



**UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE HIDALGO**



INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

ÁREA ACADÉMICA DE INGENIERÍA

**“ESTUDIO DE LA NATURALEZA DE LA REACCIÓN
DE PRECIPITACIÓN DE ORO COMPLEJADO CON
 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO
DE INGENIERO INDUSTRIAL

PRESENTA

JAVIER JUÁREZ ESCUDERO

DIRECTOR DE TESIS

Dr. Isauro Rivera Landero

Agosto 2009

AGRADECIMIENTOS

A mis papás, Javier Juárez López y Victoria Escudero Castellanos por darme la vida, por apoyarme incondicionalmente, por estar ahí siempre que los necesito, por otórgame la oportunidad de culminar este trabajo y por quererme tanto. Muchas gracias, los amo.

A mis hermanas, Ibone y Catherine por darme siempre esa motivación para salir adelante, que sin esas palabras y/o acciones de aliento no se hubiera conseguido lo que se ha logrado hasta el momento. Gracias.

A la Universidad Autónoma del estado de Hidalgo, al Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería (ICBI) y al Área Académica de Materiales y Metalurgia por permitirme ser parte de la nueva generación de profesionistas.

Al Dr. Isauro Rivera Landero por otorgarme la oportunidad de haberlo conocido y por apoyarme con la realización de este trabajo.

En especial, al Dr. Guillermo Juárez López, por compartir sus amplios conocimientos en este tema y por supuesto por culminar con éxito este trabajo.

Al Químico Martín Alamillas, por todo el apoyo brindado en la realización de los análisis por espectrofotometría de Absorción Atómica.

A mi novia, Fátima Pelayo Carrillo, que sin su comprensión y apoyo incondicional no hubiera sido posible la conclusión de este proyecto.

A todos mis compañeros y profesores de la carrera que estuvieron conmigo durante la carrera, gracias por su apoyo y compañerismo.

Y por supuesto a todas aquellas personas que intervinieron directa o indirectamente en la realización de mi formación profesional.

RESUMEN

Los países desarrollados se mueven rápidamente a incrementar considerablemente el reciclaje, ya que el oro es un recurso no renovable y se está consumiendo así como se está procesando. El oro es un metal que puede ser reciclado, de hecho la industria del reciclaje de oro, ha existido desde hace tres décadas. Existen pocos procesos orientados a recuperar el oro contenidos en efluentes industriales, pero estos procesos presentan serias dificultades, técnicas, por tener bajo porcentaje de recuperación del metal; económicas, por ser procesos demasiado caros; y ecológicas, por la generación de residuos peligrosos y altamente contaminantes porque no cumplen con las normas internacionales del medio ambiente.

Por lo tanto, es evidente la necesidad de realizar investigaciones referentes a la recuperación de oro contenidos en efluentes industriales y/o licores de lixiviación. En este trabajo se presenta un proceso alternativo para la recuperación de oro mediante precipitación química, utilizando como agente reductor $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. Para lo cual se estudia la naturaleza de la reacción en los sistemas $\text{Au} - \text{S}_2\text{O}_3^{2-} - \text{S}_2\text{O}_4^{2-} - \text{O}_2$, obteniendo la estequiometría de la reacción y la realización del estudio cinético para cada sistema. La reacción de precipitación de oro complejada da como resultado curvas del tipo "S", el pH no presenta un efecto significativo en los rangos estudiados de 5 hasta 7. El aumento de la temperatura afecta considerablemente la velocidad de precipitación de oro, dando como resultado que en 25°C , la conversión de oro es aproximadamente igual o cercana a 1 en tiempos inferiores a 60 min y por consecuencia se obtuvo una energía de activación de $E_a=34.8452 \text{ KJ mol}^{-1}$.

En el total de oro contenido en los efluentes industriales estudiados, se obtuvo una recuperación de oro superior a 99.2%, lo que confirma la viabilidad del proceso.

ÍNDICE

	Página
Agradecimientos	
Resumen	i
Índice	ii
Lista de figuras	lv
Lista de tablas	v
CAPÍTULO I	
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO II	
ANTECEDENTES	3
2.1 Generalidades	3
2.1.1 Propiedades del Au	3
2.2 Producción primaria mundial del Au	4
2.3 Fuentes Secundarias de Metales	5
2.4 Aplicaciones de Au	6
2.5 Demanda Mundial del Au	7
2.6 Reciclado del Au	8
2.7 Tecnología de Reciclado de Au	12
2.7.1 Técnicas para la Recuperación de Au	13
2.7.2 Lixiviación de Au con Tiosulfatos y Técnicas de Recuperación del Metal	17
2.7.3 Recuperación de Metales Preciosos	20
2.8 Consideraciones Cinéticas	20
2.8.1 Reacciones Heterogéneas	21
2.8.2 Velocidad de Reacción en Sistemas Heterogéneos	22
2.8.3 Efecto de la Temperatura	24
2.8.4 Efecto del Área Superficial	24
2.8.5 Efecto de la Concentración	25
2.8.6 Conversión X	25
2.9 Objetivo General	27
2.10 Objetivos Específicos	27
2.11 Justificación	28
CAPÍTULO III	
MATERIAL, EQUIPO Y DESARROLLO EXPERIMENTAL	29
3.1 Metodología	29
3.2 Reactivos, Materiales y Equipo	30
3.3 Condiciones Experimentales	33
3.4 Preparación de Soluciones	34
3.5 Desarrollo Experimental	34

3.6	Cálculos Experimentales	36
3.7	Estudio Termodinámico de las Reacciones de Precipitación con Ditionito de Sodio.	38
3.7.1	Termodinámica de Au.	38
CAPÍTULO IV		
	ANÁLISIS DE RESULTADOS	41
3.1	Naturaleza de la Reacción de Precipitación de Au en el Sistema Au - $S_2O_3^{2-}$ - $S_2O_4^{2-}$ - O_2	41
3.1.1	Velocidad de Oxidación del Ditionito	45
3.2	Estequiometria de la Reacción de Precipitación de Au en el Sistema Au - $S_2O_3^{2-}$ - $S_2O_4^{2-}$ - O_2	48
3.3	Estudio Cinético de la Reacción de Precipitación de Au en el Sistema Au - $S_2O_3^{2-}$ - $S_2O_4^{2-}$ - O_2	49
3.3.1	Efecto de la Concentración de Ditionito de Sodio	49
3.3.2	Efecto de la Concentración de Tiosulfato de Sodio	58
3.3.3	Efecto de la Temperatura	66
3.3.4	Efecto pH	77
CAPÍTULO V		
	CONCLUSIONES	84
	BIBLIOGRAFÍA	86
	GLOSARIO	88

LISTA DE FIGURAS

Num	Descripción	Pág
2.1	Producción primaria mundial de Au en el año 2007	4
2.2	Flujo de la Demanda 5 años en promedio (2003-2007)	8
2.3	Flujo de Suministros 5 años en promedio (2003-2007)	10
3.1	Esquema del Equipo Utilizado en el Desarrollo Experimental	31
3.2	Espectrofotómetro de Absorción Atómica (EAA)	32
3.3	Microscopio Electrónico de Barrido (MEB-EDS)	33
4.1	Precipitación de Au	43
4.2	Análisis por Microscopía Dispersiva de Energías (EDS)	44
4.3	Imagen obtenida por MEB-SE del producto precipitado de Au	45
4.4	Representación gráfica de la oxidación del ditionito de sodio en función del tiempo	48
4.5	Fracción de Au precipitado en función del tiempo a $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 5 \text{ g L}^{-1}$	52
4.6	Fracción de Au precipitado en función del tiempo a $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 10 \text{ g L}^{-1}$,	53
4.7	Fracción de Au precipitado en función del tiempo a $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 15 \text{ g L}^{-1}$	54
4.8	Fracción de Au precipitado en función del tiempo a $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 20 \text{ g L}^{-1}$	55
4.9	Fracción de Au precipitado en función de $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4]$	56
4.10	Dependencia de la K_{exp} frente a la $[\text{S}_2\text{O}_4^{2-}]$, orden de reacción $n = 0.827$	57
4.11	Fracción de Au precipitado en función del tiempo a $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 10 \text{ g L}^{-1}$	60
4.12	Fracción de Au precipitado en función del tiempo a $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 20 \text{ g L}^{-1}$	61
4.13	Fracción de Au precipitado en función del tiempo a $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 30 \text{ g L}^{-1}$	62
4.14	Fracción de Au precipitado en función del tiempo a $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 40 \text{ g L}^{-1}$	63
4.15	Fracción de Au precipitado en función del tiempo a $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]$	64
4.16	Dependencia de la K_{exp} frente a la $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]$, orden de reacción $n = -0.8710$	65
4.17	Fracción de Au precipitado en función del tiempo a temperatura = $15 \text{ }^\circ\text{C}$	68
4.18	Fracción de Au precipitado en función del tiempo a temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$	69
4.19	Fracción de Au precipitado en función del tiempo a temperatura = $35 \text{ }^\circ\text{C}$	70
4.20	Fracción de Au precipitado en función del tiempo a temperatura = $45 \text{ }^\circ\text{C}$	71
4.21	Fracción de Au precipitado en función de la temperatura	72
4.22	Dependencia de la K_{exp} frente a la temperatura, $E_a = 34.8452 \text{ KJ mol}^{-1}$	74
4.23	Fracción de Au precipitado en función del tiempo a $\text{pH} = 4$	77
4.24	Fracción de Au precipitado en función del tiempo a $\text{pH} = 5$	78
4.25	Fracción de Au precipitado en función del tiempo a $\text{pH} = 6$	79
4.26	de Au precipitado en función del tiempo a $\text{pH} = 7$	80
4.27	Fracción de Au precipitado en función del pH	81
4.28	Diagrama de proceso para la recuperación de oro.	83

LISTA DE TABLAS

Num	Descripción	Pág
2.1	Usos del Au	6
3.1	Reactivos Utilizados	30
3.2	Materiales	30
3.3	Parámetros y Condiciones Experimentales	34
4.1	Naturaleza de la Reacción de Precipitación de Au	42
4.2	Resultados Experimentales de la Velocidad de Oxidación del Ditionito	47
4.3	Precipitación de Au a $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 5 \text{ g L}^{-1}$	52
4.4	Precipitación de Au a $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 10 \text{ g L}^{-1}$	53
4.5	Precipitación de Au a $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 15 \text{ g L}^{-1}$	54
4.6	Precipitación de Au a $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 20 \text{ g L}^{-1}$	55
4.7	Dependencia de K_{exp} frente a la concentración de ditionito	57
4.8	Precipitación de Au a $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 10 \text{ g L}^{-1}$	60
4.9	Precipitación de Au a $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 20 \text{ g L}^{-1}$	61
4.10	Precipitación de Au a $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 30 \text{ g L}^{-1}$	62
4.11	Precipitación de Au a $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 40 \text{ g L}^{-1}$	63
4.12	Dependencia de K_{exp} frente a la concentración de tiosulfato	65
4.13	Precipitación de Au a temperatura = 15 °C	68
4.14	Precipitación de Au a temperatura = 25 °C	69
4.15	Precipitación de Au a temperatura = 35 °C	70
4.16	Precipitación de Au a temperatura = 45 °C	71
4.17	Dependencia de K_{exp} frente a la temperatura	74
4.18	Precipitación de Au a pH = 4	77
4.19	Precipitación de Au a pH = 5	78
4.20	Precipitación de Au a pH = 6	79
4.21	Precipitación de Au a pH = 7	80

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

En la última década, el reciclaje se ha convertido en tan sólo una parte normal de nuestra vida. Se reciclan materiales de los cuales se han hecho materias primas que pueden utilizarse para la fabricación de nuevos productos que se quieren y se necesitan, además de que el reciclado ayuda a conservar el medio ambiente, por nuestros recursos naturales, ahorro de energía, la reducción de la contaminación del aire y del agua.

Los metales se encuentran entre las pocas materias primas básicas, formando parte del ambiente natural. Debido al impacto que tienen las actividades mineras sobre la explotación y producción de metales preciosos como la plata y oro, estos se han agotado o se encuentran en lugares donde su extracción no es rentable, al menos por el momento.

Ya que en los últimos años no se ha realizado ningún descubrimiento de yacimiento importante en el sector de oro y parece que nada va a cambiar en un futuro próximo, es necesario reciclarlo. Por lo que, los minerales como son un recurso no renovable y se están consumiendo así como se están procesando, las industrias cada vez se están preocupando más por incrementar el reciclaje sobre productos post-consumidos, así como también de los desperdicios industriales.

El reciclaje de oro no es nuevo, puesto que existen métodos convencionales para su recuperación, pero aún no se tiene un proceso óptimo para su fácil recuperación, así como para preservar el medio ambiente y que además sea un proceso económico para pequeños y medianos generadores. El oro puede estar contenido en efluentes o en productos post-consumidos (chatarra).

Dentro de los diferentes procesos para la recuperación de metales preciosos contenidos en efluentes, se encuentran: la cementación, recuperación electrolítica, resinas de intercambio iónico, precipitación química, extracción por solventes, electrodiálisis, entre otros.

Desafortunadamente, estos procesos presentan serias dificultades técnicas para alcanzar altas recuperaciones y purezas de este metal; económicas, debido principalmente a que son procesos demasiado costosos para pequeños y medianos generadores; ecológicas, puesto que generan residuos altamente peligrosos, además de causar daños al medio ambiente. Por otro lado, con base a los requerimientos de las normas internacionales del medio ambiente, que establece como máximo 5mg L^{-1} para que estos efluentes sean vertidos en cauces públicos sin ocasionar daños al medio ambiente.

Por lo tanto y debido a lo anteriormente expuesto, en este trabajo se estudia la naturaleza de la reacción de precipitación de oro, contenido en soluciones complejadas base tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$), provenientes de los licores de lixiviación, joyería, industria electrónica y dental. Para tal efecto, se propone estudiar los principales efectos que intervienen en la reacción, tales como la concentración del agente complejante que en este caso es el tiosulfato, ditionito, pH y temperatura, mediante un proceso de precipitación química para la recuperación de oro, utilizando como agente reductor ditionito de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$).

De esta manera, en el Capítulo II se hace referencia a algunos autores que estudiaron y presentan su propuesta para la recuperación de oro con diferentes métodos. El material, equipo y desarrollo experimental que fue usado en este trabajo, se presenta en el Capítulo III, así mismo, el análisis de resultados que se obtuvo para los diferentes parámetros se dan a conocer en el Capítulo IV y finalmente en el Capítulo V se muestran las conclusiones a las que se llegó con la investigación y experimentos realizados en este trabajo.

CAPÍTULO II

ANTECEDENTES

2.1 GENERALIDADES

La minería aurífera data desde el año 4000 a.C. No obstante el oro empezó a trabajarse hacia el año 4500 A.C. De hecho una de las primeras minas en trabajarlo fueron las minas en la península de Sinaí⁽²⁾.

2.1.1 PROPIEDADES DEL ORO

El oro (Au) es un metal noble pues no se oxida, no se degrada fácilmente y no se mancha, es un elemento metálico de color amarillo, pero que puede mostrarse negro, rubí o morado, maleable y ha sido usado por el hombre como símbolo de la perfección, pureza, valor y realeza.

Por otro lado, el Au tiene alta conductividad eléctrica lo que ha permitido su uso en la formación de capas delgadas electrodepositadas sobre la superficie de conexiones eléctricas para asegurar una conexión eficiente y de baja resistencia. Por su facilidad de trabajo, se pueden hacer hojas y alambres finos. Tiene una alta resistencia a la alteración química, a altas temperaturas, humedad y a la mayoría de los agentes corrosivos. Como es un metal blando, facilita aleaciones con otros metales como son plata y cobre, con el fin de proporcionar dureza, lo que hace que el Au presente distintos tonos de color o matices.

2.2 PRODUCCIÓN PRIMARIA MUNDIAL DE Au

Hasta el año 2006, Sudáfrica fue el mayor productor de oro a nivel mundial y a pesar de que en el año 2007 su producción aumento, se convirtió en el segundo productor a nivel mundial con 272 tm equivalente al 11.1%. El aumento de la producción de Au en China, en un 12% con respecto al año 2006, lo convirtió en el primer productor a nivel mundial en el año 2007, aportando el 11.4% de la producción total mundial, con 276 tm equivalentes a 9.7 millones de onzas, representando la décima parte del suministro mundial. En tercer y cuarto lugar se encontraron Estados Unidos con 255 tm equivalente a 10.4% y Australia con 251 tm equivalente a 10.3% respectivamente, tal como se observa en la figura 2.1⁽¹⁾.

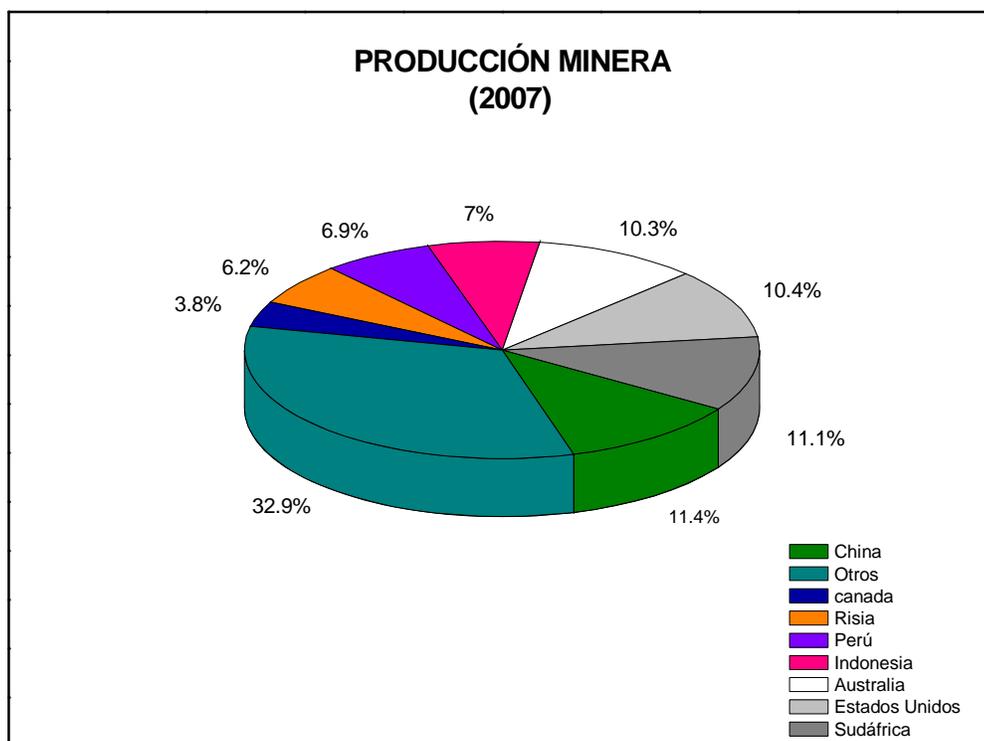


Figura 2.1 Producción primaria mundial de Au en el año 2007
Fuente: GFMS

2.3 FUENTES SECUNDARIAS DE METALES

Las fuentes secundarias de residuos de metales son cuantiosas, tanto por su naturaleza como por su distribución geográfica, entre las que podemos mencionar a las limaduras, componentes eléctricos y electrónicos, catalizadores, lodos anódicos, soluciones agotadas de procesos de recubrimiento, escorias, polvos, cenizas, escombreras (jales) minerales, gases y efluentes cianurados o complejados con tiosulfatos u otros agentes químicos. Actualmente, varios de estos residuos son procesados para encontrar un beneficio secundario y evitar, en lo posible perder materiales valiosos, disminuir el impacto ambiental que generan; así como reducir los costos de almacenamiento y proceso. Además, como objetivo principal para todas las industrias a nivel mundial es proteger a medio ambiente⁽³⁾.

Entre los mayores productores de metales secundarios, se pueden clasificar a los que mezclan y afinan la chatarra para producir aleaciones de una composición determinada, los que extraen el metal del residuo y comercializan un subproducto valioso para una extracción posterior del metal o para otro proceso químico⁽⁴⁾.

Así, las fuentes secundarias de metales podrían clasificarse como:

- a) Metales secundarios en sólidos, constituidos por minerales de baja ley y escombreras (jales) de minerales, así como lodos industriales compuestos por polvos industriales, chatarras y virutas metálicas.
- b) Metales secundarios en disolución, que comprenden los efluentes fotográficos y radiográficos, efluentes de galvanoplastia, aguas residuales en la industria, salmueras y aguas de lavado.

Los procesos a los que se someten estos residuos son: electrometalúrgico, pirometalúrgico o hidrometalúrgico; según en el estado en que se encuentre el metal en residuo, disolución o sólido.

2.4 APLICACIONES DE Au

De todos los minerales minados de la tierra, ninguno es más útil que el Au. Su utilidad y belleza se derivan de una diversidad de características especiales, es por ello que ocupa un lugar especial en la mente humana y tiene diferentes usos, como lo muestra la tabla 2.1⁽²⁾.

Tabla 2.1: Usos de Au.

Artículo	Aplicaciones
Joyería	Aretes, anillos, pulseras, collares, etc.
Monedas	Dinero y artículos conmemorativos.
Lingotes	Barras de Au
Electrónica	Teléfonos celulares, calculadoras, agendas digitales, unidades del sistema de navegación y otros pequeños aparatos electrónicos, usados en conectores, interruptores, relevadores, empalmes soldados, cables de conexión, etc.
Computadoras	La transmisión rápida y exacta de la información digital a través de la computadora y a partir de un componente a otro requiere un conductor eficiente y confiable.
Odontología	Rellenos, coronas, puentes, amalgamas con el mercurio y otras aplicaciones ortodoncias.
Fotografía	Ácido cloroaúrico
Médicos	Las inyecciones de soluciones débiles de aurothiomalate o de aurothioglucose de sodio. El isótopo de ^{198}Au , con un periodo de semidesintegración de 2.7 días utilizado en el tratamiento de ciertos cánceres. Oro implantado en el párpado para curar la Lagophthalmos. El Au radiactivo se utiliza en diagnosis.
Aeroespacial	Vehículos del espacio que lanza la NASA, utilizan una película de poliéster y Au, lubricante entre las partes mecánicas.

Artículo	Aplicaciones
Premios y Medallas	Coronas de reyes, objetos religiosos, medallas o trofeos de casi cualquier tipo de competencia, en los juegos Olímpicos, los oscars, los Grammys, etc.
Vidriería	Pigmentos para producir colores de rubíes hermosos y control del clima en edificios y casas. Película muy fina de Au que refleja mucha de la radiación solar muy intensa en el espacio, protegiendo los ojos y piel de un astronauta.
Láminas finas	Hojas de Au que son solamente pocas millonésimas de una pulgada, son aplicadas sobre las superficies irregulares de los marcos moldeados o en muebles y bóvedas de edificios religiosos y de otras estructuras importantes. Cubierta durable y resistente a la corrosión.

2.5 DEMANDA MUNDIAL DE Au

Durante el año 2005 la demanda de Au a nivel mundial mostró un incremento del 3.2% respecto al año 2004, para alcanzar una cifra de 3.625 tm. Mientras que para el año 2006 el incremento fue de 1.9% para alcanzar una demanda de 3.632 tm.

Desde el punto de vista sectorial, la principal actividad demandante de Au está en el sector de la joyería, el 86% del Au es utilizado para su fabricación, registrándose en el año 2004 una demanda de 2,610 tm. El sector electrónico es el segundo sector de mayor demanda, ya que en el año 2004 consumió 261 tm, donde el 9% de la demanda de Au se utilizó para su fabricación. El tercer mayor demandante de Au lo constituye el atesoramiento de Au en barras, con una demanda en el año 2004 de 245 tm.

A nivel de países, el más importante demandante de Au para la joyería es India, país que en el año 2004 demandó 573 tm, representando el 22% del total mundial. Le sigue en importancia Italia con un consumo de 305 tm representando el 12% del total. En tercer y cuarto lugar se encuentran Turquía y China, con una demanda de 241 y 217 tm, respectivamente. En el 2007, Estados Unidos fue y sigue siendo el principal mercado de joyería de Au en el mundo. La figura 2.2 muestra la demanda por sectores⁽⁵⁾.

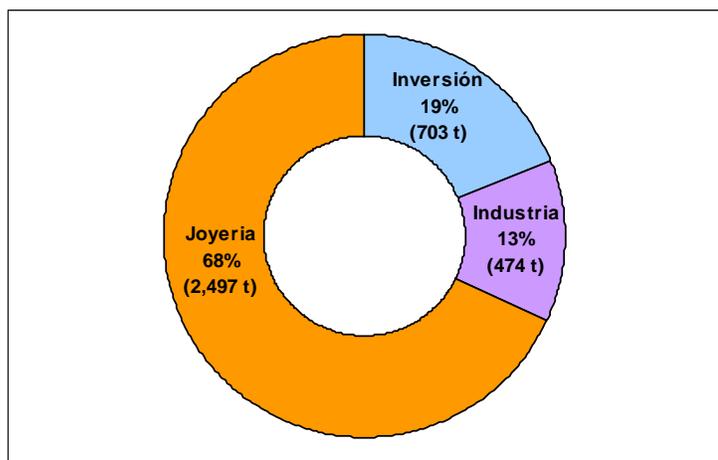


Figura 2.2 Flujo de la demanda 5 años en promedio (2003-2007)

En el sector electrónico, el principal país demandante es Japón, que en el año 2004 demandó 108 tm, representando más del 41% de la demanda sectorial. Le siguen en importancia Estados Unidos y Subcorea con una demanda de 52 y 26 tm, respectivamente.

2.6 RECICLADO DE Au

El Au es un metal muy utilizado, pero la conciencia acerca de su reciclaje no está tan difundida como en el papel, vidrio o plásticos. Es un metal que puede ser reciclado considerablemente. La industria dedicada al reciclaje de este metal, tiene ya una tres décadas, pero en general no ha sido reciclado por un proceso óptimo⁽¹⁾ y como consecuencia crea importantes problemas técnicos ya que se tiene bajo por ciento de

recuperaciones y metales altamente contaminados; económicos, por ser procesos demasiado caros e incosteables para pequeños y medianos generadores; ecológicos por la generación de residuos peligrosos y de control ambiental debido a que no cumplen los límites permisibles por las normas internacionales del medio ambiente^(4,10).

El reciclado de Au sólo tiene un objetivo; recuperar la mayor cantidad posible de Au puro, de los productos de diversos orígenes y formas. El proceso de reciclado es importante, por lo que es necesario hacer estimaciones en cuanto al valor de Au recuperado. Incluso una extracción completa de Au de la corteza terrestre y con vastos programas de reciclaje, puede no cubrir la demanda futura si todas las naciones comienzan a usar los mismos servicios de los que ya disponen las naciones desarrolladas. Pero reciclar Au, permite ahorrar su extracción, que es una de las fases más agresivas en el medio ambiente. Dado que, para recuperarlo se requiere de menos energía que para extraerlo de la naturaleza⁽⁶⁾.

Los minerales son un recurso no renovable y actualmente, se están consumiendo así como se están procesando⁽⁵¹⁾. El manejo, responsabilidad y seguridad en la generación, colección y distribución de la industria del reciclaje son muy extensas y detalladas. Tanto el oro como todos los componentes que tienen relación con él se procesan para obtener tanto Au como sea posible. Durante el proceso de reciclado de este metal, se colecciona cualquier “impureza”, como cobre y plata, que se recuperan a través de los diferentes métodos ya existentes^(4,7,8,9).

Debido a que el Au es un material industrial que puede ser reciclado y dado que en la actualidad no se ha realizado una aportación importante, su reciclaje se ha incrementado y por consecuencia, se han estudiado procesos para su recuperación. De hecho, desde hace algunas décadas, los países industrializados están preocupados por incrementar el reciclaje sobre productos post-consumidos, como es el caso de la chatarra electrónica y los desperdicios industriales.

El reciclaje de metales preciosos (Au y Ag) y los metales del grupo del platino (Pt, Pd, Rh, Ir, Os y Ru) juegan un papel importante en las industrias eléctricas y electrónicas, ya que estos materiales tienen un impacto significativo por su alto valor en el mercado. Es por este motivo que cada día se han desarrollado nuevos procesos para la recuperación de estos metales. La chatarra eléctrica y electrónica consiste básicamente de componentes de computadoras, tarjetas electrónicas, electrodomésticos, celulares, equipos de audio, etc⁽¹³⁾.

Por concepto de reciclado de Au se asegura fácilmente a la oferta de comercio cuando sea necesario, y esto contribuye a estabilizar su precio. Por lo tanto, su alto valor significa que es económicamente viable para recuperarlo de la mayoría de sus aplicaciones, donde es capaz de ser fundido, refinado y reutilizado. Entre 2003 y 2007, su reciclado contribuyó en promedio un 26% anual de los flujos de suministro. En promedio, los gobiernos tienen alrededor del 10% de sus reservas oficiales, aunque la proporción varía país por país. Si bien, el número de los bancos centrales han aumentado sus reservas en la última década, el sector, en su conjunto, ha sido un vendedor neto desde 1989, aportando una media de 520 toneladas anuales de suministro en los flujos de 2003-2007. El Banco Central de Ventas ascendió a sólo 515 toneladas en 2007, como lo muestra la figura 2.3⁽⁵⁾.

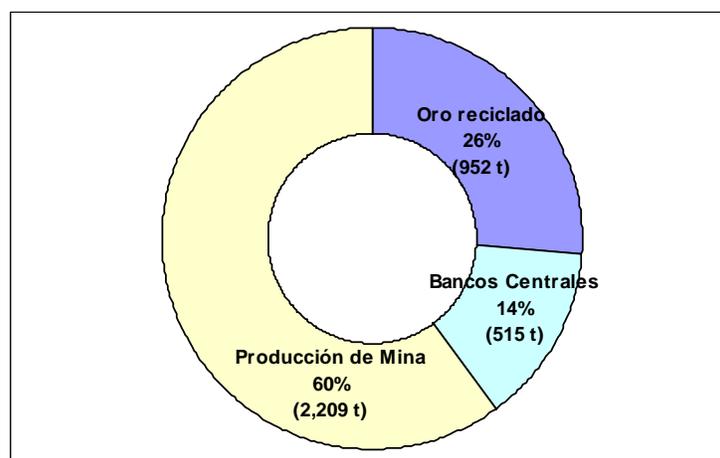


Figura 2.3 Flujo de suministros 5 años en promedio (2003-2007)

En el año 2004 ingresaron al mercado 828 tm de las fuentes secundarias a partir del reciclaje o recuperación de Au desde productos industriales, joyas y fusión de monedas, siendo los principales países procesadores India con 107 tm (13%), Arabia Saudita y Yemén con 84 tm (10%) e Indonesia con 64 toneladas métricas (8%). No obstante a esto, grandes cantidades de Au no son aun recicladas óptimamente y algunas otras aún no son tratadas.

Cabe mencionar que no hay, para los metales preciosos como el oro, un sistema de recuperación viable y sencillo, puesto que requiere de una tecnología, planificación económica y regulación ambiental que permita alcanzar máximas recuperaciones y purezas a un bajo costo^(4,10).

Otra fuente secundaria de Au correspondiente al reciclaje y recuperación de productos industriales, son los licores de lixiviación, donde el metal precioso se encuentra presente en forma de complejos con tiosulfato y/o cianuro, siendo del tipo $Au_2(S_2O_3^{2-})$ y $Au(CN)_2^{2-}$.

El Au se localiza fundamentalmente en complejos estables con cianuro o tiosulfato en efluentes y en licores de lixiviación con CN y/o $S_2O_3^{2-}$ formando complejos estables y están siendo estudiados. Por tal motivo, en un futuro no muy lejano los resultados pudieran ser positivos. Por lo que, actualmente, efluentes y licores de lixiviación son una fuente real para su obtención y es evidente que debemos de realizar estudios enfocados a la recuperación de Au contenidos en tales soluciones. Por lo tanto, el objetivo es encontrar un proceso de recuperación viable para obtener recuperaciones máximas de estas soluciones. Una de las vías para la recuperación y obtención de este metal, es precisamente la precipitación química.

La tecnología actual de lixiviación de metales preciosos se ha desarrollado ampliamente desde mediados de la década de los 70's, aunque los principios de lixiviación así como los de extracción de Au mediante cianuración tienen una larga historia. Sin embargo, es en los últimos 20 años que la lixiviación se ha desarrollado hasta llegar a ser un método eficiente para tratar el Au lixiviado.

Como el Au es un metal noble no es fácil disolverlo, excepto por una sustancia que permita formar complejos, como es el caso del cianuro. Las operaciones de minería del Au utilizan soluciones muy diluidas de cianuro de sodio (NaCN), entre 0.01% y 0.05% de cianuro (100 a 500 partes por millón). Se disuelve en agua donde, en condiciones ligeramente oxidantes, se disuelve el Au contenido en el mineral. La solución resultante que contiene Au se denomina “solución cargada”. Luego se agrega zinc o carbón activado para recuperar el Au extrayéndolo de la solución. La solución residual o “estéril” puede recircularse para extraer más Au o enviarse a una instalación para el tratamiento de residuos. Sin embargo, esta sustancia es tóxica para el medio ambiente, y aunque es un lixiviante energético no es muy selectivo para Au, ya que forma complejos con una gran cantidad de iones metálicos. Además, para estabilizar al metal en las soluciones, se requiere de la presencia de un agente oxidante, como el oxígeno.

No obstante, recientemente se han empezado a utilizar agentes complejantes como la tiourea, cloruros, bromuros, haluros y tiosulfatos para extraer Au del mineral, los resultados son prometedores. Principalmente para conseguir que los licores de lixiviación y efluentes sean menos tóxicos. Los tiosulfatos presentan grandes ventajas como: cinéticas de lixiviación más rápida si se hacen en medios ácidos, tiene mayor selectividad para Au en comparación con cianuro respecto a otros metales y, si bien, estos complejos resultan menos estables también son menos contaminantes ^(4,11,12).

En la última década las investigaciones metalúrgicas y los trabajos de desarrollo en relación con este metal, han sido difundidos como procesos alternativos y/o perfeccionando los ya conocidos. Dentro de las áreas que están recibiendo atención especial se encuentran: los procesos de bio-oxidación a escala de menas de Au especialmente sulfuradas, los adelantos científicos realizados en los tratamientos hidrometalúrgicos de las menas sulfuradas, así como los de reemplazamiento de procesos de carbón en pulpa por los procesos de resinas en pulpa. Un proceso en el que se está concentrando el mayor cuidado es en la recuperación de Au a partir de las fuentes secundarias.

2.7 TECNOLOGÍA DE RECICLADO DE Au

En la actualidad existen procesos electroquímicos y químicos que se aplican principalmente al reciclado y recuperación de metales preciosos, que se encuentran en efluentes industriales, algunos aplican en disoluciones acuosas y otros están más enfocados para los que se encuentran en estado sólido y que se basan en las propiedades físicas de los metales.

2.7.1 TÉCNICAS PARA LA RECUPERACIÓN DE Au

En este sentido, se han desarrollado diferentes técnicas relacionadas a estudios para la recuperación de Au contenido en efluentes industriales, tales como la cementación, que ha sido desarrollada para la recuperación de metales desde soluciones acuosas conteniendo iones de un metal y agentes complejantes para estos iones. La solución agotada se pone a reaccionar con un segundo metal menos electronegativo. De esta manera ocurre una reacción de intercambio metal-metal para formar partes por millón (ppm) del primer metal. Recuperación electrolítica, que utiliza el principio de la electrolisis para la recuperación de metales, aplicando una corriente eléctrica entre el ánodo, que generalmente es de carbono y el cátodo, que es de acero inoxidable, en una solución conteniendo al metal. Resinas de intercambio iónico, proceso que se lleva a cabo en un flujo de líquido conteniendo al metal que se hace circular sobre un sitio cargado con resinas de intercambio iónico, las cuales extraen los iones del metal de la solución que son reemplazados por los iones de la resina. Precipitación química, este método es el más común, ya que consiste en la adición de sulfuro de sodio a las soluciones complejadas con tiosulfatos y cianuros, donde el metal de esta manera precipita como sulfuro para posteriormente tratarlos por vía pirometalúrgica y afino electrolítico. Por otro lado, también se han desarrollado procesos, para cuando el metal se encuentra en estado sólido, como la separación magnética, medios densos, flotación y filtración⁽⁴⁾.

Con el paso del tiempo y con el desarrollo de nuevas técnicas de reciclado de metales preciosos, algunas fuentes de chatarra de Au que no eran económicamente reciclables, en la actualidad se han convertido en viables. Por ejemplo, la chatarra electrónica consiste básicamente en componentes de computadoras, tarjetas electrónicas, electrodomésticos, celulares, equipos de audio, entre otros. Tan solo, en nuestro país, cada año se desechan alrededor de 2 millones de computadoras, por lo que, es evidente el fuerte potencial que representa, ya que actualmente se esta desechando o recuperando solo parcialmente por procesos que incluyen operaciones mecánicas y pirometalúrgicas⁽²⁾.

En este sentido, E. Monera⁽³⁾, es uno de los investigadores que estudio la lixiviación de metales con ozono, encontrando que en un medio Cl-O₃ es posible disolver Cu, Ni, Sn, Au y Ag presentes; sin embargo, su uso a nivel industrial es poco claro pues los costos de inversión para la generación de ozono son una fuerte limitante, además de lixiviar a los metales por etapas.

Otra manera de recuperar Au es mediante lixiviación dinámica ácida utilizando oxígeno y ácido sulfúrico para disolver al substrato de cobre y níquel, lo cual permite la separación física del Au del componente polimérico; posteriormente y por filtración, las partículas de Au son separadas por tamizado del polímero, lavadas y listas para ser sometidas a fusión para la obtención de lingotes de Au⁽²⁾.

Otra opción se encuentra en los estudios realizados por N. Mohamed⁽¹⁴⁾, quien hace referencia a los métodos tradicionales para la recuperación de chatarra electrónica de Au por cianuración hidrometalúrgica, que fueron seguidos por adsorción sobre carbón activado o polvo de zinc en la cementación y por electrodeposición. El sistema dio lugar a más del 90% de Au recuperado en 3 horas de funcionamiento. El carbono vítreo reticulado (RVC por sus siglas en inglés) activado sirve como un material catódico superior teniendo la más alta recuperación con más del 99% del Au empezando a recuperar en 1 hora de funcionamiento.

Por otra parte la recuperación de Au a partir de efluentes, Zhike Wang⁽¹⁵⁾ estudio la cementación de Au con polvo de hierro de solución de tiocianato que se llevó a cabo sin la remoción de aireación. Los efectos evaluados fueron pH, concentración de tiocianato, concentración de Au, relación masa Fe/Au, temperatura, velocidad de agitación y presencia de Fe(III) en la solución. El efecto de la atmósfera de gas en la cementación de Au fue examinado por el gas nitrógeno que fluyo a través de la solución durante los funcionamientos con lo cual la recuperación de Au se incrementó. La presencia de Fe(III) dio como resultado la baja eficiencia de la precipitación del Au, así como la baja calidad de los cementos. Se estableció que el tipo de la reacción es de primer orden con respecto a la concentración de Au. La energía de activación resultó ser de 9.3 kJ / mol y el proceso de cementación se consideró como un control por difusión.

Por su parte, Matti ⁽¹⁶⁾, refiere a un método para la recuperación de Au en relación con la producción hidrometalúrgica de cobre en un producto intermedio o de residuos que contienen azufre y hierro generados durante la lixiviación de cobre. La recuperación de cobre y oro, tiene lugar en medio cloruro. El Au contenido en el residuo o el producto intermedio se lixivia usando el cobre y el oxígeno bivalente en el cloruro de cobre (II), donde el potencial de oxidación-reducción tiene un máximo de 650 mV a un pH= 1. El hierro y el sulfuro contenidos en el residuo permanecen la mayor parte sin disolver.

La utilización de resinas de intercambio iónico para la recuperación de Au con cianuro y otros metales complejados se han visto obstaculizados por la mala elución, entre otros factores. Para superar este inconveniente, soluciones salinas han sido propuestas como un efluente de los cianocomplejos cargados y con nitrato de tiocianato que comienzan a ser los más prometedores.

Consecuentemente a esto, Adélia M. Oliveira⁽¹⁷⁾ estudió la elución de Au y cobre en cianocomplejos de poliacrílico y bases de resinas de poliestireno que fue estudiada a 50°C. Los resultados mostraron que el cianuro de cobre fue fácilmente eludido de poliacrílico y poliestireno basada en resinas de intercambio iónico usando ya sea $1M=L^{-1} SCN^{-}$ o NO_3^{-} . Sin embargo, hubo pobre elución del complejo cianuro de Au de las bases de resina de poliestireno usando soluciones de nitrato, reflejando la mayor

afinidad que presenta el cianuro de Au. Por el contrario, el Au alcanzó el 90% de elusión utilizando tiocianato. Por lo tanto, la separación del Au y cobre es posible mediante la utilización de resinas de poliestireno, elusión primero con nitrato y luego con tiocianato. El espectro Raman muestra la presencia de Au y también complejos de cobre en la resina, así como en el efluente producido durante la elución de la resina, lo que sugiere que la elusión se produce por un mecanismo de intercambio de iones. El mejor desempeño observado utilizando tiocianato, en comparación con el nitrato, se analiza, en base a las características de ambos iones.

En el trabajo de Hongxia Wang⁽¹⁸⁾, por primera vez, el polipirrol recubierto de nanofibras se ha utilizado como separación de membranas por electrólisis para la recuperación de solución acuosa de Au $[Au(III)Cl_4]^-$, sobre la base de un continuo flujo de proceso de separación por membrana. Con una solución de $[Au(III)Cl_4]^-$ que pasa por la membrana de nanofibra, el Au (III), se convierte en iones elementales de Au. El Au recuperado fue depositado en las membranas de nanofibras en forma de partículas de Au, como se confirmó por las mediciones realizadas por EDX y XPS. Se ha encontrado que el polipirrol recubierto de nanofibras es buen candidato de material de membrana para la recuperación de Au y la eficiencia de recuperación esta afectada por el grosor de la membrana, el flujo de permeado y la tasa inicial de la concentración de $[Au(III)Cl_4]^-$.

Por su parte Gretchen Lapidus Lavine⁽¹⁹⁾, dispone de una alternativa para obtener metales preciosos (Au y Ag) de una manera más respetuosa al medio ambiente y, desde el punto de vista técnico, económico y con mayores ventajas. El proyecto denominado “Extracción de metales preciosos utilizando tiourea electro-oxidada”, consiste en aplicar electricidad en la tiourea con la finalidad de producir su oxidación, y que de esa manera sea capaz de utilizarse en la extracción del Au y Ag. La tiourea a diferencia del cianuro, es más selectiva para la extracción de minerales, además que reduce el tiempo de proceso entre 12 y 24 horas, y también es más noble con el ambiente al ser reciclable.

En los estudios de N. Gönen y colaboradores ⁽²⁰⁾, muestran la aplicabilidad de lixiviación y los procesos CIL en la recuperación de Au por el método de tiourea, investigación realizada como una alternativa a la cianuración, la cual fue hecha en la Región del Mar Negro (Turquía). Los experimentos fueron realizados en condiciones de laboratorio usando muestras de mineral. El grado del mineral de las muestras fue de 6,8 g Au / ton. En la primera parte de los estudios experimentales, en el supuesto de que el Au podría ser recuperado con los procesos CIC y CIP, los efectos de pH, tiourea, consumo de agente oxidante y el tiempo de lixiviación fueron investigados. Luego, sobre la base óptima de pH y el consumo de los valores del reactivo obtenidos en la primera parte (pH = 1.5, 15.2 kg tiourea / tonelada de mineral, 140.9 kg de sulfato de hierro (III) / tonelada de mineral y 46.2 kg de consumo de ácido sulfúrico / tonelada de mineral) Y la adición de 50 kg de carbón activado / tonelada de mineral, al comienzo de los experimentos, los grados de lixiviación de Au fueron obtenidos a los mismos tiempos de lixiviación. En esta parte, la aplicabilidad del proceso CIL en la recuperación de Au con tiourea fue investigado por primera vez. Como resultado de los experimentos, a pesar de los mayores grados de lixiviación de Au que se obtuvieron en el proceso CIL, el aumento en el máximo grado fue de alrededor 8% y en el más alto grado de lixiviación de Au se obtuvo el 75% al final de la quinta hora.

2.7.2 LIXIVIACIÓN DE Au CON TIOSULFATOS Y TÉCNICAS DE RECUPERACIÓN DEL METAL

En los últimos años, se han interesado en experimentar con la lixiviación de Au utilizando soluciones con menos grado de toxicidad que el cianuro, más que nada para conseguir que los efluentes no tengan altas concentraciones de cianuro. Asimismo, presenta algunas ventajas, como cinéticas de lixiviación más rápidas y que son aplicados en medios neutros con mejoras en el medio ambiente, además que estos agentes son más selectivos que el cianuro para el Au frente a otros metales.

Por eso, el proceso de lixiviación es una práctica universal para la recuperación de oro. Existen diversas técnicas para ejecutar dicho proceso, mediante la adición de cianuros, tiourea, cloruros, tiosulfatos y sales oxidantes.

Por otro lado, las interacciones entre el dióxido de manganeso y la pirita o calcopirita fueron investigadas por D. Feng and J.S.J. van Deventer⁽²¹⁾ tanto en sistemas de lixiviación amoniacal y amoniacal tiosulfato. Pirita y calcopirita disuelta en el aumento de las tasas en presencia de dióxido de manganeso en ambas soluciones amoniacal y amoniacal tiosulfato. Las interacciones entre el dióxido de manganeso y sulfuros se aplican también en el tiosulfato de lixiviación de Au de una pirita y un concentrado de mineral de sulfuro. La adición de una pequeña cantidad de dióxido de manganeso en el tiosulfato de lixiviación de los sulfuros minerales de Au acompañada de la mejora de la cinética y la extracción de Au, sin mucho impacto en el consumo de tiosulfato.

Un proceso de pre-tratamiento con soluciones de cobre amoniacal presenta una mayor extracción de Au de los sulfuros minerales y teniendo tiosulfato el consumo se reduce en gran medida. Los sulfuros parcialmente degradados en el proceso de pre-tratamiento pueden exponer a las soluciones de lixiviación de Au. Las imágenes obtenidas por SEM de la superficie de la corrosión de pirita y calcopirita en contacto con el dióxido de manganeso revelaron que el pre-tratamiento con dióxido de manganeso aumentó la degradación del sulfuro de matrices, con lo que se logró una mejor lixiviación de Au.

M. A. Mas, F. L. Aguirre y G. Amaya⁽²²⁾ en su trabajo presentan la comparación en el comportamiento del mineral oxidado a la lixiviación con cianuro, utilizando el método convencional, y el método carbón en pulpa (CIP, carbón in pulpa), presentando algunos de los aspectos más relevantes relacionados con la hidrometalurgia del Au, la destrucción del cianuro residual en los desechos de la operación, analizando los consumos de los reactivos utilizados y la recuperación de Au obtenida. Mediante la aplicación de este método se logró un incremento en la recuperación del Au respecto al convencional del 89.3 % al 91.7 %, para un tiempo de lixiviación de 70 horas. El mayor

valor de recuperación obtenido, seguramente se debe, a la eliminación de parte de las pérdidas de Au en solución y a la presencia de lamas que afectan al proceso de lixiviación convencional.

Por su parte Muir y Thomas ⁽²³⁾, crearon un método para la recuperación de metales preciosos como Au y Ag de una solución acuosa sólida. El método incluye la mezcla de una solución acuosa (por ejemplo, tiosulfato o tiocianato) que contienen iones de metales preciosos ferrosos en la presencia de una cantidad efectiva de los iones de hidróxido. Los iones de los metales preciosos son reducidos y co-precipitados con hidróxidos de hierro y/o de óxidos de hierro hidratado. El método presenta una recuperación rápida, completa y limpia.

En este sentido, estudios referidos a la recuperación de Ag y Au de efluentes de Ag base cianuro y licores de lixiviación de Au base tiosulfato, no han sido apropiadamente abordados aún para la recuperación de estos metales preciosos, por lo que se tiene la necesidad de continuar con investigaciones que estén encaminadas a proponer procesos alternos a los convencionales.

Estudios realizados por J. M. Ramírez P., I. Rivera L. y colaboradores⁽²⁴⁾, presentan otra alternativa para la recuperación de Au, utilizando el contenido en chatarra electrónica, específicamente de las tarjetas de computadoras. Las cuales fueron exhaustivamente caracterizadas por MEB-EDS; donde las partes que contenían Au fueron seleccionadas y seccionadas. El material de trabajo, de esta manera consistió de una base polimérica, un sustrato metálico conteniendo Cu, Fe y Zn, bajo una fina capa de Au. El material fue lixiviado con oxígeno en un medio ácido. Al lixivarse el Cu, Fe y Zn, permitió la separación física entre la base polimérica y Au. Posteriormente y por filtración, las partículas de Au fueron separadas y listas para ser sometidas a fusión para la obtención de lingotes de Au.

2.7.3 RECUPERACIÓN DE METALES PRECIOSOS EN SISTEMAS CON DITIONITO DE SODIO.

Al respecto Rivera I.⁽²⁵⁾, en su trabajo de investigación, propuso la recuperación de Ag a partir de soluciones complejadas base tiosulfato en el sistema $O_2 - S_2O_3^{2-} - S_2O_4^{2-}$, mediante precipitación química, utilizando ditionito de sodio como agente reductor. Los resultados pusieron de manifiesto la capacidad de este reactivo para alcanzar recuperaciones superiores al 99%, dejando en los efluentes niveles inferiores a 5 mgL^{-1} , sin la necesidad de introducir sustancias extrañas en el sistema.

Otra alternativa, propuesta por G. Juárez L.⁽⁴⁾, es la de recuperar Ag y Au mediante precipitación química, utilizando un agente reductor como el $Na_2S_2O_4$. Para ello, se estudio la naturaleza de reacción en los sistemas $Ag-CN^- - S_2O_4^{2-} - O_2$ y $Au - S_2O_3^{2-} - S_2O_4^{2-} - O_2$, obteniendo la estequiometría de la reacción y realizando un exhaustivo estudio cinético para cada sistema, obteniendo recuperaciones superiores al 99%.

Como puede observarse, se ha realizado una exhaustiva revisión bibliográfica sobre las técnicas de precipitación/recuperación de metales preciosos, contenidos en chatarra electrónica, efluentes y licores de lixiviación. Por lo que, en el presente trabajo se pretende realizar un estudio de la Cinética de Precipitación de Au contenido en efluentes base tiosulfatos mediante un proceso de precipitación química.

2.8 CONSIDERACIONES CINÉTICAS

La información termodinámica, permite determinar la posición de equilibrio en una reacción, así como de las energías involucradas para cualquier transformación química. En términos de ingeniería de procesos, esta información suele ser suficiente para las reacciones rápidas tales como las que se realizan a altas temperaturas. Sin embargo, muchos procesos de importancia (sobre todo en hidrometalurgia), se verifican en condiciones de baja o moderada velocidad de reacción. En este caso, la información cinética es esencial para el diseño de los procesos en reacciones heterogéneas^(4,26).

2.8.1 REACCIONES HETEROGÉNEAS

Como es conocido, la cinética estudia los sistemas lejos del equilibrio y en la coordenada tiempo, por lo cual no sólo es útil en el diseño, sino también en los mecanismos de reacción. Si se conocen los pasos a través de las cuales se verifica una reacción, se tienen las condiciones para favorecerla o inhibirla. En cinética, se distinguen entre reacciones homogéneas y reacciones heterogéneas, donde el primer término se refiere a las reacciones que suceden dentro de una sola fase, por ejemplo, entre moléculas de un gas o de una disolución.

Una reacción se denomina heterogénea si hay más de una fase. Muchas reacciones que aparentemente son homogéneas, en realidad, son heterogéneas puesto que éstas ocurren en las paredes del reactor o en la superficie de alguna otra fase^(26,27).

A continuación, se realiza una breve descripción de los conceptos cinéticos para reacciones que transcurren en sistemas heterogéneos, puesto que las reacciones de precipitación Au ocurren de esta manera. La reacción química ocurre en una interfase sólido-líquido y en términos generales puede ser representada por la reacción (2.1)



Siendo las etapas generales que conforman este sistema:

1. Transporte de A a la superficie del sólido B.
2. Transporte de A a través de la capa de productos sólidos Q
3. Adsorción de A en la interfase.
4. Reacción química en la interfase.
5. Desorción de los productos de reacción.
6. Transporte de productos fluidos de reacción a través de la capa Q de los productos sólidos.
7. Transporte de productos fluidos de reacción a través de la película fluida.

Por lo general, la constante cinética para una de las etapas mencionadas es significativamente menor que para las otras y esta etapa será la que controle la cinética global. En tanto que las demás etapas estarán cerca del equilibrio.

Si las etapas propiamente químicas del proceso son rápidas (etapas 3, 4 y 5), la velocidad de reacción depende esencialmente de la velocidad de transporte. En este caso se tiene un control por transporte y por lo tanto las variables hidrodinámicas, como velocidad del fluido, viscosidad, etc., afectan a la velocidad de reacción. Por otro lado, si la velocidad de las etapas químicas es lenta comparada con la velocidad de transporte se tiene un control químico. En este caso, las variables hidrodinámicas no afectan a la velocidad de reacción, siendo en tal caso muy sensible a la temperatura.

2.8.2 VELOCIDAD DE REACCION EN SISTEMAS HETEROGÉNEOS

La velocidad de una reacción en sistemas heterogéneos en forma general puede representarse de acuerdo a la ecuación (2.2).

$$\text{Velocidad de reacción} = \frac{\text{Cantidad de sustancia transformada}}{\text{Tiempo de reacción}} \quad (2.2)$$

De esta manera, la velocidad de reacción respecto a la ecuación general (2.1), puede ser descrita de la forma (2.3) y (2.4).

$$\text{Velocidad de reacción de A} = -\frac{1}{S} \left[\frac{dN_A}{dt} \right] \quad (2.3)$$

$$\text{Velocidad de reacción de B} = -\frac{1}{S} \left[\frac{dN_B}{dt} \right] = -b \frac{1}{S} \left[\frac{dN_A}{dt} \right] \quad (2.4)$$

Donde:

S = Área de la superficie del sólido

t = Tiempo

N_A = Número de moles de A

b = Coeficiente estequiométrico

N_B = Número de moles de B

Las unidades que son más comunes de la velocidad de una reacción son: $\text{molcm}^{-2}\text{min}^{-1}$, $\text{molcm}^{-2}\text{s}^{-1}$, etc., aunque las unidades del SI son $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$.

Una ecuación cinética experimental es una expresión cuantitativa de las dependencias observadas, al menos en ciertos intervalos de condiciones, pero a temperatura constante, estas expresiones toman una forma general como la representada en la ecuación (2.5).

$$v = -\frac{1}{S} \left[\frac{dN_A}{dt} \right] = k \Pi c^n \quad (2.5)$$

Donde: K = Constante de velocidad

Πc = Producto de las concentraciones de los reactantes fluidos

n = Orden cinético de cada una de las especies presentes en una reacción

En cinética heterogénea una constante de velocidad puede ser:

1. Una constante química y por ello cuantificará el efecto de la naturaleza de las sustancias así como la naturaleza de la interfase.
2. Una constante de transporte y en este caso cuantifica el régimen de transporte y depende por tanto de las variables hidrodinámicas.

En cualquier caso, la constante de velocidad suele estar afectada por factores como temperatura, área superficial y concentración.

2.8.3 EFECTO DE LA TEMPERATURA

La forma más práctica de evaluar el efecto de la temperatura es a través del cálculo de la energía de activación del sistema de reacción, puesto que las constantes de velocidad aumentan conforme se incrementa la temperatura. El químico sueco Svante Arrhenius, encontró que este aumento puede describirse como el presentado en la ecuación (2.6).

$$k = k_o \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right] \quad (2.6)$$

Donde: k_o = Factor de frecuencia o factor Pre exponencial
 E_a = Energía de activación de la reacción
 R = Constante de los gases
 T = Temperatura

Si la ecuación (2.6), se representa en forma logarítmica, obtenemos la ecuación (2.7).

$$\ln k = \ln k_o - \left[\frac{E_a}{R}\right] \left[\frac{1}{T}\right] \quad (2.7)$$

Donde la representación gráfica de los valores de $\ln k$ frente a $1/T$ da una línea recta de pendiente negativa, cuyo valor es $(-E_a/R)$. Esto permite determinar la energía de activación del proceso, si se conocen previamente las constantes de velocidad a diferentes temperaturas. Cuando la energía de activación es igual o superior a 40 kJ mol^{-1} el proceso es controlado por la propia 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. Por otro lado, si se tienen energías de activación entre 20 y 40 KJ mol^{-1} se tienen regímenes de control mixto.

2.8.4 EFECTO DEL ÁREA SUPERFICIAL

El área de la interfase a igual que otros factores, afecta proporcionalmente a la velocidad de reacción ya que un aumento de esta área conlleva a un aumento

proporcional del número de sitios activos. Por ello, en las reacciones que intervienen sólidos, una disminución del tamaño de partícula aumenta la velocidad de reacción. Asimismo, la geometría de la interfase es también muy importante en tales reacciones, ya que condicionará la evolución del área durante la reacción. A igualdad de otros factores, las partículas con geometría laminar reaccionarán rápidamente en contraste con las formas isométricas.

2.8.5 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN

El efecto de la concentración en las reacciones heterogéneas se ve acentuado en condiciones extremas, es decir, a concentraciones muy bajas, se tiene una difusión lenta y se dice que el proceso está controlado por difusión. En el otro extremo, a concentraciones muy elevadas, la difusión se verifica más rápidamente y la reacción química es la etapa controlante del proceso.

2.8.6 CONVERSIÓN X

Como ya es conocido, existen una serie de expresiones de velocidad para diferentes tipos de control. Estas expresiones resultan conceptuales pero no informan directamente de cómo evolucionará la reacción en una partícula sólida en función de las variables cinéticas.

La variable más útil para describir la evolución de un sólido es la conversión X, que es un número adimensional y que se identifica con la fracción de sustancia reaccionada, la expresión matemática se presenta en la ecuación (2.8).

$$X = \frac{\textit{masa reaccionada}}{\textit{masa inicial}} = \frac{\textit{volumen reaccionado}}{\textit{volumen inicial}} \quad (2.8)$$

De esta manera, la conversión es cero a tiempo cero y es la unidad para un tiempo (t), al cual ha tenido lugar la reacción completa del sólido. Un modelo cinético es en realidad una hipótesis de cómo funcionará una reacción, lo cual permite una formulación matemática basada en dicha hipótesis. En el sistema sólido-fluido, en general, el modelo cinético se describe por una ecuación simple (2.9), basado en la conversión:

$$x = f(\text{variables cinéticas}) \quad (2.9)$$

La representación matemática de cada modelo difiere uno de otro. Las condiciones que en la práctica debe cumplir un modelo, son que sea una representación próxima a la realidad y que pueda ser utilizado sin excesiva complicación. Resulta inútil seleccionar un modelo muy próximo a la realidad pero que sea tan complejo que resulte inaplicable⁽²⁷⁾.

2.9 OBJETIVO GENERAL:

Realizar el estudio cinético de la reacción de precipitación de oro en el sistema Au-S₂O₃²⁻-S₂O₄²⁻-O₂. Determinando su estequiometría y naturaleza de la reacción. Alcanzando recuperaciones de oro superiores al 95%.

2.10 OBJETIVOS ESPECIFICOS:

1. Estudiar la naturaleza de la reacción, pretendiendo alcanzar recuperaciones de Au superiores al 95% y por consecuencia dejando en los líquidos residuales concentraciones inferiores a las establecidas por las normas internacionales del medio ambiente, es decir, menores a 5 ppm⁽⁴⁾.
2. Determinar la estequiometría de la reacción de precipitación de Au en el sistema Au-S₂O₃²⁻-S₂O₄²⁻-O₂.
3. Estudiar la cinética de precipitación de Au en el sistema Au-S₂O₃²⁻-S₂O₄²⁻-O₂., analizando la influencia de los principales parámetros, como concentración de: [S₂O₃²⁻], [S₂O₄²⁻], pH y temperatura.
4. Calcular los órdenes de reacción de la cinética para el Au, así como la energía de activación del sistema de estudio.
5. Caracterizar por MEB-EDS el producto obtenido y para análisis químico por EAA de las soluciones.

2.11 JUSTIFICACIÓN

Dada la necesidad de recuperar Au contenido en efluentes y/o licores de lixiviación y a los pocos estudios realizados, hasta el momento. En el presente trabajo, se pretende generar suficiente información para mejorar un método de recuperación del Au, contenido en soluciones de desecho (efluentes) y/o licores de lixiviación, ambos base tiosulfato. El método de mejora propuesto debe contemplar altas recuperaciones y pureza del Au, dejando concentraciones de Au, inferiores a las permitidas por las normas internacionales del medio ambiente. En dicho proceso debe utilizar reactivos que no dañen el medio ambiente y operaciones en condiciones normales, es decir, en condiciones de temperatura ambiente y presión atmosférica, para que disminuyan los costos de operatividad.

Por lo que, en el presente trabajo se estudia la naturaleza y estequiometría de la reacción de precipitación de Au contenida en soluciones complejadas con cianuro, provenientes de efluentes electrolíticos agotados y licores de lixiviación. Además se aborda la cinética de precipitación del Au, estudiando los principales parámetros involucrados en la reacción, tales como concentración de: $[S_2O_4^{2-}]$, $[S_2O_3^{2-}]$, temperatura y pH. Determinando la energía de activación del sistema y los ordenes de reacción frente a la concentración de ditionito de sodio y tiosulfato se pretende obtener altas recuperaciones (>95%) de oro, dejando en los líquidos residuales, así tratados, concentraciones menores a las permitidas por las normas internacionales del medio ambiente, es decir, inferiores a 5 ppm de oro.

CAPÍTULO III

MATERIAL, EQUIPO Y DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 METODOLOGÍA

La importancia de este trabajo de investigación consistió en desarrollar una metodología de operación para la recuperación de uno de los metales más preciados en el mundo, como es el oro a partir de efluentes y licores de lixiviación, comprendiendo realizar un amplio estudio de precipitación de este metal en el sistema Au - $S_2O_3^{2-}$ - $S_2O_4^{2-}$ - O_2 . Para ello, se efectuó un amplio estudio cinético para este sistema propuesto, con la finalidad de valorar los principales parámetros que afectan la velocidad de precipitación. La realización de los experimentos desarrollados en este trabajo fue bajo la siguiente secuencia:

1. Estudio de la naturaleza de la reacción de precipitación de Au en el sistema Au - $S_2O_3^{2-}$ - $S_2O_4^{2-}$ - O_2 , utilizando como agente reductor ditionito de sodio ($Na_2S_2O_4$), obtención de la estequiometría de la reacción y la caracterización de los productos.
2. Estudio cinético de la reacción de precipitación de Au en el sistema Au - $S_2O_3^{2-}$ - $S_2O_4^{2-}$ - O_2 , evaluando los siguientes parámetros experimentales:
 - Concentración tiosulfato
 - Concentración ditionito de sodio
 - pH
 - Temperatura
3. Durante el seguimiento del proceso, las soluciones obtenidas fueron analizadas por EAA y el sólido obtenido fue caracterizado por DRX y MEB-EDS.

3.2 REACTIVOS, MATERIALES Y EQUIPO

En el desarrollo del presente trabajo, se utilizó cristalería grado A (material volumétrico) asimismo material estándar de laboratorio. Para los análisis químicos, preparación de soluciones y para todas las pruebas realizadas se utilizó agua destilada. Todos los reactivos utilizados se enlistan en la tabla 3.1, especificando marca y pureza. Por otro lado, en la tabla 3.2, se muestran los materiales utilizados durante las pruebas de precipitación química, así como las características de cada uno de ellos.

Tabla 3.1 Reactivos utilizados

REACTIVO	FORMULA	PUREZA (%)	MARCA
Cloruro aurico	$AuCl_3$	99.9	Solución electrolítica
Acido clorhídrico	HCl	36.5 – 38	J.T. Baker
Hidróxido de sodio	NaOH	98.8	J.T. Baker
Tiosulfato de sodio	$Na_2S_2O_3$	99.5	J.T. Baker
		99.6	Química Meyer
Peroxido de sodio	Na_2O_2	98.2	Química Meyer
Ditionito de sodio	$Na_2S_2O_4$	85	Fluka Chemie- Sigma Aldrich
Soluciones reguladoras	pH 4, 7, 10	Estandar	J.T. Baker

Tabla 3.2 Materiales

NOMBRE	CARACTERÍSTICAS
Balanza analítica digital	Marca OHAUS, modelo Analytical Plus Ap210S con precisión de 0.0001mg.
pH metro	Marca Corning, modelo pH/ion analyzer 455, equipado con un medidor de temperatura ATC modelo 0627 y un electrodo de pH apto para operar en condiciones externas de acidez y alcalinidad (rango de pH 0-14)
Reactor convencional	Marca Kimax de 500 mL de capacidad.
Termorregulador	Marca Schaltungen de rango 0 - 250°C
Modular (agitación)	Marca Geprüfte Sicherheit, modelo 4657-18 equipado con medidor de velocidad de agitación y controlador de temperatura.
Pipeta	Volumetrica grado A
Bureta	Volumetrica grado A
Termómetro de contacto	
Agitador magnético	Acero recubierto con teflón de 3cm de largo

Cabe hacer mención que para la determinación de los pesos se utilizó una balanza analítica con las características señaladas en la tabla 3.2. En la figura 3.1 se muestra el sistema utilizado para las pruebas de precipitación de Au. El procedimiento consistió en montar el reactor de vidrio y sus accesorios sobre el modular con plato de calentamiento y agitación magnética.

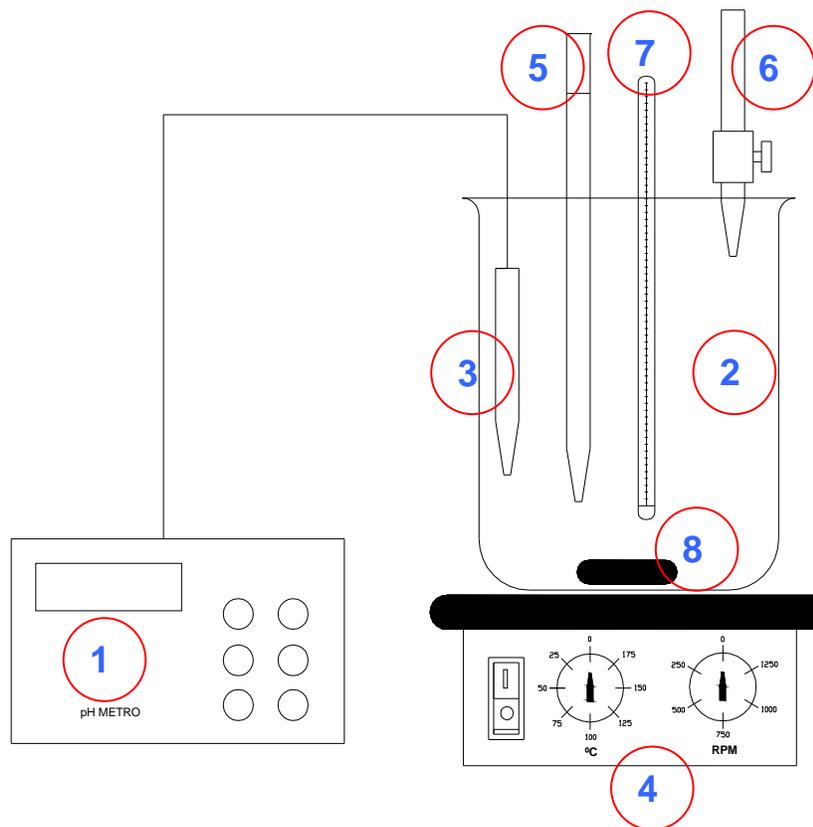


Figura 3.1: Esquema del equipo utilizado en el desarrollo experimental. (1) pH metro, (2) Reactor de vidrio, (3) Medidor de temperatura ATC, (4) Modular con plato de calentamiento y agitación, (5) Pipeta volumétrica grado A, (6) Bureta volumétrica grado A, (7) Termómetro de contacto y (8) Agitador magnético.

Para la caracterización de las soluciones se utilizó un espectrofotómetro de absorción atómica, marca Perkin Elmer, modelo 3100, como el mostrado en la figura 3.2, equipado con lámpara de Au de cátodo hueco, con una longitud de onda de 243, estándar de 656, absorbancia de 1.664, slip de 0.7 y con flujo de aire-acetileno.

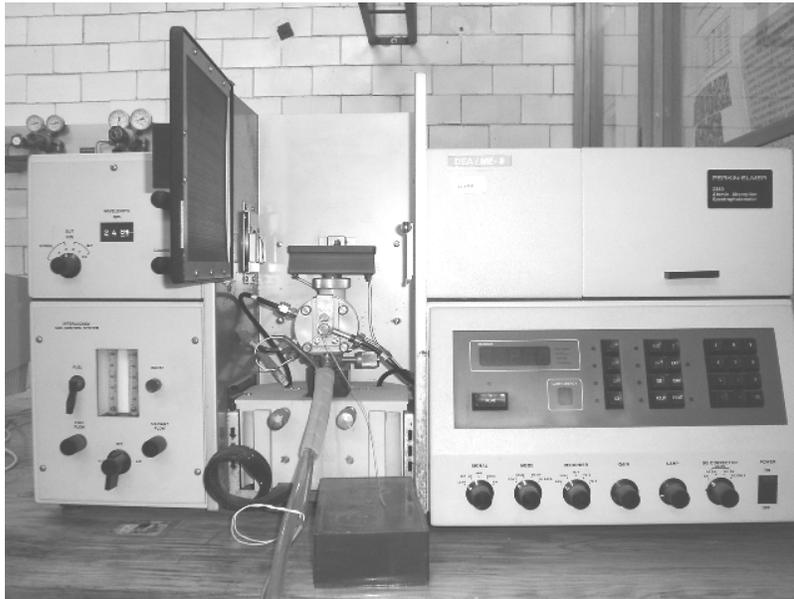


Figura 3.2 Espectrofotómetro de absorción atómica (EAA)

Los sólidos conseguidos durante el estudio de precipitación, se caracterizaron con un Microscopio Electrónico de Barrido; figura 3.3, marca JEOL-JSM 6300, con una corriente de sonda de 10^{-2} a 10^{-5} Amperes y un voltaje de 15 y 20 kvolts para un alcance de 300000 ampliificaciones. El equipo esta provisto de un detector de estado sólido, lo que permite realizar microanálisis semicuantitativos por dispersión de energías, se utilizaron estos equipos con el objetivo de obtener la morfología y composición del producto precipitado.



Figura 3.3 Microscopio Electrónico de Barrido (MEB-EDS), JEOL-JSM 6300

Las muestras se montaron sobre un portamuestra de cobre y sobre él un adhesivo de grafito, donde se colocó una pequeña cantidad de polvo del producto precipitado para posteriormente recubrir con una fina capa de carbón dentro de una evaporadora marca DENTUM BACUUM en un tiempo de recubrimiento de 1 min. a una presión de 20 millitorr. De esta manera, se logró realizar un examen adecuado de las muestras, destacando su morfología, estructura y microanálisis químico.

3.3 CONDICIONES EXPERIMENTALES

Las condiciones experimentales fueron elegidas de acuerdo a estudios anteriores a este trabajo, realizados por I. Rivera L., G. Juárez L.⁽²⁸⁾ y colaboradores ya que permiten cubrir características similares a este estudio. En la tabla 3.3 se muestran los parámetros y

condiciones a evaluar experimentalmente. Cabe resaltar, que los análisis químicos por Espectrofotometría de Absorción Atómica se realizaron inmediatamente después de cada experimento.

Tabla 3.3 Parámetros y condiciones experimentales

PARÁMETROS	CONDICIONES EXPERIMENTALES
	Au - S ₂ O ₃ ²⁻ - S ₂ O ₄ ²⁻ - O ₂
Velocidad de agitación	500 min ⁻¹
Sistema de agitación	Magnético
Temperatura	15, 25, 35, 45 °C
pH	5, 6, 7
Tiosulfato de sodio [Na ₂ S ₂ O ₃]	10, 20, 30, 40 g L ⁻¹
Ditionito de sodio [Na ₂ S ₂ O ₄]	5, 10, 15, 20 g/L
Tiempo	0, 2.5, 5, 7.5, 10, 12.5, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 60, 90, 120 min.

3.4 PREPARACIÓN DE SOLUCIONES

De acuerdo a cada uno de los experimentos de precipitación de Au, se partió de solución de AuCl₃ de alta pureza, cuyas concentraciones fueron calculadas de acuerdo a cada uno de los experimentos realizados.

3.5 DESARROLLO EXPERIMENTAL

El desarrollo del presente trabajo, comprendió la elaboración de una serie de experimentos con el objetivo de evaluar los principales parámetros que afectan la velocidad de precipitación del Au. Los experimentos se realizaron a presión atmosférica en un reactor de vidrio convencional de 500 mL de capacidad, colocado sobre un modular con plato de calentamiento y agitación magnética, en donde se controla la velocidad de agitación y temperatura, según se requiera.

La medición de pH, se realizó con un pH-metro y electrodo de pH idóneo para utilizarlos en condiciones extremas de acidez y alcalinidad (rango de pH 0 - 14). La solución de Au se ajustó adicionando solución acuosa de hidróxido de sodio directamente al reactor con una bureta graduada. Para el control de la temperatura del sistema se utilizó un termómetro de contacto y un ATC acoplado al pH-metro, los cuales estuvieron sumergidos en la solución durante todo el tiempo que duró el experimento, este procedimiento se utilizó para las pruebas hechas a temperatura ambiente, en tanto que para las pruebas hechas a altas temperaturas se controló con un termorregulador que controla y mantiene constante la temperatura del baño.

El sistema utilizado para la prueba de precipitación de Au, consistió en montar el reactor de vidrio con un volumen de 500mL de solución ($\text{H}_2\text{O} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) previamente preparada en el reactor y sus accesorios sobre el modular con plato de calentamiento y agitación magnética.

La determinación de la concentración inicial del metal presente en la solución complejada, se obtuvo tomando una muestra antes de iniciar la precipitación del metal, esta muestra es considerada como tiempo cero. Posteriormente, se añadió la correspondiente concentración del reductor ditionito de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$).

El inicio de la reacción, es considerada cuando el $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ entra en contacto con la solución complejada. El pH y temperatura fueron monitoreados y controlados durante toda la reacción. El pH de la solución se mantuvo constante a un valor determinado para cada experimento añadiendo NaOH. Una vez iniciada la reacción y para seguir su progreso, el siguiente paso fue tomar muestras de 5 mL de la solución a diferentes intervalos de tiempo ya establecidos, realizando los ajustes necesarios en volumen para compensar los mililitros extraídos.

Para el análisis por EAA, se realizaron diluciones, tomando 2 mL de los 5 mL depositados en los viales, llevándolos a un aforo en matraces de 100 mL en agua destilada. La fracción del metal precipitado, X , se calcula mediante las ecuaciones (3.1) y (3.2).

$$X = 1 - X_s \quad (3.1)$$

$$X_s = \frac{[Me]_t}{[Me]_i} \quad (3.2)$$

Donde: X = Fracción del metal precipitado (adimensional)

X_s = Fracción del metal en solución (adimensional)

$[Me]_t$ = Concentración del metal en solución al tiempo t (ppm)

$[Me]_i$ = Concentración del metal inicial en la solución (ppm)

Al término de cada experimento de precipitación, la agitación se detuvo en el tiempo establecido de estudio y la solución final que quedó en el reactor se filtró con un embudo con papel filtro Whatman 40, en tanto que el sólido obtenido fue lavado con agua destilada, para después secarlo por un tiempo de 30 minutos y a una temperatura de 60 °C. Estos sólidos fueron caracterizados por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), en conjunción con Microanálisis por Dispersión de Energías (EDS) y Difracción de Rayos X de polvos (DRX).

3.6 CÁLCULOS EXPERIMENTALES

Como es conocido, la conversión de reactantes en productos para cualquier reacción química no se lleva a cabo de forma instantánea, puesto que requiere de un intervalo de tiempo. Es decir, que cualquier reacción química transcurre a una velocidad finita, característica de cada una de ellas, para ciertas condiciones experimentales.

Dentro del campo de la cinética formal, se sabe que la velocidad de reacción a una temperatura determinada depende, entre otros muchos factores, de las concentraciones de las especies presentes en el sistema reaccionante, entendiéndose por ecuación de velocidad, aquella función matemática que relaciona la velocidad de reacción con las concentraciones de las especies. Como se mostró en la ecuación (2.6).

$$v = -\frac{1}{S} \left[\frac{dN_A}{dt} \right] = k \Pi C^{ni} \quad (2.6)$$

Aunque la constante de velocidad no es función del tiempo, pero sí de la temperatura; entonces, el orden cinético de una reacción es una constante en una reacción determinada.

Una manera de simplificar la ecuación (2.6), consiste en trabajar con todos los reactivos en exceso, modificando en cada caso una variable. De esta forma, la concentración de cada uno de los reactivos que se encuentren en exceso se considera constante e igual a la inicial durante todo el transcurso del proceso, mientras que la variable modificada será consumida durante el transcurso de la reacción frente a la que se encontraba inicialmente en el sistema.

De esta manera, se simplifica considerablemente la ley de velocidad de la reacción, siendo ahora muy fácil de obtener el orden cinético de la reacción que se encuentra en estudio. Para ello, basta con determinar los valores de velocidad a diferentes concentraciones de cada especie.

Para el caso de la precipitación de Au, se representó primero gráficamente el factor de conversión X del metal precipitado frente al tiempo t , para las distintas concentraciones usadas de la condición estudiada, obteniéndose en este caso líneas rectas, en considerables intervalos de tiempo. La pendiente de las rectas representa una k_{exp} para cada uno de los experimentos. De tal manera, que si se representa posteriormente el logaritmo de las k_{exp} frente al logaritmo de las concentraciones del reactivo, se obtiene una línea recta de pendiente n , lo que representa el orden de reacción.

Por otra lado, en las reacciones heterogéneas, la determinación de la energía de activación del sistema es el mejor indicativo para establecer si una reacción está controlada químicamente o por difusión. Por lo que, la energía de activación es fácilmente calculada de acuerdo a la ecuación (2.7).

$$\ln K = \ln k_0 - \left[\frac{E_a}{R} \right] \left[\frac{1}{T} \right] \quad (2.7)$$

La representación gráfica de los valores de $\ln k$ frente $1/T$ da una línea recta de pendiente negativa, cuyo valor es $(-E_a/R)$. Lo que permite calcular la energía de activación del proceso al determinar previamente las constantes de velocidad a diferentes temperaturas.

3.7 ESTUDIO TERMODINÁMICO DE LAS REACCIONES DE PRECIPITACIÓN CON DITIONITO DE SODIO

Desde el punto de vista de la metalurgia extractiva, conviene estudiar los cambios asociados a los fenómenos físicos y a las reacciones químicas con que sucede una reacción, lo cual permite predecir situaciones que se pueden producir y que no han sido observadas previamente e incluso fijar las condiciones a las cuales tiene lugar dichas reacciones. Por otro lado, la termodinámica considera únicamente los estados de equilibrio inicial y final sin suministrar información sobre lo que ocurre en los estados intermedios y por lo tanto, no toma en cuenta el tiempo. Sin embargo, es importante estudiar los procesos desde el punto de vista termodinámico, es decir, cuando el sistema está en estado de equilibrio y no tiene lugar a cambios en su estado termodinámico sin la intervención de un estímulo externo, del mecanismo y la velocidad con que se producen dichos cambios.

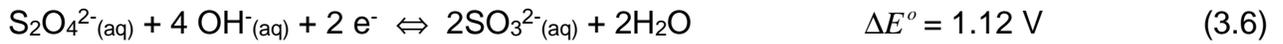
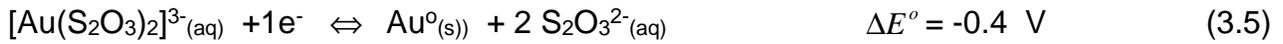
3.7.1 TERMODINÁMICA DE Au

En las disoluciones acuosas de Au en presencia de tiosulfatos, el metal se encuentra fundamentalmente como complejo estable, con una constante de equilibrio expresada por la ecuación (3.3) y (3.4).

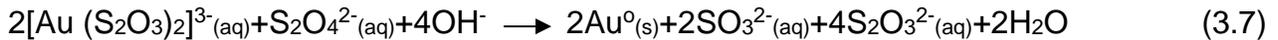


$$K_{\text{eq}}(25^{\circ}\text{C}) = \frac{[\text{Au}^+][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2}{[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}} = 1.4 \times 10^{-7} \quad (3.4)$$

La lixiviación de Au con tiosulfatos es una reacción electroquímica que involucra la oxidación de Au a tiosulfato de Au, como se muestra en las ecuaciones (3.5) y (3.6).



Teóricamente la reacción de reducción de Au contenida en los licores de lixiviación y efluentes base tiosulfato, involucran la oxidación del tiosulfato para las reacciones electroquímicas, puesto que la reducción del complejo auriotiosulfato es la reacción principal que ocurre sobre la superficie del cátodo. Siendo la reacción global la ecuación (3.7).



En condiciones estándar, la reacción (3.7), presenta un $\Delta E^{\circ} = 0.72 \text{ V}$, lo que indica que el proceso se encuentra favorecido desde el punto de vista termodinámico. Por lo que, bajo ciertas condiciones experimentales estudiadas, tales como: temperatura = 25°C , $1 \times 10^{-6} [\text{OH}^-]$, $5.75 \times 10^{-3} \text{ M} [\text{S}_2\text{O}_4]^{2-}$, $9.5 \times 10^{-3} \text{ M} [\text{SO}_3]^{2-}$, $0.0713 \text{ M} [\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$, $0.2679 [\text{S}_2\text{O}_3]^{2-}$, el valor del potencial vendrá dado por la ecuación (2.8), correspondiente a la ecuación de Nerst.

$$\Delta E = \Delta E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(\text{S}_2\text{O}_3)^4 (\text{SO}_3)^2}{(\text{S}_2\text{O}_4^{2-}) (\text{OH}^-)^4 [\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^2} \quad (3.8)$$

Aplicando logaritmos base 10 y sustituyendo valores de las condiciones experimentales, la ecuación (3.8) puede ser representada por la ecuación (3.9):

$$\Delta E = 0.72 - \frac{0.059}{2} \log \frac{(0.2679)^4 (9.5 \times 10^{-3})^2}{(5.75 \times 10^{-3}) (1 \times 10^{-6})^4 (0.0713)^2} = 0.719V \quad (3.9)$$

Lo que confirma que el proceso bajo las condiciones más usuales, la reacción de precipitación de Au complejada con tiosulfatos se ve favorecida desde el punto termodinámico.

CAPÍTULO IV

ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1 NATURALEZA DE LA REACCIÓN DE PRECIPITACIÓN DE ORO EN EL SISTEMA Au - S₂O₃²⁻ - S₂O₄²⁻ - O₂

Para conocer y determinar la naturaleza de la reacción y calcular la estequiometría de precipitación de Au complejoado con tiosulfato, se realizaron una serie de experimentos de precipitación.

Las condiciones experimentales para uno de ellos son: temperatura 25 °C, [Na₂S₂O₄]= 10 gr L⁻¹, [Na₂S₂O₃]= 30 gr L⁻¹, pH = 6, velocidad agitación = 500 min⁻¹, [Au] = 0.25 g L⁻¹, volumen de la solución = 500 mL.

En el procedimiento experimental de precipitación de Au complejoado con tiosulfato, utilizando como agente reductor ditionito de sodio, el pH de la solución dentro del reactor se mantuvo siempre constante a un valor determinado para cada experimento, añadiendo por medio de una bureta graduada solución de hidróxido de sodio (NaOH 0.5M).

Los resultados obtenidos del progreso de la reacción se evaluaron por análisis cuantitativo de Au a diferentes tiempos de reacción, concentración de Au en la solución, concentración de Au precipitado (esta en función de la concentración de Au en solución y por lo tanto se da en "ppm") y la conversión de precipitación de Au (X_{Au}), los cuales se muestran en la tabla 4.1.

La representación gráfica del comportamiento del proceso de precipitación de Au se proporciona en la figura 4.1, representando la conversión de Au en función del tiempo, solo se representan intervalos de tiempos de 0 a 60 minutos, ya que es tiempo suficiente para alcanzar la máxima reacción de precipitación.

En la misma figura, se muestra la existencia de tres etapas fundamentales durante el proceso de precipitación de Au con ditionito. La primera zona de inducción, una segunda de precipitación progresiva y una tercera de estabilización.

Se observa, que durante el período de inducción existe un proceso de nucleación, en donde no existe una formación importante de Au y la solución no sufre ningún tipo de variación relevante en su contenido de Au.

Posteriormente, en la zona de precipitación progresiva se destaca un aumento considerable en la velocidad de precipitación de Au, por lo que es necesario conservar el equilibrio de la reacción controlando el pH mediante la adición de NaOH 0.5 M. Este período continúa linealmente hasta alcanzar una zona de estabilización, donde la conversión de Au es aproximadamente cercana o igual a uno en un tiempo de 45 a 60 minutos aproximadamente.

Tabla 4.1 Naturaleza de la reacción de precipitación de Au a temperatura 25 °C, $[Au] = 0.25 \text{ g L}^{-1}$, $[Na_2S_2O_4] = 10 \text{ g L}^{-1}$, $[Na_2S_2O_3] = 30 \text{ g L}^{-1}$, pH = 6, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tiempo (min)	[Au] inicial (ppm)	[Au] solución "ppm"	X_{Au}
0	198	0	0
2.5	194	4	0.02020202
5	184	14	0.07070707
7.5	166	32	0.16161616
10	149	49	0.24747475
12.5	134	64	0.32323232
15	112	86	0.43434343
20	81	117	0.59090909
25	51	147	0.74242424
30	29	169	0.85353535
35	19	179	0.9040404
40	11	187	0.94444444
45	6	192	0.96969697
50	2	196	0.98989899
60	1	196	0.99495000

$$K_{exp} = 0.03195 \text{ min}^{-1}$$

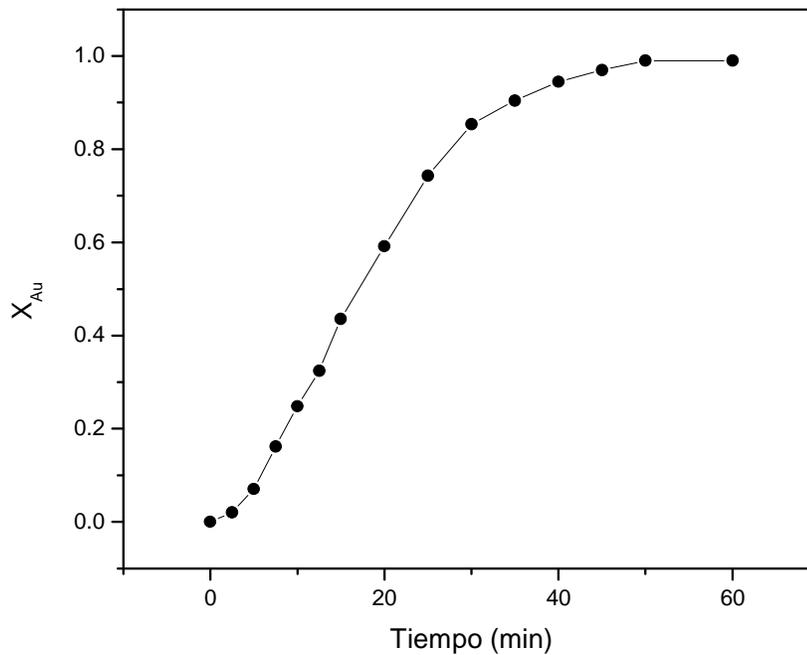


Figura 4.1 Representación gráfica de precipitación de Au en función del tiempo, temperatura= 25 °C, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4]= 10 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]= 30 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Au}] = 0.25 \text{ g L}^{-1}$, pH = 6, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

En la etapa de precipitación progresiva, se calcularon las constantes experimentales de velocidad, mediante regresión lineal, tomando los valores de Au frente al tiempo, obteniendo una línea recta cuyo valor representa la K_{exp} , siendo en este caso de 0.03195 min^{-1} . Es importante señalar, que el valor del coeficiente de regresión lineal de la recta es de 0.994. Bajo tales condiciones experimentales, se obtienen recuperaciones superiores al 99.4%, permaneciendo en los líquidos residuales concentraciones inferiores a las permitidas por las normas internacionales del medio ambiente, que son inferiores a 5 mg L^{-1} .

Para la determinación de las especies que se encuentran presentes en el precipitado obtenido, se realizó un análisis por Espectroscopia Dispersiva de Energías (EDS). En la figura 4.2, se muestra el espectro obtenido del precipitado, observando como única

especie al metal Au, lo que se traduce en la alta confiabilidad de la precipitación de Au con ditionito de sodio.

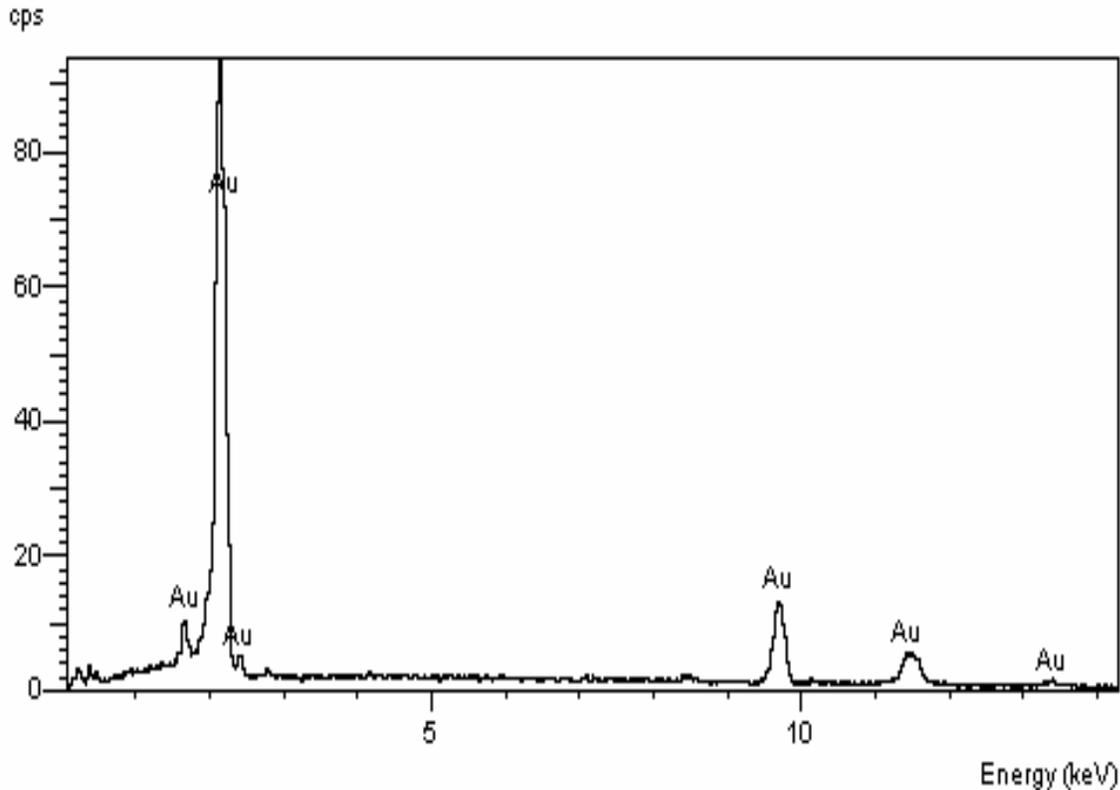


Figura 4.2 Análisis por Microscopia Dispersiva de Energías (EDS) del producto precipitado.

Cabe mencionar, que la precipitación de Au ocurre inicialmente sobre las paredes del reactor, observándose la formación de una capa de Au sobre dichas paredes, semejante a un espejo y continuando la precipitación con partículas agregadas formadas en el seno de la solución. La figura 4.3, muestra una imagen obtenida por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), con Electrones Secundarios (SE), donde se puede observar la distribución morfológica de partículas consistentes de agregados cristalinos soldados entre si y compuestos por microcristales de forma esferoidal,

uniformes y de tamaños inferiores a $0.5 \mu\text{m}$. De los resultados obtenidos se deduce que el proceso de precipitación de Au complejado con tiosulfato y utilizando ditionito de sodio como agente reductor, es asimismo factible desde el punto de vista cinético, obteniéndose cristales de alta pureza.

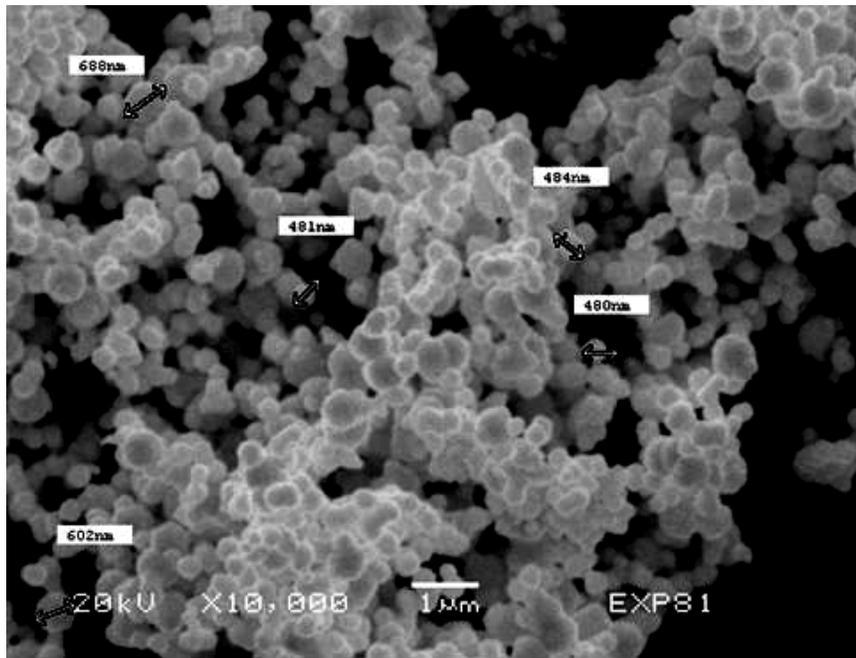


Figura 4.3 Imagen obtenida por MEB-SE del producto precipitado de Au

3.1.1 VELOCIDAD DE OXIDACIÓN DEL DITIONITO

Con la finalidad de determinar la velocidad de oxidación del ditionito de sodio, en el sistema $\text{Au} - \text{S}_2\text{O}_3^{2-} - \text{S}_2\text{O}_4^{2-} - \text{O}_2$, se realizaron una serie de experimentos, las condiciones experimentales para uno de ellos fueron: temperatura 25°C , $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 10 \text{ gr L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 30 \text{ gr L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$, velocidad de agitación $= 500 \text{ min}^{-1}$, $[\text{Au}] = 0.25 \text{ g L}^{-1}$, volumen de la solución $= 500 \text{ mL}$.

Para la determinación de la velocidad de oxidación del Ditionito, el procedimiento fue montar el reactor con sus respectivos accesorios. Después, se disuelve el tiosulfato de

sodio dentro del reactor, al que anteriormente se le adiciono un volumen de 500 mL de agua destilada a una velocidad de agitación de 500 min^{-1} , ajustando el pH a un valor de 6.0 con solución de NaOH 0.5M, tomando una muestra de 1 mL de la solución del reactor, que posteriormente se adicionó a un vial conteniendo 10 mL de solución con 0.25 g.L^{-1} de Au preparada con 0.25 g L^{-1} , a un pH= 6. Esta muestra es considerada como la correspondiente a un tiempo 0' de la reacción de precipitación y tomada para la determinación y comprobación de la concentración inicial de Au contenido en la solución.

Después de haber tomado la muestra al tiempo 0', se le agrego inmediatamente al reactor el ditionito de sodio, considerando en este momento como inicio de la reacción, que después de cinco segundos de adicionar el ditionito y tiempo suficiente para asegurar su disolución total, se toma nuevamente una muestra de 1 mL de la solución, la cual es considerada como aquella correspondiente al tiempo 0, de igual manera que la anterior muestra, es depositada en otro vial conteniendo 10 mL de solución de Au a igual concentración. El pH se mantuvo constante tanto en la solución del reactor como en la del vial con la adición de NaOH 0.5 M.

El procedimiento fue realizado de forma similar para los distintos tiempos previamente seleccionados. El propósito de este procedimiento, es que la precipitación de Au ocurra en los viales y después de 60 min., tiempo suficiente para asegurar la máxima precipitación de Au en el vial a la concentración de ditionito correspondiente, la solución de cada vial se filtra para recuperar la concentración de Au obtenido en cada vial. La solución de las muestras es caracterizada por Espectrofotometría de Absorción Atómica (EAA), para la determinación de la concentración de Au al correspondiente tiempo.

El tiempo en que se tomaron las muestras, la concentración de Au en el líquido residual, Au precipitado y el por ciento de oxidación de ditionito, se encuentran en la tabla 4.2, considerando que al tiempo 0, la oxidación del ditionito es prácticamente nula. La representación gráfica de los valores alcanzados se muestra en la figura 4.4, observando que el período de inducción es casi nulo, obteniendo la máxima oxidación del ditionito de sodio en un tiempo de 240 min.

El precipitado obtenido se analizó por MEB-EDS, mostrando resultados similares a los presentados en las figuras 4.2 y 4.3; lo que confirma que el precipitado corresponde a Au metálico como única especie presente. Estos resultados confirman la oxidación del ditionito; de tal manera, que a 240 minutos, aproximadamente el 100% del agente reductor es oxidado. La velocidad de oxidación del ditionito, fue calculado tomando en consideración el tiempo de reacción frente al % de oxidación del reductor, dando una línea recta de pendiente n y por regresión lineal se determina la velocidad de oxidación del agente reductor, siendo en este caso y bajo las condiciones estudiadas de 0.43035 min^{-1} .

Tabla 4.2 Resultados experimentales de la velocidad de oxidación del ditionito de sodio a temperatura = $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4]= 10 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]= 30 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Au}] = 0.25 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tiempo (min)	$[\text{Au}^+]_{\text{solución}}$ (ppm)	$[\text{Au}]_{\text{precipitada}}$ “(ppm)”	Oxidación del $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (%)
0	71	189	0.000
2.5	82	178	5.820
5	91	169	10.582
10	103	157	16.931
15	120	140	25.926
20	141	119	37.037
30	156	104	44.974
40	173	87	53.968
50	215	45	76.190
60	234	26	86.243
90	242	18	90.476
120	253	7	96.296
240	259	1	99.471

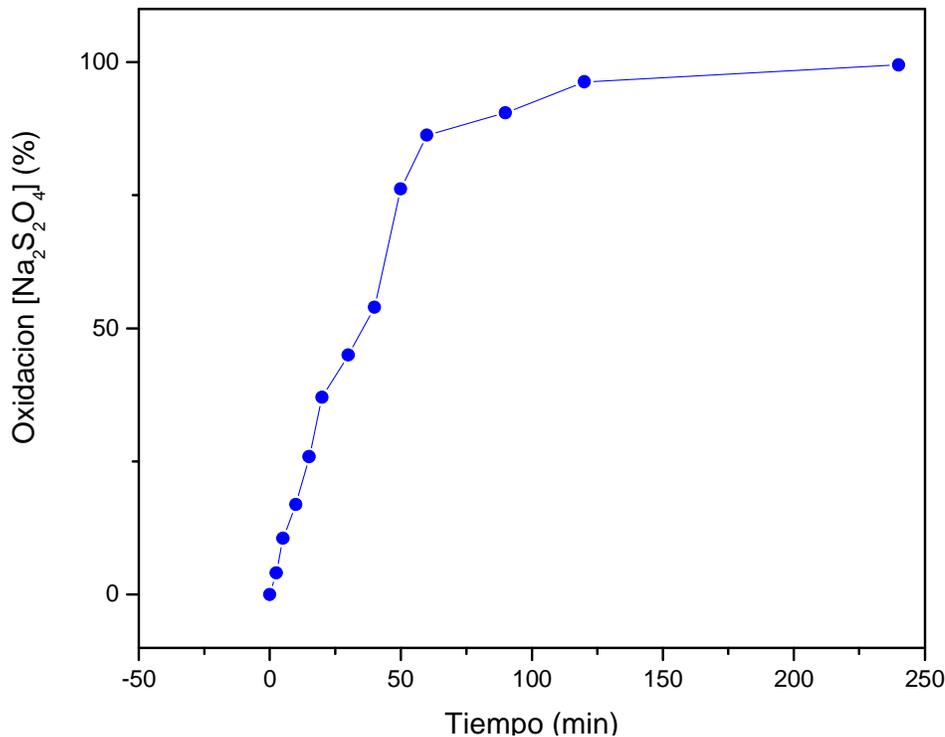


Figura 4.4 Representación gráfica de la oxidación del ditonito de sodio en función del tiempo

3.2 ESTEQUIOMETRIA DE LA REACCIÓN DE PRECIPITACIÓN DE Au EN EL SISTEMA Au - S₂O₃²⁻ - S₂O₄²⁻ - O₂

De los resultados mostrados en la tabla 4.2 y a tiempo 0, se puede calcular la cantidad de Au que ha reaccionado con la cantidad de ditonito de sodio usada. Por lo que, la estequiometría propuesta es la que se presenta en la ecuación (4.1):



Para comprobar la estequiometria de acuerdo a esta ecuación, teóricamente 1 mol de ditonito de sodio es capaz de precipitar 2 moles de Au. Puesto que experimentalmente

se sabe que cuando no existe oxidación del ditionito (tiempo 0) y de acuerdo a la tabla 4.2, 189 mg L⁻¹ de Au son precipitados, entonces se tiene que:

$$(189 \text{ mg Au}/1000\text{mL}) / (10 \text{ mL}) = 1.89 \text{ mg Au} = 9.59 \times 10^{-6} \text{ moles Au} \quad (4.2)$$

Es decir, que 1 mL de la solución del reactor ha reaccionado con 0.189 mg Au, pero si se considera que se usa en la solución 1 g L⁻¹ de ditionito de sodio, entonces se tiene que:

$$(1000 \text{ mg Na}_2\text{S}_2\text{O}_4) / (1000 \text{ mL}) (1\text{mL}) = 1 \text{ mg Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \quad (4.3)$$

Lo que equivale a 4.89×10^{-6} moles Na₂S₂O₄ al 85%, lo que confirma una relación estequiométrica de 1 mol de ditionito de sodio reacciona con 1.96 moles de Au, lo que es lo mismo a 2 moles de ión Au, de acuerdo a la reacción 4.1.

3.3 ESTUDIO CINÉTICO DE LA REACCIÓN DE PRECIPITACIÓN DE ORO EN EL SISTEMA Au-S₂O₃²⁻-S₂O₄²⁻-O₂

Una vez determinada la naturaleza y estequiometría de la reacción de precipitación de Au complejoado con tiosulfatos, es necesario abordar un estudio cinético, analizando los principales efectos que intervienen en la reacción de precipitación de Au, tales como: concentración de ditionito de sodio, concentración de tiosulfato de sodio, temperatura, mecanismo de agitación, concentración de Au y pH.

3.3.1 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE DITIONITO DE SODIO

Para el estudio del efecto de la concentración inicial de ditionito de sodio sobre la velocidad de precipitación de Au, se realizaron una serie de experimentos a diferentes concentraciones del agente reductor, manteniendo los demás parámetros constantes.

Las condiciones experimentales se muestran a continuación:

Parámetro variable: $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4]$ (g L^{-1}) = 5, 10, 15 y 20

Parámetros constantes: temperatura = 25 °C, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]$ = 30 g L^{-1} , pH = 6, $[\text{Au}]$ = 0.25 g L^{-1} , velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL.

Durante todo el transcurso de los experimentos se mantuvo constante el pH, agregando al reactor, solución previamente preparada de NaOH 0.5 M. El avance de la reacción se evaluó por análisis cuantitativo de Au a los distintos tiempos de la reacción previamente seleccionados, siendo estos los mismos para todos los experimentos.

Los resultados obtenidos en los experimentos para las diferentes concentraciones iniciales de ditionito ensayadas, son las que se presentan en las tablas 4.3 a la 4.6; donde se especifican los tiempos a los cuales se tomaron las muestras, concentración de Au en la solución, "Au" precipitado, dando estos valores en ppm, con respecto a los contenidos en el líquido y la conversión $X_{[\text{Au}]}$ de precipitación de Au.

En las figuras 4.5 a 4.8 se muestra la representación gráfica de los valores obtenidos y se puede observar la presencia de las tres etapas fundamentales durante el proceso de precipitación de Au con ditionito de sodio. En primer lugar se observa el período de inducción, donde no hay formación importante de Au y la solución de precipitación no sufre cambio alguno, en segundo lugar hay una segunda zona de precipitación progresiva caracterizada por un aumento considerable en la velocidad de precipitación de Au, continuando linealmente hasta alcanzar la zona de estabilización donde la conversión de Au es aproximadamente cercana o igual a 1.

Por otro parte, también se observa que al incrementar la concentración de ditionito, la velocidad de reacción aumenta. Por lo que, para concentraciones de ditionito igual o superiores a 5 g L^{-1} , la conversión es aproximadamente igual a 1 en tiempos cercanos a 50 min; mientras que, para concentraciones inferiores a 5 g L^{-1} , la conversión es siempre menor a 1, aun a tiempos muy prolongados.

De la zona de conversión progresiva se calcularon las constantes experimentales de velocidad (K_{exp}), al graficar el tiempo de reacción frente a la conversión X_{Au} , obteniendo líneas rectas cuyas pendientes representan una K_{exp} de velocidad.

Asimismo, para concentraciones de 5 g L^{-1} de ditionito se tienen velocidades de 0.01969 min^{-1} , incrementándose hasta velocidades de 0.06113 min^{-1} , que es la correspondiente a la concentración máxima utilizada en este estudio, que es de 20 g L^{-1} .

Cabe mencionar, que en todas las concentraciones estudiadas se obtuvieron recuperaciones superiores al 99.6%, dejando en el líquido residual, así tratado, concentraciones de Au inferiores a 5 mg L^{-1} , que son las permitidas por las normas internacionales del medio ambiente⁽⁴⁾.

Por otro lado, el coeficiente de regresión lineal r de las pendientes calculadas, fue en todos los casos, superior a 0.99.

Tabla 4.3 Precipitación de Au a $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 5 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 30 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Au}] = 0.25 \text{ g L}^{-1}$, pH = 6, temperatura = 25 °C, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tiempo (min)	[Au] solución (ppm)	[Au] precipitado "ppm"	X_{Au}
0	330	0	0
2.5	328	2	0.00606
5	320	10	0.03030
7.5	316	14	0.04242
10	310	20	0.06060
12.5	295	35	0.10606
15	280	50	0.15151
20	250	80	0.24242
25	212	118	0.35757
30	184	146	0.44242
35	150	180	0.54545
40	115	215	0.65151
45	72	258	0.78181
50	46	284	0.86060
60	22	308	0.93333

$K_{\text{exp}} = 0.01969 \text{ min}^{-1}$

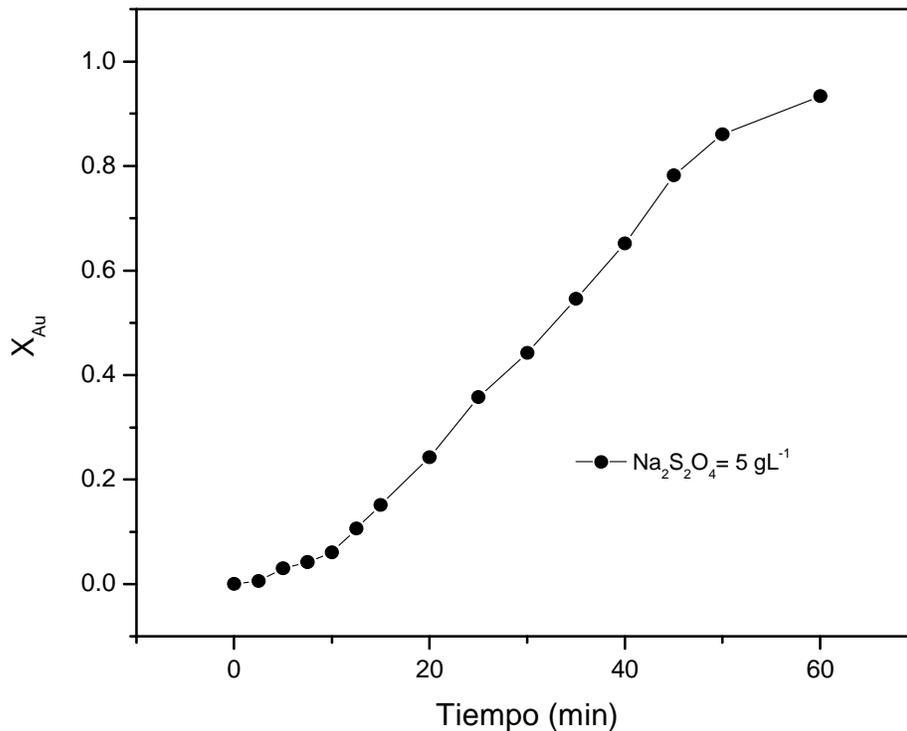


Figura 4.5 Fracción de Au precipitado en función del tiempo a $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 5 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Au}] = 0.25 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 30 \text{ g L}^{-1}$, temperatura = 25 °C, pH = 6, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tabla 4.4 Precipitación de Au a $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4]= 10 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]= 30 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Au}] = 0.25 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$,
temperatura= $25 \text{ }^\circ\text{C}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tiempo (min)	[Au] inicial (ppm)	[Au] solución "ppm"	X_{Au}
0	198	0	0
2.5	194	4	0.02020
5	180	18	0.09090
7.5	156	42	0.21212
10	135	63	0.31818
12.5	114	84	0.42424
15	92	106	0.53535
20	65	133	0.67171
25	41	157	0.79292
30	29	169	0.85353
35	19	179	0.90404
40	11	187	0.94191
45	6	192	0.96969
50	2	196	0.98737
60	1	196	0.99495

$$K_{\text{exp}} = 0.03195 \text{ min}^{-1}$$

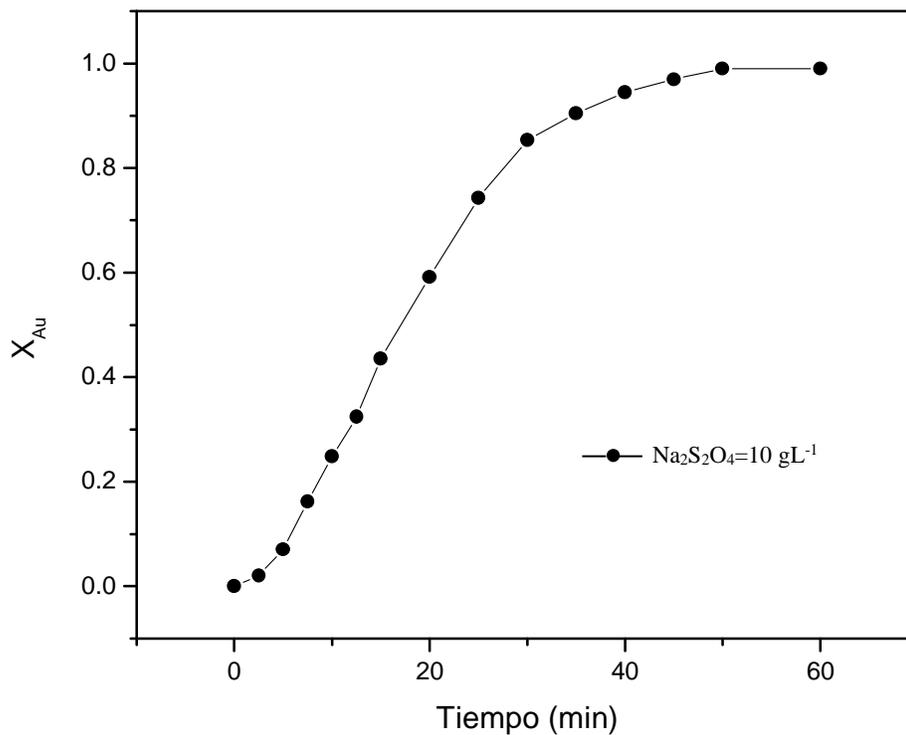


Figura 4.6 Fracción de Au precipitado en función del tiempo a $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 10 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Au}] = 0.25 \text{ g L}^{-1}$,
 $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 30 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$, temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} ,
volumen de la solución = 500 mL

Tabla 4.5 Precipitación de Au a $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 15 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 30 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Au}] = 0.25 \text{ g L}^{-1}$, pH = 6, temperatura = 25 °C, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tiempo (min)	[Au] solución (ppm)	[Au] precipitado "ppm"	X_{Au}
0	286	0	0
2.5	250	36	0.12587
5	232	54	0.18881
7.5	205	81	0.28321
10	165	121	0.42307
12.5	123	163	0.56993
15	86	200	0.69930
20	32	254	0.88811
25	11	275	0.96153
30	7	279	0.97552
35	5	281	0.98251
40	3	283	0.98951
45	2	284	0.99300
50	1	285	0.99650
60	1	285	0.99650
90	1	285	0.99650
120	1	285	0.99650

$K_{\text{exp}} = 0.04869 \text{ min}^{-1}$

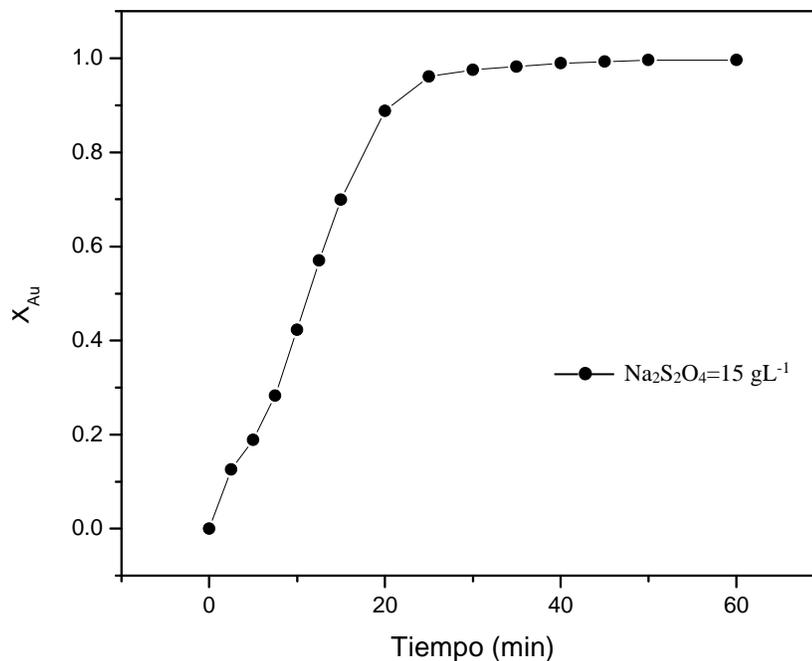


Figura 4.7 Fracción de Au precipitado en función del tiempo a $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 15 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Au}] = 0.25 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 30 \text{ g L}^{-1}$, pH = 6, temperatura = 25 °C, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tabla 4.6 Precipitación de Au a $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4]= 20 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]= 30 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Au}] = 0.25 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$,
temperatura= $25 \text{ }^\circ\text{C}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tiempo (min)	[Au] solución (ppm)	[Au] precipitado "ppm"	X_{Au}
0	284	0	0
2.5	270	14	0.04929
5	244	90	0.14084
7.5	190	94	0.33098
10	146	138	0.48591
12.5	104	180	0.63380
15	70	214	0.75352
20	42	242	0.85211
25	23	261	0.91901
30	13	271	0.95422
35	10	274	0.96478
40	8	276	0.97183
45	6	278	0.97887
50	4	280	0.98591
60	1	281	0.99648

$K_{\text{exp}} = 0.06113 \text{ min}^{-1}$

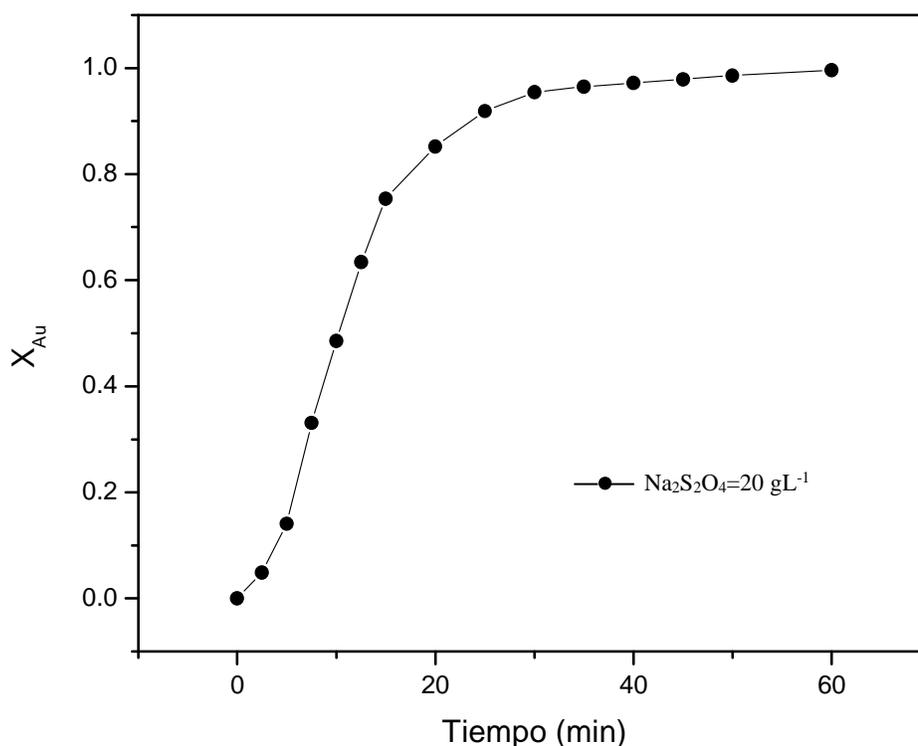


Figura 4.8 Fracción de Au precipitado en función del tiempo a $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 20 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Au}] = 0.25 \text{ g L}^{-1}$,
 $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 30 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$, temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} ,
volumen de la solución = 500 mL

La representación gráfica de la conversión de Au, en función del tiempo, para todas las concentraciones analizadas se muestra en la figura 4.9, donde se representan tiempos de hasta 60 minutos, debido a que en este rango se obtuvieron los valores máximos de precipitación de Au. En esta misma figura, se puede apreciar claramente el aumento de la velocidad de precipitación de Au conforme se incrementa la concentración de ditionito. Cabe hacer mención, que en todas las concentraciones analizadas de ditionito de sodio se obtuvo Au metálico, el cual fue caracterizado por MEB-EDS, siendo los resultados similares a los mostrados en el estudio de la naturaleza de la reacción de precipitación de Au (figuras 4.2 y 4.3).

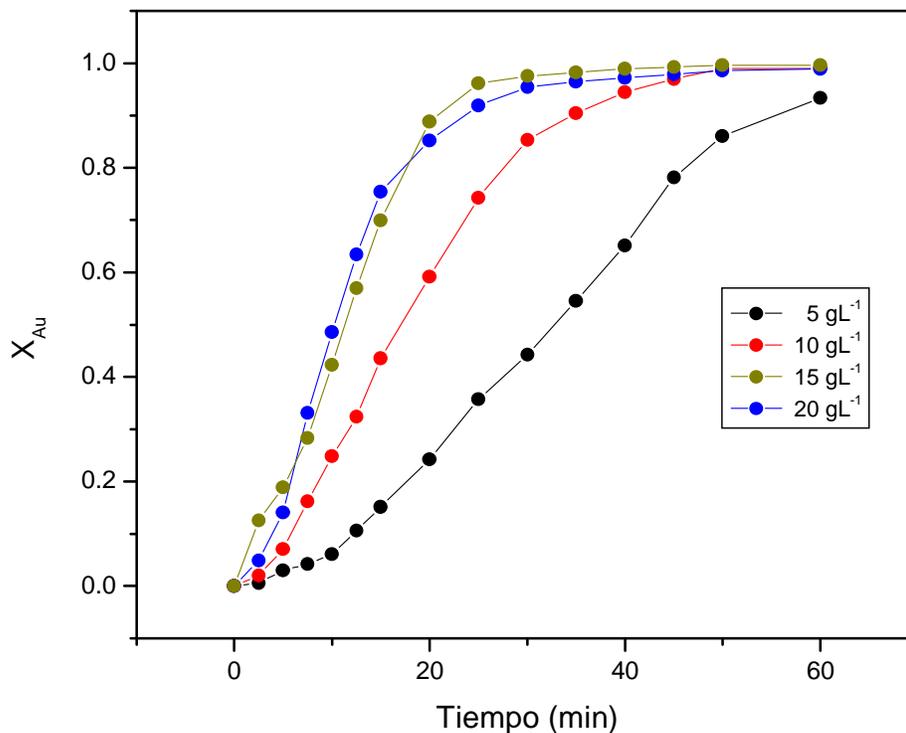


Figura 4.9 Fracción de Au precipitado en función de $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4]$ a temperatura = 25 °C, pH = 6, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 30 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Au}] = 0.25 \text{ g L}^{-1}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Para calcular el orden de la reacción de precipitación de Au frente a la concentración de $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$, es necesario encontrar la dependencia de la K_{exp} respecto a las concentraciones de $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$.

En la tabla 4.7 y figura 4.10, se presenta en forma logarítmica la dependencia de la K_{exp} frente al log de las concentraciones de $S_2O_4^{2-}$. Tal como se observa, dicha representación genera una línea recta, cuya pendiente representa el orden de la reacción frente a la concentración del ditionito. Presentando en este caso y bajo estas condiciones experimentales, un orden de reacción respecto a la concentración de ditionito de sodio de $n = 0.827$. Este valor indica la influencia del reductor con respecto a la velocidad global de la reacción.

Tabla 4.7 Dependencia de K_{exp} frente a la concentración de ditionito

$[Na_2S_2O_4^{2-}]$ (g L ⁻¹)	Log $[Na_2S_2O_4^{2-}]$	K_{exp}	Log K_{exp}
5	0.69897	0.01969	-1.70575
10	1.00000	0.03195	-1.49559
15	1.17609	0.04869	-1.31256
20	1.30103	0.06113	-1.21375

Orden de reacción $n = 0.827$

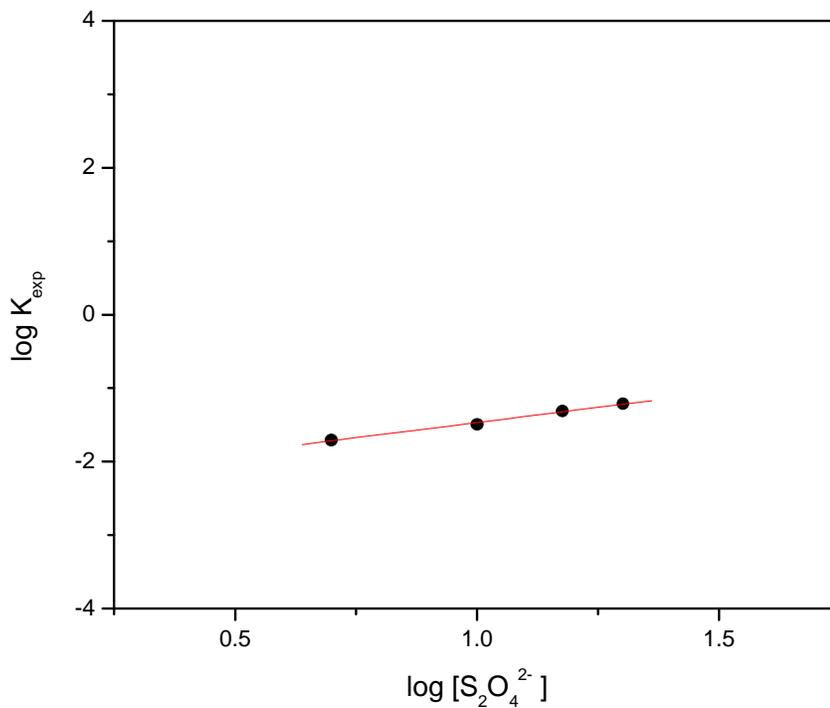


Figura 4.10 Dependencia de la K_{exp} frente a la $[S_2O_4^{2-}]$, orden de reacción $n = 0.827$

3.3.2 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE TIOSULFATO DE SODIO

Para el estudio de la concentración de tiosulfato de sodio, se efectuaron una serie de experimentos a diferentes concentraciones de tiosulfato y manteniendo los demás parámetros constantes.

A continuación se muestran las condiciones experimentales utilizadas:

Parámetro variable: $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]$ (g L^{-1}) = 10, 20, 30 y 40

Parámetros constantes: temperatura = 25 °C, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4]$ = 10 g L^{-1} , pH = 6, $[\text{Au}]$ = 0.25 g L^{-1} , velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL.

Durante el proceso experimental, se conservó constante el pH, agregando al reactor solución previamente preparada de NaOH 0.5 M.

El progreso de la reacción se evaluó por análisis cuantitativo de Au a los diferentes tiempos de la reacción previamente seleccionados, siendo estos los mismos para todos los experimentos.

Los resultados obtenidos en los experimentos para las diferentes concentraciones iniciales de tiosulfato de sodio ensayadas, son las que se presentan en las tablas 4.8 a la 4.11; especificando los tiempos a los cuales se tomaron las muestras, concentración de Au en la solución, concentración de Au precipitado (proporcionando los valores en ppm con respecto a los contenidos en el líquido) y la conversión $X_{[\text{Au}]}$ de precipitación de Au.

La representación gráfica de los valores obtenidos en la serie de experimentos, se muestran en las figuras 4.11 a la 4.14. En ellas se puede observar la presencia de las tres etapas fundamentales durante el proceso de precipitación de Au con ditionito de sodio.

Un primer período de inducción, donde no se observa formación importante de Au y la solución de precipitación no sufre cambio alguno, seguido por una segunda zona de

precipitación progresiva caracterizada por un aumento considerable en la velocidad de precipitación de Au, continuando linealmente hasta alcanzar la zona de estabilización, donde la conversión de Au es aproximadamente cercana o igual a 1.

Por otro lado, también se observa que al incrementar la concentración del agente complejante, tiosulfato, la velocidad de reacción disminuye.

Por lo que, para concentraciones de tiosulfato igual o superiores a 40 g L^{-1} , la conversión es a tiempos superiores de 60 min, mientras que para concentraciones inferiores o igual a 10 g L^{-1} , la conversión se tiene en 15 min. aproximadamente.

De la etapa de precipitación progresiva, se calculan las respectivas constantes experimentales de velocidad mediante regresión lineal, tomando los valores de tiempo y la conversión de Au, con lo cual la pendiente de la línea recta representa dicha constante experimental (K_{exp}).

De esta manera, para concentraciones de 10 g L^{-1} de tiosulfato, se tienen velocidades de 0.09434 min^{-1} disminuyendo hasta velocidades de 0.02984 min^{-1} , correspondiente a la concentración máxima de tiosulfato utilizada en este estudio, que es la correspondiente a 40 g L^{-1} .

Cabe hacer mención, que para todas las concentraciones estudiadas de tiosulfatos se logran recuperaciones superiores al 98.9%, dejando en el líquido residual concentraciones de Au inferiores a 5 mg L^{-1} , que son las concentraciones permitidas por las normas internacionales del medio ambiente.

Por otro lado, el coeficiente de regresión lineal r de las pendientes calculadas fue, en todos los casos, de 0.99.

Tabla 4.8 Precipitación de Au a $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 10 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 10 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Au}] = 0.25 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$, temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tiempo (min)	[Au] Solución ppm	[Au] Precipitado "ppm"	X_{Au}
0	198	0	0
2.5	175	23	0.11616162
5	148	50	0.25252525
7.5	107	91	0.45959596
10	33	165	0.83333333
12.5	21	177	0.89393939
15	17	181	0.91414141
20	13	185	0.93434343
25	7	191	0.96464646
30	6	192	0.96969697
35	3	195	0.98484848
40	2	196	0.98989899
45	2	196	0.98989899
50	1	197	0.99494949
60	1	197	0.99494949

$$K_{\text{exp}} = 0.09434 \text{ min}^{-1}$$

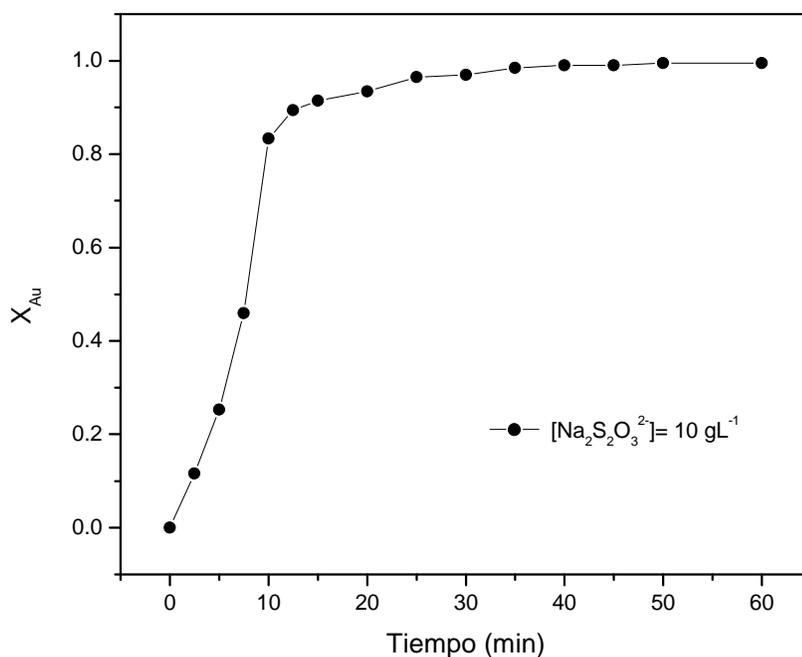


Figura 4.11 Fracción de Au precipitado en función del tiempo a $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 10 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Au}] = 0.25 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 10 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$, temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tabla 4.9 Precipitación de Au a $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 20 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 10 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$, $[\text{Au}] = 0.25 \text{ g L}^{-1}$, temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tiempo (min)	[Au] Solución ppm	[Au] Precipitado "ppm"	X_{Au}
0	306	0	0
2.5	301	5	0.01633987
5	272	34	0.111111111
7.5	239	67	0.21895425
10	199	107	0.3496732
12.5	154	152	0.49673203
15	117	189	0.61764706
20	44	262	0.85620915
25	13	293	0.95751634
30	11	295	0.96405229
35	10	296	0.96732026
40	5	301	0.98366013
45	3	303	0.99019608
50	3	303	0.99019608
60	2	304	0.99346405

$$K_{\text{exp}} = 0.04918 \text{ min}^{-1}$$

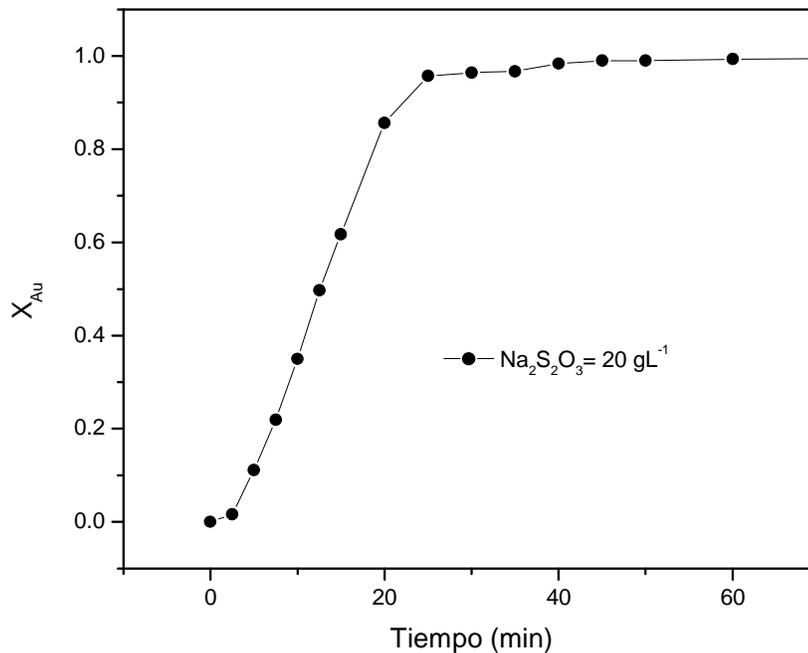


Figura 4.12 Fracción de Au precipitado en función del tiempo a $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 20 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Au}] = 0.25 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 10 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$, temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tabla 4.10 Precipitación de Au a $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 30 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 10 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$, $[\text{Au}] = 0.25 \text{ g L}^{-1}$, temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tiempo (min)	[Au] inicial (ppm)	[Au] solución "ppm"	X_{Au}
0	198	0	0
2.5	194	4	0.02020202
5	184	14	0.07070707
7.5	166	32	0.16161616
10	149	49	0.24747475
12.5	134	64	0.32323232
15	112	86	0.43434343
20	81	117	0.59090909
25	51	147	0.74242424
30	29	169	0.85353535
35	19	179	0.9040404
40	11	187	0.94444444
45	6	192	0.96969697
50	2	196	0.98989899
60	2	196	0.98989899

$$K_{\text{exp}} = 0.03195 \text{ min}^{-1}$$

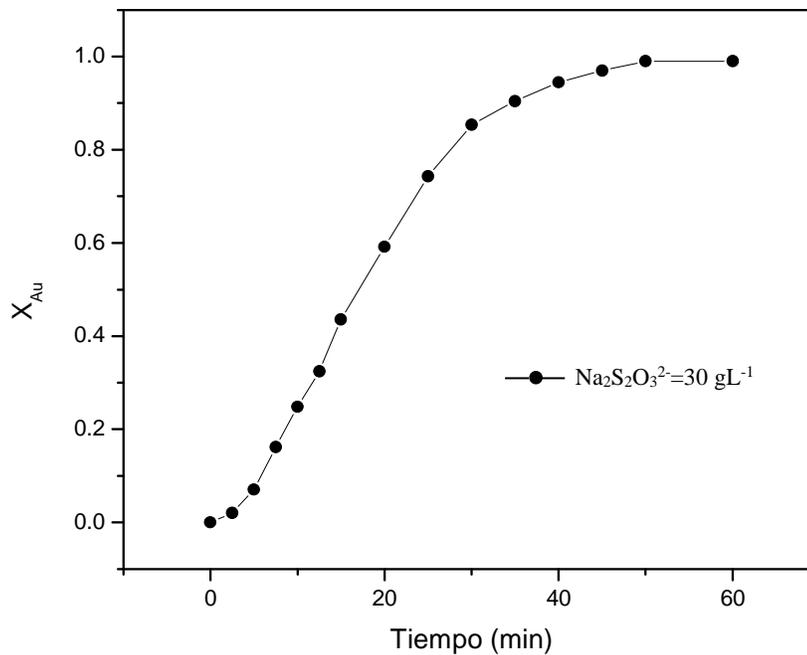


Figura 4.13 Fracción de Au precipitado en función del tiempo a $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 30 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Au}] = 0.25 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 10 \text{ g L}^{-1}$, temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tabla 4.11 Precipitación de Au a $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 40 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 10 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$, $[\text{Au}] = 0.25 \text{ g L}^{-1}$, temperatura = 25 °C, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tiempo (min)	[Au] Solución ppm	[Au] Precipitado "ppm"	X_{Au}
0	278	0	0
2.5	270	8	0.02877
5	260	18	0.06474
7.5	255	23	0.08273
10	243	35	0.12589
12.5	220	58	0.20863
15	198	80	0.28776
20	160	118	0.42446
25	122	156	0.56115
30	72	206	0.74100
35	35	243	0.87410
40	15	263	0.94604
45	8	270	0.97122
50	3	275	0.98920
60	2	276	0.99280

$$K_{\text{exp}} = 0.02984 \text{ min}^{-1}$$

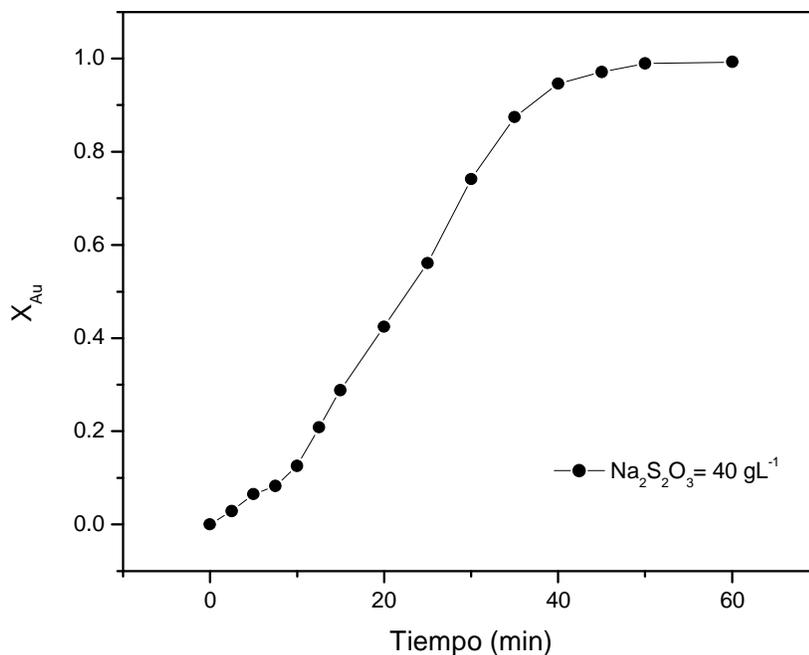


Figura 4.14 Fracción de Au precipitado en función del tiempo a $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 40 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Au}] = 0.25 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 10 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$, temperatura = 25 °C, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

La representación grafica de la conversión de Au, en función del tiempo, para todas las concentraciones de tiosulfatos analizadas se muestra en la figura 4.15, representando sólo tiempos de hasta 60 min., debido a que en este tiempo se obtienen los valores máximos de precipitación de Au. En la misma figura, se puede apreciar claramente la disminución de la velocidad de precipitación de Au conforme se incrementa la concentración de tiosulfatos. Lo que indica que el complejo tiosulfato de Au es más estable a medida que se incrementa la concentración de los tiosulfatos.

Cabe hacer mención, que en todas las concentraciones analizadas se obtuvo Au metálico, los cuales fueron caracterizadas por MEB-EDS, siendo los resultados similares a los mostrados en el estudio de la naturaleza de la reacción de precipitación de Au, (figuras 4.2 y 4.3).

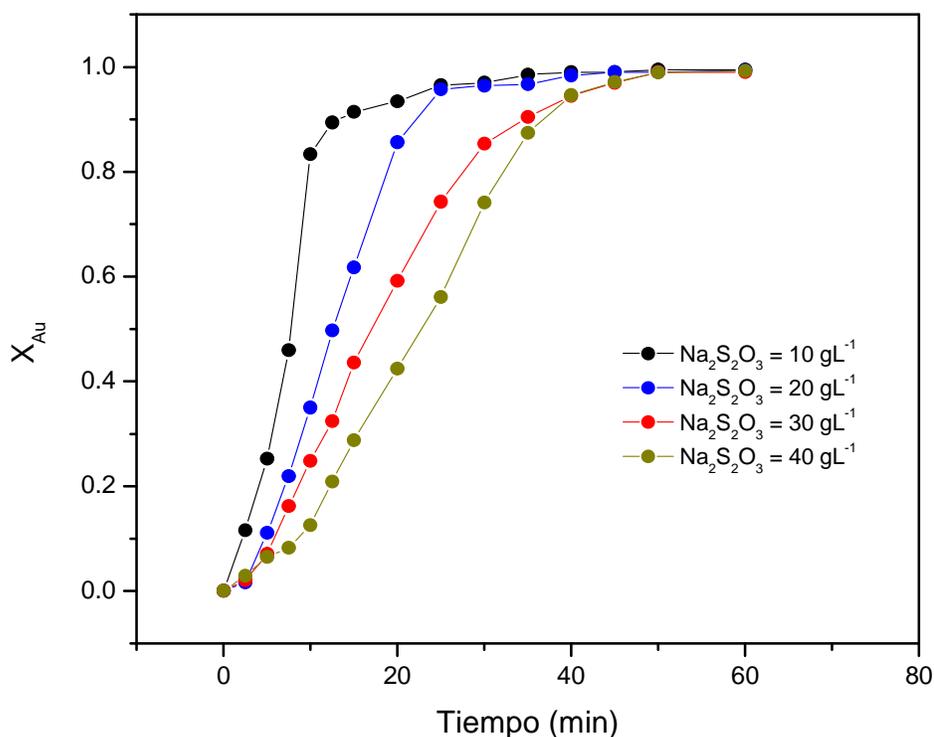


Figura 4.15 Fracción de Au precipitado en función del tiempo a $[Na_2S_2O_3]$, pH= 6, $[Na_2S_2O_4]= 10\text{ gL}^{-1}$, $[Au]= 0.25\text{ g L}^{-1}$, temperatura = $25\text{ }^\circ\text{C}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Para calcular el orden cinético de la reacción con respecto a la concentración de tiosulfatos, bajo las condiciones estudiadas, se grafica la dependencia lineal del logaritmo de la K_{exp} frente al logaritmo de las concentraciones de tiosulfatos ensayadas, tal como se muestra en la tabla 4.12 y figura 4.16, obteniendo una línea recta cuya pendiente representa el orden de reacción frente a la concentración de tiosulfatos, determinándose mediante regresión lineal de los valores obtenidos. Para este caso se tiene un orden de reacción de $n = -0.8710$. El término negativo del orden de reacción es porque en realidad, los tiosulfatos son los agentes complejantes del Au.

Tabla 4.12 Dependencia de K_{exp} frente a la concentración de tiosulfato

$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]$ (g L ⁻¹)	Log $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]$	K_{exp}	Log K_{exp}
10	1	0.09434	-1.37325
20	1.30103	0.04918	-1.26728
30	1.47712	0.03195	-1.35615
40	1.77815	0.02984	-1.53209

Orden de reacción $n = -0.8710$

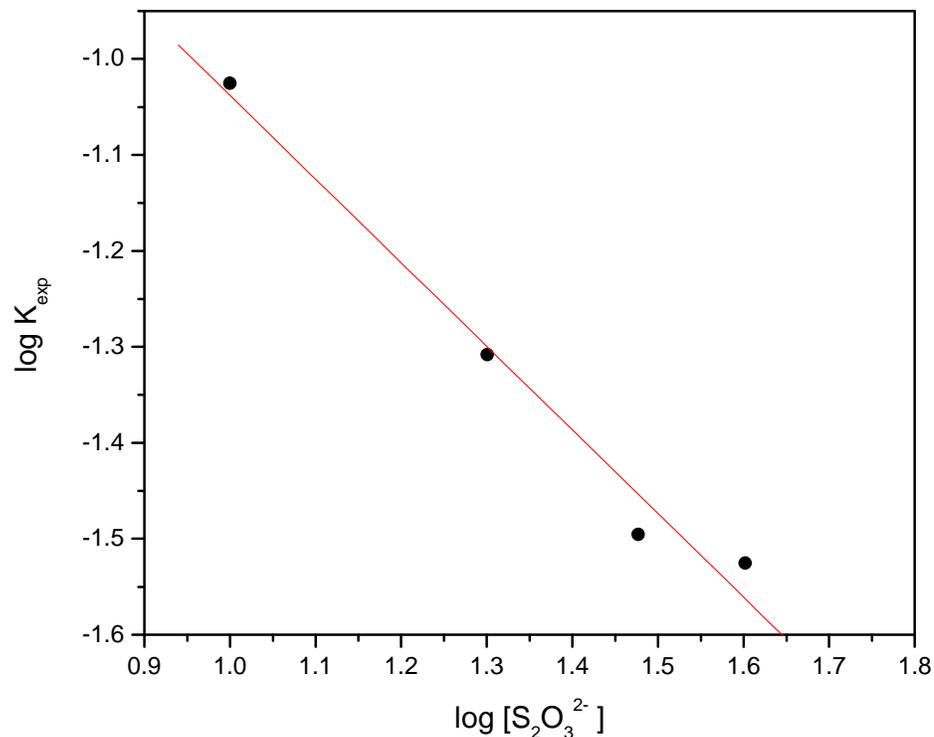


Figura 4.16 Dependencia de la K_{exp} frente a la $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]$, orden de reacción $n = -0.8710$

3.3.3 EFECTO DE LA TEMPERATURA

En el estudio de la temperatura en cuanto a la velocidad de precipitación de Au, fueron hechos a partir de experimentos con distintas temperaturas y manteniendo los otros parámetros constantes.

Las condiciones experimentales son las que se muestran a continuación:

Parámetro variable: temperatura ($^{\circ}\text{C}$) = 15, 25, 35 y 45

Parámetros constantes: $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 30 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 10 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$, $[\text{Au}] = 0.25 \text{ g L}^{-1}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL.

Como el pH se conservó constante al igual que en los demás experimentos, se adicionó NaOH 0.5 M a la solución previamente preparada.

El avance de la reacción se evaluó igualmente por análisis cuantitativo de Au a los distintos tiempos de la reacción, previamente seleccionados, siendo estos los mismos para todo el estudio cinético.

En las tablas 4.13 a 4.16 se muestran los resultados de los análisis obtenidos durante los experimentos para las diferentes temperaturas ensayadas, especificando el tiempo de reacción, la concentración de Au en la solución, Au precipitado, (dándose en ppm con respecto a la contenida en la solución) y la conversión de $X_{[\text{Au}]}$ de precipitación.

La representación gráfica de los valores obtenidos durante el análisis cuantitativo de la serie de experimentos, son los que se muestran en las figuras 4.17 a 4.20.

En las gráficas pueden observarse las tres etapas fundamentales durante el proceso de precipitación de Au con ditionito de sodio. En la etapa de inducción no se muestra ninguna formación importante de Au y la solución no sufre prácticamente cambios importantes.

Posteriormente aparece la etapa de precipitación progresiva, donde se destaca por un aumento considerable en la velocidad de precipitación de Au al incrementar la temperatura, continuando linealmente hasta alcanzar la zona de estabilización, donde para temperaturas iguales o superiores a 25 °C, la conversión de Au es aproximadamente igual a 1, en tiempos inferiores a los 60 min.

Sin embargo, para temperaturas inferiores a 15 °C, la conversión total de Au, se produce en tiempos superiores a 60 min.

Es de suma importancia señalar, que el período de inducción desaparece a temperaturas iguales o superiores a 35 °C, lo que indica una gran influencia de la temperatura sobre la velocidad global de precipitación y en consecuencia sobre el tiempo de inducción.

De la etapa de precipitación progresiva, se calcularon las respectivas constantes experimentales de velocidad (K_{exp}) para cada temperatura estudiada, graficando el tiempo frente a la X_{Au} , cuya pendiente representa una K_{exp} de velocidad; observando, un aumento importante de la velocidad de precipitación de Au a medida que se incrementa la temperatura.

De esta manera, se tiene una velocidad de precipitación, para la temperatura de 15 °C de 0.02285 min^{-1} , la velocidad de reacción se incrementa notablemente hasta 0.08851 min^{-1} para la temperatura de 45 °C.

Cabe hacer mención que los valores del coeficiente de regresión lineal r de las rectas en todos los casos es superior a 0.99.

Las recuperaciones logradas fueron superiores al 99.2% en todas las temperaturas, dejando concentraciones de Au, en los líquidos tratados con ditionito de sodio, inferiores a 5 mg L^{-1} .

Tabla 4.13 Precipitación de Au a **temperatura = 15 °C**, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 30 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 10 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$, $[\text{Au}] = 0.25 \text{ g L}^{-1}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tiempo (min)	[Au] solución (ppm)	[Au] precipitado "ppm"	X_{Au}
0	277	0	0
2.5	265	12	0.04332
5	259	18	0.06498
7.5	253	24	0.07664
10	238	39	0.13079
12.5	223	54	0.18494
15	207	70	0.24270
20	170	107	0.35968
25	131	146	0.47487
30	105	172	0.62093
35	86	191	0.68953
40	69	208	0.75090
45	58	219	0.79061
50	45	232	0.83754
60	30	247	0.89169

$$K_{\text{exp}} = 0.02285 \text{ min}^{-1}$$

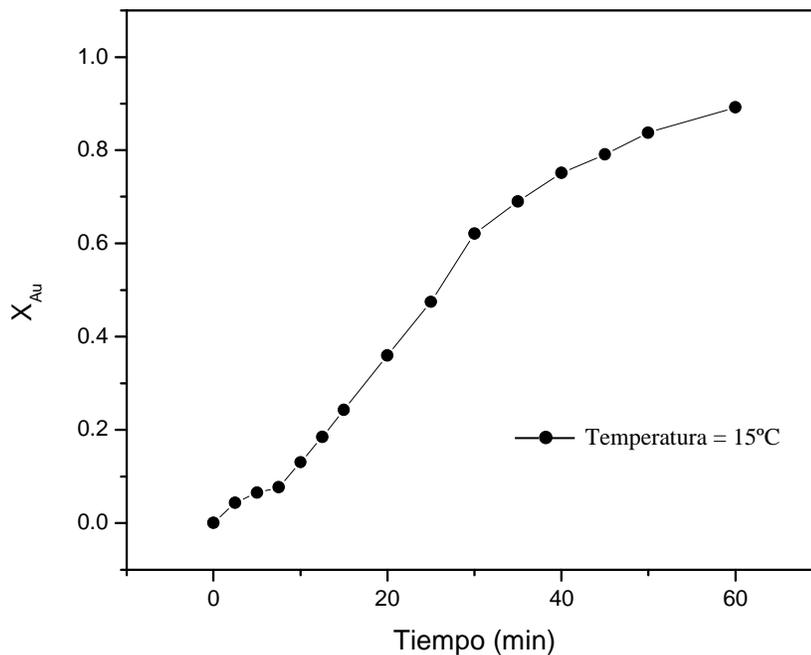


Figura 4.17 Fracción de Au precipitado en función del tiempo a **temperatura = 15 °C**, $[\text{Au}] = 0.25 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 30 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 10 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tabla 4.14 Precipitación de Au a **temperatura = 25 °C**, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 30 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 10 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$, $[\text{Au}] = 0.25 \text{ g L}^{-1}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tiempo (min)	[Au] inicial (ppm)	[Au] solución "ppm"	X_{Au}
0	198	0	0
2.5	194	4	0.02020
5	180	18	0.07091
7.5	156	42	0.16212
10	135	63	0.24818
12.5	114	84	0.32424
15	92	106	0.43535
20	65	133	0.59172
25	41	157	0.74293
30	29	169	0.85354
35	19	179	0.90404
40	11	187	0.94444
45	6	192	0.9697
50	2	196	0.9899
60	2	196	0.99495

$$K_{\text{exp}} = 0.03195 \text{ min}^{-1}$$

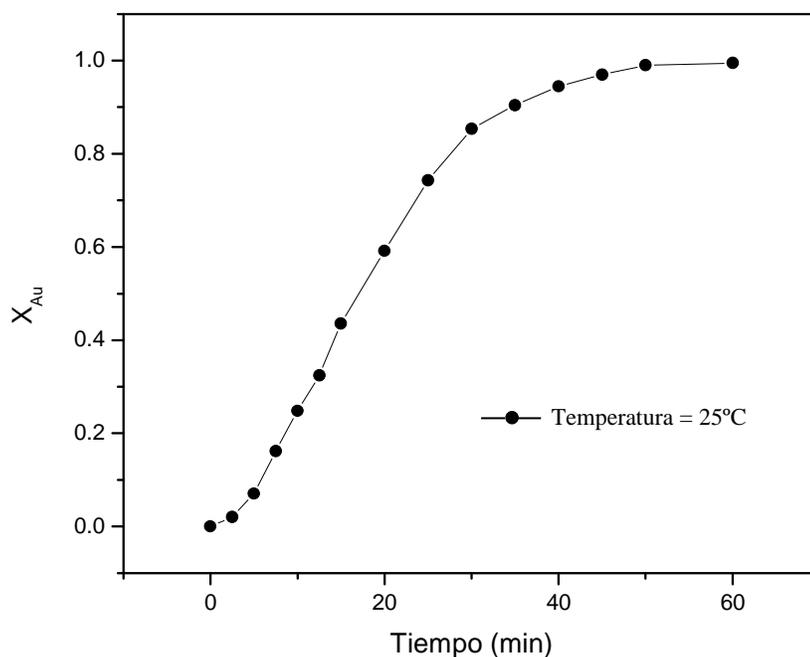


Figura 4.18 Fracción de Au precipitado en función del tiempo a **temperatura= 25 °C**, $[\text{Au}] = 0.25 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 30 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 10 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tabla 4.15 Precipitación de Au a **temperatura = 35 °C**, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 30 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 10 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$, $[\text{Au}] = 0.25 \text{ g L}^{-1}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tiempo (min)	[Au] solución (ppm)	[Au] precipitado (ppm)	X_{Au}
0	312	0	0
2.5	270	42	0.19462
5	228	84	0.29923
7.5	196	116	0.48889
10	165	147	0.59615
12.5	133	179	0.68772
15	100	212	0.75949
20	52	260	0.83333
25	40	272	0.87179
30	32	280	0.89743
35	20	292	0.93589
40	16	296	0.94871
45	8	304	0.97435
50	5	307	0.98397
60	2	308	0.99358

$$K_{\text{exp}} = 0.05523 \text{ min}^{-1}$$

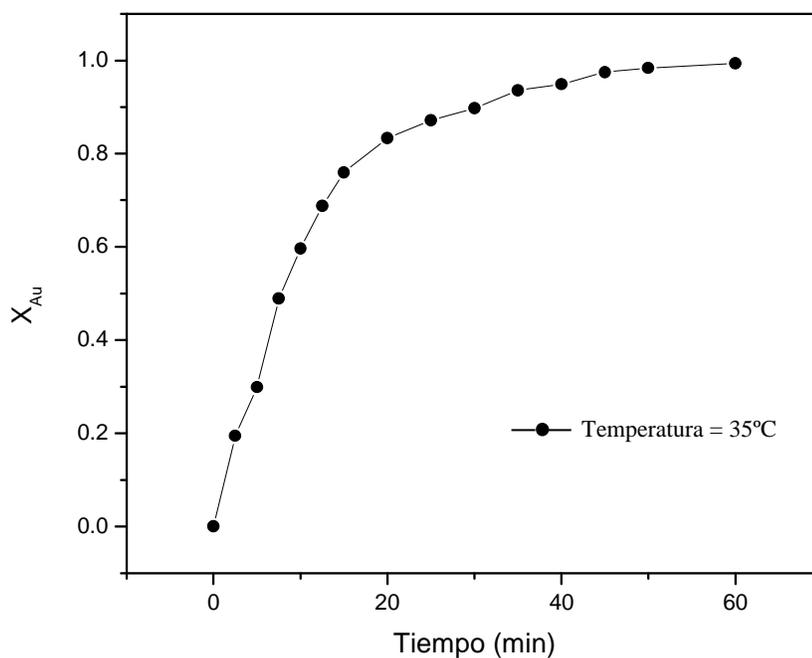


Figura 4.19 Fracción de Au precipitado en función del tiempo a **temperatura = 35 °C**, $[\text{Au}] = 0.25 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 30 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 10 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tabla 4.16 Precipitación de Au a **temperatura = 45 °C**, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 30 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 10 \text{ g L}^{-1}$,
 $\text{pH} = 6$, $[\text{Au}] = 0.25 \text{ g L}^{-1}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tiempo (min)	[Au] solución (ppm)	[Au] precipitado (ppm)	X_{Au}
0	316	0	0
2.5	196	120	0.27975
5	146	170	0.51797
7.5	115	201	0.69678
10	86	230	0.89785
12.5	60	256	0.92996
15	32	284	0.93873
20	18	298	0.94304
25	14	302	0.95571
30	10	306	0.96835
35	7	309	0.97785
40	5	311	0.98418
45	3	313	0.99051
50	1	315	0.99684
60	1	315	0.99684

$$K_{\text{exp}} = 0.08851 \text{ min}^{-1}$$

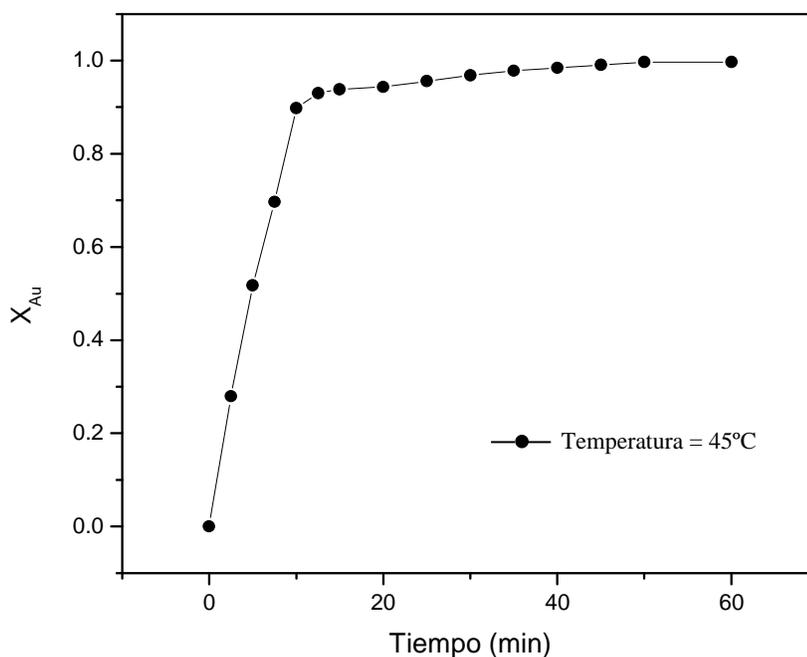


Figura 4.20 Fracción de Au precipitado en función del tiempo a **temperatura = 45 °C**, $[\text{Au}] = 0.25 \text{ g L}^{-1}$
 $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 30 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 10 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} ,
volumen de la solución = 500 mL

El efecto de la temperatura sobre la velocidad global de la reacción se muestra en la figura 4.21, donde se representan tiempos hasta 60 minutos, debido a que en este lapso de tiempo se obtuvieron los valores máximos de precipitación de Au.

En la misma figura, se puede confirmar claramente el aumento de la velocidad de precipitación de Au conforme incrementa la temperatura. Así mismo, se aprecia que a temperaturas superiores a 35 °C, el período de inducción tiende a desaparecer, lo que puede atribuirse a que la reacción probablemente presenta un control químico, caracterizado por una dependencia de la temperatura.

Por otro lado, al igual que en los anteriores efectos, en todas las temperaturas analizadas se obtuvo Au metálico, que fue caracterizado por MEB-EDS, siendo los resultados similares a los expuestos en el estudio de la naturaleza de la reacción de precipitación de Au, (figuras 4.2 y 4.3).

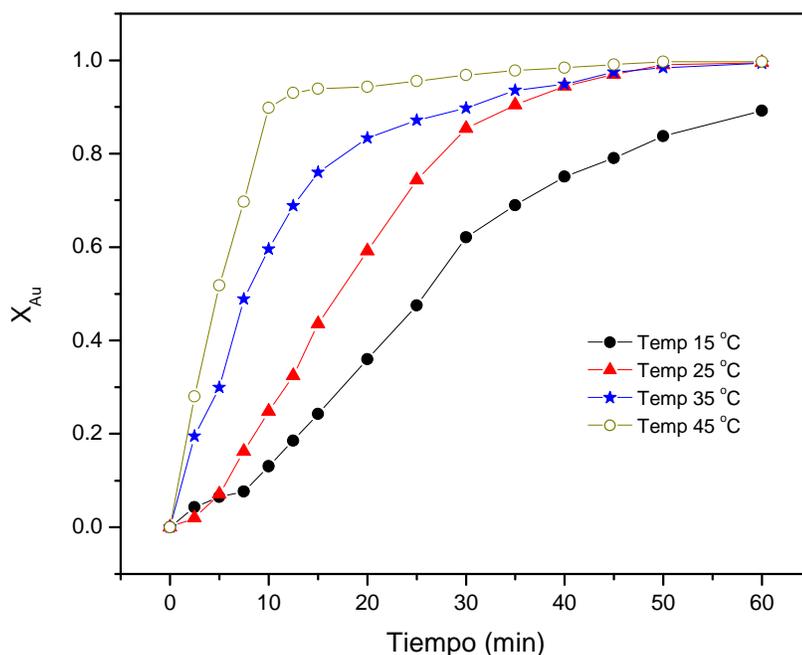


Figura 4.21 Fracción de Au precipitado en función de la **temperatura**, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4]=10 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH}= 6$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]= 30 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Au}]= 0.25 \text{ g L}^{-1}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

En las reacciones heterogéneas, la determinación de la energía de activación del sistema, es el mejor indicativo para demostrar si una reacción es controlada por la propia reacción química o por difusión; la determinación de la energía de activación se logra mediante la ecuación de Arrhenius S., presentada en la expresión (2.8).

$$\ln k = \ln k_o - \left[\frac{E_a}{R} \right] \left[\frac{1}{T} \right] \quad (2.8)$$

En el caso del estudio de la cinética de precipitación de Au, se representó primero el factor de conversión de Au, (X_{Au}), precipitado frente al tiempo (t), para las diferentes temperaturas de trabajo, obteniéndose líneas rectas en todos los casos y en considerables intervalos de tiempo, tomando los valores obtenidos en la zona de conversión progresiva.

La pendiente de tales rectas representa una constante experimental de velocidad (K_{exp}), para cada temperatura de trabajo; de tal manera, que representando posteriormente el logaritmo neperiano de las K_{exp} frente a $1/T$, se obtiene una línea recta de pendiente negativa, cuyo valor es $m = -Ea/R$, lo que permite calcular la energía de activación del proceso.

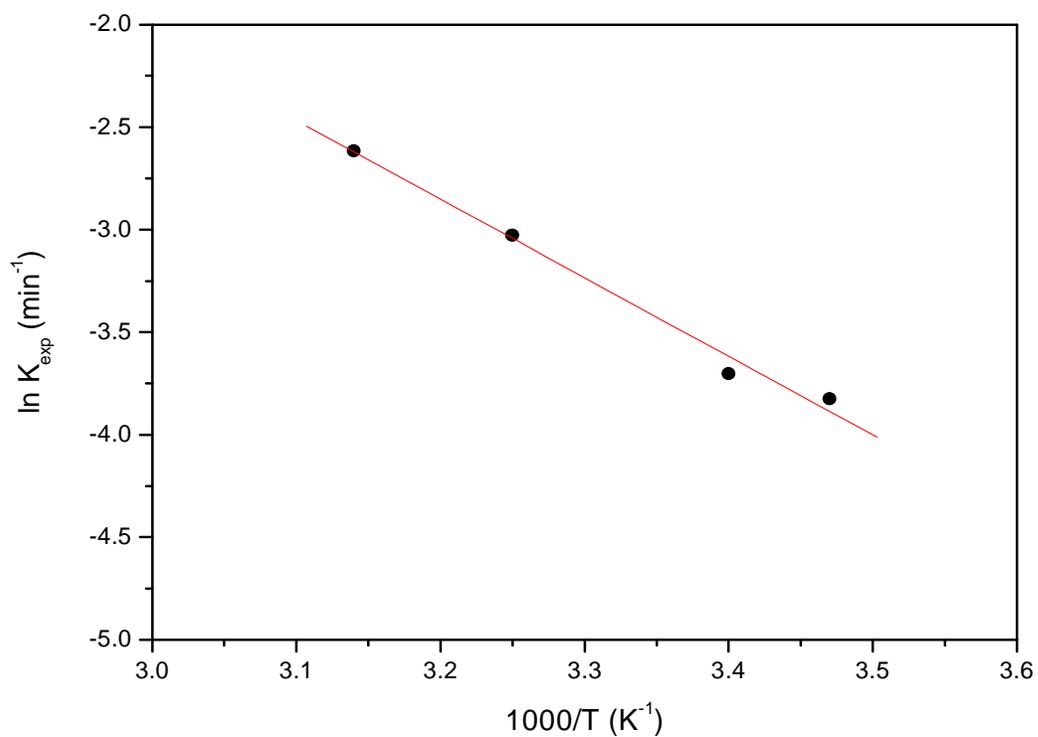
En la tabla 4.17 y figura 4.22, se muestran los valores obtenidos y la representación gráfica, respectivamente, de la dependencia del logaritmo neperiano K_{exp} frente a la temperatura.

La energía de activación del sistema, para este caso es de $34.8452 \text{ kJ mol}^{-1}$, en el rango de temperaturas desde $T = 15 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta $T = 45 \text{ }^\circ\text{C}$. El obtener valores entre 20 y 40 KJ mol^{-1} , permite predecir que la etapa controlante de la velocidad de reacción de precipitación de Au con ditionito de sodio durante la reacción es llevada a cabo por un control mixto, aunque el valor obtenido tiende a ser un valor que representa un control químico.

Tabla 4.17 Dependencia de K_{exp} frente a la temperatura

Temperatura (K)	1000/T	K_{exp}	$\ln K_{\text{exp}}$
288	3.47	0.02283	-3.7788
298	3.36	0.03195	-3.4436
308	3.25	0.05523	-2.8962
318	3.14	0.08851	-2.4246

$$E_a = 34.8452 \text{ KJ mol}^{-1}$$

Figura 4.22 Dependencia de la K_{exp} frente a la temperatura, $E_a = 34.8452 \text{ KJ mol}^{-1}$

3.3.4 EFECTO DEL pH

En el estudio del efecto pH en cuanto a la velocidad de precipitación de Au, fueron hechos a partir de experimentos con distintos pH y manteniendo los otros parámetros constantes.

Las condiciones experimentales son las que se muestran a continuación:

Parámetro variable: pH = 4, 5, 6 y 7

Parámetros constantes: temperatura = 25 °C, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 30 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Au}] = 0.25 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 10 \text{ g L}^{-1}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL.

Para el desarrollo de este efecto y durante todo el estudio experimental, fue necesario mantener el pH constante con valor predeterminado, a través de un preciso control, mediante la adición al reactor de solución de NaOH 0.5 M.

Esto fue efectuado de la misma manera que en los anteriores estudios y el avance de la reacción se evaluó por análisis cuantitativo de Au a los distintos tiempos de la reacción.

Los resultados obtenidos durante las pruebas realizadas para los distintos valores de pH utilizados, son los que se muestran en las tablas 4.18 a 4.21; en ellas, se especifica el tiempo de reacción, concentración de Au en la solución, Au precipitado (proporcionado en ppm con respecto al contenido en la solución) y la conversión de $X_{[\text{Au}]}$ de precipitación.

El comportamiento de estos valores adquiridos durante el análisis cuantitativo de la serie de experimentos, se representan gráficamente en las figuras 4.23 a 4.26.

En estas gráficas, se señalan las tres etapas fundamentales durante el proceso de precipitación de Au con ditionito de sodio.

El procedimiento del proceso es similar a los descritos en los efectos estudiados anteriormente; donde la etapa de inducción, no presenta ninguna formación importante de Au y como consecuencia la solución no sufre cambios importantes.

La etapa de precipitación progresiva se destaca por un aumento en la velocidad de precipitación de Au, continuando linealmente hasta alcanzar la zona de estabilización, donde para todos los valores utilizados, la conversión de Au es aproximadamente igual a 1.

De igual forma que en los anteriores efectos, de la etapa de precipitación progresiva, se calcularon las respectivas constantes experimentales de velocidad (K_{exp}), para cada valor de pH estudiado.

Las constantes experimentales de velocidad, fueron calculadas mediante regresión lineal, tomando los valores de tiempo, frente al factor de conversión de Au, con lo cual la pendiente de la línea recta representa tales constantes experimentales.

Por lo tanto, para valores de pH=5, se tienen velocidades de precipitación de Au de 0.00234 min^{-1} , lo que representa cierta dependencia de la velocidad global de precipitación en función del pH, alcanzando velocidades de 0.04408 min^{-1} , correspondiente a pH=7.

Por otro lado, las concentraciones de Au en el líquido residual, para todas las concentraciones estudiadas fueron inferiores a las permitidas por las normas internacionales del medio ambiente.

Es importante señalar, que para todas las concentraciones de pH analizadas, se obtuvo Au metálico, que fue caracterizado por MEB-EDS, siendo los resultados idénticos a los mostrados en el estudio de la naturaleza de la reacción, (figuras 4.2 y 4.3).

Tabla 4.18 Precipitación de Au a **pH = 4**, $[\text{Au}] = 0.25 \text{ g L}^{-1}$, temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 30 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 10 \text{ g L}^{-1}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tiempo (min)	[Au] Solución ppm	[Au] Precipitado "ppm"	X_{Au}
0	258	0	0
2.5	256	2	0.00775194
5	250	8	0.03100775
7.5	249	9	0.03488372
10	248	10	0.03875969
12.5	244	14	0.05426357
15	240	18	0.06976744
20	238	20	0.07751938
25	237	21	0.08139535
30	237	21	0.08139535
35	236	22	0.08527132
40	230	28	0.10852713
45	228	30	0.11627907
50	220	38	0.14728682
60	216	42	0.1627907

$$K_{\text{exp}} = 0.00234 \text{ min}^{-1}$$

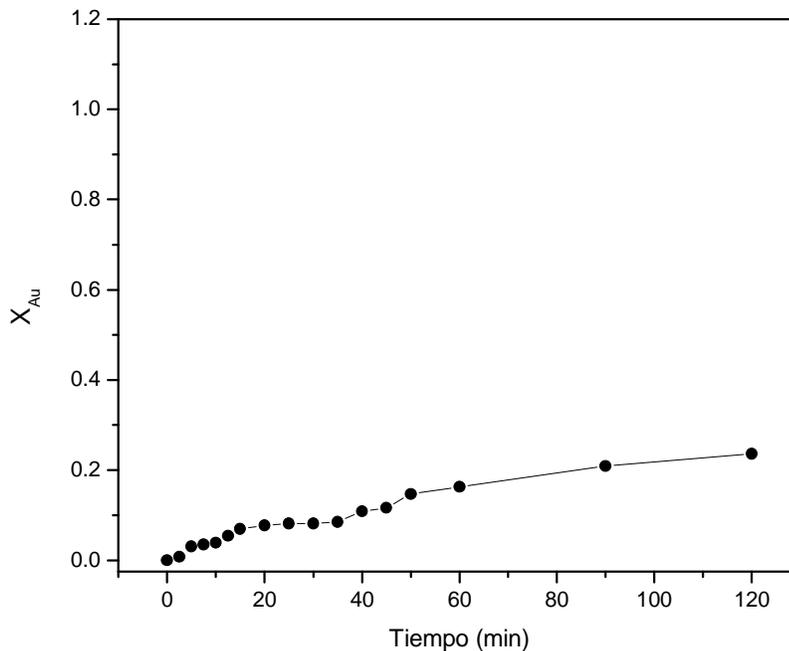


Figura 4.23 Fracción de Au precipitado en función del tiempo a **pH = 4**, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 10 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Au}] = 0.25 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 30 \text{ g L}^{-1}$, temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tabla 4.19 Precipitación de Au a **pH = 5**, $[\text{Au}] = 0.25 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 30 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 10 \text{ g L}^{-1}$, temperatura = 25 °C, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tiempo (min)	[Au] Solución ppm	[Au] Precipitado "ppm"	X_{Au}
0	252	0	0
2.5	248	4	0.01587
5	240	12	0.04761
7.5	234	18	0.07142
10	227	25	0.09920
12.5	208	44	0.17460
15	193	59	0.23412
20	166	86	0.34126
25	134	118	0.46825
30	108	144	0.57142
35	82	170	0.67460
40	59	193	0.76587
45	45	207	0.82142
50	33	219	0.86904
60	19	233	0.92460
90	3	249	0.98809
120	1	251	0.99603

$$K_{\text{exp}} = 0.00222 \text{ min}^{-1}$$

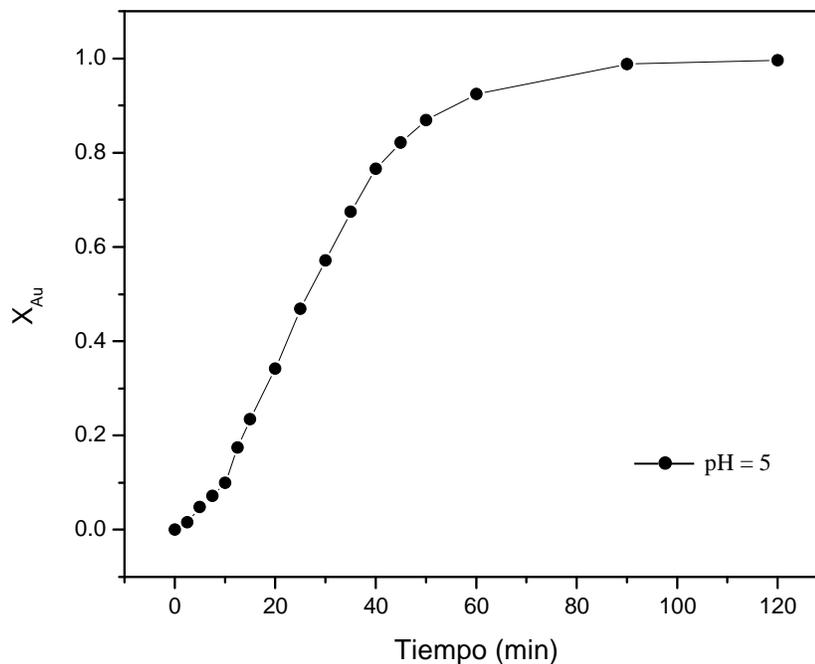


Figura 4.24 Fracción de Au precipitado en función del tiempo a **pH = 5**, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 30 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Au}] = 0.25 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 10 \text{ g L}^{-1}$, temperatura = 25 °C, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tabla 4.20 Precipitación de Au a **pH = 6**, $[\text{Au}] = 0.250 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 30 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 10 \text{ g L}^{-1}$, temperatura = 25 °C, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tiempo (min)	[Au] inicial (ppm)	[Au] solución "ppm"	X_{Au}
0	198	0	0
2.5	194	4	0.02020
5	180	18	0.09090
7.5	156	42	0.21212
10	135	63	0.31818
12.5	114	84	0.42424
15	92	106	0.53535
20	65	133	0.67171
25	41	157	0.79292
30	29	169	0.85353
35	19	179	0.90404
40	11	187	0.94191
45	6	192	0.96969
50	2	196	0.98737
60	2	196	0.98989
90	1	197	0.99494
120	1	197	0.99494

$$K_{\text{exp}} = 0.04404 \text{ min}^{-1}$$

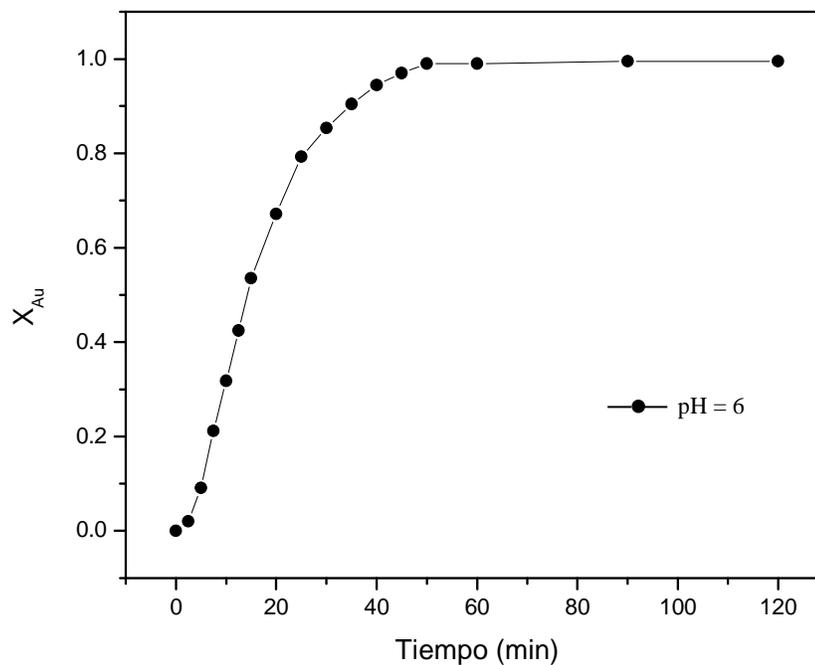


Figura 4.25 Fracción de Au precipitado en función del tiempo a **pH = 6**, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 30 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Au}] = 0.250 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 10 \text{ g L}^{-1}$, temperatura = 25 °C, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tabla 4.21 Precipitación de Au a **pH = 7**, $[\text{Au}] = 0.25 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 30 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 10 \text{ g L}^{-1}$, temperatura = 25 °C, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tiempo (min)	[Au] inicial (ppm)	[Au] solución (ppm)	X_{Au}
0	334	334	0
2.5	334	300	0.10179641
5	334	240	0.28143713
7.5	334	181	0.45808383
10	334	102	0.69461078
12.5	334	72	0.78443114
15	334	46	0.86227545
20	334	30	0.91017964
25	334	24	0.92814371
30	334	23	0.93113772
35	334	15	0.95508982
40	334	10	0.97005988
45	334	7	0.97904192
50	334	5	0.98502994
60	334	3	0.99101796
90	334	2	0.99401198
120	334	1	0.99700599

$$K_{\text{exp}} = 0.04408 \text{ min}^{-1}$$

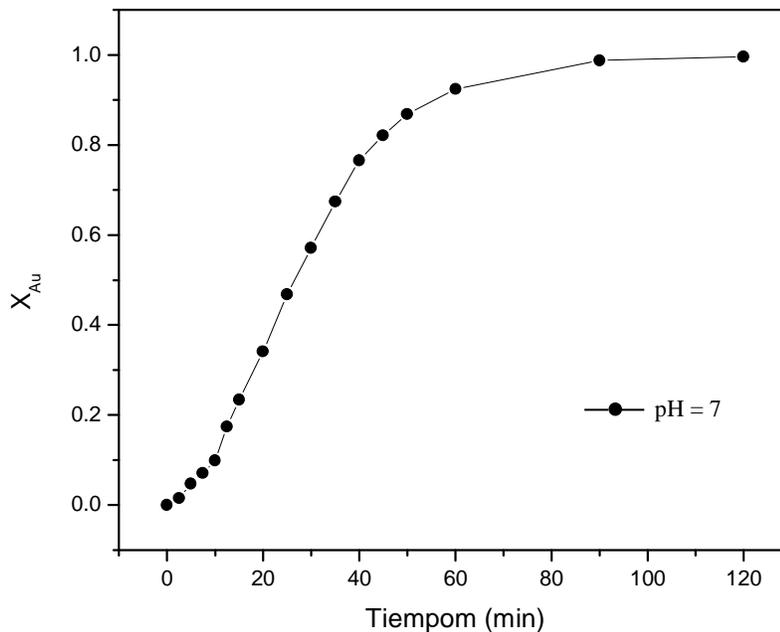


Figura 4.26 Fracción de Au precipitado en función del tiempo a **pH = 7**, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 30 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Au}] = 0.25 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 10 \text{ g L}^{-1}$, temperatura = 25 °C, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

En la figura 4.27, se representa la conversión de Au en función del tiempo, para todos los valores de pH estudiados, los tiempos de reacción se presentan hasta 120 minutos, dado que es el tiempo donde se obtienen los valores máximos de precipitación de Au.

Como puede observarse, a medida que se incrementa el valor de pH de 5 hasta 7, la velocidad global de la reacción tiende a aumentar, sin embargo el efecto no es significativo en los rangos estudiados.

Los resultados obtenidos para el valor de pH = 4 se deben a la inestabilidad del ditionito de sodio en medios ácidos⁽⁴⁾.

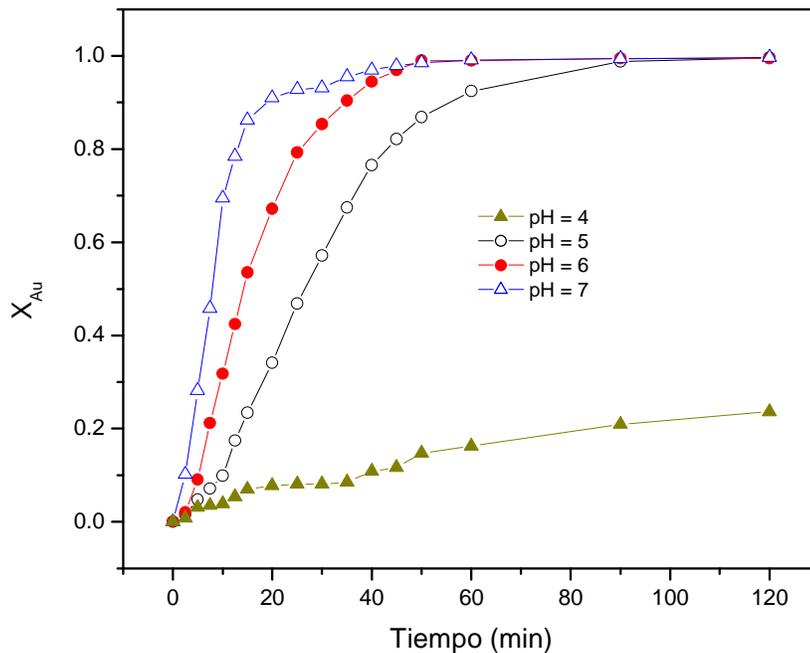


Figura 4.27 Fracción de Au precipitado en función del pH a $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4]= 10 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]= 30 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Au}] = 0.25 \text{ g L}^{-1}$, temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

De todo lo anterior, los resultados obtenidos durante el presente estudio cinético de precipitación de Au con ditionito de sodio, permiten determinar una serie de condiciones óptimas experimentales para alcanzar las máximas recuperaciones de Au contenido en los complejos Au-S₂O₃. La determinación de los parámetros óptimos así obtenidos son: [Na₂S₂O₄]= 10 g L⁻¹, [Na₂S₂O₃]= 30 g L⁻¹, pH = 6, temperatura = 25 °C, velocidad de agitación = 500 min⁻¹, para una concentración de [Au] = 0.25 g L⁻¹, los cuales permitirán en estudios posteriores plantear un posible proceso de recuperación de este metal precioso a partir de efluentes de Au complejado con tiosulfatos en el sistema Au - S₂O₃²⁻ - S₂O₄²⁻ - O₂.

En forma general, con estas condiciones experimentales, se alcanzaron recuperaciones superiores al 99 % de Au, dejando en los líquidos residuales concentraciones de Au inferiores a las permitidas por las normas internacionales del medio ambiente (5 mg L⁻¹).

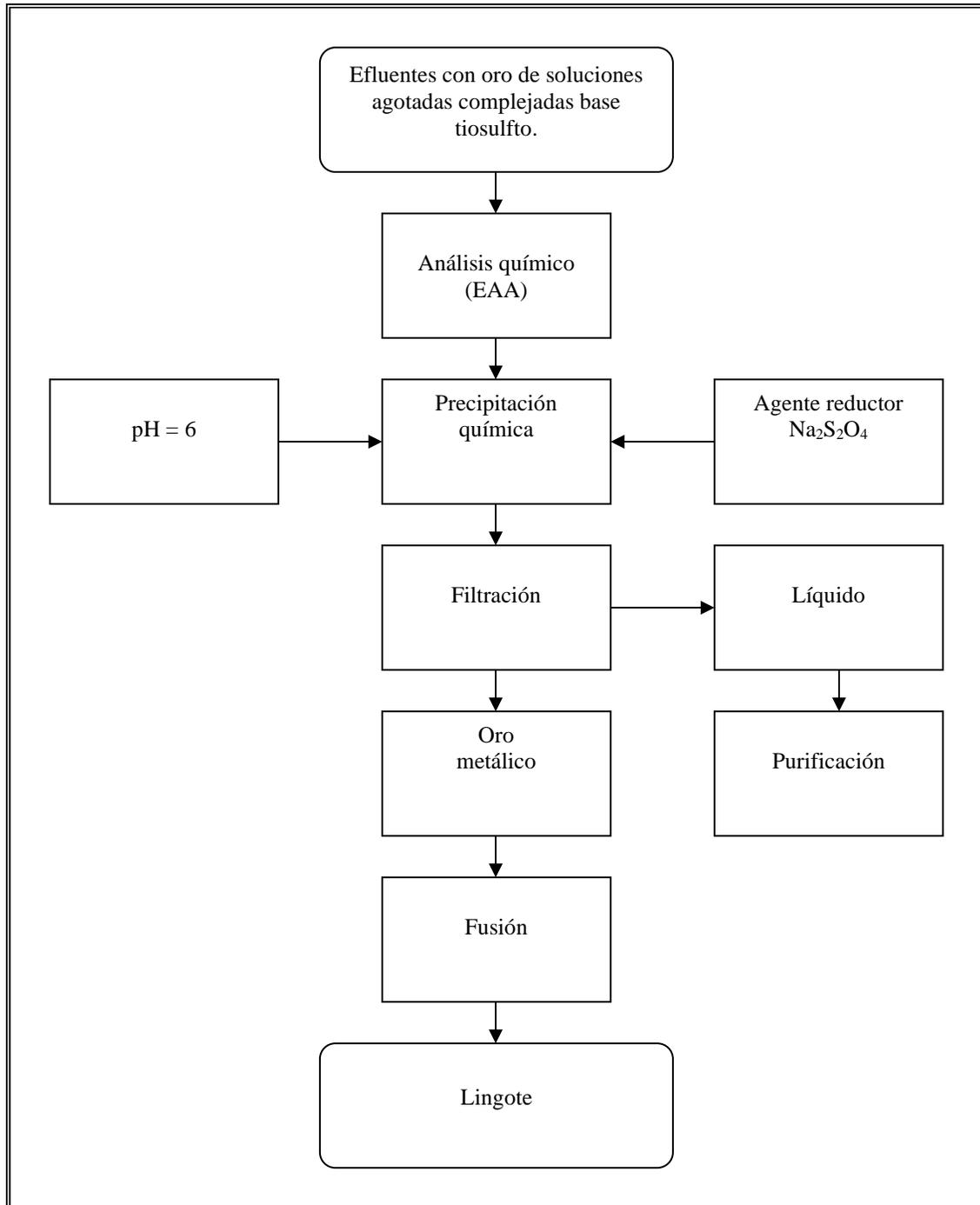


Figura 4.28 Diagrama de proceso para la recuperación de oro contenido en soluciones completadas base tiosulfato por medio de la precipitación química.

CONCLUSIONES

La reacción de precipitación de oro complejada con S_2O_3 presenta tres periodos característicos de curvas del tipo "S". Siendo éstos; el período de inducción, precipitación progresiva y período de estabilización. También se observó que el pH no presenta un efecto significativo en los rangos estudiados de 5 hasta 7. Con respecto a la estequiometría de la reacción de precipitación de oro complejado con $S_2O_3^{2-}$ utilizando $S_2O_4^{2-}$ como reductores, se obtuvo la siguiente ecuación: $2[Au(S_2O_3)_2]^{3-(aq)} + S_2O_4^{2-(aq)} + 4OH^{-(aq)} \Rightarrow 2Au^0_{(s)} + 2SO_3^{2-}_{3(aq)} + 4S_2O_3^{2-(aq)} + 2H_2O$. Otro de los efectos observados fue que la velocidad de precipitación del oro aumenta cuando la concentración de ditionito aumenta, presentando un orden de reacción de $n = 0.827$.

El aumento de la temperatura afecta considerablemente la velocidad de precipitación de oro, puesto que a mayores temperaturas la velocidad de precipitación aumenta notablemente, por ejemplo, a temperaturas iguales o superiores a 25 °C la conversión de oro es aproximadamente igual o cercana a 1 en tiempos inferiores a 60 min. Sin embargo, para temperaturas inferiores a 15 °C, la conversión total de oro se produce en tiempos superiores a 120 min, por consecuencia se obtuvo una energía de activación de $E_a = 34.8452 \text{ KJ mol}^{-1}$.

Para todos los casos estudiados, la caracterización por MEB-EDS del producto obtenido, confirma la presencia de oro metálico como única especie presente, cuya morfología del precipitado consiste en agregados cristalinos de Au de tipo esferoidal y tamaños de partícula menores a 1 μm , dando como resultado recuperaciones de Au superiores al 99%, dejando en los líquidos residuales, así, tratados concentraciones de oro menores a 5 ppm.

BIBLIOGRAFÍA

1. Metales Preciosos consultoria GFMS Ltd, China pushes to top as world's largest gold miners, Londres 2007.
2. Gómez, A., Características principales de Oro, 2007.
3. Monera, E., Lixiviación de metales con ozono acuoso. Cinética de la plata y oro. Aplicaciones. PhD tesis, Universidad de Barcelona, 2004.
4. Juárez, G., Cinética de precipitación de plata y oro en los sistemas $Ag - CN^- S_2O_4^{2-} - O_2$ Y $Au - S_2O_3^{2-} - S_2O_4^{2-} - O_2$ aplicabilidad en efluentes industriales. Agosto 2007.
5. Geology.com. The many uses of gold, 2005-2008
6. Grupo de trabajo de la UE, Residuos eléctricos y electrónicos, pp-24-25, 2002.
7. Earli B.A., "Gold Recycling in the United States in 1998". Flow Studies for recycling Metal Commodities in the United States, Scott F. Sibley (ed.), pp. 5-15 (2005).
8. Environment Protection Agency, 2002a. "Recycling Old Computers", Accessed November, (2005).
9. Environment Protection Agency, 2002b. "Life Cycle Old Computers", Accessed November, (2005).
10. Kimbrough W.P. y Wrong J.K., a Critical Review of Photographic and Radiographic Silver Recycling. Journal of Solid Waste Technology and Management, (1996).
11. Robin I., "Gold without Gold Mining? Electronics Recycling Breaks New Ground". PRWeb Press Released. Accessed November, 2005. pp. 1-2, (2004)

12. Kyle E. M. and Carol P. Recycling Computers. Accessed Recycling Importance of Gold and Lead. November, (2005).
13. Ramirez P. J., Recuperación de Oro a partir de Chatarra Electrónica, U.A.E.H, 2008
14. C.Y. Yap y N. Mohamed. School of Chemical Sciences, Universiti Sains Malaysia, 11800 Minden, Penang, Malaysia. February 2007.
15. Wang Zhike School of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, PR China, Key Laboratory for Environmental Pollution Control, Xinxiang 453007, PR China, 2007.
16. Hamalainen, Matti / Hyvarinen, Olli (Outokumpu Technology Oyj), European Patent, 2007
17. M. Oliveira, A., Núcleo de Valorización de Materiales y minerales, Department of Metallurgical and Materials Engineering, Universidade Federal de Ouro Preto, Campus Morro do Cruzeiro, s.n. 35400-000 Ouro Preto, Minas Gerais, Brazil. 2007.
18. Wang, H., Centre for Material and Fibre Innovation, Deakin University, Geelong, Vic. 3217, Australia July 2007.
19. Lapidus L. G., del Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica de la UAM-I, enero 2007
20. N. Gönen y colaboradores. Department of Metallurgical and Materials Engineering, Osmangazi University, 26480 Eskişehir, Turkey. 2007.
21. Feng, D y J.S.J., Department of Chemical and Biomolecular Engineering, The University of Melbourne, Vic. 3010, Australia, March 2007.
22. M. A. Mas, F. L. Aguirre y G. Amaya Universidad Nacional de San Luis, Facultad de Ciencias Físicas, Matemáticas y Naturales, Chacabuco y Pedernera, (5700) San Luis-Argentina. 2007

23. Muir, Thomas (Queen's University at Kingston), Patent Cooperation Treaty Application, 2007
24. Ramírez P. R., Rivera L. I., Patiño C. F., Hernández C. L., Recuperación de Oro a partir de Chatarra Electrónica. Centro de Investigaciones en Materiales y Metalurgia, UAEH. Pachuca Hidalgo, México, 2008
25. Rivera L.I. , Estudio Cinético de Precipitación/Lixiviación de Plata en el Sistema $O_2 - S_2O_3^{2-} - S_2O_4^{2-}$,. Aplicación a Efluentes Industriales, Tesis Doctoral, Universitat de Barcelona, Facultat de Química, (2003).
26. Rosenqvist T., Fundamentos de Metalurgia Extractiva, capítulo 5, Cinética de la Reacción. Limusa, México, 2ª Edición, pp 127-161 (1987).
27. Viñals J., Cinética de las Reacciones Heterogeneas en Metalurgia Extractiva, Síntesis, España, 1ª Edición, Vol 1, Capítulo 7 pp 169-198, (2000).
28. G. Juárez L. Cinética de precipitación de plata y oro en los sistemas Ag-Cn- $S_2O_4^{2-}-O_2$ Y Au- $S_2O_3^{2-}-S_2O_4^{2-}-O_2$ aplicabilidad en efluentes industriales. U.A.E.H. Agosto 2007.

GLOSARIO

- EAA (espectroscopia de adsorción atómica): usa la adsorción de la luz para medir la concentración de la fase gaseosa de átomos, ya que la mayoría de las muestras son sólidas o líquidas, los átomos o iones de los análisis deben ser vaporizados a la flama o en un horno de grafito.
- EDX (Difracción de rayos X): es una técnica utilizado para identificar la composición elemental de la muestra o un área de interés del mismo. No puede funcionar sin el MEB.
- Efluente: líquido que fluye de un recipiente u otro sistema como lo pueden ser, agua o aguas residuales que fluyen fuera de un embalse o de una planta de tratamiento.
- Elución: extracción de una sustancia absorbida desde un lechoso poroso o columna de cromatografía disolvente adecuada.
- Jales: son desechos de la actividad minera, una vez que se han recuperado los metales comerciales mediante procesos físicos y químicos, son producto de la trituración y molienda del mineral.
- oro: es un elemento químico de número atómico 79, es un metal precioso blando de color amarillo. Su símbolo es AU (del latín *aurum*).
- Partes por millón (ppm): una medida e concentración, una medida de la calidad estadística de calidad del producto saliente.

- pH: se refiere al grado de acidez o basicidad de una solución, el cual se mide por la concentración del ión hidrógeno en ésta. Se expresa en valores que van desde 0 a 6 (solución ácida), valor medio 7 (solución neutra) y 8 a 14 (solución básica).

- Pirometalurgia: rama de la metalurgia en que la obtención y refinación de los metales procede utilizando calor, como en el caso de la fundición. Prácticamente todos los metales como el hierro, níquel, estaño y la mayor parte del cobre, oro y plata son obtenidos desde el mineral o su concentrado por métodos pirometalúrgicos.

- MEB (microscopio electrónico de barrido): crea una imagen ampliada de la superficie de un objeto. Su funcionamiento se basa en recorrer la muestra con un haz muy concentrado de electrones, de forma parecida al barrido de un haz de electrones por la pantalla.

- Mena: Minería

- tm (tonelada métrica): es el tercer múltiplo del kilogramo y sexto del gramo. También se llama Megagramo.

- Tiosulfatos: son las sales del hipotético ácido tiosulfúrico $H_2S_2O_3$.

- Tiourea: urea en la que el oxígeno ha sido sustituido por azufre.