran partículas de galena, pirita y esfalerita.	57
Figura 26 Partícula binaria de Esfalerita y Pirita.	58
Figura 27 Micrografías a y b obtenidas a 20X, partículas de Proustita.	59
Figura 28a). Micrografía obtenida a 10x, muestra especies minerales como: Galena, Arsenopirita y Pirita. En las figuras 30b y c). Se observan especies de Esfalerita y Calcopirita.	60
Figura 29 Identificación de la matriz del concentrado de plomo.	61
Figura 30. Identificación de sulfuro de Zinc.	62
Figura 31 Identificación de bornita.	63
Figura 32 Identificación de Argentita en el concentrado de plomo.	64
Figura 33 Identificación de Polybasite en el concentrado de plomo.	64
Figura 34 Identificación de Freiberguita en el concentrado de plomo.	65
Figura 35 Identificación de Tetraedrita en el concentrado de plomo.	65
Figura 36 Partícula de galena con textura cuadriculada	66
Figura 37 Espectro de EDS de la partícula de galena.	67
Figura 38 Mapeo de una partícula de Galena.	67
Figura 39 Micrografía por electrones secundarios y EDS.	68

Figura 40 Mapeos de MEB EDS de los principales elementos que constituyen la partícula	68
Figura 41 Micrografía mostrando varias partículas de forma heterogénea con su respectivo análisis de energía dispersiva	69
Figura 42 Mapeo general de partículas del concentrado de plomo	70
Figura 43 Análisis puntual y espectro de EDS donde se identifica Ag, Sb y S	70
Figura 44 Identificación de elementos Fe, Cu, S, Sb, característicos de una sulfosal	71
Figura 45. Disolución de Ag en el sistema $S_2O_3^{2-}-O_2$	73
Figura 46. Recuperación de Ag en el sistema $S_2O_3^{2-}-O_2-Zn^{2+}$	75
Figura 47 Recuperación de Ag en el sistema $S_2O_3^{2-}-O_2-Zn^{2+}$	76
Figura 48 Comportamiento de la disolución de plata en los sistemas propuestos ... 78	78
Figura 49 Gráfica del consumo de cianuro de las muestras Todo uno y Tostada ... 81	81
Figura 50 Comportamiento de disolución de plata en ppm, de las muestras	83
Figura 51 Representación gráfica de disolución de Cu	85
Figura 52 Representación gráfica de disolución de Zn	86
Figura 53 Representación gráfica de disolución de Fe	87
Figura 54 Representación gráfica de disolución de Pb	88
Tabla 1. Reactivos para la realización de experimentos	50
Tabla 2. Distribución de pesos retenidos y concentración de Ag en el concentrado de Pb	52
Tabla 3. Tabla de distribución por malla, de Cu, Pb, Zn y Fe	54
Tabla 4. Resultados de ensaye de la muestra tal cual	55
Tabla 5. Fluorescencia de rayos X	56
Tabla 6 Identificación de especies mineralógicas con plata	63
Tabla 7. Parámetros constantes para la lixiviación de plata	72
Tabla 8. Parámetros Variables	72
Tabla 9. Datos de disolución Ag con $S_2O_3^{2-}-O_2$	73
Tabla 10. Datos de disolución Ag con $[Zn^{2+}] = 1.1\text{ g}$	74
Tabla 11 Datos de disolución Ag con $[Zn^{2+}] = 4.4\text{ g}$	76
Tabla 12 Consumo de Cianuro muestra "Todo uno"	79
Tabla 13 Consumo de cianuro muestra "Tostada"	80
Tabla 14 Disolución de Plata en ppm	82

Resumen

El presente estudio muestra la caracterización química y mineralógica de un concentrado de Pb proveniente del Distrito Minero de Zimapán, Hidalgo, México. Lo anterior con la finalidad de generar una propuesta de lixiviación eficiente para la obtención de plata en solución.

Por lo cual, las técnicas de caracterización utilizadas fueron Microscopia Óptica de Polarización (MOP), Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopia Electrónica de Barrido con Análisis de Energías Dispersivas (SEM-EDS) y Fluorescencia de Rayos X.

Mediante el análisis de DRX se confirmó que la matriz de la muestra mineral corresponde a un sulfuro de plomo (PbS) [COD: 96-900-8695], mientras que las especies minerales que contiene la plata fueron identificadas como freiberguita $\text{Ag}_{4.2}\text{As}_{0.12}\text{Cu}_{5.82}\text{Fe}_{1.56}\text{S}_{13}\text{Sb}_{3.88}\text{Zn}_{0.42}$ [COD:96-900-9469], Polybasite $\text{Ag}_{3.1}\text{As}_{0.203}\text{CuS}_{22}\text{Sb}_{3.793}$ [96-901-3300], Tetraedrita $\text{Ag}_{2.118}\text{As}_{1.3}\text{Cu}_{7.68}\text{Fe}_{1.44}\text{S}_{13}\text{Sb}_{27}$ [96-900-0946] y Argentita.

Por otro lado, la identificación de especies minerales mediante sus características ópticas (MOP) corroboró la matriz del concentrado, además de la presencia de especies minoritarias como piritita (FeS_2), calcopiritita (CuFeS_2), arsenopiritita (FeAsS) y esfalerita (ZnS). Otro aspecto que debe ser mencionado es que la relación elemental y la morfología irregular de las partículas metálicas que conforman el concentrado de Pb fueron reveladas por las micrografías obtenidas a diferentes aumentos, con electrones secundarios y retro dispersados utilizando la técnica de Microscopia Electrónica de Barrido.

A través del análisis químico realizado por Espectrometría de Absorción Atómica fue posible revelar la concentración de plata de 3,602.55 g/ton, así como, la validación del contenido elemental de Pb, Ag, Zn, Cu, Fe y S, los cuales conforman las especies mayoritarias en el concentrado multimetálico.

De acuerdo con los resultados obtenidos del análisis químico, en referencia a la concentración de plata, se determinó la viabilidad de llevar a cabo la recuperación del metal precioso Ag, la cual se realizó en diferentes sistemas de lixiviación convencional y no convencional.

Las disoluciones de plata obtenidas a través de los sistemas propuestos con la adición de oxígeno y iones de Zn^{2+} a diferentes concentraciones, se pueden atribuir a que las especies principales que contiene la plata son muy complejas y requieren más tiempo de reacción.

Sin embargo, se observó que con el proceso pirometalúrgico de tostación del concentrado de plomo, los valores de plata en solución fueron favorecidos, incrementando hasta en un 50% la disolución del metal precioso con respecto a la muestra todo uno sin pre tratamiento, para un mismo tiempo de reacción.

Finalmente., las disoluciones de elementos conocidos como cianicidas (cobre, zinc y hierro) en el medio ácido fueron favorables, sin embargo, para la disolución de plomo de acuerdo con los resultados obtenidos en el mismo medio y bajo las condiciones de análisis propuestas, este sistema resulta ineficiente.

Abstract

The present study shows the chemical and mineralogical characterization of a Pb concentrate from the Zimapán Mining District, Hidalgo, Mexico. The above with the purpose of generating an efficient leaching proposal to obtain silver in solution.

Therefore, the characterization techniques used were Optical Polarization Microscopy (MOP), X-ray Diffraction (DRX) and Scanning Electron Microscopy with Dispersive Energy Analysis (SEM-EDS) and X-ray Fluorescence.

The DRX analysis confirmed that the matrix of the mineral sample corresponds to a lead sulfide (PbS) [COD: 96-900-8695], while the mineral species that contains the silver were identified as freiberguite $\text{Ag}_{4.2}\text{As}_{0.12}\text{Cu}_{5.82}\text{Fe}_{1.56}\text{S}_{13}\text{Sb}_{3.88}\text{Zn}_{0.42}$ [COD: 96-900-9469], Polybasite $\text{Ag}_{3.1}\text{As}_{0.203}\text{CuS}_{22}\text{Sb}_{3.793}$ [96-901-3300], Tetraedrite $\text{Ag}_{2.118}\text{As}_{1.3}\text{Cu}_{7.68}\text{Fe}_{1.44}\text{S}_{13}\text{Sb}_{27}$ [96-900-0946] and Argentita.

On the other hand, the identification of mineral species through their optical characteristics (MOP) corroborated the matrix of the concentrate, in addition to the presence of minor species such as pyrite (FeS_2), chalcopyrite (CuFeS_2), arsenopyrite (FeAsS) and sphalerite (ZnS). Another aspect that should be mentioned is that the elementary relationship and irregular morphology of the metallic particles that make up the Pb concentrate were revealed by the micrographs obtained at different magnifications, with secondary and retro electrons dispersed using the Scanning Electron Microscopy technique.

Through the chemical analysis performed by Atomic Absorption Spectrometry it was possible to reveal the silver concentration of 3.602.55 g / ton, as well as, the validation of the elementary content of Pb, Ag, Zn, Cu, Fe and S, which make up the species majority in the multimetallic concentrate.

According to the results obtained from the chemical analysis, in reference to the concentration of silver, the viability of recovering the precious metal Ag was determined, which was carried out in different conventional and unconventional leaching systems.

The silver solutions obtained through the systems proposed with the addition of oxygen and Zn^{2+} ions at different concentrations, can be attributed to the fact that the main species containing the silver are very complex and require more reaction time.

However, it was observed that with the pyrometallurgical process of roasting the lead concentrate, the values of silver in solution were favored, increasing up to 50% the dissolution of the precious metal with respect to the whole sample without pretreatment, for a Same reaction time.

Finally, the solutions of elements known as cyanicides (copper, zinc and iron) in the acidic medium were favorable, however, for the dissolution of lead according to the results obtained in the same medium and under the conditions of analysis proposed, This system is inefficient.

Introducción

Mundialmente, el campo de la minería enfrenta una diversidad de problemas como; la demanda incierta tanto de metales base como preciosos, además, está la excesiva explotación de minerales a lo largo del tiempo, lo cual da como consecuencia el agotamiento de los yacimientos minerales. México no es ajeno a esta problemática y como es bien sabido la plata (Ag) forma parte importante de la economía del país, debido a que es uno de los principales productores de este metal.

La producción minera por Entidad Federativa mostró durante el primer bimestre del año 2018 una extracción de plata de 449,949 Kg (INEGI, 2018), siendo Zacatecas el estado con mayor producción de explotación del mineral (171,903 Kg) seguido de Chihuahua (61,508 kg), Durango (48,169 Kg), Sonora (34,910 Kg) y Oaxaca (25,210 Kg). Mientras que el estado de Hidalgo quedo en el undécimo lugar, con una producción de 4,916 Kg (INEGI, 2018).

Debido a la alta demanda por la especie metálica (Ag) y a la disminución de la producción de esta a nivel nacional y en particular en el estado de Hidalgo, es necesario llevar a cabo estudios sobre la recuperación de estos valores metálicos a partir de fuentes secundarias, por ejemplo: terreros, minerales de baja ley, residuos mineros, minerales complejos, o bien concentrados de Zinc (Zn), Cobre (Cu) y Plomo (Pb), los cuales contienen concentraciones de plata que motivan su extracción.

Una de las características de estos concentrados es que están formados principalmente por fases mineralógicas tipo de sulfuros (CYTEC, 2010). Y el tratamiento para la disolución del elemento de interés puede ser un tanto complejo, razón por la cual, se considera como área de oportunidad de estudiar la disolución de plata contenida en un concentrado de plomo, proponiendo algunos sistemas de lixiviación convencionales y no convencionales como el tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$) entre otros.

El proceso de cianuración ha sido utilizado por más de un siglo, debido a que el uso de este agente complejante es eficaz para la extracción de metales preciosos como el oro (Au) y plata (Ag) a partir de sus minerales, en soluciones acuosas. Sin embargo, el uso de este reactivo, presenta desventajas, ya que es un compuesto demasiado tóxico y presenta recuperaciones limitadas en minerales refractarios, aumentando el consumo de dicho.

El sistema de lixiviación con tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$) actualmente es considerado como una alternativa ambientalmente aceptable en comparación con el sistema tradicional de la cianuración (CN^-) (Jeffrey, 2002). Por otro lado (Lapidus, 2009) menciona que el tiosulfato es uno de los reactivos más prometedores para la lixiviación de metales preciosos.

Se ha demostrado previamente que al mantener concentraciones suficientes de este reactivo, en presencia de amoníaco, cobre y oxígeno en la solución y bajo condiciones de Eh-pH adecuadas, los metales preciosos como el oro y plata pueden ser lixiviados con un moderado consumo de estos reactivos (M. Aylmore, 2014).

Adicionalmente en la última década, las recuperaciones de metales preciosos con el uso de tiosulfato se han optimizado con el empleo de agentes oxidantes tales como O_2 y la adición de iones metálicos que favorecen la velocidad de disolución, alcanzando hasta 97 % bajo ciertas condiciones de análisis (J. Juárez, 2012).

No obstante de los múltiples trabajos enfocados a la aplicación y desarrollo de procesos hidrometalúrgicos, el tema de la recuperación selectiva de metales provenientes de concentrados multi metálicos representa un área de oportunidad para la optimización de procesos convencionales como la cianuración, o bien el uso de agentes lixiviantes alternativos, con la finalidad de proponer una metodología alternativa viable a nivel industrial, tratando de alcanzar máximas recuperaciones de la especie metálica (Ag).

Planteamiento del problema.

Debido al agotamiento de los minerales de metales base conteniendo plata por efecto de la sobreexplotación, tanto industriales como investigadores en sus diferentes líneas de investigación han tomado interés por obtener las mejores condiciones de recuperación de metales preciosos contenidos en minerales complejos como la galena, calcopirita, esfalerita, entre otros. Algunas otras fuentes secundarias de estos metales son las menas de baja ley, relaves mineros y productos finales.

Los problemas hidrometalúrgicos que actualmente se presentan como áreas de oportunidad a nivel industrial y de investigación son: el reciclaje, la disminución de relaves mineros, el aprovechamiento y la recuperación de metales provenientes de fuentes secundarias, lo que involucra, extraer los elementos de interés contenidos en una mezcla compleja, y hace necesario llevar a cabo un estudio minucioso sobre estos procesos.

Un ejemplo de lo antes descrito, se tiene en la empresa minera Carrizal Mining, ubicada en el municipio de Zimapán, Hgo., dicha unidad minera realiza un proceso de beneficio de minerales obteniendo tres productos: concentrados de plomo, cobre y zinc, los cuales contienen plata en concentraciones importantes que pueden recuperarse como un producto secundario rentable mediante la técnica de lixiviación selectiva.

Justificación

La empresa Carrizal Mining se encuentra ubicada en la Ex Hacienda la Llave, en el distrito minero de Zimapán, Hidalgo, Mexico; esta unidad minera se dedica principalmente al beneficio y concentración de minerales ricos en plomo (Pb), cobre (Cu) y Zinc (Zn). Estos concentrados cuentan con contenidos importantes de plata que pudieran ser considerados para su extracción. En el caso del concentrado de plomo, el contenido de plata corresponde a 3.791 Kg ton⁻¹.

Debido a la alta concentración de plata presente en el concentrado, el metal precioso puede ser extraído y comercializado por separado, dando un valor económico para la empresa, por lo que esta unidad minera tiene como área de oportunidad el llevar a cabo la separación del metal precioso para su aprovechamiento.

De lo anteriormente descrito se genera la presente propuesta de investigación, debido a que actualmente la empresa no ha llevado a cabo ningún estudio sobre la recuperación del metal precioso contenido en el concentrado plomo.

La importancia del presente estudio radica en realizar una minuciosa caracterización química y mineralógica para la recuperación de plata estudiando sistemas de lixiviación convencionales y no convencionales, utilizando la tecnología con tiosulfato, adicionando oxígeno, o iones metálicos como el Zn^{2+} , en un medio básico. Junto a esto se propone llevar a cabo un pre-tratamiento de tostación del concentrado.

Los beneficios que se pretenden alcanzar con esta investigación son: generar una propuesta viable de lixiviación del metal precioso. Esta propuesta de investigación es factible debido a que la empresa proporciona todas las facilidades para realizar el muestreo para la obtención de las muestras y la caracterización de las mismas.

Hipótesis

En la actualidad se han realizado diversos estudios para la recuperación de plata por medio de sistemas convencionales como el cianuro y no convencionales como el tiosulfato. El cianuro es globalmente usado debido a su bajo costo, simplicidad y efectividad para la disolución de oro y plata, mientras que la principal característica del tiosulfato es que este agente es muy estable en medios básicos.

Por tal, manifestando una alta eficiencia de recuperación en minerales tipo sulfuros, característica que se le atribuye al concentrado multimetálico considerado para este estudio, el cual es proveniente de Zimapán, Hidalgo, donde la especie típica engloba

principalmente sulfuros de metales base, usualmente relacionados con los metales preciosos.

Puesto que el diseño de un proceso de extracción a escala comercial requiere de una gran cantidad de pruebas que permita manipular las variables del proceso a nivel laboratorio, con la finalidad de encontrar los parámetros óptimos, se plantea una metodología experimental iniciando con una caracterización minuciosa del concentrado para conocer la o las especies que contienen la plata y de esta manera diseñar los experimentos de lixiviación con una metodología similar a la utilizada a nivel industrial, tratando de maximizar la recuperación del metal precioso plata.

Objetivo general

Determinar la composición química y mineralógica, así como las condiciones óptimas de operación, evaluando el efecto de las variables que intervienen en diferentes sistemas de lixiviación con agentes lixiviantes convencionales y no convencionales en medio alcalino, para obtener las máximas disoluciones de metales de interés comercial contenidos en un concentrado de Pb.

Objetivos específicos.

1. Realizar un análisis granulométrico para conocer la distribución de tamaños de partícula en el concentrado.
2. Llevar a cabo la digestión de las muestras obtenidas del análisis granulométrico, para determinar la concentración y distribución de los elementos.
3. Determinar las principales especies mineralógicas contenidas en el concentrado, así como la especie o especies que contienen plata, mediante el uso de técnicas de XRD, MEB-EDS y FRX.
4. Realizar los experimentos de lixiviación, evaluando el efecto de las concentraciones de reactivos y la temperatura, con la finalidad de alcanzar la mayor disolución de plata y de metales base.

Capítulo I: ESTADO DEL ARTE.

1.1. Generalidades

La metalurgia comienza con el descubrimiento y con la obtención de los primeros metales, debido a que existe un subsuelo rico en minerales metálicos y no metálicos, algunos de ellos aparecen en su estado nativo, pero otros deben obtenerse por tratamientos químicos de sus materias primas. Estas operaciones para la obtención de metales configuran a la Metalurgia Extractiva.

La cual puede definirse como la rama de la metalurgia que estudia los métodos químicos necesarios para tratar una mena mineral o un material que se va a lixiviar de tal forma que se pueda obtener, a partir de cualquiera de ellos, el metal, más o menos puro, o algunos de sus compuestos (Ballester, J, & F., 2000).

Se clasifica en tres grandes grupos conocidos como hidrometalurgia, pirometalurgia y electrometalurgia, como se presenta en la figura 1.



Figura 1 Clasificación de la metalurgia extractiva.

La metalurgia extractiva ha pasado, en poco tiempo, de ser un “arte” a convertirse en una tecnología. Debido a la explotación de minerales, en la actualidad las materias primas que se tratan son cada vez más pobres y refractarias. Por lo tanto, la materia prima debe ser tratada para liberar las fases minerales valiosas (menas)

de las no valiosas (ganga) mediante una serie de operaciones como la preparación de mineral, reducción del tamaño, seguida de una concentración.

En tanto la hidrometalurgia representa todos aquellos procesos físico-químicos acuosos, destinados para la obtención de metales a partir de sus minerales, mediante el uso de reactivos químicos que promueven la disolución de los elementos metálicos, de los cuales posteriormente se obtengan los metales (Ballester, J, & F., 2000).

Uno de los procesos más utilizados en esta área es la lixiviación, en la cual se lleva a cabo la obtención del metal y/o los metales de interés a través del mineral de los contiene. En este método se agregan reactivos lixiviantes como: cianuro, tiourea, tiosulfatos, ácidos entre otros.

En algunos casos también se adicionan agentes externos que actúan como oxidantes o reductores, por ejemplo, Cu^{2+} y Zn^{2+} , los cuales tienen la función de cambiar el potencial oxido-reducción, con la finalidad de aumentar la velocidad de disolución de los metales. Cabe hacer mención que el proceso se puede llevar a cabo a diferentes temperaturas y presiones parciales de oxígeno.

1.2. Principales fuentes secundarias de recuperación de plata.

La plata puede ser encontrada en pequeñas cantidades como plata nativa o bien estar asociada a otros metales como el oro, cobre, plomo, y zinc. La plata en su estado nativo cristaliza en el sistema cúbico. Además, la plata se encuentra como sulfuro, arseniuro, antimoniuro, telurio, bismuturo, haluro y varias sulfosales. Los principales minerales de plata de importancia económica son los enlistados en la tabla 1 principales minerales sulfurosos y sulfosales de plata (Butts & Coxe, 1975):

Tabla 1 Minerales sulfurosos y sulfosales de plata

Especie/formula química mineral	Especie/formula química mineral
Argentita (Ag_2S)	Estefanita (Ag_5SbS_4)
Polibasita (Ag_9SbS_6)	Cerargirita (AgCl)
Proustita (Ag_3AsS_3)	
Pirargirita (Ag_3SbS_3)	

La metalurgia extractiva puede trabajar con dos tipos de materias primas: Las menas metálicas, estas son de origen geológico, es decir que están presentes en la naturaleza y pueden definirse como la asociación de diversos minerales, de este pueden ser obtenidos diferentes minerales que se pueden comercializar. Y fuentes secundarias.

Desde el punto de vista de la minería pueden considerarse como fuente secundaria a todo residuo proveniente de una explotación primaria de minerales, que contienen muy bajas concentraciones, minerales de interés, algunos ejemplos de estos son: escombreras, escorias, cenizas, terreros, e-waste, etc. Estas fuentes pueden clasificarse de la siguiente manera (Yong Shon & E. Wadsworth, 1986):

- a) Metales secundarios en sólidos, constituidos por minerales de baja ley y escombreras de minerales; lodos industriales, chatarras, rebabas y virutas metálicas.
- b) Metales secundarios en disolución, que comprenden los efluentes fotográficos, galvanoplásticos, aguas residuales en la industria, salmueras y agua de lavado.

El aprovechamiento de estas fuentes secundarias para la recuperación de minerales de interés, tienen un gran impacto en la actualidad ya que por la explotación excesiva los recursos se están agotando. Aumentando la acumulación de residuos mineros que pueden ser aprovechados.

En el siguiente apartado se recapitulan algunos antecedentes referentes a la lixiviación con cianuro y de otros agentes.

1.3. Proceso de lixiviación.

El método utilizado para la recuperación de metales por medio de soluciones acuosas se conoce como hidrometalurgia, esta, abarca una amplia variedad de procesos, siendo el principal la *lixiviación*. El proceso de lixiviación puede definirse

como la recuperación de un metal de interés, mediante un disolvente y la separación de la solución resultante de la porción sin disolver (Morral, Jimeno, & Molera, 1982).

De acuerdo con (Yong Shon & E. Wadsworth, 1986) una clasificación arbitraria de la lixiviación en los procesos hidrometalúrgicos, podría considerarse como:

- a) Lixiviación de menas
- b) Lixiviación de concentrados

Como ya se mencionó, la lixiviación es una operación importante dentro del proceso hidrometalúrgico, siendo su objetivo el extraer un constituyente soluble de un sólido mediante la acción de un disolvente en medio acuoso. En los últimos años se han visto avances cada vez más rápidos en el campo de la hidrometalurgia mediante el uso de otros disolventes como líquidos orgánicos y resinas orgánicas (intercambiadores de iones).

Este trabajo de investigación aborda el análisis de la lixiviación de plata contenida en un concentrado mineral de plomo con elevados contenidos del metal valioso evaluando el tiempo de lixiviación, la concentración del agente disolvente y la temperatura.

1.4. Clasificación de lixiviación.

En un proceso hidrometalúrgico, la operación de lixiviación tiene implicaciones importantes, y no solo porque la recuperación del metal está controlada por esta etapa, sino también por el consumo de los reactivos. Por tal motivo se puede utilizar distintas técnicas de lixiviación, por ejemplo:

- Lixiviación estática o por percolación.
- Lixiviación dinámica o por agitación.

En cada una de estas clasificaciones existen diferentes modalidades de trabajo.

1.4.1 lixiviación Estática o por percolación.

Este tipo de lixiviación se caracteriza porque el sólido permanece estático, mientras que la disolución lixivante fluye a través del mismo. La lixiviación estática puede clasificarse en:

- Lixiviación in situ.
- Lixiviación en montones.
- Lixiviación en estanques.

1.4.1.1 Lixiviación in situ

Este método de lixiviación puede aplicarse a yacimientos pobres o de baja ley o sobre residuos fragmentados en minas abandonadas. Mediante este método se inyectan las disoluciones lixiviantes directamente sobre la superficie, lo que origina que las especies mineralógicas valiosas solubilicen. La solución lixiviada se recoge en la parte más baja del yacimiento, en pozos posteriormente desde ahí se envían a una planta de tratamiento para la recuperación del metal. La figura 2, muestra el proceso de lixiviación in situ.

La ventaja principal que presenta este método de lixiviación es que la solución lixivante hace contacto con el mineral por presión y su principal desventaja radica en la contaminación que puede ocasionar hacia las aguas subterráneas.

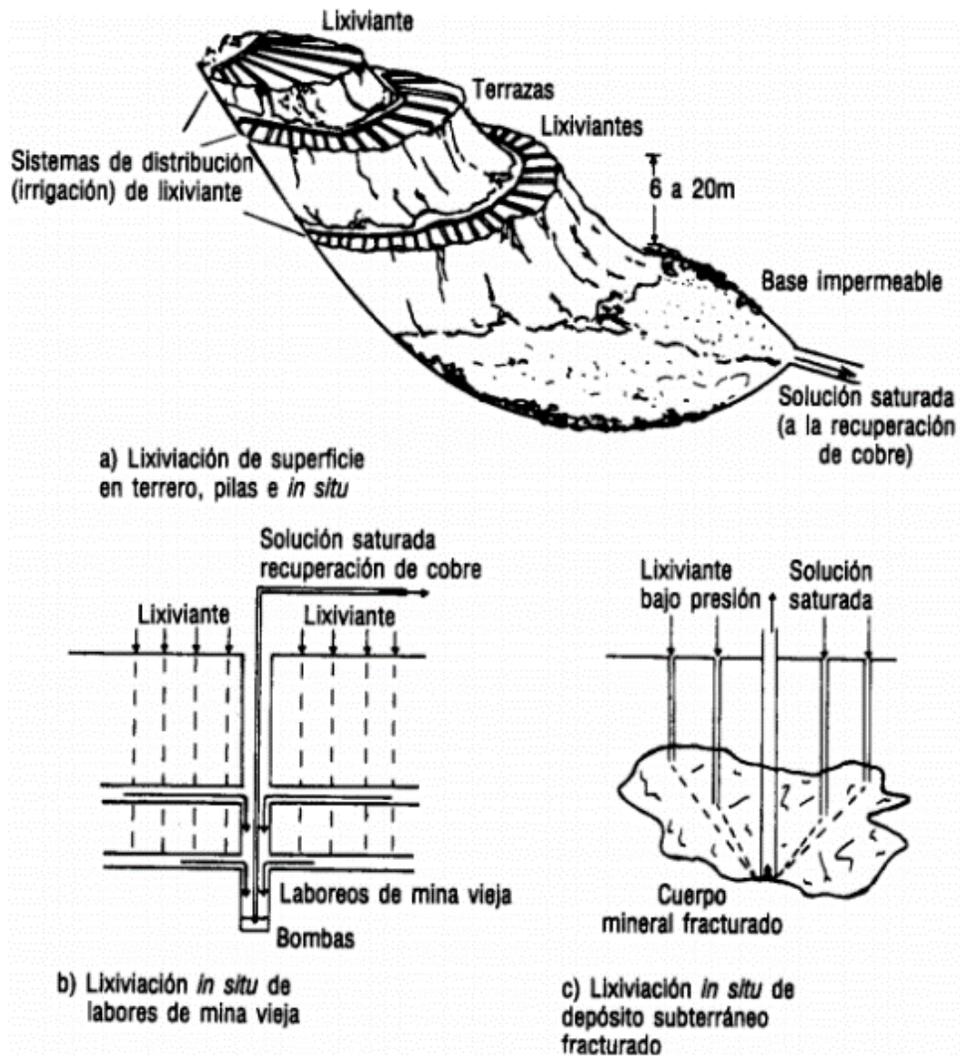


Figura 2 Esquema de lixiviación in situ.

1.4.1.2 Lixiviación en montones.

En este método, el mineral se apila en montones, y el mineral no es preparado a un tamaño específico, por lo que se denomina lixiviación *dump* (lixiviación en vertedero), y contrariamente, si el mineral fue preparado, se conoce como lixiviación *heap* (lixiviación en pilas).

La modalidad de esta lixiviación, es la misma que la lixiviación in situ, el mineral permanece estático y sobre este se hace percolar la disolución lixivante que se

añade al mineral de forma discontinua, alternándose los periodos de riego con los de sequedad. La adición de la disolución lixiviante puede realizarse inundando la superficie o utilizando aspersores.

- Condiciones lixiviación dump (ver figura 3):
 - Terreno con una inclinación natural.
 - Terreno debe ser impermeable.

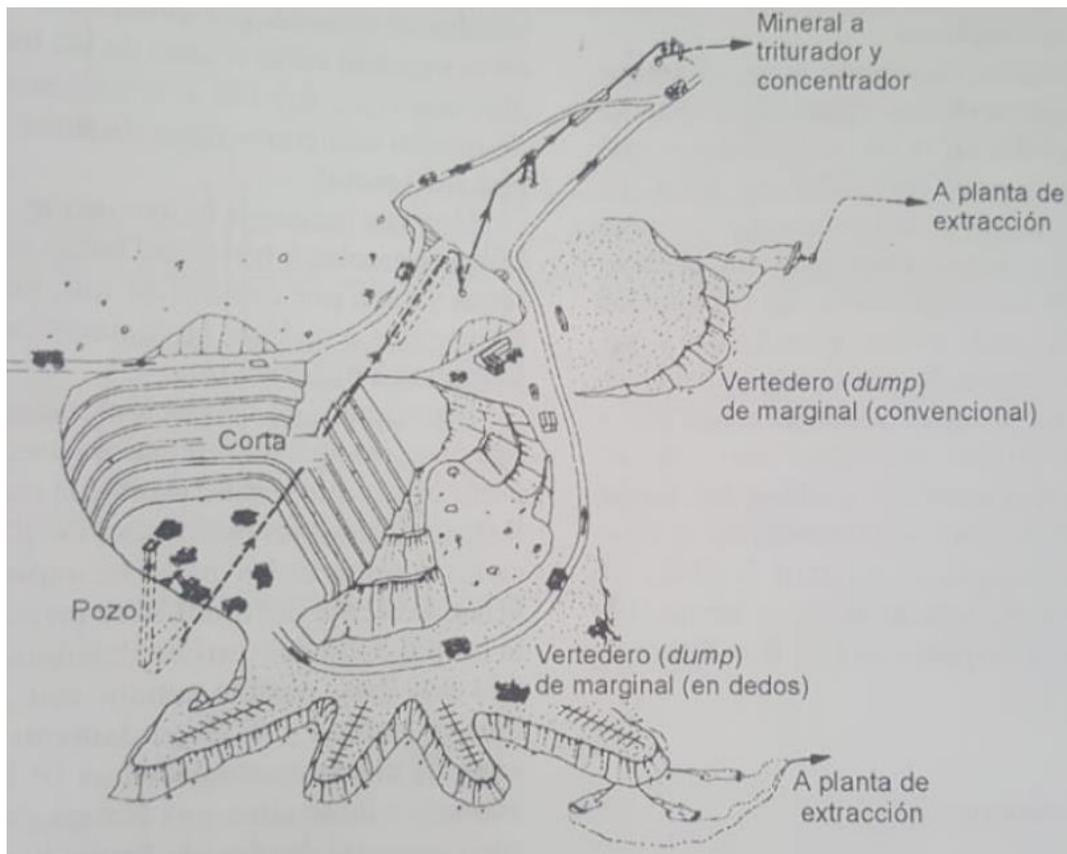


Figura 3 Lixiviación en vertedero.

- Condiciones lixiviación Heap (Ver figura 4):
 - Preparación del terreno.
 - Allanamiento del terreno dejando una inclinación de 1° a 8° .
 - Capa de arena de entre 10-15 cm.
 - Colocación de geomembrana y tubería de captación.

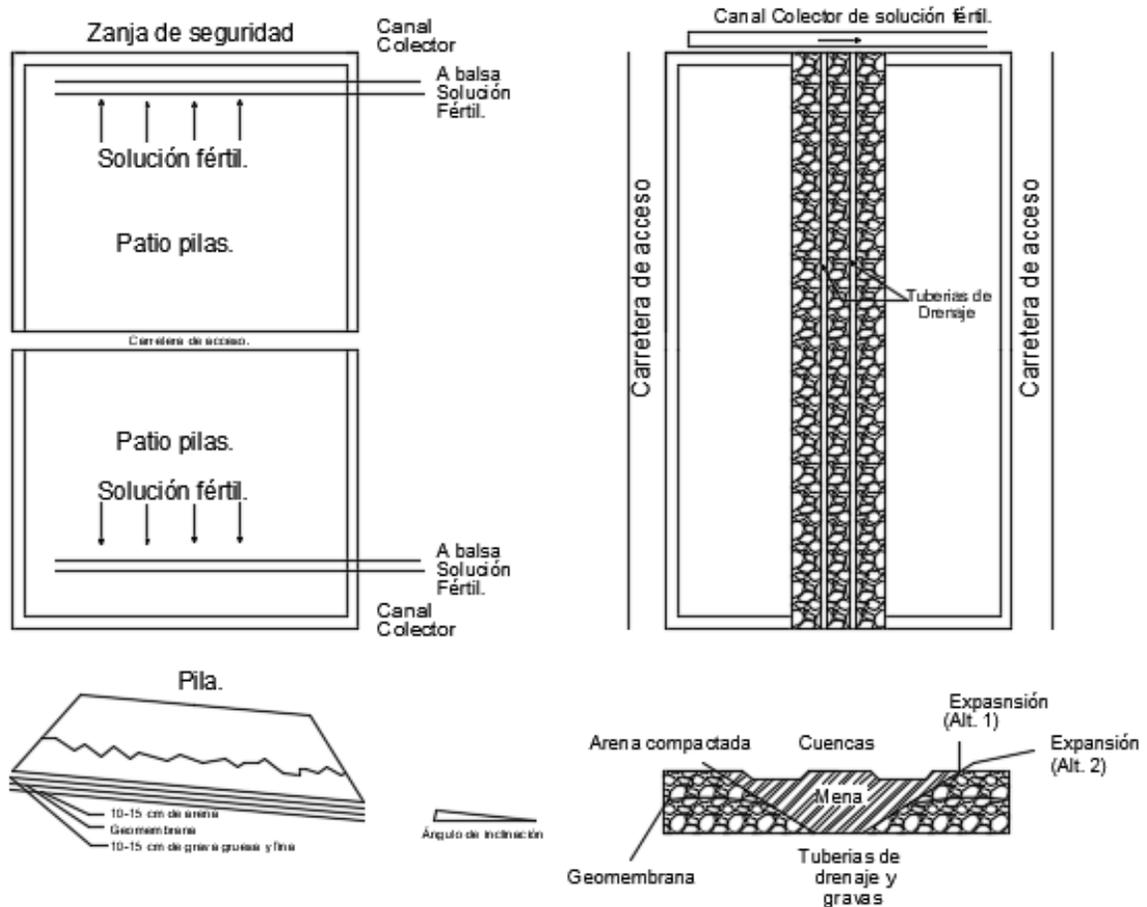


Figura 4 Lixiviación en pilas.

1.4.1.3 Lixiviación en estanques.

Para la utilización de este tipo de lixiviación el mineral es oxidado, mediante un ataque de ácido sulfúrico para producir una disolución rica, adecuada para una electro-obtención.

El mineral es tratado sucesivamente con concentraciones crecientes de la disolución de lixiviación la cual puede ser añadida de manera continua o discontinua. Esto en un tanque rectangulares de aproximadamente 25 m de largo, 15 m de ancho y 6 m de profundidad.

Dependiendo la posición de ingreso de la disolución lixivante este método se clasifica en:

- Percolación ascendente: Cuando la disolución entra por el fondo del estanque emergiendo por la parte superior.
- Percolación descendente: Si la disolución entra por el fondo o por la parte superior con la extracción de esta en el fondo del estanque.

1.4.2 lixiviación dinámica o con agitación.

Este tipo de operación implica que el sólido mineral y la disolución de ataque estén en movimiento relativo, y debe considerarse el tamaño de partícula, ya que depende el fácil movimiento de la pulpa en el tanque de agitación. La agitación de la pulpa se puede efectuar mediante:

- Medios mecánicos: Alabes
- Medio neumáticos: Por inyección de aire en taques.

1.4.2.1 Medios mecánicos.

Puesto que el sólido estando en medio acuoso tiende a depositarse en el fondo del reactor, es necesario que este disponga de un medio que permita el contacto íntimo entre el mineral y la disolución lixivante.

Esta agitación puede estar formada por un sistema mecánico de paletas (figura 5) dentro de un tanque cilíndrico, el cual al ser accionado provoca una turbulencia adecuada para mantener los sólidos en suspensión.

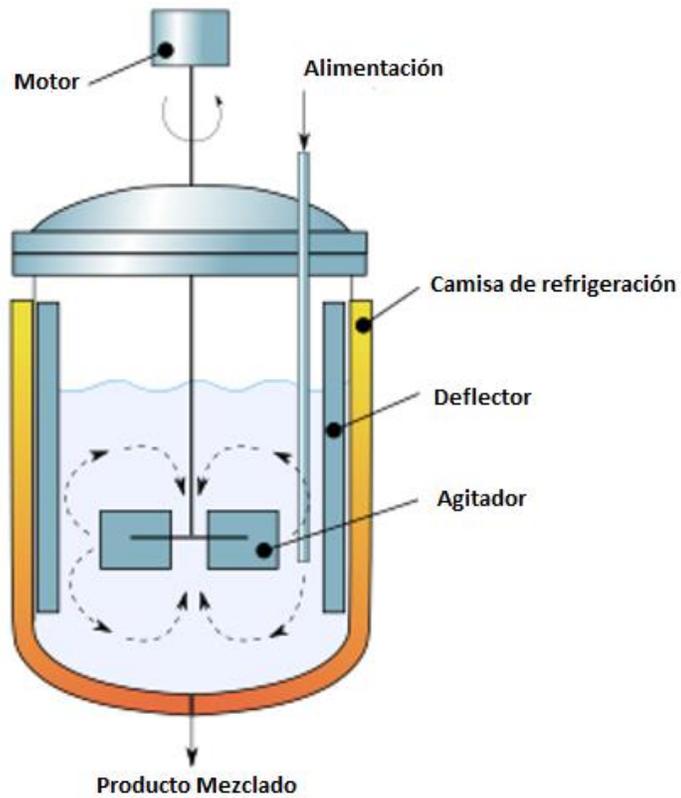


Figura 5 Agitación mecánica.

1.4.2.1 Medios neumáticos.

En la utilización de este sistema, la aplicación de esta agitación es a través de tanques Pachuca, en los cuales el movimiento de la pulpa se obtiene por la energía de expansión del aire inyectado (figura 6) desde el fondo del tanque.

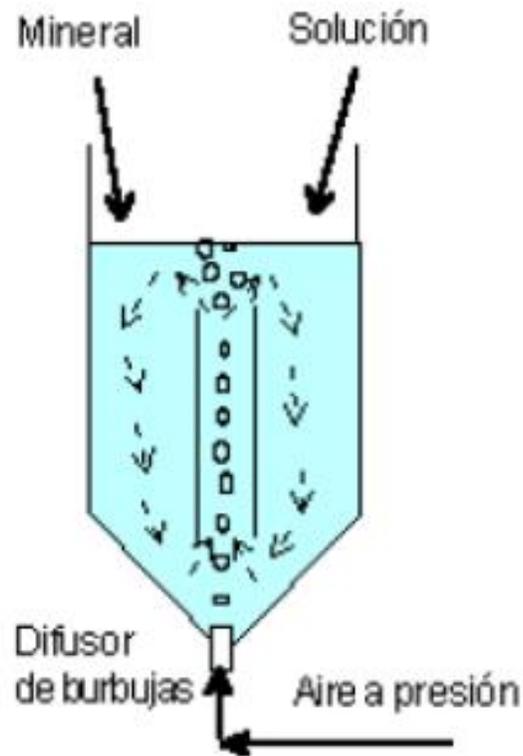


Figura 6 Agitación neumática.

1.5. Pre tratamiento a concentrados.

En algunas ocasiones las menas o las materias primas secundarias pueden ser sometidas a algún pre tratamiento tal como la tostación o la reducción con la finalidad de mejorar la extracción.

1.5.1 Tostación

En cuanto al tema relacionado con la tostación se puede definir a este proceso como el calentamiento de una mena o de un concentrado en estado sólido a elevada temperatura, llegando a una fusión incipiente, con el fin de producir un cambio químico, tal como la oxidación, y eliminar sustancias por volatización. Como resultado de la tostación ocurre una oxidación de los minerales sulfurados para pasar los metales al estado de óxidos o sulfatos.

La tostación de un concentrado puede realizarse bajo dos procedimientos distintos (Burroughs Gill, 1989):

- a) Tostación oxidante: Se utiliza para concentrados de sulfuros para obtener óxidos y calcinados de sulfato más solubles que el sulfuro inicial.
- b) Tostación clorizante: este es un paso preliminar para convertir las impurezas no deseables en el mineral oxidado, a cloruros volátiles que salgan con los gases de tostación, o bien para producir cloruros insolubles que permanezcan como residuos en el proceso posterior de lixiviación.

1.6. Influencia de las variables que intervienen en el proceso de lixiviación.

1.6.1 Efecto de la temperatura.

La aproximación tradicional para poder entender el efecto que tiene la temperatura en las reacciones heterogéneas es mediante el estudio de la energía de activación. Que está implícita en la ecuación del químico Svante Arrhenius (ver ecuación 1).

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (1)$$

Donde:

K = Constante de velocidad

A = Factor de frecuencia debido a las colisiones.

Ea = Energía de Activación.

R = Constante de los gases

T = Temperatura.

La constante de velocidad k aumenta al incrementarse la temperatura. La ecuación 2, puede ser representada en su forma lineal, mediante la aplicación de propiedades de logaritmos. Quedando de la siguiente manera

$$\ln k = \ln A - \frac{Ea}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (2)$$

En procesos sólido-fluido cuando la energía de activación es igual o superior a los 40 kJ mol⁻¹ el proceso es controlado por la reacción química, por el contrario, cuando se tienen energías de activación inferiores o iguales a 20 kJ mol⁻¹ se tienen procesos controlados por transporte o difusión y si se encuentra la energía de activación entre las cantidades mencionadas, se tienen un control de régimen mixto

1.6.2. Efecto del tamaño de partícula.

El área de interface al igual que otros factores, afecta proporcionalmente a la velocidad de reacción debido a que las reacciones heterogéneas, las moléculas reactantes se transfieren desde una fase a otra, la velocidad de transferencia dependerá del área superficial de la interface. Por lo que es obvio que las partículas finas reaccionaran más rápido que las partículas gruesas ya que las primeras poseen mayor área superficial que las otras.

1.6.3. Efecto de la concentración de reactivos.

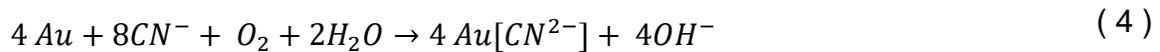
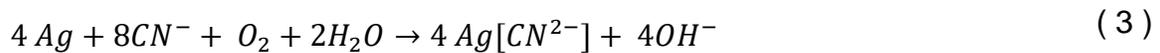
El efecto de la concentración de reactivos en las reacciones heterogéneas se ve acentuado en condiciones extremas, es decir, a concentraciones muy bajas se tiene una difusión lenta y por consiguiente el proceso está controlado por la difusión de los reactivos y productos. Por otra parte, a concentraciones muy altas, la difusión se efectúa más rápido, y la reacción química se convierte en la variable más importante en la velocidad de reacción del proceso siendo esta la etapa controlante.

1.7. Lixiviación de plata con cianuro.

Uno de los principales métodos de extracción de metales preciosos es el proceso de cianuración. El cual brinda la información de que el cianuro actúa como agente

acomplejante y con la inyección de oxígeno (O₂) como un agente oxidante, estos dos reactivos juegan un papel importante en la recuperación de plata y oro. Sin embargo, este método presenta la desventaja, de que presenta un alto grado de toxicidad.

Anteriormente se menciona que la cianuración es un proceso óptimo para la recuperación de metales preciosos, y que a pesar de ser considerado toxico, sigue siendo el más utilizado a nivel industrial, debido a su bajo costo, simplicidad química y efectividad para la disolución de oro y plata (Smith, 1976). Las reacciones estequiométricas que resultan de la interacción de estos reactivos y que rigen este sistema son conocidas como ecuación de Elsner, ver ecuación 3 y 4.



Entre la serie de ventajas que proporciona aplicar esta metodología, es el alto grado de complejación del ion cianuro con la plata, siendo este muy eficiente en la extracción de este metal.

Con la finalidad de incrementar o mantener la recuperación, las condiciones de operación del sistema de lixiviación con cianuro establecen que la solución lixivante debe mantenerse en un medio alcalino, es decir con un pH entre 9 y 10, adicionando óxido de calcio (CaO) con la finalidad de mantener dicho pH y así evitar la formación de ácido cianhídrico (HCN), este tipo de lixiviación presenta una velocidad de lixiviación baja, de hasta 72 horas en condiciones normales de temperatura. Pueden considerarse bajas, debido a las condiciones de operación dictadas por la toxicidad.

Además, debido a las actuales regulaciones existentes para su uso, se asegura que el impacto del cianuro sea mínimo para la salud y el medio ambiente

1.8. Lixiviación con Tiosulfato y otros agentes complejantes.

En esta sección se describen algunos estudios relacionados con el uso de tiosulfato y otros agentes lixiviantes, los cuales son medios alternativos de lixiviación, con la finalidad de evitar el uso de cianuro. (Rivera, 2003) realiza un estudio con el uso de tiosulfato para recuperar plata de fijadores de fotográficos, infiriendo que este reactivo en bajas concentraciones forma complejos de $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})^3^-$ y en altas concentraciones se forma complejos $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$ y que ambos complejos son solubles en agua.

(Konova, Shatnykh, Prikhod'ko, & Kashirin, 2009), llevaron a cabo experimentos con intercambiadores de iones con diferente estructura física y química, para la recuperación de Au y Ag a partir de soluciones de tiosulfatos, demostrando que el intercambiador Purolite A530 tiene las mejores propiedades de sorción. Utilizando las siguientes concentraciones de Au, Ag y tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), $0.1 - 1.6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $0.3 - 5.6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ y $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ respectivamente y mediante el uso de espectroscopia infrarroja (IR), se comprobó que el oro y plata están presentes dentro de la fase del sorbente en forma de $[\text{AuS}_2\text{O}_3]^{2-}$, $[\text{AgS}_2\text{O}_3]^{2-}$.

Más adelante (Yiqui, Xiang, & López, 2011) desarrollaron una investigación acerca de la lixiviación de sulfuro de plata (Ag_2S) utilizando una solución de tiosulfato con iones de cobre en la ausencia de amoníaco. Estudiando los efectos de concentración de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, la relación de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ y Cu, la velocidad de agitación y los valores de pH.

Concluyendo que el sulfuro de plata puede disolverse mas fácilmente en la solución de tiosulfato-cobre sin amoníaco. Debido a que los iones cúpricos se reducen a

iones cuprosos para formar complejos de tiosulfato-cuproso en la solución. Al analizar los residuos de lixiviación se confirma que los iones cuprosos sustituyen a la plata. Al continuar con la experimentación, con y sin amoníaco se observó también que con la presencia de este compuesto disminuye la recuperación de plata.

(Ibarra, López, Tong, & Cui, 2013) evaluarón la disolución de plata con $S_2O_3^{2-}$ y iones de Cu en un reactor con agitación a 25°C en ausencia y presencia de iones de amonio (NH_4^+), variando las concentraciones de oxígeno en la solución, resaltando que cuando la concentración de oxígeno es inferior a $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ los iones de tiosulfato de plata son bastante estables y se alcanza una alta disolución de plata usando una baja concentración de tiosulfato.

Posteriormente en el mismo año, llevaron a cabo un estudio cinético de lixiviación de plata, observando que se alcanza una máxima lixiviación de Ag al utilizar valores de pH de 9.8 y una alta concentración de tetra-amina cúprica. Observando que la lixiviación del metal precioso se produce debido a la oxidación de Ag sobre la superficie del metal seguida por la formación de especies $AgS_2O_3^{2-}$. La reacción de oxidación de plata se acopla con la reducción de iones cúpricos en especies de tetra-amina cúprica.

Estas reacciones electroquímicas sobre la superficie de plata promueven la oxidación de los iones tiosulfato, que se potencia por la presencia de oxígeno, el cual en la solución acuosa oxida no solo a los iones de tiosulfato, sino también a las especies de tiosulfato de plata solubles y los precipita de las soluciones acuosas que afectan significativamente a la disolución de plata.

En la literatura (Alvarado Macias, Fuente, & Nava Alonso, 2014) se menciona que en los últimos años se han realizado varias investigaciones en tecnologías de lixiviación de plata para encontrar una alternativa y un proceso sostenible de lixiviación, estas líneas de investigación se centran en el uso de tiosulfato como

agente complejante y amoniaco como estabilizador de iones cúpricos, sin embargo, el amoniaco es un reactivo tóxico, razón, por la cual proponen un sistema de lixiviación con iones de tiosulfato-nitrito-cobre.

Este nuevo sistema de lixiviación es capaz de disolver la plata, sin el uso de cianuro o amoníaco, debido a la producción de complejos cúprico-amoniacos, lo cual es posible debido a la reacción nitrito con los iones cúpricos. Un año mas tarde estos mismos autores basandose en su estudio anterior, en el cual utilizan el sistema de lixiviación con iones de tiosulfato-nitrito-cobre, para la obtención de plata, buscaron estudiar el efecto con ciertas concentraciones de tiosulfato (0.07M, 0.1M, Y 0.15M), variando la temperatura de lixiviación (30, 35, 40, y 45°C).

Los resultados de la experimentacion de estas variables, mostrarón que las concentraciones de tiosulfato juegan un papel importante, ya que controla la cinética de lixiviación de plata, por otro lado el incremento de la temperatura favorece a la recuperación de plata.

(C. Grosse, W. Dicoski, J. Shaw, & R. Haddad, 2002) estos autores hicieron una minuciosa revisión de diversas técnicas de recuperación de oro, como la adsorción de carbono, extracción con disolventes, extracción electrolítica y precipitación, comparandola con otra técnica que utiliza soluciones de tiosulfato amoniacal y el uso de resinas de intercambio iónico.

Comparan la química de la lixiviación de tiosulfato con la lixiviación con cianuro y discuten los problemas asociados con la obtención de una alta disolución de oro recuperado. Indicando también las limitaciones actuales del uso de sistemas de resina para licores de tiosulfato y se discuten las posibles soluciones. Sin embargo, estos autores demuestran que:

La lixiviación con tiosulfato amoniacal es una alternativa prometedora a los procesos basados en cianuro, aplicable a los minerales refractarios y a sitios ambientalmente

sensibles. También concluyen que el procedimiento no puede aplicarse comercialmente sin técnicas fiables para la recuperación del oro a partir de licores de tiosulfato amoniacal.

Las prácticas estandar de precipitación o adsorción de carbono no son fácilmente aplicables, mientras que la extracción con disolventes requiere licores clarificados. Sugieren que la técnica mas apropiada para la reuperación de oro de pulpa de lixiviación de tiosulfato puede ser la sorción sobre una resina de intercambio iónico. Sin embargo, los resultados obtenidos hasta ahora no son suficientes para justificar la aplicación comercial.

De lo anterior se desrende que la tecnica de lixiviación con tiosisulfato y usando como catilizadores a los iones cobre crean un m edio quimico favorable para la disolución de plata contenida en minerales refractarios por lo cual en este trabajo de investigación se explora el analisis de la lixiviación de plata de concentrados de plomo empleando una tecnica alternativa de lixiviación como lo es el tiosulfato.

1.9. Caracterización de materiales.

Es un procedimiento en el cual se obtiene información del material, a partir de la interacción entre una señal de perturbación y una fracción del material. El análisis de la señal de respuesta del material permite obtener cierta información.

Las señales de perturbación pueden ser:

- Señal Eléctrica.
- Señal Térmica.
- Señal luminosa.

La información obtenida puede ser:

- Composición.
- Estructura.
- Topografía.

➤ Morfología.

Se puede clasificar a las técnicas de caracterización en función de la interacción y a la información obtenida; en caracterización química y mineralógica. Con respecto a esta información se describen de manera general algunas técnicas de caracterización de materiales.

1.9.1. Fluorescencia de rayos X (FRX)

El fundamento teórico de la Fluorescencia de rayos X radica en la existencia de un sistema atómico con distintos niveles de energía y las posibles transiciones electrónicas entre ellos. El fenómeno de fluorescencia de rayos X se puede describir en dos etapas: excitación y emisión. Ver figura 7.

- a) Excitación: si se considera un sistema en su estado fundamental, es decir de menor energía, al aplicarse una energía de una magnitud suficiente, ésta puede ser absorbida por el sistema, pasando éste a un estado de mayor energía o estado excitado, debido a la salida de electrones del átomo. A la excitación producida por rayos X que provienen del tubo de rayos X, se le llama radiación primaria o fotones de rayos X primarios.
- b) Emisión Los estados excitados son inestables, y el átomo tiende a volver a su estado fundamental, para lo cual se producen saltos de electrones desde los niveles más externos hacia los niveles más internos, para ocupar los huecos producidos. Este proceso produce desprendimiento de energía en forma de radiación de rayos X secundaria llamada fluorescencia de rayos X.

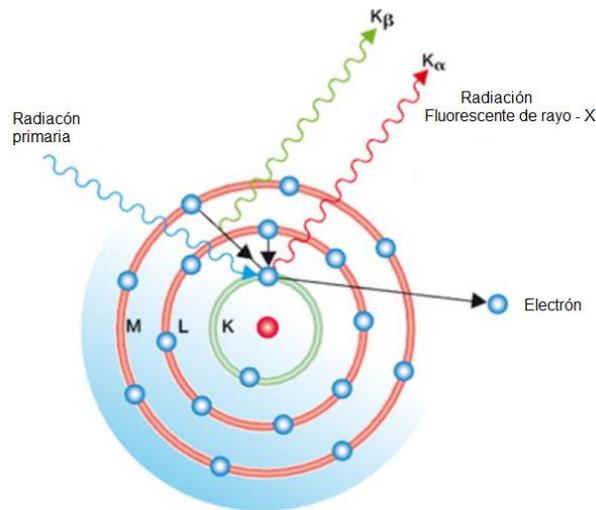


Figura 7 Representación del fenómeno de fluorescencia de rayos X

De esta forma se puede identificar los elementos contenidos en la muestra (análisis cualitativo) y su intensidad máxima nos va a dar la cantidad del elemento en la muestra (análisis cuantitativo).

1.9.2. Espectrometría de emisión de plasma acoplada por inducción (ICP).

Es una técnica espectrofotométrica de emisión que explota el hecho de que los electrones excitados emiten energía a una longitud de onda determinada a medida que regresan al estado fundamental después de la excitación con plasma de argón a alta temperatura. En su aplicación espectroscópica se denomina plasma a un gas parcialmente ionizado, eléctricamente neutro en su conjunto y confinado en un campo electromagnético, existiendo un equilibrio entre partículas cargadas y neutras.

Los campos magnéticos pueden interaccionar con los plasmas. Una de estas interacciones es un acoplamiento inductivo de campos magnéticos variantes en el tiempo con el plasma. En el plasma ICP (Inductively Coupled Plasma), la ionización se realiza mediante una corriente inducida de alta frecuencia. Las temperaturas en

un plasma de ICP son muy elevadas (4000 - 10000 K) y son suficientes para disociar las combinaciones químicas estables.

La característica fundamental de este proceso es que cada elemento emite energía en longitudes de onda específicas propias de su carácter atómico. Para conseguir la ionización se hace circular el gas por una serie de tubos concéntricos, que constituyen la antorcha, al final de esta, se encuentra una bobina de inducción alimentada por un generador de alta frecuencia.

En principio, es necesario iniciar la ionización del gas utilizando un medio auxiliar, chispa que luego se mantiene por la corriente de alta frecuencia que fluye a través de la bobina de inducción. El efecto es la aparición de un campo magnético, cuyas líneas de fuerza se orientan axialmente a la bobina e induce a los iones y electrones a moverse en orbitas circulares, creando corrientes eléctricas que a causa del efecto Joule ocasionan un calentamiento de los gases.

En el extremo de la antorcha aparece una llama debido a la ionización de los átomos. Esta llama se manifiesta durante todo el proceso de análisis de las muestras. Por las zonas circundantes se inyectan las muestras dentro de la fuente de excitación y atomización, en forma de aerosol. Este es un método de análisis multi-elemental, nos brinda la composición de la muestra en términos de los elementos presentes en la muestra. Es necesario realizar las pruebas con la muestra en estado líquido.

El principio de funcionamiento de manera general se describe en la figura 8.

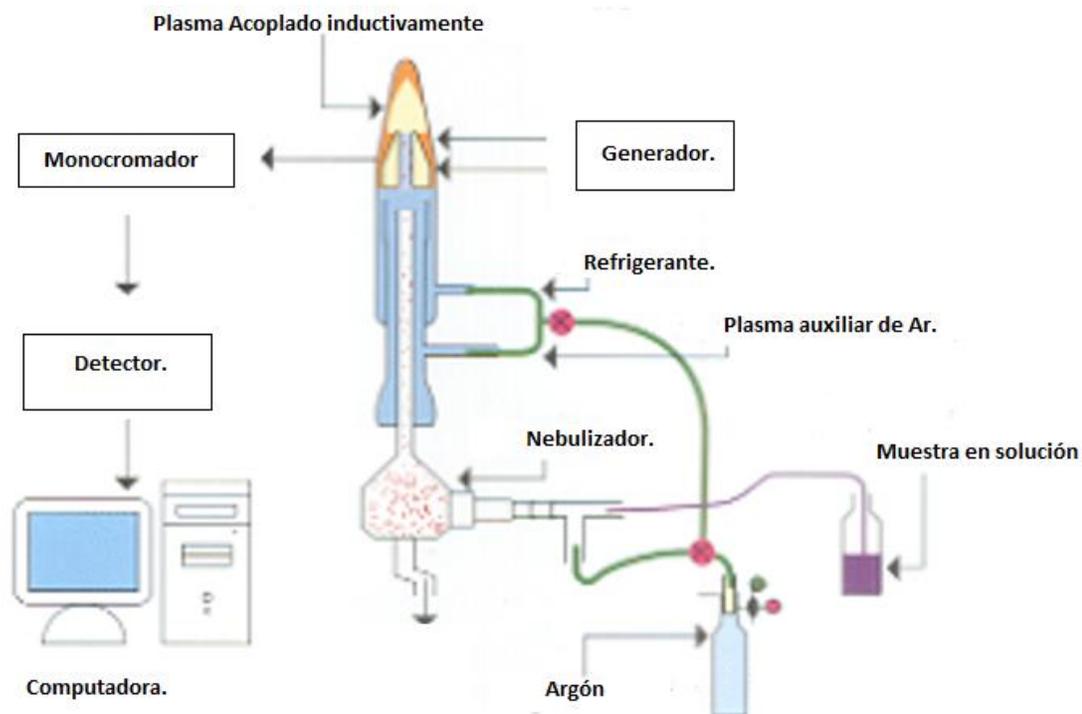


Figura 8 Esquema de operación de un equipo de ICP.

1.9.3. Espectrometría de Absorción Atómica (EAA).

La figura 9 muestra la técnica de absorción atómica en flama y que consta del siguiente procedimiento de funcionamiento: la muestra en forma líquida es aspirada a través de un tubo capilar y conducida a un nebulizador donde ésta se desintegra y forma un rocío o pequeñas gotas de líquido. Las gotas formadas son conducidas a una flama, donde se produce una serie de eventos que originan la formación de átomos.

Estos átomos absorben cualitativamente la radiación emitida por la lámpara y la cantidad de radiación absorbida está en función de su concentración. La señal de la lámpara una vez que pasa por la flama llega a un monocromador, que tiene como finalidad el discriminar todas las señales que acompañan la línea de interés. Esta señal de radiación electromagnética llega a un detector o transductor y pasa a un amplificador y por último a un sistema de lectura.

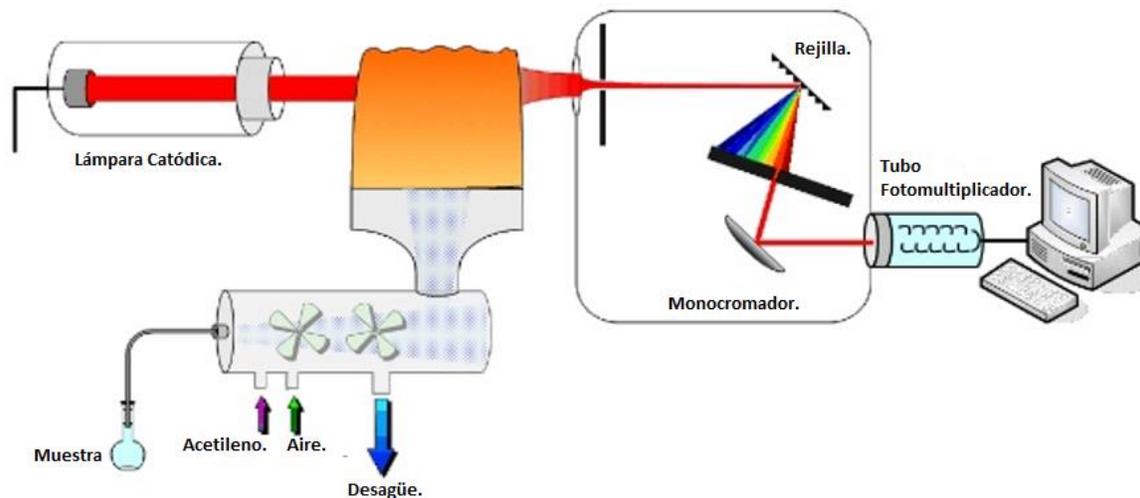


Figura 9 Esquema del funcionamiento de un equipo de Absorción Atómica.

1.9.4. Difracción de rayos X (DRX).

Los rayos X son un tipo de radiación electromagnética cuya longitud de onda se encuentra comprendida entre la radiación de UV y los rayos γ . Las propiedades más importantes de esta radiación fueron descritas en 1895 por Wilhelm Conrad Röntgen pero no fue hasta los años de 1913 que Max Von Laue y en 1915 William Henry Bragg y William Lawrence Bragg, demostraron que los cristales, debido a su ordenamiento atómico regular, podían difractar los rayos X según sus direcciones determinadas.

El estudio de estructuras de los sólidos cristalinos mediante las técnicas de difracción de rayos X es posible dado que la longitud de onda de la radiación X es del orden de las distancias interplanares en los sólidos cristalinos. Cuando un haz de rayos X de longitud de onda conocida incide sobre una muestra cristalina, se produce dispersión de la radiación por las nubes electrónicas de los átomos del cristal.

Como hay muchos planos paralelos implicados en la dispersión, las reflexiones procedentes de dichos planos interfieren entre sí, y las interferencias solo serán constructivas cuando la diferencia de longitud de caminos entre los rayos

procedentes de los planos sucesivos sea igual a un número entero de longitud de onda de los rayos X incidentes.

Lo anterior se ilustra en la Figura 10, donde los rayos X con una longitud de onda determinada (λ), inciden formando un ángulo θ , sobre un conjunto de planos con espacio d_{hkl} . El haz de rayos X se difracta a un ángulo idéntico al rayo incidente siguiendo la ley de Bragg (Ver ecuación 5):

$$n\lambda = 2d \text{ sen } \theta \quad (5)$$

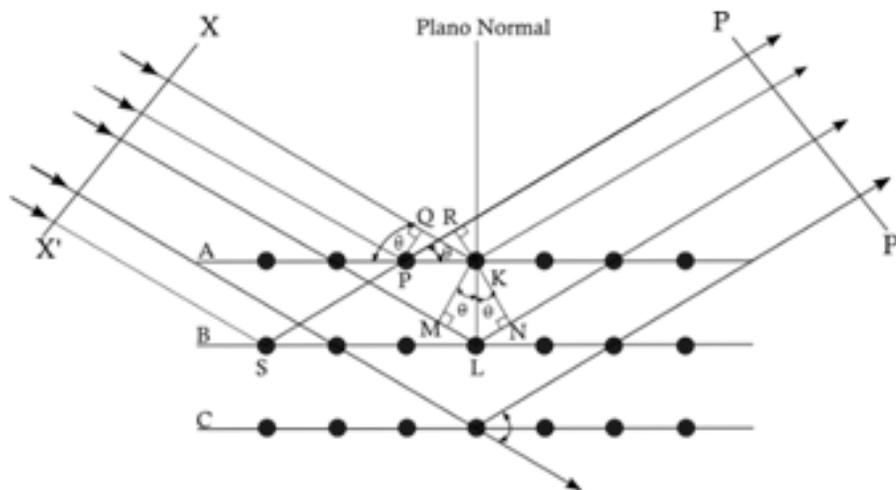


Figura 10 Esquema que representa la deducción de la ley de Bragg.

El resultado de un experimento de difracción de rayos X consiste en una curva de ángulos de difracción (generalmente 2θ) contra la intensidad del conjunto de reflexiones resultantes de las interferencias constructivas. A esta representación se le llama difractograma, y a partir de él se puede determinar el tamaño y forma de la celda unitaria; así como el arreglo de los átomos dentro de la celda. La determinación de la forma de la celda unitaria se realiza mediante la indexación del patrón de difracción suponiendo que la estructura desconocida pertenece a uno de

los siete sistemas cristalinos, sobre la base de esa suposición se asignan los índices de Miller para cada reflexión.

1.9.5. Microscopía Óptica de Polarización (MOP)

La microscopía es una técnica que tiene como función proporcionar una imagen aumentada del objeto a analizar, para poder explicar los fenómenos de la microscopía de polarización es necesario entender la naturaleza y el comportamiento de la luz.

El físico Jaime Clark Maxwell fue el primero en establecer, que la luz es una onda electromagnética y como tal consiste en campos eléctricos y magnéticos oscilatorios que forman entre sí 90° y que son perpendiculares (figura 11) a la dirección de propagación de la onda.

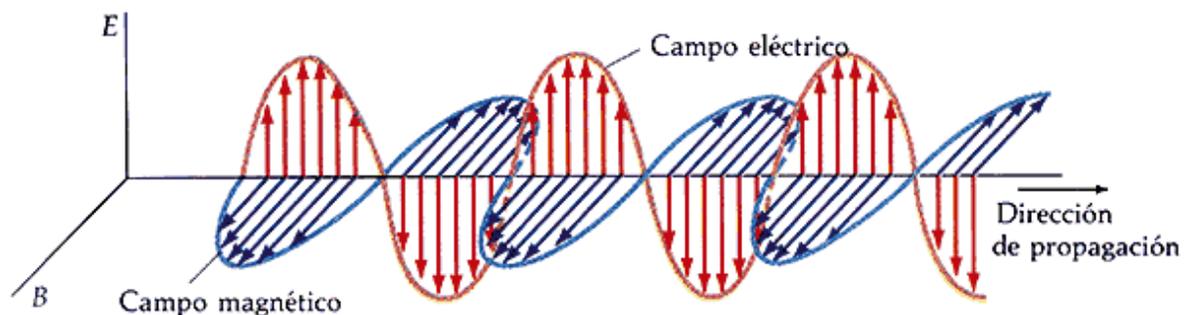


Figura 11 Representación gráfica del comportamiento de un haz de luz.

Aunque la energía de las ondas luminosas se distribuye de igual manera entre los campos eléctricos y magnéticos, solamente se considera el vector eléctrico ya que es éste, el que produce los efectos ópticos y fotográficos. La figura 12 muestra las características principales de las ondas luminosas.

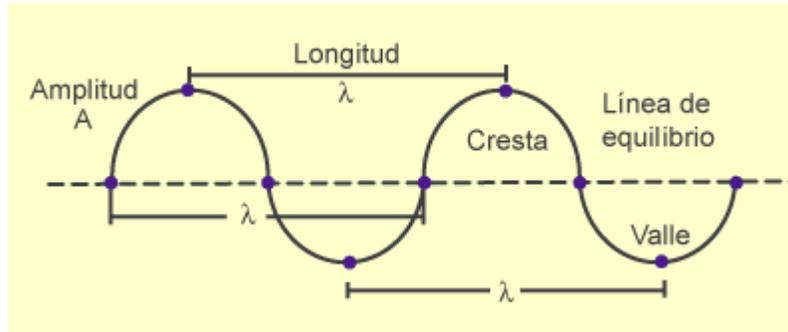


Figura 12 Nomenclatura de una onda.

Existe una relación simple entre la frecuencia y la longitud de onda dada por la ecuación 6:

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad (6)$$

Donde c es la velocidad de propagación de la luz en el vacío, aproximadamente 300 000 Km / seg y ν representa la frecuencia de onda; que es el número de ondas que pasan por un punto particular, u oscilaciones completas por unidad de tiempo.

Para obtener luz polarizada se restringe la vibración de los vectores eléctricos a un solo plano mediante un filtro o lámina polarizadora, se obtiene luz linealmente polarizada respecto a un solo plano de vibración. Si ahora un rayo incide sobre una segunda lámina polarizadora, la intensidad y amplitud de onda que atraviesa la segunda lámina dependerán del ángulo de incidencia respecto a la dirección de polarización.

La microscopia de polarización incorpora dos laminas polarizadoras. La primera llamada polarizador, se sitúa después de la fuente luminosa, generalmente en el soporte de filtros de sub platina. La segunda, denominada analizador, se dispone entre el objetivo y el ocular ambas tienen que girar fácilmente y ser capaces de fijación. La información que presenta esta técnica es la identificación de estructura cristalina y estimar cuantitativamente los componentes minerales de la muestra.

1.9.6. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) con análisis de energía dispersiva de rayos x (EDS).

El microscopio electrónico de barrido (MEB), es el mejor método adaptado al estudio de la morfología de las superficies. A diferencia de un microscopio óptico que utiliza fotones del espectro visible, la imagen entregada por el MEB se genera por la interacción de un haz de electrones que "barre" un área determinada sobre la superficie de la muestra.

El equipo, ver figura 13, cuenta con un dispositivo conocido como, cañón de electrones, y al pasar por varias lentes que condensan el haz, se dirigen hacia la muestra y con diferentes detectores se recogen los electrones generados en la interacción haz-material (figura 14) generalmente los electrones de interés son los secundarios y retrodispersados, debido a que proporcionan información morfológica, topográfica y de composición de la muestra.

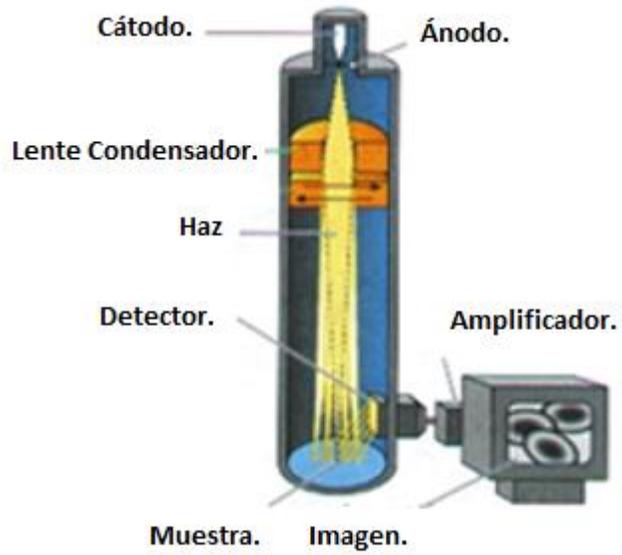


Figura 13. Corte seccional de un microscopio electrónico de barrido.

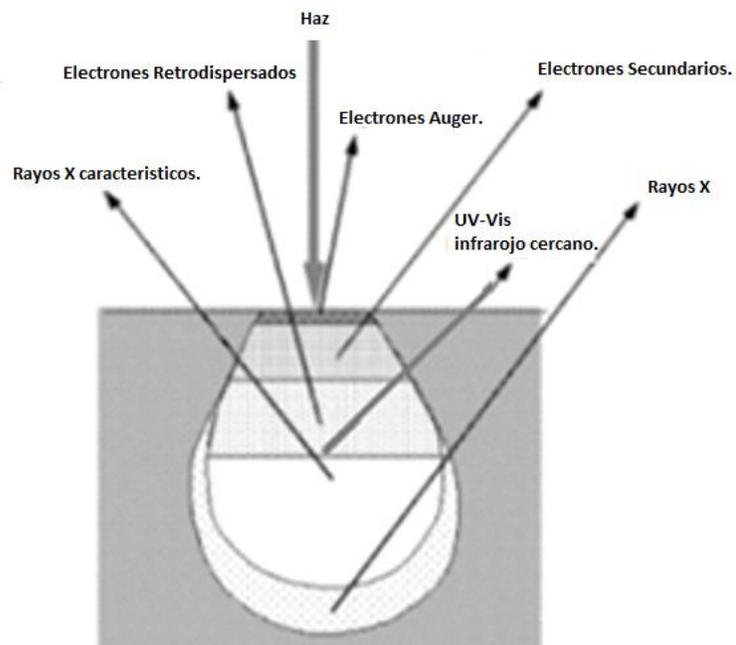


Figura 14. Señales de respuesta por la interacción de un haz de electrones y el material.

Capítulo II DESARROLLO EXPERIMENTAL.

Esta investigación es un estudio exploratorio acerca de la caracterización de un concentrado de plomo, así como un estudio preliminar de alternativas de lixiviación de dicho concentrado en un medio básico.

2.1. Localización del área de estudio

En el presente capítulo se describe la ubicación de la muestra a estudiar, así como la caracterización química y mineralógica además las propuestas de lixiviación para el concentrado de plomo. La materia prima, fue proporcionada por la empresa carrizal Mining S.A de C.V. ubicada en el municipio de Zimapán, Hgo.

Como se observa en la figura 15, que se localiza al oeste de la entidad, entre los paralelos $20^{\circ} 39'$ y $20^{\circ} 58'$ de latitud norte y los meridianos $99^{\circ} 11'$ y $99^{\circ} 33'$ de longitud oeste. Se encuentra entre los 2900 msnm (INEGI, 2010).

En estudios anteriores se ha reportado que en el distrito minero de Zimapán los minerales metálicos son abundantes y complejos (Moreno Tovar, Tellez Hernandez, & Monroy Fernandez, 2012), presentando elementos como As, Sb, Se, Zn, Cu, Pb, Cd, Bi, y Mn los cuales destacan por las altas concentraciones. Así mismo dichos autores citan que la mineralogía de la mina el Carrizal está constituida principalmente por sulfuros, tales como: galena (PbS), esfalerita (ZnS), calcopirita (CuFeS_2), arsenopirita (AsFeS_2), pirrotita (Fe_{1-x}S) entre otras.

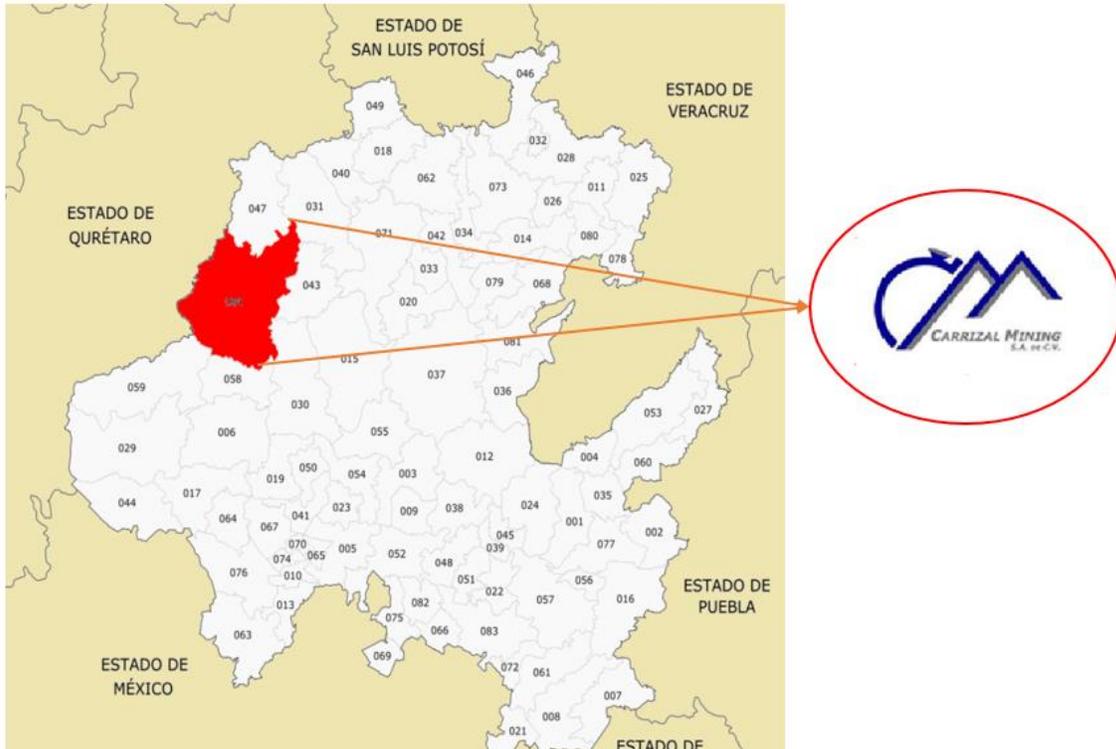


Figura 15 Localización de la región de Zimapán.

Y en la chimenea las animas algunas sulfosales como: freibergita $[(Ag,Cu,Fe)_{12}(AsSb)_4S_{13}]$, pirargirita (Ag_3SbS_3) , proustita (Ag_3AsS_3) . La razón principal por la que se decidió estudiar el concentrado de plomo se debe a que presenta concentraciones de plata importantes, y la empresa tiene como área de oportunidad encontrar un proceso de beneficio de este metal, con la finalidad de comercializarlo.

2.2. Metodología Experimental.

El tema central de esta tesis toma como enfoque metodológico un diseño completo que se ha adaptado de acuerdo a estudios previos, con finalidad de eliminar muchos problemas en cuanto a la distribución de los tiempos en cada etapa de la metodología.

En la figura 16 se presenta un diagrama de la metodología propuesta para el desarrollo de esta investigación.

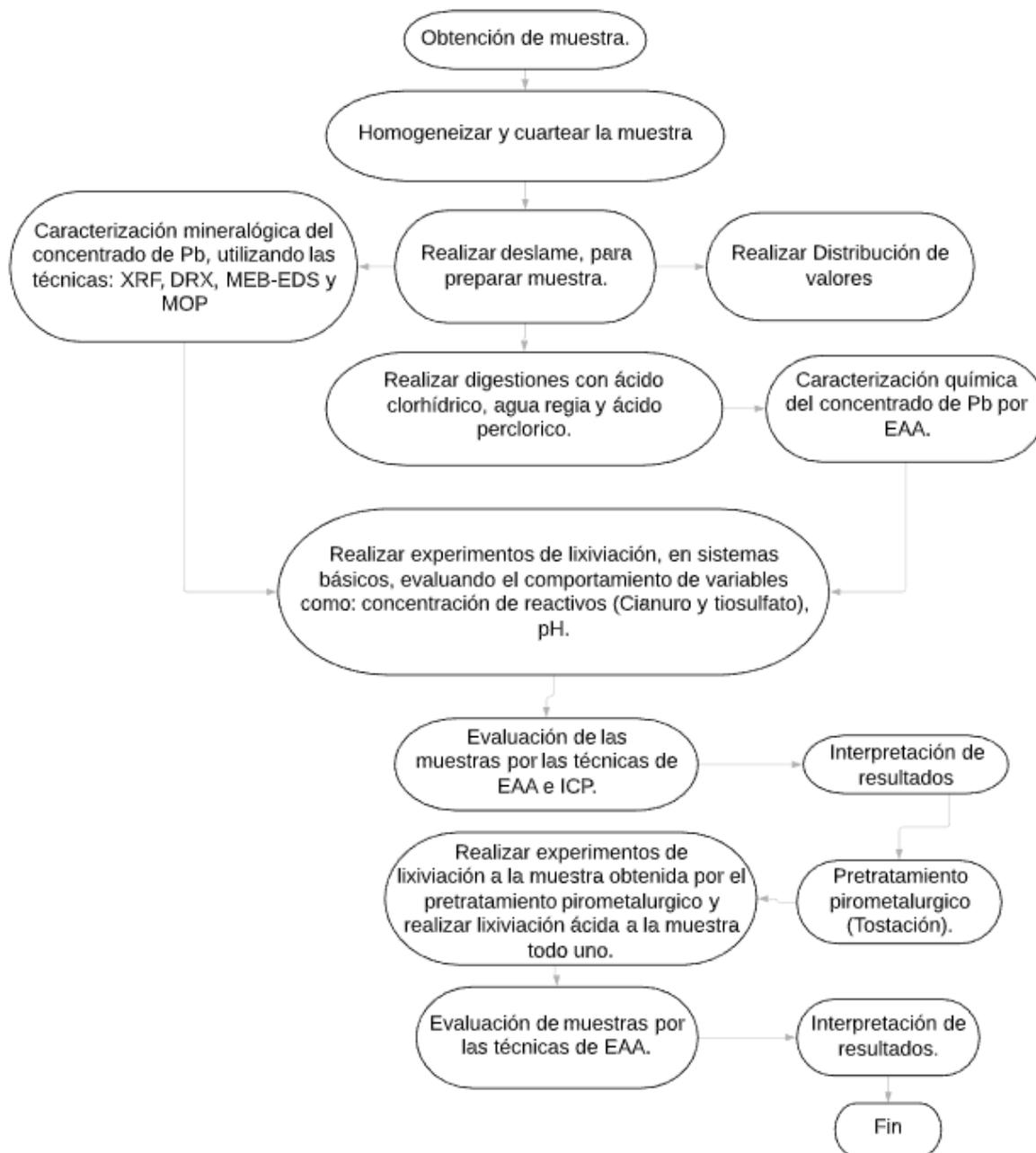


Figura 16. Diagrama general del desarrollo experimental.

2.3. Obtención de la muestra.

Como se mencionó, la muestra utilizada para esta investigación es un concentrado de plomo, proporcionado por la empresa Carrizal Mining. El muestreo fue realizado por el personal de la planta. Haciendo énfasis que la cantidad de muestra proporcionada fue de aproximadamente de 50 kg

2.4. Cuarteo.

Una vez obtenida la muestra se procede a utilizar el método del cuarteo, que consiste en homogeneizar la muestra y dividirla en cuatro partes iguales, tomando dos cuartos diagonalmente opuestos entre si y eliminando los otros restantes. Repitiendo el procedimiento varias veces hasta obtener una muestra de 1000 g, la cual, será utilizada para la caracterización y los experimentos de lixiviación.

2.5. Análisis Granulométrico.

Tomando 200 g de la muestra obtenida en el cuarteo, se realizó un deslame por vía húmeda, utilizando la malla +400, este deslame tiene como finalidad el poder separar las partículas de finas (malla -400) de las gruesas. El procedimiento de deslame es el siguiente: Disponer la malla + 400 sobre una cubeta, verter los 200 g de la muestra dentro de la malla adicionando un flujo de agua sobre la muestra para que, por medio de este, se dé el arrastre de las partículas en la malla.

Una vez concluido el deslame, el residuo depositado en la cubeta base, se deja sedimentar, el agua se decanta y se recupera el sólido asentado se deja secar, al igual que el residuo de la malla +400. Posteriormente se realizó la distribución de tamaños utilizando un juego de mallas de la serie Tyler 100, 140, 200, 270, 325 y 400 en el rango de 149 a 37 micras; dispuestas de mayor a menor tamaño en el RO-TAP (Ver figura 17) con una duración de tamizado de 15 minutos. Posteriormente se pesó la cantidad de muestra retenida en cada malla y se etiqueto.



Figura 17. Operación de Ro-Tap

2.6. Caracterización Química.

Con la finalidad de conocer la concentración de plata y de otros elementos presentes en cada una de las mallas utilizadas en el análisis granulométrico, se realizó la digestión de las muestras por triplicado, tomando el peso de 0.1 gr. de cada una de las mallas como se muestra en la figura 18. El procedimiento de las digestiones de las muestras se puede observar en el Anexo 1. Finalmente se deberá realizar la lectura de los elementos en un equipo de Absorción Atómica.

2.6.1. Técnica Espectrometría de Absorción Atómica (EAA)

Las soluciones de las digestiones fueron analizadas utilizando la técnica analítica de Absorción atómica en un equipo de la marca Perkin Elmer, modelo Analyst 200. Como se muestra en la figura 19. Para así determinar la distribución de plata en cada una de las mallas. utilizando distintas lámparas de identificación de elementos, como: Fe, Pb, Cu y Zn.



Figura 18. Procedimiento de digestión de un concentrado de Pb.



Figura 19. Equipo de Absorción Atómica, Perkin Elmer, modelo Analyst 200.

2.6.2. Técnica de Fluorescencia de rayos X (FRX)

Para complementar los estudios de la caracterización química, los polvos del concentrado fueron analizados por la técnica de Fluorescencia de rayos X (XRF), utilizando un equipo portátil de la marca Bruker, modelo Titan S1 el cual utiliza espectro-membranas de la marca Chemplex. En las figuras 20 y 21 se presenta la imagen del equipo y la membrana respectivamente. Corrida de identificación de metales valiosos.

2.7. Caracterización Mineralógica.

Una parte fundamental dentro de este estudio es la caracterización mineralógica de la muestra, con la finalidad de conocer las especies involucradas en esta, así como también la morfología.



Figura 20 Equipo portátil de XRF



Figura 21 Espectro-membrana para XRF.

2.7.1. Técnica Microscopia Óptica de Polarización (MOP)

La muestra fue preparada en resina epóxica (ver figura 22) y posteriormente desbastada y pulida hasta obtener un acabado espejo. Para la identificación de las especies mineralógicas se utilizó un microscopio marca OLYMPUS modelo BH41, de luz reflejada y nícoles cruzados a diferentes aumentos, 10X, 20X.



Figura 22 Pastilla de resina epóxica, para la lectura en MOP.

2.7.2. Técnica de difracción de rayos- X

Con la finalidad de abundar en la caracterización mineralógica, se efectuó el estudio de difracción, utilizando un difractómetro de rayos X, marca EQUINOX 2000, bajo las siguientes condiciones de operación: 20 kv, 30 mA conectado a 220 V y utilizando un ánodo de $\text{Co}_{K\alpha-1}$ con una longitud de onda de 1.789010 \AA . Uno de los objetivos de este análisis es identificar la o las especies de plata, para posteriormente plantear la estequiometría de la reacción de lixiviación para la disolución del metal precioso.

2.7.3. Técnica Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) con análisis de energía dispersiva de rayos x (EDS).

Para concluir la caracterización se utilizó la técnica de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) con microanálisis de energías dispersivas de rayos X, para conocer la morfología y topografía de la muestra, así como también, determinar la distribución de los elementos presentes en el concentrado, mediante un mapeo de la muestra, e identificar la mineralogía presente en el concentrado. Para estos estudios se utilizó un equipo JEOL, modelo JSM 6701F a diferentes magnificaciones con electrones secundarios y retrodispersados.

2.8. Equipo.

De acuerdo con los resultados obtenidos en la caracterización química y mineralógica del concentrado se propusieron los experimentos de lixiviación preliminares, en medio alcalino, utilizando los siguientes sistemas: $S_2O_3^{2-}-O_2$, $S_2O_3^{2-}-O_2-Zn^{2+}$, y lixiviación por cianuración. Los experimentos de lixiviación fueron desarrollados en un reactor de vidrio de 500 ml, equipado con un motor y propela con la que se mantuvieron los sólidos en suspensión a una velocidad de 700 min^{-1} , El reactor fue colocado sobre una plancha de calentamiento para mantener la temperatura constante, también se utilizó un pH-metro con su respectivo electrodo para mantener constante el pH de la solución. En la figura 23 se muestra el esquema utilizado

. El procedimiento de lixiviación se realizó de la siguiente manera: una vez que el sistema está conectado se vierten en el reactor 500 ml de agua destilada, posteriormente se adiciona el mineral, la concentración de tiosulfato a experimentar y el oxígeno, el pH de lixiviación de la pulpa se ajustó y monitoreo constantemente.

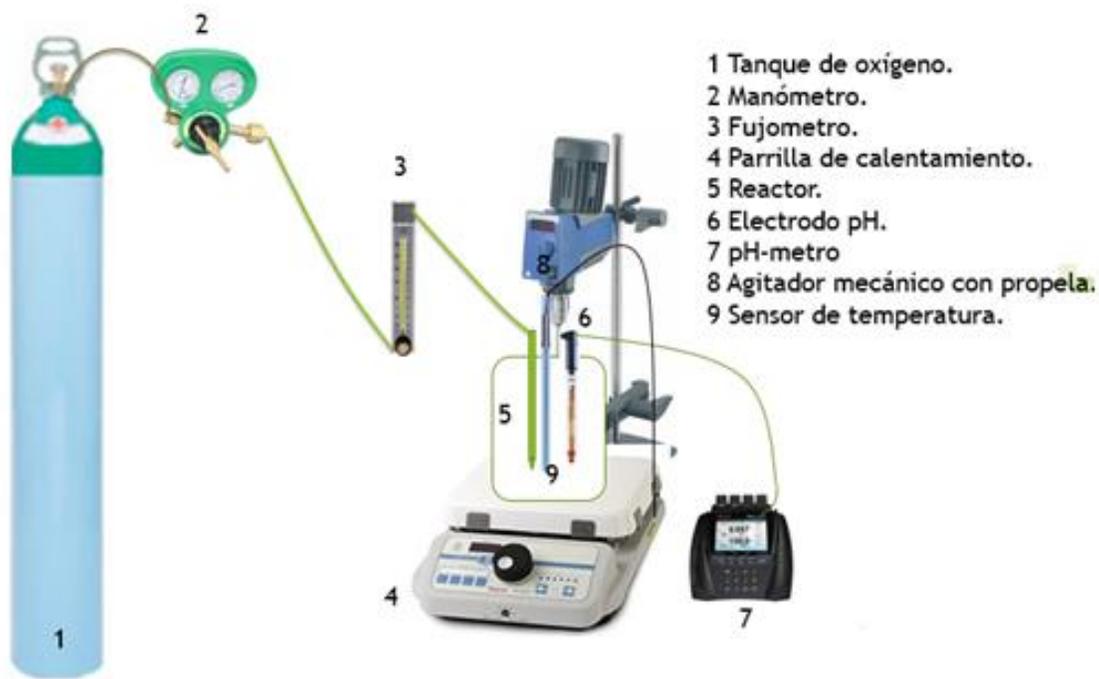


Figura 23 Esquema del sistema utilizado para realizar experimentos de lixiviación.

2.9. Reactivos

Los reactivos utilizados en los diferentes experimentos de lixiviación se muestran en la tabla 1. Para la preparación de soluciones, análisis químico y en todas las pruebas experimentales se utilizó agua destilada y el material de cristalería grado A.

Tabla 1. Reactivos para la realización de experimentos.

Nombre	Formula química	Pureza	Marca/distribuidor
Tiosulfato de sodio.	$\text{NaS}_2\text{O}_3^{2-} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	99.8%	Fermont
Ácido Clorhídrico.	HCl	98.5%	J.T. Baker
Água Desionizada.	HNO_3		
Oxigeno	O_2	Industrial	
Sulfato de Zinc	$\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	98.5%	
Ácido Perclórico	HClO_4	98.5%	J.T. Baker

El seguimiento de la reacción de disolución de plata, se realizó extrayendo alícuotas de la solución a diferentes intervalos de tiempos establecidos previamente, las cuales fueron analizadas por Espectrometría de emisión de plasma acoplado por inducción (ICP).

Capítulo III: RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En el presente capítulo, se describen los resultados de la caracterización química-mineralógica del concentrado de Pb, así como los resultados obtenidos de los diferentes sistemas de lixiviación propuestos, de acuerdo con las condiciones establecidas en el capítulo anterior.

3.1. Análisis Granulométrico.

Para conocer la distribución de tamaños de partícula y la concentración de los valores en el concentrado de plomo, primeramente, fue necesario realizar un deslame con la malla 400 utilizando una muestra de 200 gramos. El peso retenido en la malla 400 después de realizar el deslame fue de 32.44 gramos y quedando en la malla -400 167.56 gramos.

Con la muestra obtenida de la malla 400 se realizó la distribución de tamaños de partícula, cuyos resultados se presentan en la tabla 2, en la cual se observan los números de mallas utilizadas, su equivalencia en micras, el porcentaje en peso retenido y la concentración de plata en cada una de las mallas. Se puede observar que la concentración de plata en todas las mallas es muy alta, variando en el rango de 3,435 a 3,827 g. Lo cual motiva a proponer varios sistemas de lixiviación de plata, con la finalidad de alcanzar las mayores recuperaciones de este metal precioso.

Tabla 2. Distribución de pesos retenidos y concentración de Ag en el concentrado de Pb.

CONCENTRADO DE PLOMO (Pb)					
# MALLA	Apertura (micras)	PESO		% Acum.	Ensaye Ag (g·ton ⁻¹)
		g	%		
100	149	0.1	0.05	100.00	
140	105	1.48	0.74	99.95	3435.33
200	74	3.32	1.67	99.21	3670.67
270	53	6.85	3.44	97.54	3530.00
325	44	4.83	2.43	94.10	3600.67
400	37	8.75	4.40	91.67	3552.00
-400		173.69	87.27	87.27	3826.67
total		199.02			

En la figura 24 se observa una línea bimodal, obtenida de graficar la concentración de Ag en función del número de mallas utilizadas. Observándose un contenido de plata importante en la malla 200, disminuyendo en el rango de mallas de 270 a 400, sin embargo, se puede considerar que la concentración de plata para este rango es muy similar, alcanzando la máxima concentración de 3,826.67 g·ton⁻¹ en la malla -400, que para este caso, está representada en el gráfico por la malla +500,

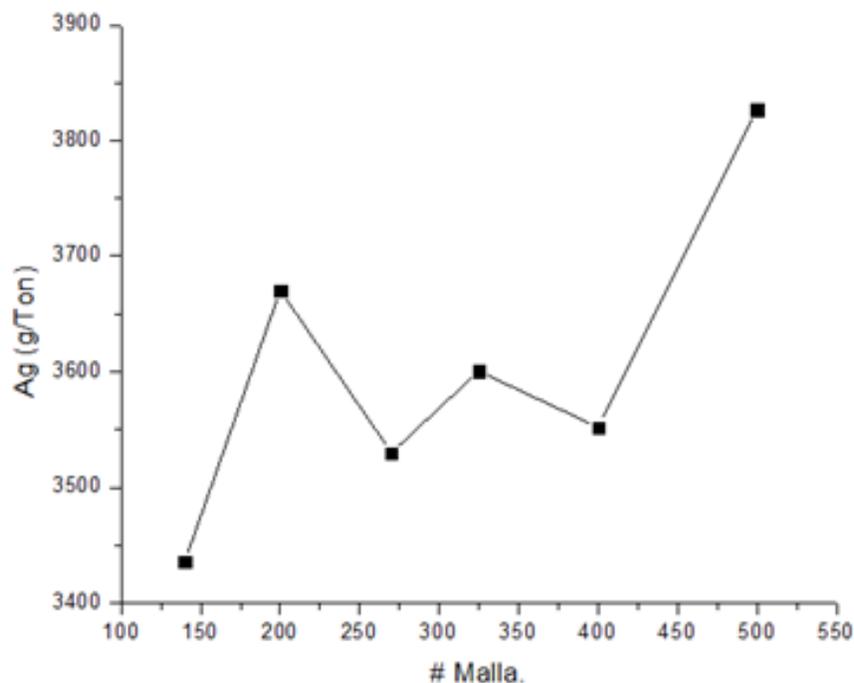


Figura 24 Gráfica de distribución de Ag por malla en el concentrado de Pb.

Por otro lado, en la tabla 3, se muestra el porcentaje de la distribución de otros elementos de interés contenidos en el concentrado. Se puede observar que la mayor distribución de estos, se encuentran en la malla -400.

3.2. Caracterización Química.

De acuerdo con los resultados del análisis granulométrico, se decidió que para las pruebas de lixiviación de plata se utilizará la muestra todo uno, con la finalidad de no utilizar un proceso de remolienda, lo cual aumentaría los costos del proceso.

Tabla 3. Tabla de distribución por malla, de Cu, Pb, Zn y Fe.

CONCENTRADO DE PLOMO (Pb)									
# MALLA	Apertura (micras)	PESO		% Acum -	Porcentaje de distribución				
		g	%		Ag%	Cu %	Pb %	Zn %	Fe %
100	149	0.1	0.05	100.00					
140	105	1.48	0.74	99.95	0.67	0.24	1.05	0.89	0.68
200	74	3.32	1.67	99.21	1.62	0.59	2.12	2.14	1.78
270	53	6.85	3.44	97.54	3.20	1.29	3.31	3.98	3.83
325	44	4.83	2.43	94.10	2.30	0.94	2.83	2.57	2.51
400	37	8.75	4.40	91.67	4.12	1.93	4.92	4.58	4.29
-400		173.69	87.27	87.27	88.08	95.02	85.77	85.83	86.90
Total		199.02			100	100	100	100	100

3.2.1 Técnica Espectrometría de Absorción Atómica (EAA).

El análisis químico de la muestra todo uno, se realizó mediante la técnica de EAA, previa digestión de la misma con una mezcla de ácidos. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 4, en la cual se observa un alto contenido de plomo, seguido de zinc y cobre y en menos porcentaje, pero no menos importante el hierro, lo cual, es un resultado esperado debido a que la muestra analizada es un concentrado de plomo. Mientras que la concentración del elemento de mayor interés (plata), es muy similar a la obtenida en la malla 325 lo que confirma el uso de la muestra todo uno en los experimentos de lixiviación.

Tabla 4. Resultados de ensaye de la muestra tal cual.

Concentrado de Plomo					
Muestra	Ag (g-ton⁻¹)	Cu %	Pb %	Zn %	Fe %
Todo Uno	3,602.55	2.422	44.529	3.843	1.270

3.2.2. Técnica de Fluorescencia de rayos X (FRX)

Para complementar el análisis químico se analizó la muestra en estado sólido (polvo), esta muestra fue corrida bajo las denominaciones de Geochem y metales valiosos, los resultados de técnica de Fluorescencia de rayos X, se presentan en la tabla 5, donde se muestra los porcentajes de los elementos presentes en el concentrado de plomo, que no pudieron ser identificados en el análisis químico por Absorción Atómica, con esta información se puede corroborar la presencia de plata con un porcentaje de 0.693 %, así mismo puede apreciarse que la muestra contiene oro con un porcentaje menor al de la plata, además de la presencia de elementos como el hierro, antimonio, azufre, los cuales en combinaciones pueden formar compuestos denominados sulfuros y sulfosales.

Tabla 5. Fluorescencia de rayos X.

Elemento	Porcentaje (%)
Si	2.039
S	6.613
Ca	1.723
Mn	0.100
Fe	10.828
Cu	8.010
Zn	0.000
As	0.000
Mo	0.054
Cd	0.091
Sb	14.123
Au	0.419
Pb	53.858
Bi	1.499
Ag	0.693

3.3. Caracterización Mineralógica.

La caracterización mineralógica es una parte fundamental en el estudio, mediante la técnica de microscopía óptica de polarización y difracción de rayos X de polvos, se pueden determinar o revelar las diferentes especies mineralógicas presentes en el concentrado espectros de DRX que se presentaran más adelante, las especies de mayor interés son las que contienen plata, y con esta información se establecerá el sistema o sistemas de lixiviación del metal precioso.

3.3.1. Técnica Microscopia Óptica de Polarización (MOP)

El estudio de microscopia óptica de polarización se realizó, para identificar las principales especies mineralógicas metálicas, presentes en el concentrado de Pb. En las micrografías observadas, se aprecia de manera general una mineralogía metálica mayoritariamente constituida de sulfuros.

En la figura 25 se presenta una micrografía obtenida a 10X, en la cual se puede apreciar en la parte superior izquierda, una partícula con una tonalidad verdosa, característica de esfalerita (ZnS) en estado casi puro y de forma irregular, alrededor de esta, se encuentran partículas de diversas formas, pero de un color amarillo latón pálido, propio de la pirita (FeS₂). También en la parte inferior de la misma micrografía, se observa una partícula con un color y huella gris plomo que son rasgos distintivos de un sulfuro de plomo conocido como galena (PbS). (S. Hurlbut & Klein, 1996).

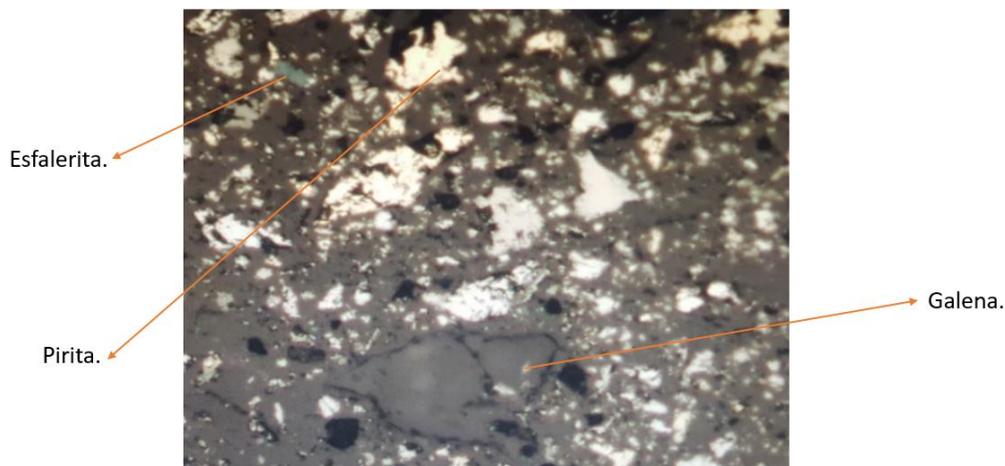


Figura 25 Micrografía obtenida a 10X por MOP, se muestran partículas de galena, pirita y esfalerita.

También se observaron partículas binarias de esfalerita con pirita, como se puede observar en la micrografía de la figura 26, en la cual la pirita forma inclusiones dentro de la esfalerita y de forma irregular. (Moreno Tovar, Barbanson, & Coreño Alonso, 2009)



Figura 26 Partícula binaria de Esfalerita y Pirita.

En las micrografías a y b de la figura 27, se observan dos partículas que fueron analizadas detalladamente con luz reflejada, observando un color gris azulado, sugiriendo que dichas partículas pueden corresponden a minerales complejos conocidos como sulfosales por ejemplo la proustita, pirargirita, entre otras, lo cual puede ser posible, debido a que estas especies minerales se encuentran íntimamente relacionadas con los sulfuros. (Benitez Negrón, Oliveira, & Plasencia)

En ambas micrografías las partículas presentan una forma triangular y dos tonalidades diferentes, por lo que se puede considerar que se trata de partículas binarias.

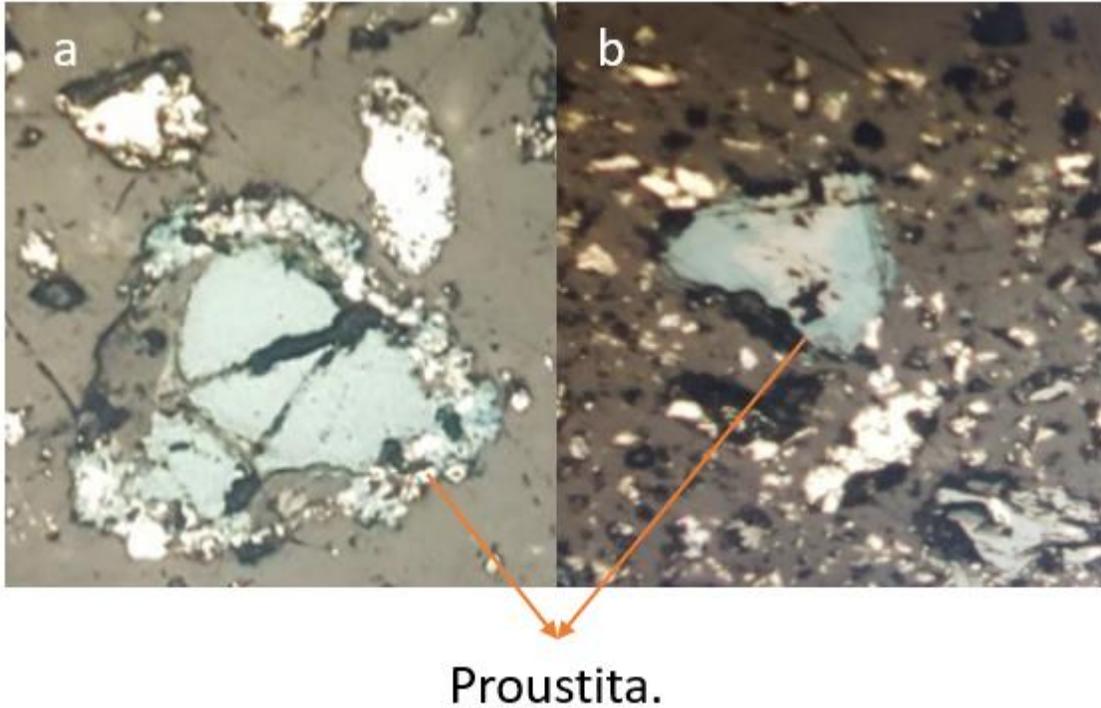


Figura 27 Micrografías a y b obtenidas a 20X, partículas de Proustita.

En la figura 28 se muestran tres micrografías del concentrado de Pb, obtenidas a diferentes aumentos, utilizando luz reflejada, observándose en la figura 28a una partícula de color amarillo latón brillante y ángulos rectos cuyo habito cristalino corresponde a una de las diferentes formas de la mineral pirita (FeS_2) como la idiómorfica, la cual está asociada principalmente con la arsenopirita (FeAsS). Así mismo se identificó la especie galena (PbS) con una textura cuadriculada, de estructura cristalina cúbica la cual forma cristales alargados.

Otras especies identificadas de morfología irregular y de tonalidades grises y amarillo latón, se observan en la micrografía 28b, las cuales corresponden a sulfuros de zinc y hierro conocidos como esfalerita (ZnS) y calcopirita (CuFeS_2), respectivamente. La micrografía de la figura 28c se obtuvo a 20X, en la cual, nuevamente se observan partículas de tonalidad grisácea de formas irregulares

típicas de la esfalerita, la cual se observa que está cubriendo la superficie de la calcopirita. (Moreno Tovar, Coreño Alonso, & Barboson, 2009)

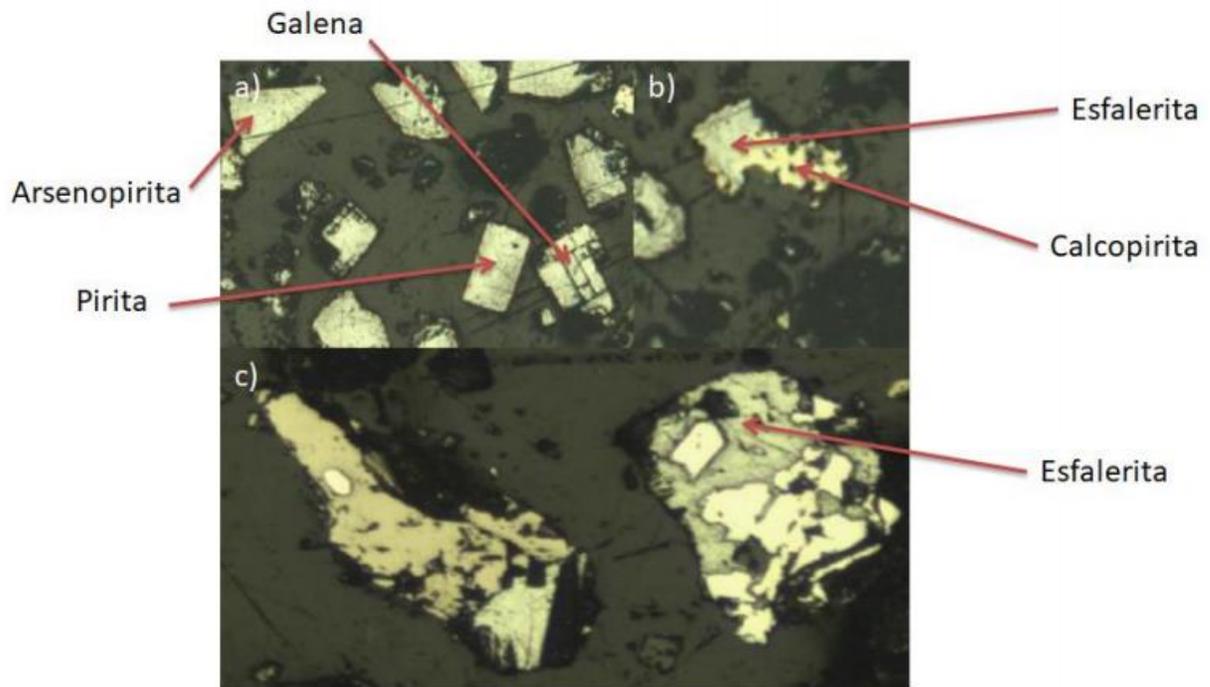


Figura 28a). Micrografía obtenida a 10x, muestra especies minerales como: Galena, Arsenopirita y Pirita. En las figuras 30b y c). Se observan especies de Esfalerita y Calcopirita.

3.3.2. Difracción de rayos X (DRX).

Como complemento de la caracterización mineralógica se realizó un análisis, por la técnica de difracción de rayos X de polvos. En la figura 29, se presenta el difractograma obtenido del análisis al concentrado de Pb, de la muestra todo uno. Identificado mediante “*Crystallography Open Database*” (COD por sus siglas en inglés). En dicho difractograma se revela que en los ángulos: 30.26°, 35.08°, 50.45°, 59.97° y 62.93° aparecen los picos característicos de la especie mineralógica denominada galena (PbS), cuyo número de identificación, corresponde a COD: [96-

900-8695], cabe resaltar que para la identificación de todos los difractogramas que se presentan, se utilizó el software Match 3, con la base de datos COD Inorganic.

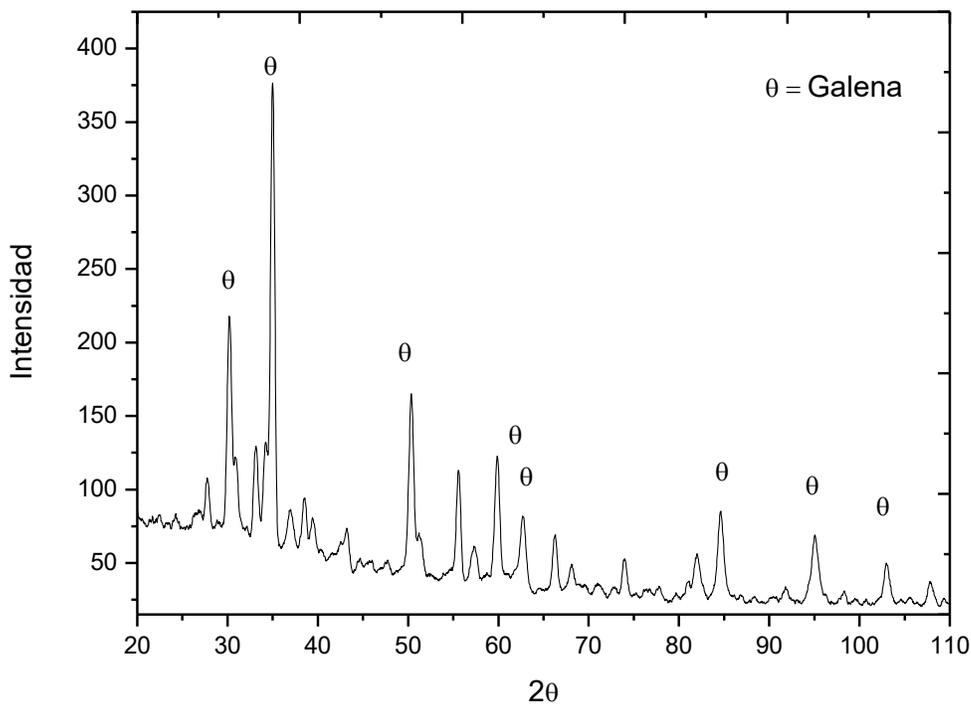


Figura 29 Identificación de la matriz del concentrado de plomo.

Debido a que la muestra analizada es un concentrado polimetálico, se consideró necesario mostrar en diferentes difractogramas las especies minerales identificadas por esta técnica, además de acotar la intensidad y el ángulo 2 tetha para mostrar de mejor manera la identificación de las especies minerales.

Otras especies identificadas por esta técnica son los sulfuros de zinc, como se puede observar en la figura 30 cuyos principales picos característicos están posicionados en los ángulos 33.70°, 39.11°, 84.04° y 93.69°. La ficha que identifica a esta especie corresponde a COD: [96-500-0089]. Esta especie fue identificada también en el análisis realizado por Microscopia Óptica de polarización. Así mismo se identifica la presencia del sulfuro de hierro y cobre (Cu_2FeS_2), cuyo número de

tarjeta que identifica esta especie conocida como Bornita es: COD: [96-900-3725], la cual se presenta en la figura 31.

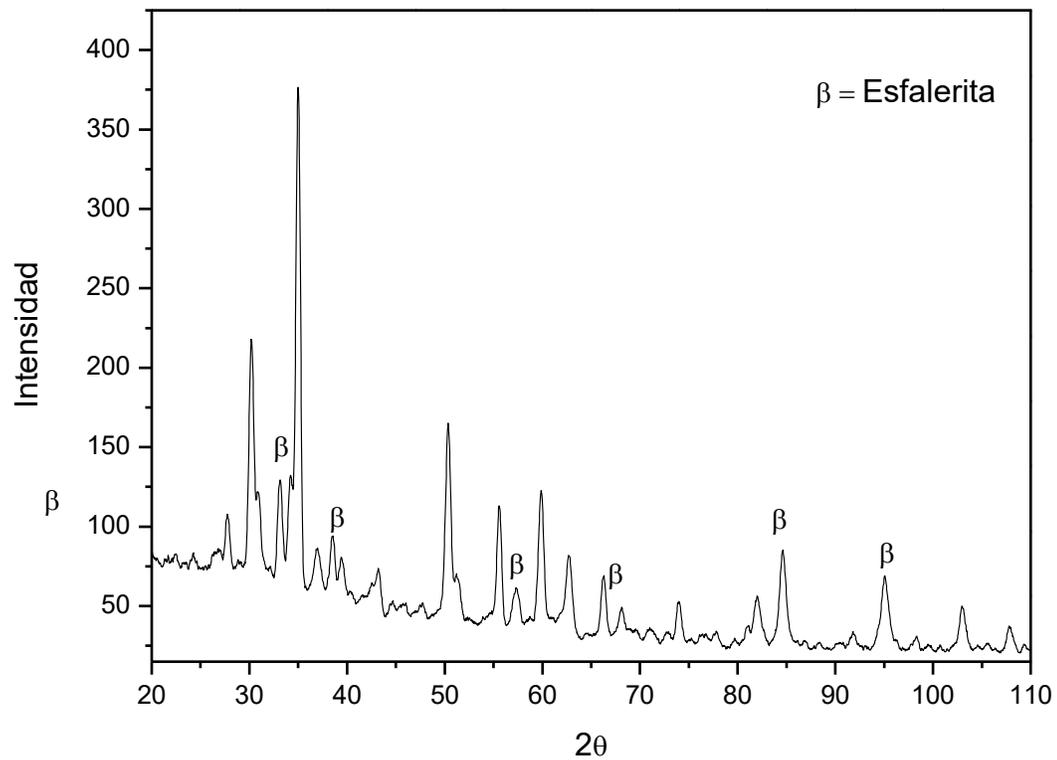


Figura 30. Identificación de sulfuro de Zinc.

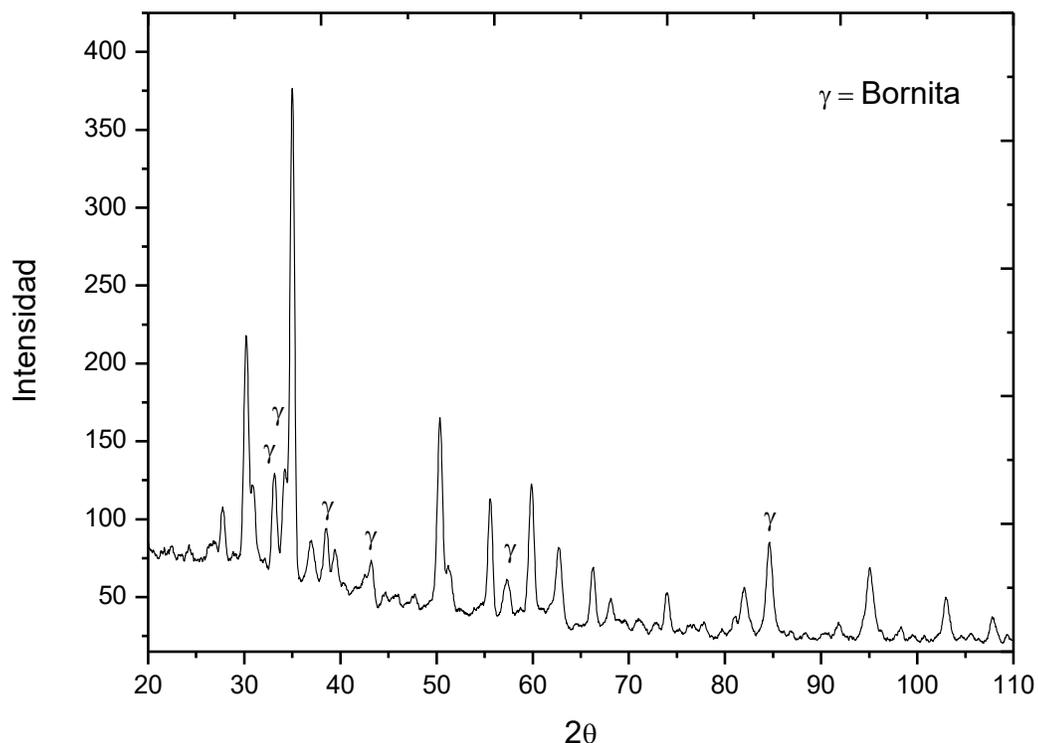


Figura 31 Identificación de bornita.

En las figuras de la 32 a la 35 se presentan en diferentes difractogramas las especies minerales que contienen plata y que son del mayor interés para el presente estudio, como puede observarse se tiene la presencia de sulfuros simples como la argentita y sulfuros complejos (sulfosales) tales como Polibasita, Freiberguita y Tetraedrita, dichas especies son presentadas de manera sintetizada en la tabla 6.

Tabla 6 Identificación de especies mineralógicas con plata

Especie	Formula	COD:	Figura
Argentita	Ag_2S	[96-101-1338]	32
Polybasite	$Ag_{3.1}As_{0.203}CuS_{22}Sb_{3.793}$	[96-901-3300]	33
Freiberguite	$Ag_{4.2}As_{0.12}Cu_{5.82}Fe_{1.56}S_{13}Sb_{3.88}Zn_{0.42}$	[96-900-9469]	34
Tetraedrita	$Ag_{2.118}As_{1.3}Cu_{7.68}Fe_{1.44}S_{13}Sb_{2.7}$	[96-900-0946]	35

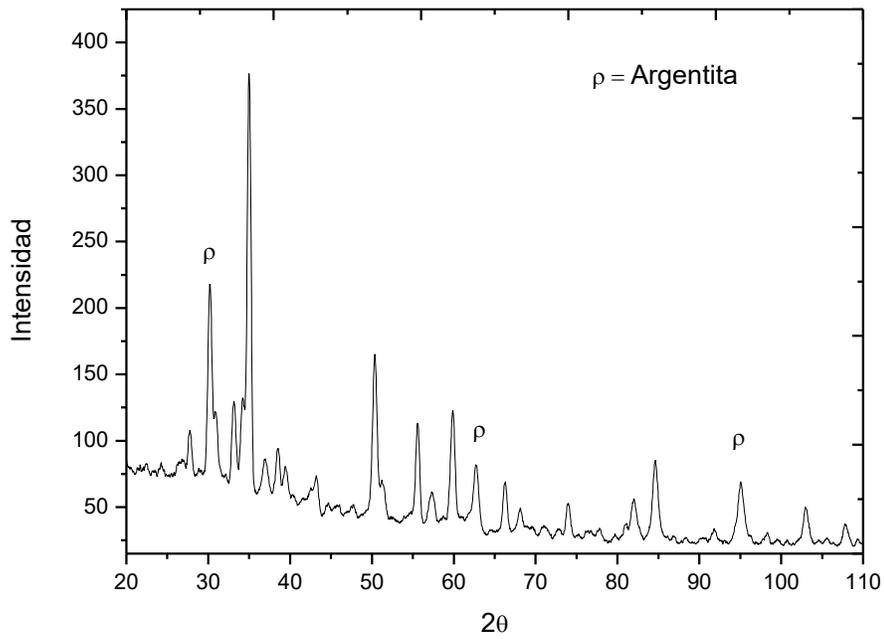


Figura 32 Identificación de Argentita en el concentrado de plomo.

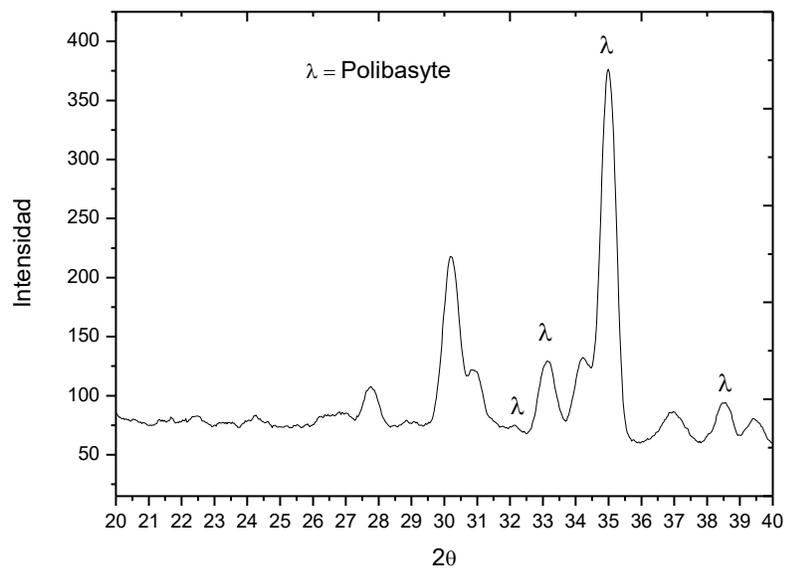


Figura 33 Identificación de Polybasite en el concentrado de plomo.

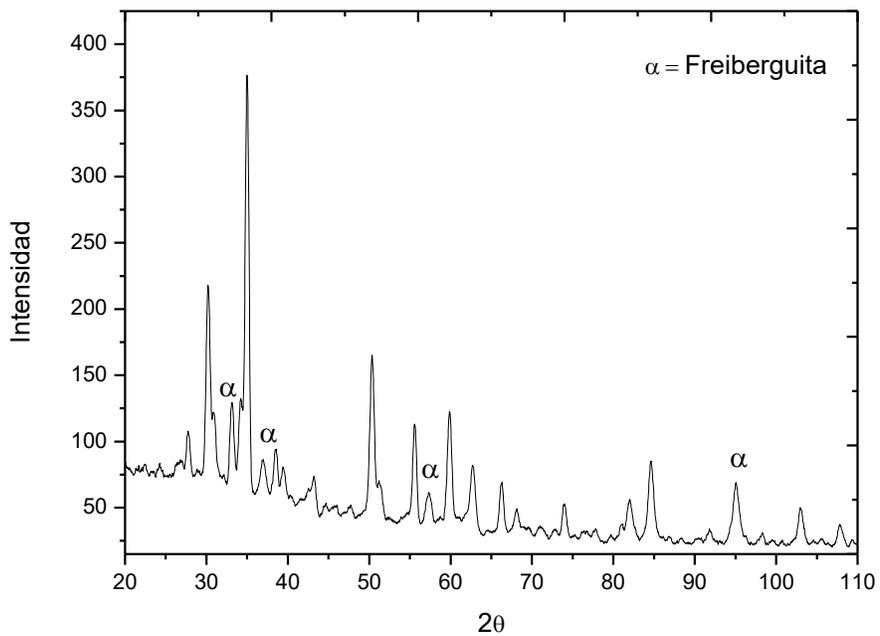


Figura 34 Identificación de Freibergita en el concentrado de plomo.

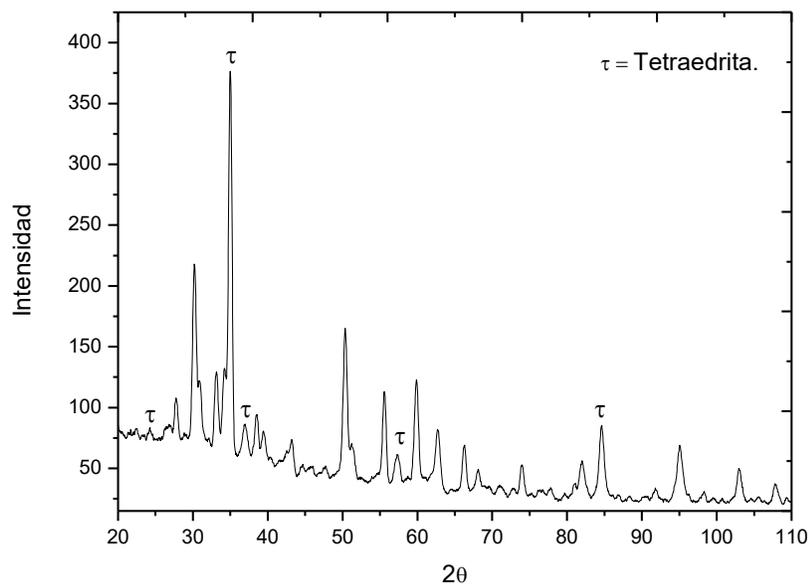


Figura 35 Identificación de Tetraedrita en el concentrado de plomo.

3.3.2. Microscopia Electrónica de Barrido y análisis de energía dispersiva (MEB-EDS).

Para ampliar la caracterización mineralógica del concentrado, se prepararon muestras para ser observadas por microscopia electrónica de barrido (MEB) y analizadas por espectrometría de dispersión de energías de rayos X (EDS). En la figura 36 se observa una partícula obtenida con electrones secundarios a 1000X, la estructura de esta partícula es característica de un sulfuro de plomo (galena), el tamaño de la partícula es aproximadamente de 60 μm , y se aprecia una morfología regular con bordes lisos.

La presencia de esta especie mineralógica se confirmó mediante al análisis semi cuantitativo de EDS el cual se muestra en la figura 37. Así mismo, se realizó un mapeo de la partícula y la identificación de los elementos se muestran en la figura 38, observando en colores, verde, azul y amarillo los elementos de azufre, hierro y plomo respectivamente, con su respectivo porcentaje en peso de cada elemento.

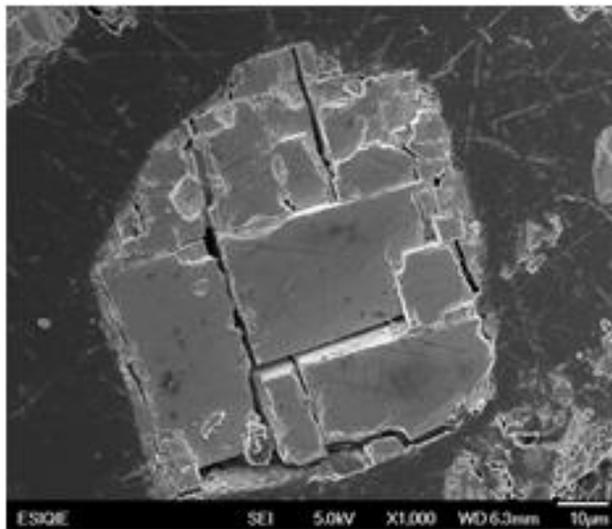


Figura 36 Partícula de galena con textura cuadrículada

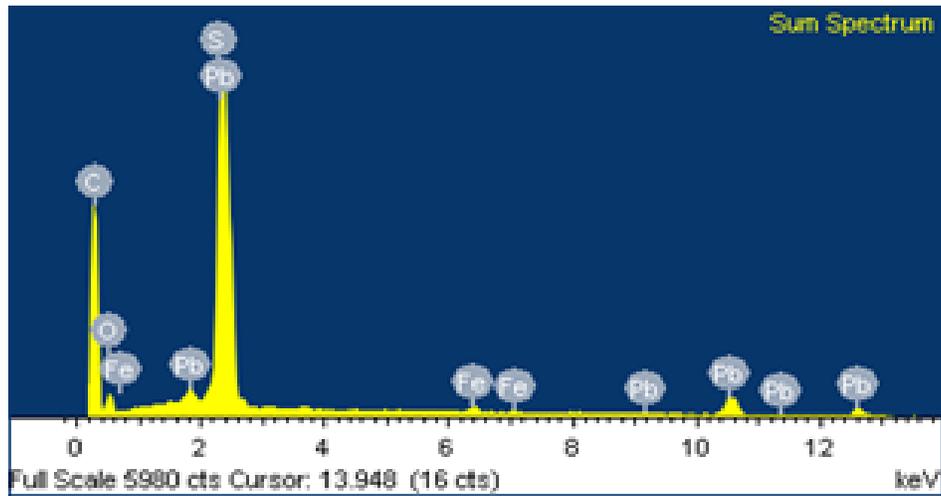


Figura 37 Espectro de EDS de la partícula de galena.

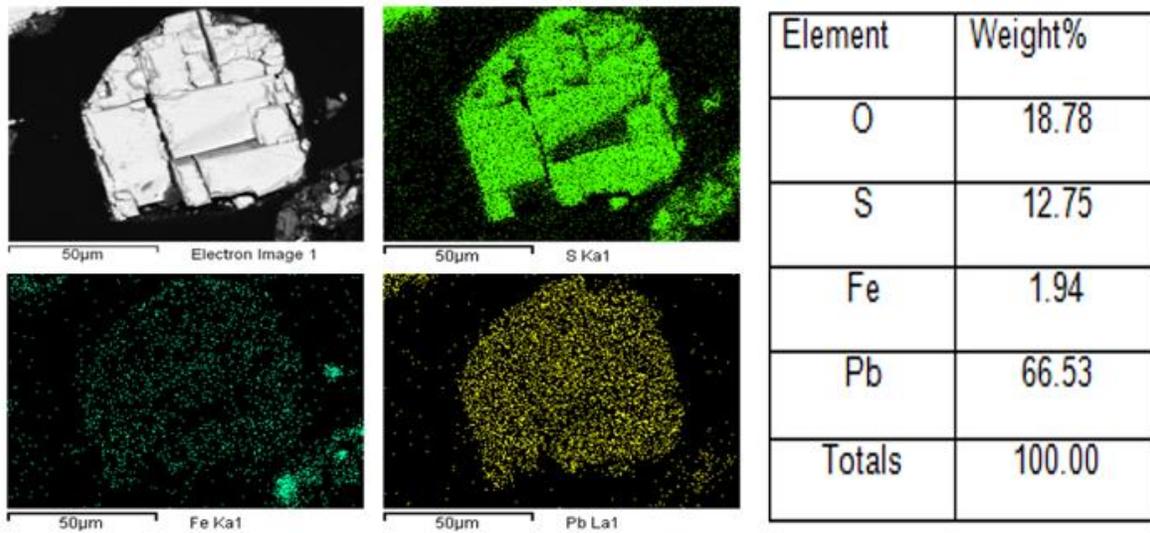


Figura 38 Mapeo de una partícula de Galena.

Analizando otra sección de la probeta se obtuvo la micrografía que se presenta en la figura 39, la cual, muestra una partícula de galena, obtenida a 1800X de aproximadamente de 30 μm , pero de morfología semi-irregular por sus lados rectos, sobre su superficie se observa la presencia de minerales de ganga como óxidos,

estas impurezas presentes son de morfología no definida (o de forma irregular) que podrían describir la presencia de cuarzo (SiO_2) y que son de diferentes tamaños.

El espectro EDS, muestra la presencia de elementos como silicio, plomo, azufre, hierro y oxígeno como los elementos presentes en la partícula, por lo que se sugiere corresponde a una partícula de galena con inclusiones de óxidos de hierro y silicio. Los resultados del análisis del mapeo obtenidos de la misma partícula, se presentan en la figura 40, con el cual se confirma la presencia de partículas de óxidos de Si y Fe.

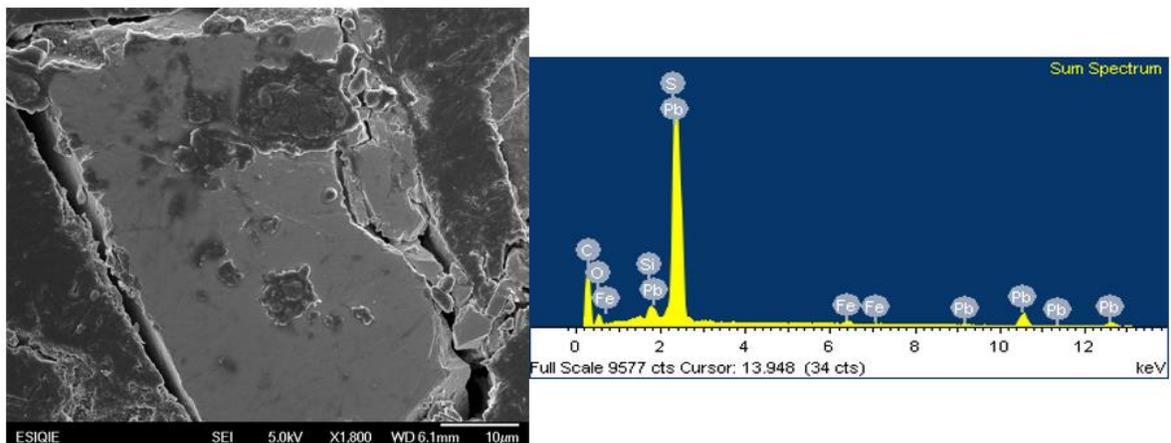


Figura 39 Micrografía por electrones secundarios y EDS.

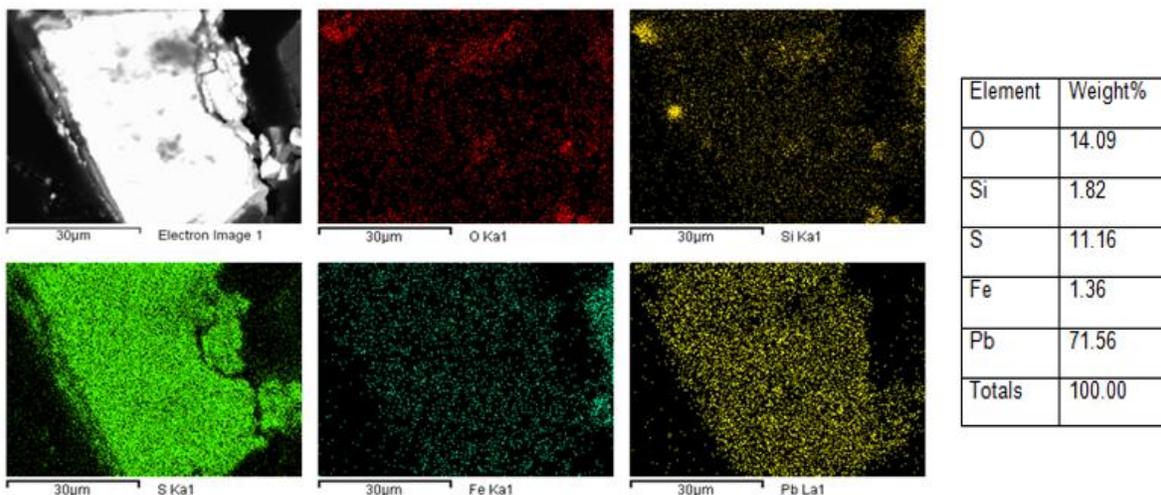


Figura 40 Mapeos de MEB EDS de los principales elementos que constituyen la partícula

Posteriormente, se obtuvo una micrografía que se presenta en la figura 41 donde se observan varias partículas con una morfología heterogénea, pero de tamaño similar de alrededor de 50µm. en esta micrografía se observan minerales metálicos como la calcopirita (CuFeS_2) y galena, así como también mineralización de no metálicos correspondientes a óxidos como el cuarzo (SiO_2) y alúmina (Al_2O_3).

Utilizando la imagen de electrones retrodispersados, se realiza un mapeo, el cual se presenta en la figura 42, dicho análisis muestra la presencia de los elementos obtenidos en el análisis EDS. Haciendo un análisis de asociación se puede determinar que la presencia mineralógica corresponde a sulfuros y óxidos: tales como, galena, pirita, alúmina, óxido de silicio y covelita, corroborando también la distribución de los componentes mineralógicos descritos en las micrografías obtenidas en MEB.

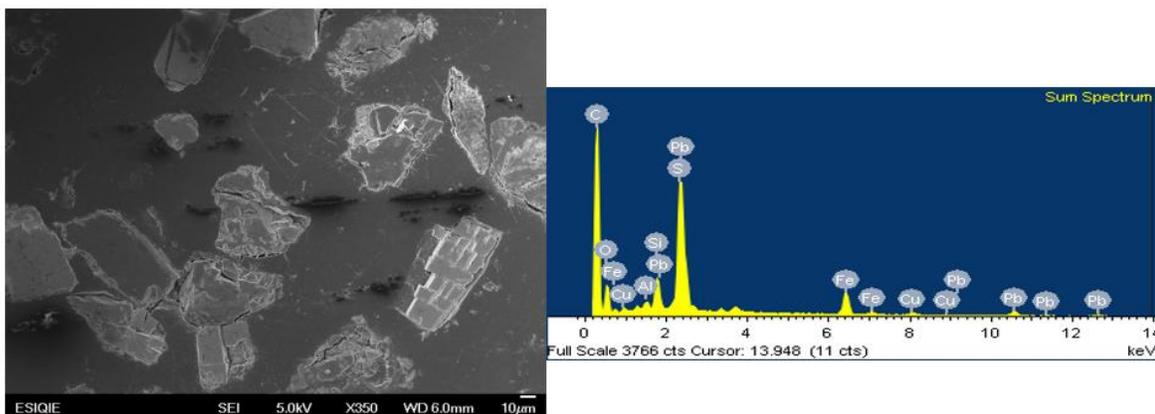


Figura 41 Micrografía mostrando varias partículas de forma heterogénea con su respectivo análisis de energía dispersiva.

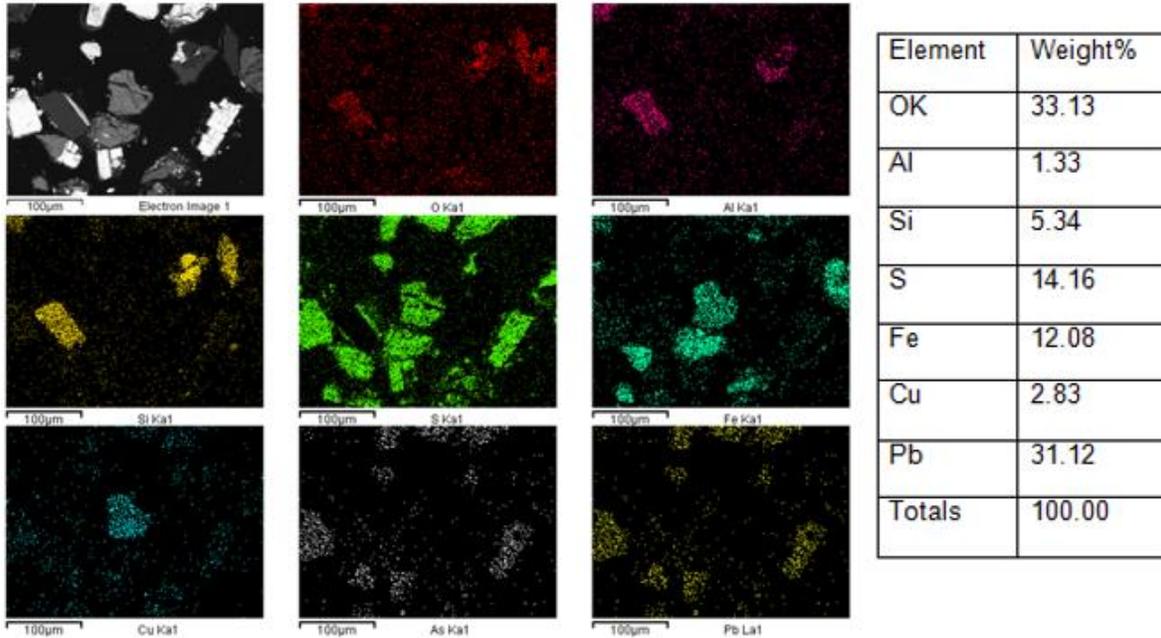


Figura 42 Mapeo general de partículas del concentrado de plomo.

Finalmente se presentan en las figuras 43 y 44 los análisis de dos micrografías, observándose partículas irregulares obtenidas con electrones retrodispersados, en las cuales se puede apreciar, mediante un análisis puntual, elementos como: Ag, Sb, As, S y Cu, lo cual es consistente con los resultados obtenidos por difracción de rayos X de polvos y identificando la presencia de algunas sulfosales en el concentrado de plomo.

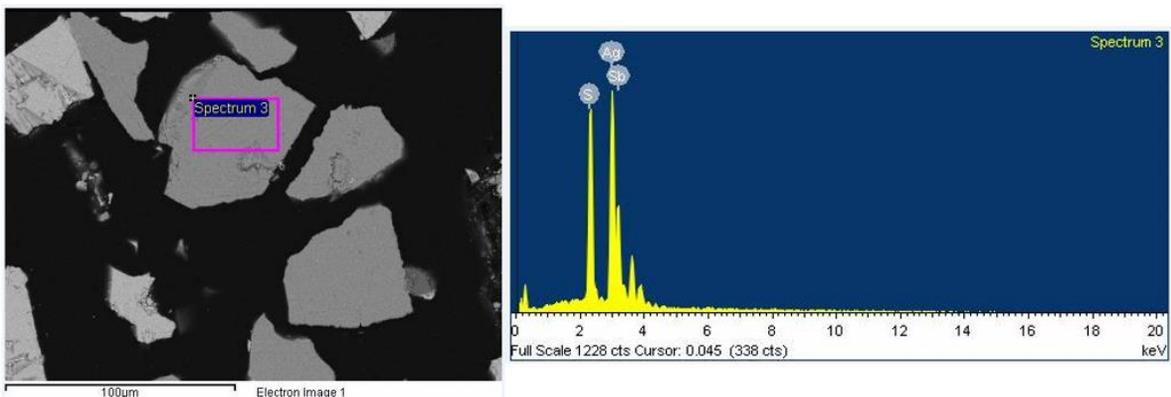


Figura 43 Análisis puntual y espectro de EDS donde se identifica Ag, Sb y S

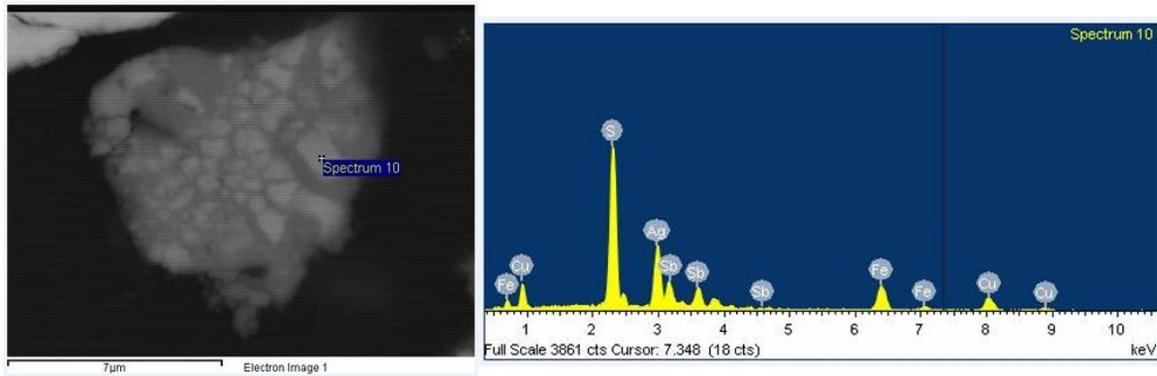


Figura 44 Identificación de elementos Fe, Cu, S, Sb, característicos de una sulfosal.

3.4. Pruebas preliminares de lixiviación.

Los experimentos de lixiviación preliminares se iniciaron antes de conocer la caracterización mineralógica, asumiendo que el mineral que contiene la plata es la acantita o argentita, es decir que se trata de minerales simples, los cuales generalmente están asociados con la galena, la cual representa matriz del concentrado. (Deer, 1998), Razón por la cual, para la lixiviación del metal precioso, se propusieron los sistemas $S_2O_3^{2-} - O_2$ y $S_2O_3^{2-} - O_2 - Zn^{2+}$, basándose en la literatura científica y en estudios previos.

3.4.1. Condiciones de experimentación.

Para llevar a cabo, los experimentos de lixiviación de la plata se mantuvieron algunos parámetros constantes mientras se evaluaba el efecto de la concentración de reactivos y la temperatura. Los parámetros constantes seleccionados para las pruebas preliminares de la lixiviación de plata a partir del concentrado de plomo se presentan en la tabla 8.

Tabla 7. Parámetros constantes para la lixiviación de plata.

Reactivos	Unidades
[S ₂ O ₃ ²⁻]	40 g L ⁻¹
Muestra (concentrado de Pb)	40 g L ⁻¹
Volumen de solución	500 mL,
Velocidad de agitación	700 rpm
Presión de O ₂	1 atm.

Los parámetros variables se muestran en la tabla 8.

Tabla 8. Parámetros Variables.

Reactivos	Unidades
Temperaturas	25°C y 40°C
Concentraciones de Zn ²⁺	1.1 g y 4.4 g

Las concentraciones de iones de Zn, fueron propuestas de acuerdo al efecto de estos, observado en estudios anteriores de desechos mineros (J. Juárez, 2012). Las condiciones de pH del sistema de lixiviación se regularon con la adición de NaOH 0.1 M, durante todo el tiempo de lixiviación de 6 h. Para dar seguimiento a la reacción de lixiviación de la plata se obtuvieron alícuotas de 10 ml a diferentes intervalos de tiempo, posteriormente dichas alícuotas fueron filtradas y analizadas por la técnica de Espectrometría de emisión de plasma acoplada por inducción.

3.4.2 Sistema S₂O₃²⁻- O₂

Este sistema la lixiviación propuesto, se realizó a una temperatura de 25°C y la inyección de oxígeno fue de 1 atm, con la finalidad de mantener la concentración de este reactivo en exceso tratando de alcanzar una mayor disolución de plata.

En la tabla 9 se pueden observar los tiempos de reacción, las ppm de plata en solución y el porcentaje máximo alcanzado de disolución de la plata.

La representación gráfica de estos datos se muestra en la figura 45, en la cual se observa una lenta velocidad de disolución del metal precioso, observándose también que en algunos intervalos de tiempo la reacción permanece constante y que al final del tiempo total del experimento aumenta la velocidad de disolución y el porcentaje de plata en los licores de lixiviación alcanzando un máximo de 14.2 %.

Tabla 9. Datos de disolución Ag con $S_2O_3^{2-}$ - O_2

Tiempo (min)	[ppm]	%[Ag]
20	0.4008	4.6
40	0.4812	5.5
60	0.5312	6.4
90	0.6086	7.0
120	0.6132	7.1
180	0.8353	9.6
240	0.8159	9.4
300	0.9052	10.4
360	1.2345	14.2

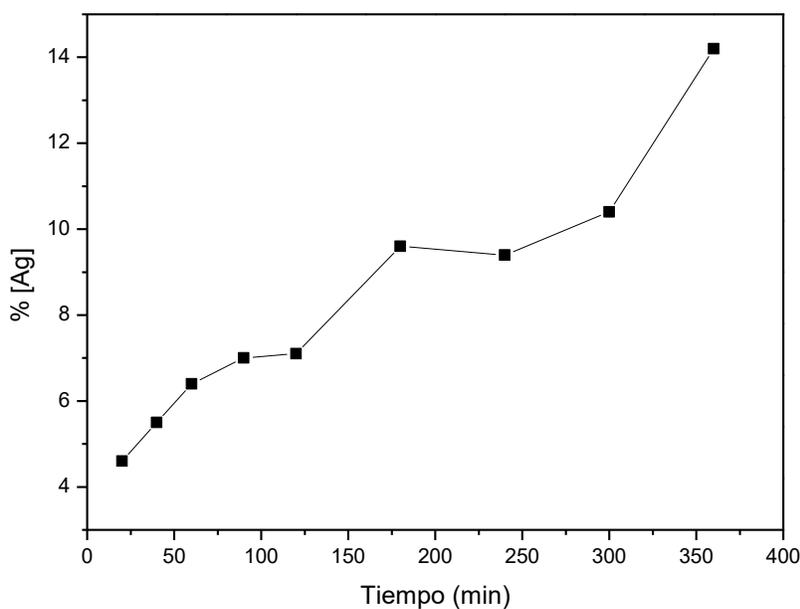


Figura 45. Disolución de Ag en el sistema $S_2O_3^{2-}$ - O_2 .

3.4.4. Sistema $S_2O_3^{2-} - O_2 - Zn^{2+}$

Para el estudio del efecto de la concentración de iones de Zn, se utilizaron dos concentraciones (1.1 y 4.4 g) con la finalidad de observar el comportamiento de la reacción de disolución de la plata en condiciones extremas de concentración de este reactivo.

Primeramente, se efectuó la lixiviación de la plata en el sistema $S_2O_3^{2-} - O_2 - Zn^{2+}$, en donde la cantidad de ion metálico Zn^{2+} fue de 1.1 g., temperatura de 40 °C y una presión parcial de oxígeno de 1 atm. La tabla 10 muestra los tiempos de lixiviación, así como la recuperación de plata en solución en ppm.

La representación gráfica de disolución de Ag con respecto al tiempo, se muestra en la figura 46, donde se aprecia, que en la primera hora la reacción de lixiviación es rápida, cambiando drásticamente a un comportamiento lento, pero en ascenso constante hasta el final del tiempo establecido, en el cual aumenta la velocidad de disolución y el porcentaje de plata en los licores de lixiviación alcanzando un máximo de 21.2 %.

Tabla 10. Datos de disolución Ag con $[Zn^{2+}] = 1.1$ g

Tiempo	[ppm]	%[Ag]
20	0.3832	4.4
40	0.6489	7.5
60	0.8082	9.3
90	1.0386	12.0
120	1.4892	16.6
180	1.4418	17.2
240	1.6068	18.5
300	1.6556	19.1
360	1.8422	21.2

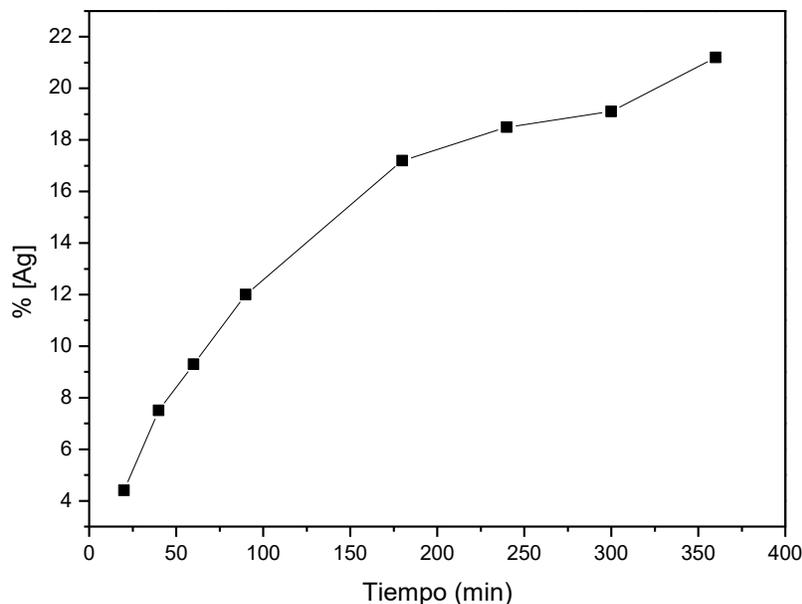


Figura 46. Recuperación de Ag en el sistema $S_2O_3^{2-}-O_2 - Zn^{2+}$

3.4.3 Sistema $S_2O_3^{2-}-O_2 - Zn^{2+}$

Para el segundo experimento en el mismo sistema de lixiviación se adicionó una concentración de 4.4 g de Zn^{2+} , con la finalidad de favorecer la reacción, a una temperatura de 40 °C y con la adición de oxígeno a 1 atm de presión.

Los resultados de ICP se muestran en la tabla 11. Donde se aprecian los tiempos reacción, la ppm de plata en solución y los porcentajes de disolución de la plata.

Paradójicamente a lo esperado, la velocidad de disolución de la plata se comporta más lenta que cuando se utilizó una concentración menor del ion Zn^{2+} , como se muestra en la figura 47, en la cual se observa también que va aumentando la concentración de plata en solución de manera constante hasta alcanzar un máximo de 16.9% en un tiempo de 5 hrs, sin embargo, cabe resaltar que a partir de la cuarta hora de experimentación la velocidad de la reacción aumenta considerablemente.

Tabla 11 Datos de disolución Ag con $[Zn^{2+}] = 4.4 \text{ g}$

Tiempo.	ppm	%[Ag]
20	0.2453	2.8
40	0.4167	4.8
60	0.4932	5.7
90	0.6418	7.4
120	0.7033	8.1
180	0.8706	10.0
240	1.0123	11.7
300	1.2365	13.9
360	1.4642	16.9

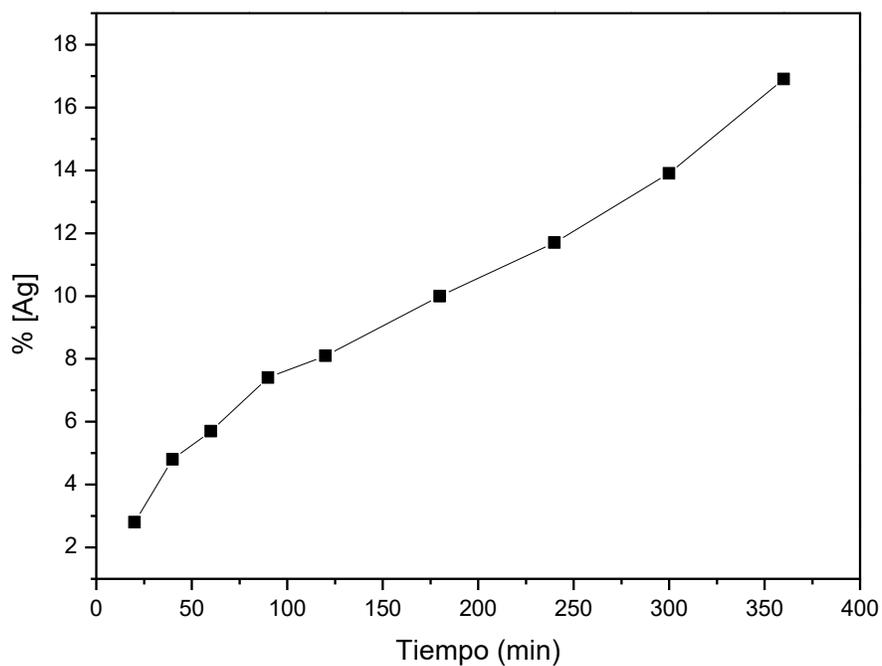


Figura 47 Recuperación de Ag en el sistema $S_2O_3^{2-}-O_2-Zn^{2+}$

En la figura 48 se presenta la comparación de los tres sistemas propuestos, en la cual se pudo identificar que bajo ciertas condiciones de análisis el medio de lixiviación en el cual se alcanzan mayores disoluciones de plata es: $S_2O_3^{2-}$ - O_2 - Zn^{2+} , con la adición de 1.1 g de Zn^{2+} , sin embargo, también se aprecia que en los tres sistemas la reacción continua, sugiriendo que el tiempo de reacción utilizado no es suficiente para conocer cuando se estabiliza y/o concluye la reacción.

El comportamiento observado en ambos sistemas, puede atribuirse a que como se menciono anteriormente se pensaba que la plata estaba presente como un mineral simple, sin embargo, de acuerdo con los resultados obtenidos de la caracterización mineralógica por Difracción de rayos X de polvos, Microscopia óptica de polarización así como de Microscopia electrónica de barrido, en los cuales se pudo constatar que la plata está presente en cuatro especies diferentes, un mineral simple como la argentita y tres de ellas muy complejas conocidas como sulfosales tales como la freiberguita, polibasita y tetraedrita. Por lo que la plata lixiviada únicamente puede corresponder a la que estaba presente en forma de argentita. (Elorza Rodriguez, Garcia D, & Garcia Torres, 2010)

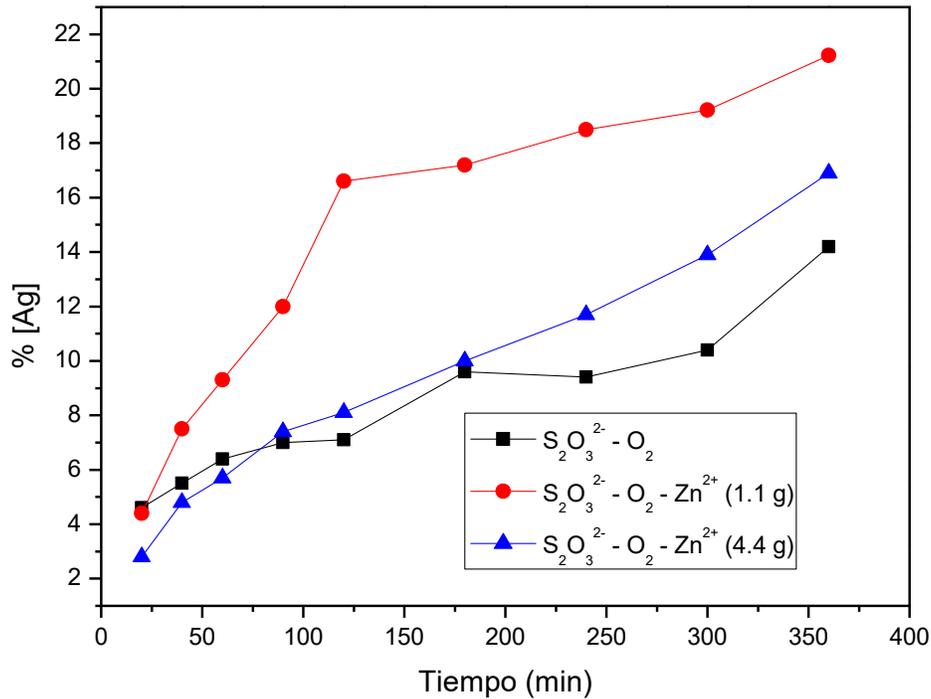


Figura 48 Comportamiento de la disolución de plata en los sistemas propuestos.

3.4.4. Tratamiento pirometalúrgico de Tostación y lixiviación convencional.

Con la finalidad de llevar a cabo la disolución de la plata contenida en las sulfosales, se procedió a realizar un pre tratamiento piro metalúrgico de tostación al concentrado de plomo a una temperatura de 600 °C durante una hora, la finalidad de este pre tratamiento es eliminar la humedad de los minerales y transformar los sulfuros en óxidos para posteriormente llevar a cabo una lixiviación con CN^- .

De acuerdo con los resultados de la caracterización mineralógica, los principales sulfuros presentes en la muestra de concentrado de plomo son: Cu, Fe, Zn y Pb, lo cual podría tener un impacto negativo en la eficiencia del proceso de cianuración, debido a que estos son consumidores de este reactivo. (Salinas, Rivera, Carrillo, Patiño, & Hernández, 2004)

Los experimentos de lixiviación con cianuro de la muestra todo uno y tostada fueron 1000 g, en un volumen de 2.33 L, utilizando una agitación mecánica de 40 RPM en cama de rodillos en un tiempo de 72 h. La concentración de cianuro y de carbonato de calcio de fue de 2.33 g. respectivamente, como se lleva a cabo en condiciones reales a nivel industrial.

Para seguir el consumo del reactivo complejante para las muestras todo uno y tostada, se extrajeron alícuotas a distintos tiempos predeterminados, los cuales se muestran en la tabla12, con la finalidad de llevar a cabo la titulación de cianuro y mantener la misma concentración del agente complejante, durante todo el tiempo del experimento.

En las tablas 12 y 13 aparte de los tiempos de reacción se presenta el consumo del cianuro a diferentes intervalos de tiempo.

Tabla 12 Consumo de Cianuro muestra "Todo uno"

Todo 1 (h)	NaCN (ppm)
0.5	590
1	660
2	500
4	500
8	500
16	520
24	550
36	530
48	600
72	570

Tabla 13 Consumo de cianuro muestra "Tostada"

M-tostada	
(h)	NaCN (ppm)
0.5	20
1	20
2	40
4	60
8	100
16	250
24	280
36	280
48	600
72	500

Los datos de las tablas 12 y 13 se graficaron y se presentan en la figura 50. Para la muestra todo uno se observa que el consumo de cianuro es mayor en la primera hora de reacción alcanzando a reaccionar 660 ppm del agente complejante. Posteriormente el consumo es muy similar y constante durante las siguientes 71 horas del experimento. Sin embargo, la presencia de sulfuros y compuestos cianicidas afecta el potencial de oxidación de la solución y propicia la disminución de plata lixiviada durante la cianuración, consumiendo excesivo cianuro y oxígeno.

Por otro lado, para la muestra tostada el consumo es menor, gradual y muy lento durante todo el tiempo de la reacción de lixiviación, alcanzando un consumo del 50% a las 72 horas.

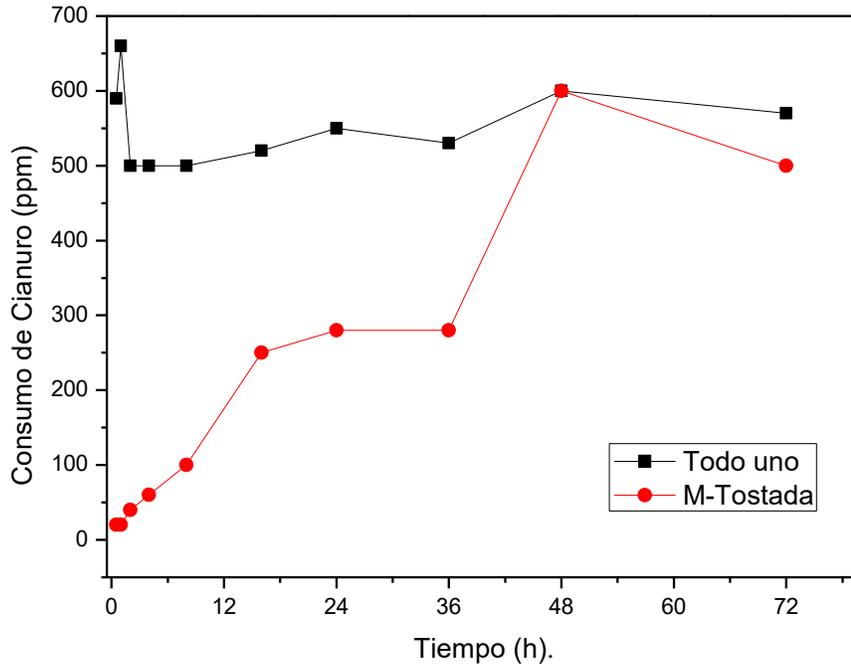


Figura 49 Gráfica del consumo de cianuro de las muestras Todo uno y Tostada.

Las muestras extraídas para el evaluar el consumo del reactivo, también fueron utilizadas para dar seguimiento al avance de la reacción de disolución del metal precioso. En la tabla 14 se presentan los tiempos de reacción y su correspondiente concentración de plata lixiviada para la muestra todo uno y la muestra con pre tratamiento.

La figura 50 muestra la gráfica de los datos presentados en la tabla 14, para mostrar el comportamiento de la disolución de plata para ambas muestras. Se puede apreciar que en la muestra todo uno, al inicio de la reacción se tiene un comportamiento de lixiviación muy lento, el cual va incrementando hasta alcanzar una máxima disolución de 160 ppm en un tiempo de 10h. Sin embargo, después de este tiempo la reacción se vuelve reversible precipitándose nuevamente la plata.

Para el caso de la muestra tostada durante las 2 primeras horas, rápidamente se alcanza una máxima disolución de 360 ppm, y posterior a este tiempo también como

en el caso de la muestra todo uno, la reacción se vuelve reversible aunque a una velocidad mucho más lenta, pero en ambos casos toda la plata lixiviada se vuelve a precipitar.

La ecuación 7 describe una reacción de la plata con el ion cianuro para formar el complejo soluble $\text{Ag}(\text{CN})_2$.



Sin embargo, cuando no queda más cianuro en solución, el exceso de plata precipita como AgCN . (F. Nava Alonso, 2007)

Por lo tanto, los comportamientos antes descritos pueden atribuirse a que la concentración de reactivo utilizado no es suficiente para mantenerla la plata complejada con el cianuro.

Tabla 14 Disolución de Plata en ppm

Muestra	Todo 1	M-tostada
Ag (ppm).		
0.5	75	378.1
1	86.2	307
2	24.6	264.5
4	164.5	264.3
8	184.6	133.5
16	0.369	133.9
24	0.331	124.1
36	0.326	107.5
48	0.248	34.8
72	0.282	31.2

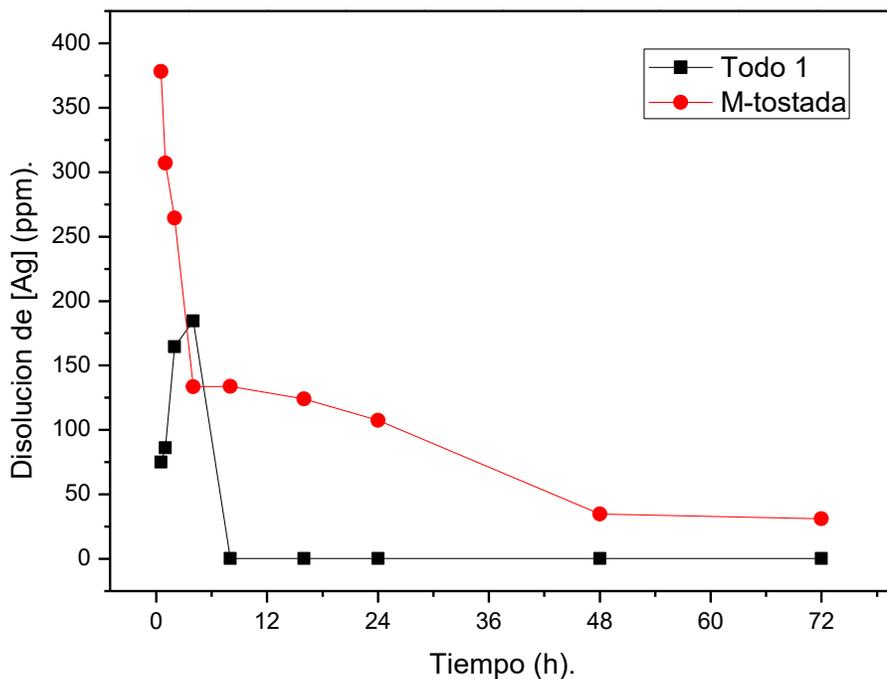


Figura 50 Comportamiento de disolución de plata en ppm, de las muestras

3.4.4. Lixiviación ácida.

Después de confirmar que el proceso de cianuración convencional dificulta la disolución de plata para la muestra con y sin pre tratamiento pirometalúrgico, se propone utilizar una metodología alterna de disolución de cobre, debido a que la presencia de este metal es superior al 2 % como lo demuestra el análisis químico obtenido por Absorción Atómica y Fluorescencia de rayos X. Las presencias de minerales de cobre representan un gran problema debido a la solubilidad en soluciones cianuradas; ya que, el cobre reacciona formando un complejo de cianuro de cobre (ver ecuación 8) aumentando el consumo de cianuro y disminuyendo la extracción del oro y la plata o requiriendo una mayor cantidad de cianuro en la solución. (Marsden & House, 1992). Además de tener altas contenidos de Plomo que podría retrasar la velocidad de disolución de la plata, debido a la formación de $Pb(CN)_2$. (Fati, 1979)



Por lo tanto se consideró muy necesario y apropiado llevar a cabo una lixiviación acida por etapas, primeramente la disolución de los elementos mayormente cianidas como el cobre, hierro, zinc y zinc.

Razón por lo cual, y de acuerdo a lo planteado en la teoría de lixiviación acida, se realizaron dos ensayos, a dos diferentes concentraciones de ácido sulfúrico al (5% y 10%) con la adición de sulfato férrico, en un banco de rodillos giratorios a 40 rpm, en un volumen de 2.33 L, durante un tiempo de 72 h.

La lixiviación acida es un procedimiento mayormente utilizado para la recuperación de cobre de minerales oxidados. De acuerdo con la literatura se sabe que entre más alta sea la concentración de ácido en las soluciones, se alcanza una mayor recuperación de cobre. (Guiavhetti Torres, 2011).

En la graficas de la figura 51, se observan los dos experimentos realizados con ácido diluido al 5 y 10 %, los cuales describen el comportamiento de disolución del cobre, observándose un comportamiento muy similar presentando una concentración asintótica al incrementar el tiempo de reacción para ambos experimentos, en donde en las primeras 12 horas de la reacción la velocidad de disolución es lenta pero creciente, incrementando drásticamente para la muestra con ácido al 5% hasta las 24 horas, alcanzando una máxima recuperación de 600 partes, mientras que posterior a este tiempo y hasta el final de las 72 horas que es el tiempo total del experimento la reacción se vuelve prácticamente estable, Este comportamiento, ha sido observado por otros investigadores como (Akcil, 2002), quien llevo a cabo estudios comparativos de cianuración sobre minerales sulfurosos refractarios.

Para el experimento con ácido diluido al 10 % se obtuvo un incremento de disolución de cobre del 25 % para un mismo tiempo de reacción de 24 horas, confirmando que al aumentar la concentración de ácido en la solución lixivante se alcanza una mayor recuperación de cobre. (Guiachetti Torres, 2011)

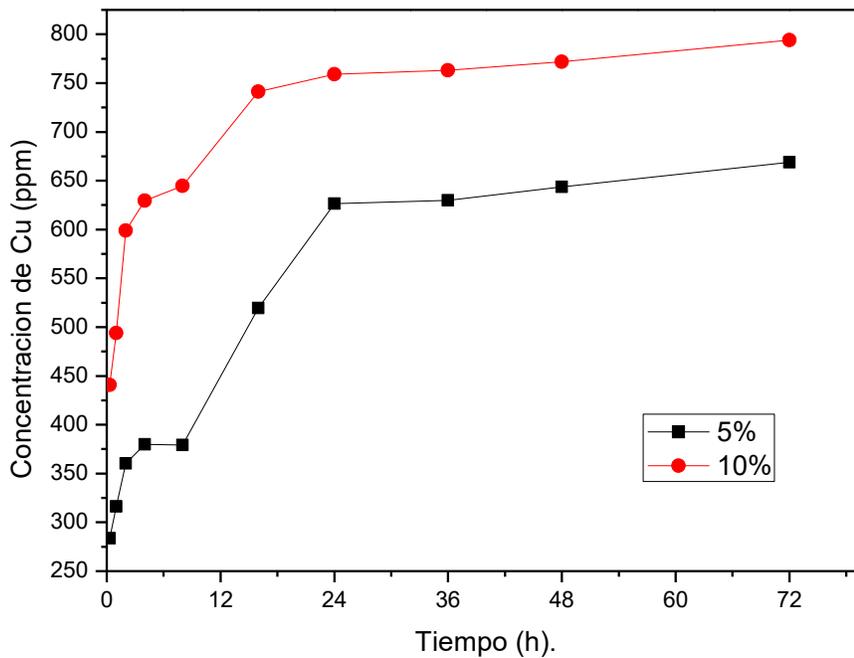


Figura 51 Representación gráfica de disolución de Cu.

En la gráfica de la figura 52, se presentan los resultados de la lixiviación acida de zinc, encontrando un comportamiento tendencial creciente conforme pasa el tiempo de lixiviación, la diferencia de recuperación es aproximadamente de 100 ppm al comparar ambos experimentos, alcanzando una máxima disolución de Zn de 1000

partes por millón al final de las 72 horas de reacción en un medio ácido diluido al 10 %.

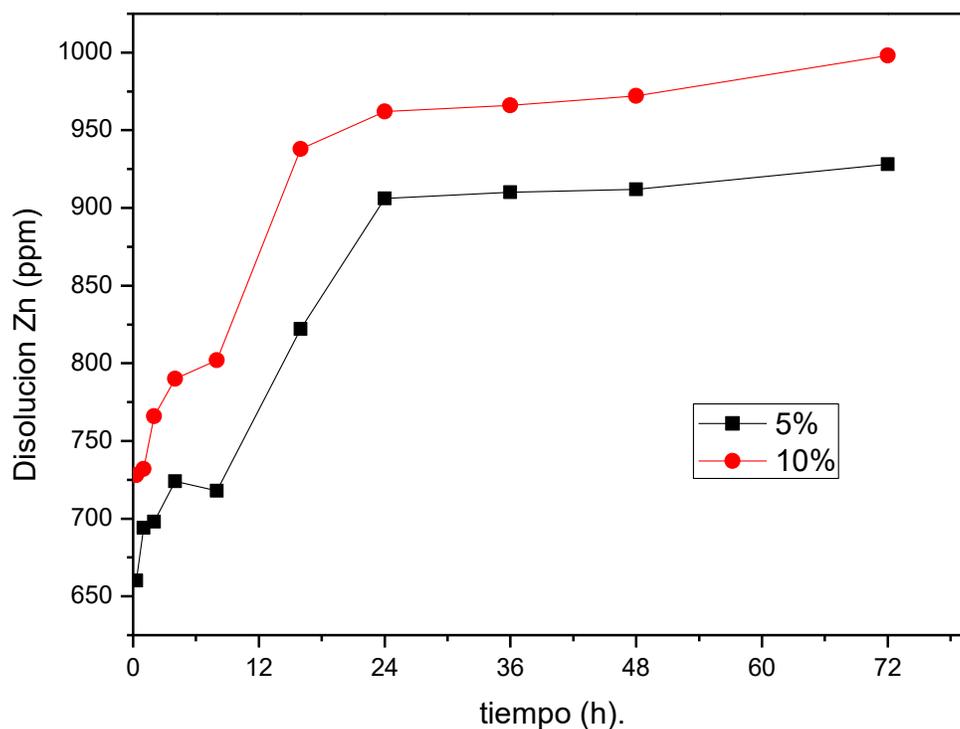


Figura 52 Representación gráfica de disolución de Zn.

Los resultados obtenidos de los experimentos de lixiviación de hierro se muestran en la figura 53, donde se observa el mismo comportamiento para los dos experimentos llevados a cabo a dos diferentes concentraciones de ácido, además de que prácticamente al final de los dos experimentos, la disolución alcanzada es de 1600 ppm, por lo que se puede considerar que la disolución de hierro es

independiente a la concentración del ácido, al menos en el rango propuesto para estos experimentos.

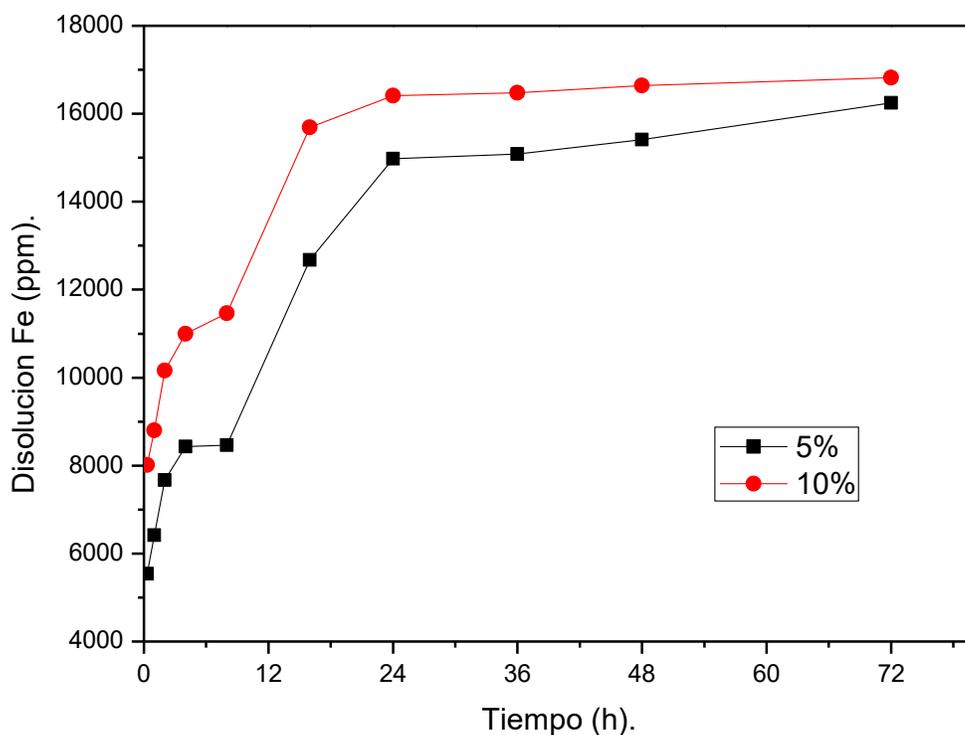


Figura 53 Representación gráfica de disolución de Fe.

Finalmente, en la gráfica 54, se muestran los resultados obtenidos de la disolución alcanza de plomo en el mismo medio de reacción que el Cu, Zn, y Fe, observándose un comportamiento muy irregular y obteniendo una concentración de plomo

despreciable, lo que da a entender que este sistema de lixiviación no es adecuado para este metal presente en forma de sulfuro.

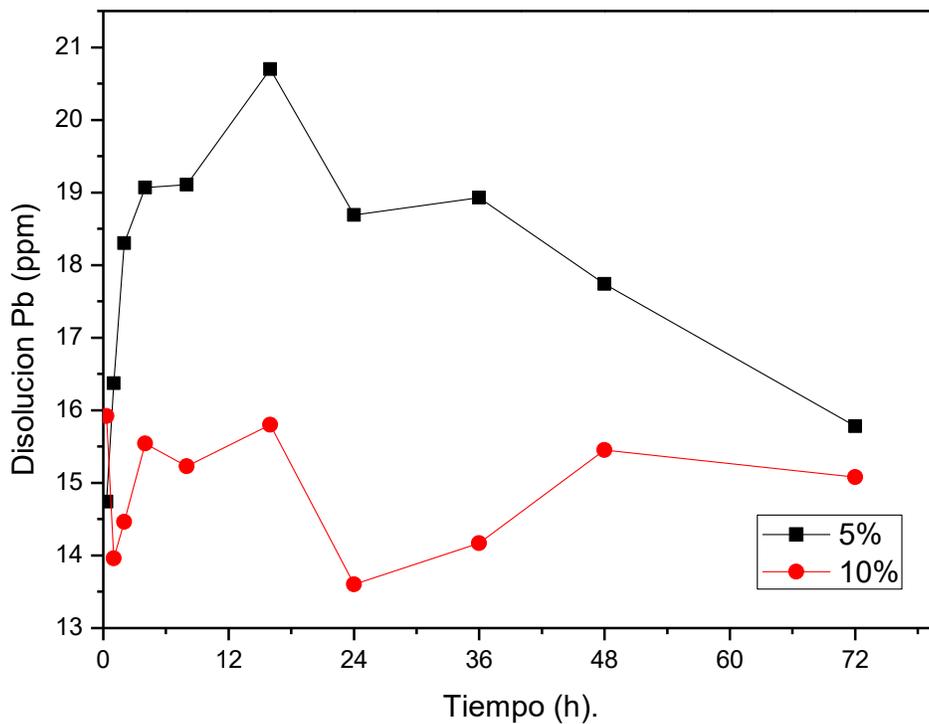


Figura 54 Representación gráfica de disolución de Pb.

Conclusiones:

- La caracterización química del concentrado de Pb, reveló una concentración de plata de 3.602 Kg Ton⁻¹.
- Los resultados obtenidos de difracción de rayos X y los análisis puntuales por EDS a varias partículas presentes en el concentrado confirman que la galena, corresponde a la matriz mineral del concentrado.
- Las especies minerales que contiene plata, fueron identificadas como Freibergita (Ag_{3.54}Cu_{6.3}Fe_{0.72}S₁₃Sb₄ Zn_{1.44}) reveladas por la técnica de DRX.
- En los sistemas de lixiviación de plata propuestos, la adición de Zn²⁺ favorece la disolución de plata ya que en ausencia de éste, la reacción únicamente depende del oxígeno disuelto en el sistema. Por otro lado, el incremento de la temperatura no tuvo una influencia significativa en el grado de disolución de la plata, bajo ciertas condiciones de análisis.
- Las disoluciones obtenidas de plata a través de los sistemas propuestos con la adición de oxígeno y iones de Zn²⁺ a diferentes concentraciones, se pueden atribuir a que las especies principales que contiene la plata son complejas y requieren más tiempo de disolución, debido a que se observa claramente en las figuras 45 y 46 que en ambos sistemas los porcentajes de disolución van incrementando continuamente.
- Se observó que con el proceso pirometalúrgico de tostación del concentrado de plomo los valores de plata en solución fueron favorecidos, incrementando hasta en un 50% la disolución del metal precioso con respecto a la muestra todo uno sin pre tratamiento a un mismo tiempo de reacción, sin embargo, también se observó que la concentración de cianuro utilizada no fue suficiente para mantener la plata complejada en solución por lo que la

reacción se volvió reversible y al final del experimento la plata nuevamente se precipito.

- Como era de esperarse las disoluciones de elementos conocidos como cianicidas (cobre, zinc y hierro) en el medio ácido fueron favorables, sin embargo, para la disolución de plomo de acuerdo con los resultados obtenidos en el mismo medio y bajo las condiciones de análisis propuestas este sistema resulta ineficiente.

El antimonio y arsénico son elementos comunes en la composición química de las sulfosales de plata, como ejemplo de ello se tienen la polibasita $\text{Ag}_{3.1}\text{As}_{0.203}\text{CuS}_{22}\text{Sb}_{3.793}$, freiberguita $\text{Ag}_{4.2}\text{As}_{0.12}\text{Cu}_{5.82}\text{Fe}_{1.56}\text{S}_{13}\text{Sb}_{3.88}\text{Zn}_{0.42}$, tetraedrita $\text{Ag}_{2.118}\text{As}_{1.3}\text{Cu}_{7.68}\text{Fe}_{1.44}\text{S}_{13}\text{Sb}_{2.7}$, entre otras. Las cuales se caracterizan por presentar estructuras atómicas y cristalinas de las más complejas dentro de la química inorgánica; estas especies están presentes en el concentrado de plomo estudiado, razón por la cual las recuperaciones del metal precioso plata, no fueron las esperadas en los medios propuestos. (Hedley, 1968).

Bibliografía

- Akcil, A. (2002). A preliminary research on acid pressure leaching of pyritic copper ore in Kure Copper Mine, Turkey. *Minerals Engineering*, 1193-1197.
- Alvarado Macias, G., Fuente, J., & Nava Alonso, F. (2014). Silver leaching with the thiosulfate-nitrite-sulfite-copper alternative system. *Elsevier*, 120-128.
- Alvarado Macias, G., Fuentes, J., & Nava Alonso, F. (2015). Study of silver leaching with the thiosulfate–nitrite–copper alternative system: Effect of thiosulfate concentration and leaching temperature. *Elsevier*, 141-148.
- Ballester, A., J. S., & F., V. L. (2000). *Fundamentos: Metalurgia Extractiva*. Vallehermoso, Madrid: Sintesis S.A.
- Benitez Negrón, D., Oliveira, J., & Plasencia, D. (s.f.). Caracterización Mineralógica de sulfosales de plomo. 12.
- Burroughs Gill, C. (1989). *Metalurgia extractiva no ferrosa*. México: Limusa.
- Butts, A., & Coxe, C. (1975). *Silver: Economics, Metallurgy, and Use*. Huntington, New York: Litton Educational Publishing, Inc.
- C. Grosse, A., W. Dicoski, G., J. Shaw, M., & R. Haddad, P. (2002). leaching and recovery of gold using ammoniacal thiosulfate leach liquors. *Elsevier*, 2-21.
- Coronado, J. H., Encinas, M. A., Leyva, J. C., Valenzuela, J. L., Valenzuela, A., & Munive, G. T. (2012). Tostación e un concentrado refractario de oro y plata. *Revista de Metalurgia*, 165-174.
- CYTEC. (2010). *Mining Chemicals Handbook*. Estados Unidos: CYTEC.
- Deer, H. y. (1998). *The rock forming minerals*. Hong Kong: Longman.
- Elorza Rodriguez, E., Garcia D, J. E., & Garcia Torres, V. (2010). Pirargirita, sulfoantimoniuro de plata ($2Ag_3SbS_3$) o mezcla de sulfuros de plata y antimonio ($3Ag_2S.Sb_2S_3$). *XV Congreso de Procesamiento de Minerales*, (pág. 14). San Luis Potosi.
- F. Nava Alonso, E. E.-R.-S.-G. (2007). Análisis químico de cianuro en el proceso de cianuración:revisión de los principales métodos. *Revista de Metalurgia*, 1-8.
- Fati, H. (1979). *Principles of extractive metallurgy*. New York: Plenum Press.
- Guiachetti Torres, D. A. (2011). *Consumo de Ácido Sulfúrico y Cinética de Lixiviación de un Mineral Oxidado de Cobre*. Chile: Desc.

- Guiavhetti Torres, D. A. (2011). *Consumo de ácido Sulfúrico y cinética de lixiviación de un mineral oxidado de cobre*. Santiago, Chile.
- Hedley, N. y. (1968). Química de la cianuración. *Notas sobre el apósito mineral No. 23*.
- Ibarra, V., López, A., Tong, X., & Cui, Y.-Q. (2013). Role of oxygen and ammonium ions in silver leaching with thiosulfate-ammonia-cupric ions. *Rare Metals*, 225-229.
- INEGI. (29 de Junio de 2018). *Estadística de industria minero metalúrgica*. Obtenido de http://www.inegi.org.mx/saladeprensa/notasinformativas/2018/ind_miner/ind_miner2018_06.pdf
- INEGI. (2018). *Instituto Nacional de Estadística y Geografía*. Obtenido de <http://www.beta.inegi.org.mx/tema/mineria>
- J. Juárez, I. R. (2012). Efecto de la temperatura y concentración de tiosulfatos sobre la velocidad de disolución de plata contenida en desechos mineros usando soluciones $S_2O_3^{2-}-O_2-Zn^{2+}$. *Informacion tecnológica*, 133-138.
- Jeffrey, M. B. (2002). A Kinetic study that compares the leaching of gold in the cyanide, thiosulphate and chloride systems. *Metallurgical and materials transaction B*, 979-986.
- Konova, O., Shatnykh, K., Prikhod'ko, K., & Kashirin, D. (2009). Ion-Exchange Recovery of Gold(I) and Silver(I) from Thiosulphate Solutions. *Russian Journal of Physical Chemistry*, 2340-2345.
- Lapidus, A. A.-G. (2009). Inhibition of lead solubilization during the leaching of gold and silver in ammoniacal thiosulfate solutions (effect of phosphate addition). *Hydrometallurgy*, 89-96.
- Liu, X., Xu, B., Yang, Y., Jiang, T., Zhang, X., & Zhang, Y. (2017). Effect of galena on thiosulfate leaching of gold. *Hidrometallurgy*, 157-164.
- M. Aylmore, D. M. (2014). Effect of minerals on the stability of gold in copper ammoniacal thiosulfate solutions - The role of copper, silver and polythionates. *Hydrometallurgy*, 12-22.
- Marsden, J., & House, I. (1992). *The Chemistry of gold extraction*. Gran Bretaña: Ellis Horwood.
- Moreno Tovar, R., Barbanson, L., & Coreño Alonso, O. (2009). Neoformación en residuos mineros (jales) del distrito minero de Zimpán, estado de Hidalgo, México. *Minería y Geología*, 31.

- Moreno Tovar, R., Coreño Alonso, O., & Barboson, L. (2009). Neoformación mineralógica en residuos mineros (jales) del distrito minero de Zimapán, estado de Hidalgo, México. *Minería y Geología*, 1-31.
- Moreno Tovar, R., Tellez Hernandez, J., & Monroy Fernandez, M. (2012). Influence of minerals from the tailings in the bioaccessibility of arsenic, lead, zinc and cadmium, in the mining district Zimapán. *Rev. Int. Cont. Ambient.*
- Morral, F., Jimeno, E., & Molera, P. (1982). *Metalurgia General, Tomo I*. México: Reverte.
- Rudnik, E. (2019). Recovery of Zinc Ash By Leaching in sulphuric acid and electrowinning. *Hidrometallurgy*, 256-263.
- S. Hurlbut, C., & Klein, C. (1996). *Manual de Mineralogía de Dana*. España: Reverte.
- Salinas, E., Rivera, I., Carrillo, F. R., Patiño, F., & Hernández, J. (2004). Mejora del proceso de cianuración de oro y plata, mediante la preoxidación de minerales sulfurosos con ozono. *Rev. Sec. Quim. Méx.*, 315-320.
- Smith, R. M. (1976). *Critical Stability Constant: 4 Inorganic Complexes*. New York: Plenum Press.
- Yiqi, C., Xiang, T., & López, V. (2011). Silver sulfide leaching with a copperthiosulfate solution in the absence of ammonia. *Rare metals*, 105-109.
- Yong Shon, H., & E. Wadsworth, M. (1986). *Cinética de los procesos de la metalurgia extractiva*. New York: Trillas.