



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

DOCTORADO EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES

**Tesis Doctoral**

**Cinética de lixiviación de plata contenida en un  
concentrado de cobre proveniente del distrito  
minero de Zimapán en el sistema  $S_2O_3^{2-} - OH^-$**

Para obtener el grado de

**Doctor en Ciencias de los Materiales**

**PRESENTA**

M. en C. Gabriel Cisneros Flores

**Director (a)**

Dr. Julio Cesar Juárez Tapia

**Codirector (a)**

Dr. Iván Alejandro Reyes Domínguez

**Comité**

Dr. Martín Reyes Pérez (Titular)

Dr. Gustavo Urbano Reyes (Suplente)

LGAC: Procesos de Metalurgia Extractiva

Mineral de la Reforma., Hidalgo., marzo de 2026



Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo  
Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería  
School of Engineering and Basic Sciences  
Director

Mineral de la Reforma, Hgo., a 09 de marzo de 2026

Número de control: ICBI-D/360/2026  
Asunto: Autorización de impresión.

MTRA. OJUKY DEL ROCIO ISLAS MALDONADO  
DIRECTORA DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA UAEH

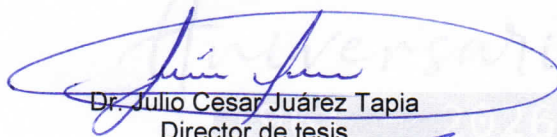
El Comité Tutorial de la tesis titulada "Cinética de lixiviación de plata contenida en un concentrado de cobre proveniente del distrito minero de Zimapán en el sistema  $S_2O_3^{2-} - OH^-$ ", realizado por el sustentante **Gabriel Cisneros Flores** con número de cuenta **336682** perteneciente al programa de **Doctorado en Ciencias de los Materiales (tradicional)**, una vez que ha revisado, analizado y evaluado el documento recepcional de acuerdo a lo estipulado en el Artículo 110 del Reglamento de Estudios de Posgrado, tiene a bien extender la presente:

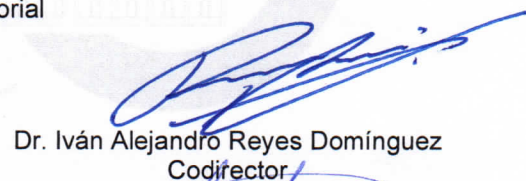
### AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN

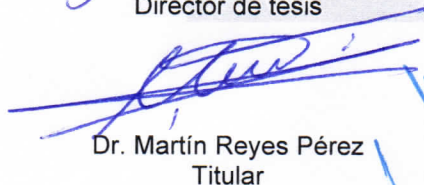
Por lo que el sustentante deberá cumplir los requisitos del Reglamento de Estudios de Posgrado y con lo establecido en el proceso de grado vigente.

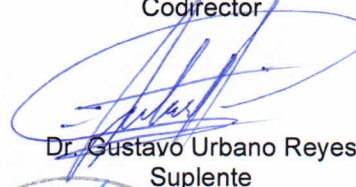
Atentamente  
"Amor, Orden y Progreso"

El Comité Tutorial

  
Dr. Julio Cesar Juárez Tapia  
Director de tesis

  
Dr. Iván Alejandro Reyes Domínguez  
Codirector

  
Dr. Martín Reyes Pérez  
Titular

  
Dr. Gustavo Urbano Reyes  
Suplente

Mtro. Gabriel Vergara Rodríguez  
Director del ICBI

GVRIBO

"Amor, Orden y Progreso"



Ciudad del Conocimiento, Carretera Pachuca-Tulancingo  
Km. 4.5 Colonia Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo,  
México. C.P 42184  
Teléfono: 52 (771) 71 720 00 Ext. 40001  
direccion\_icbi@uaeh.edu.mx, vergara@uaeh.edu.mx



uaeh.edu.mx

## Agradecimientos

La culminación de este trabajo representa el resultado de un proceso de aprendizaje, esfuerzo y crecimiento que fue posible gracias al apoyo de numerosas personas e instituciones. Por ello, deseo expresar mi más sincero agradecimiento a la **Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo**, en particular al **Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería**, al **Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales**, y al **Laboratorio de Metalurgia Extractiva**, por brindarme el espacio académico, los recursos y el respaldo institucional necesarios para el desarrollo de esta investigación y para mi formación durante el programa doctoral.

Asimismo, agradezco el apoyo federal otorgado a través de **SECITHI**, cuyo respaldo hizo posible la realización de mis estudios de posgrado y el desarrollo del presente trabajo de investigación mediante la beca escolar **No. 1076699**.

Deseo expresar mi más profundo agradecimiento a mi director de tesis, el **Dr. Julio César Juárez Tapia**, por su guía académica, sus valiosas observaciones científicas y el acompañamiento constante durante el desarrollo de esta investigación. Su experiencia, dedicación y compromiso con la formación académica fueron fundamentales para la realización y culminación de este trabajo. Sin embargo, mi gratitud hacia él trasciende el ámbito estrictamente académico. A lo largo de esta etapa encontré no solo a un director de tesis, sino también a una persona cuya confianza, apoyo y calidad humana marcaron profundamente este recorrido. Su presencia, consejo y solidaridad en distintos momentos representan para mí un gesto que valoro profundamente. Más allá de la formación académica, agradezco haber encontrado en él a un mentor y a un amigo.

Expreso también mi sincero agradecimiento a mi codirector de tesis, el **Dr. Iván Alejandro Reyes Domínguez**, por su invaluable apoyo técnico, su constante disposición para la discusión científica y el tiempo dedicado a la revisión y análisis de los distintos aspectos de esta investigación. Sus comentarios, orientación y acompañamiento en el desarrollo experimental y analítico de este trabajo fueron fundamentales para fortalecer la calidad científica del presente estudio.

De igual manera, agradezco al **Dr. Martín Reyes Pérez**, miembro titular de mi comité tutorial, y al **Dr. Gustavo Urbano Reyes**, miembro suplente, por su valiosa participación,

sus observaciones académicas y la disponibilidad mostrada durante las distintas etapas de evaluación de este proyecto de investigación.

Deseo también expresar un especial agradecimiento a la **secretaria Inés** por su apoyo y disposición a lo largo de este trayecto. Aprovecho también este espacio para ofrecerle una sincera disculpa por todos los “corajes” que en algún momento pude haber ocasionado durante las múltiples gestiones y trámites propios de la vida académica. Su paciencia, apoyo y amabilidad fueron siempre muy valiosos para mí, y le guardo un gran aprecio.

Asimismo, deseo expresar mi agradecimiento a la **Dra. Aislinn Michelle** por su valiosa colaboración académica, sus aportaciones científicas y el acompañamiento brindado durante el desarrollo de esta investigación. Su disposición para compartir conocimiento, así como sus observaciones y orientación, contribuyeron significativamente a mi crecimiento profesional y al fortalecimiento de este trabajo.

Agradezco de manera muy especial a mis compañeros de laboratorio, **Iván y Vanessa**, por el trabajo colaborativo, el apoyo constante y el compañerismo que hicieron posible muchas de las actividades experimentales de esta investigación. Más allá del ámbito académico, valoro profundamente su solidaridad, disposición y apoyo en distintos momentos de este proceso, gestos que reflejan una gran calidad humana y que siempre recordaré con sincera gratitud.

Extiendo también mi reconocimiento y agradecimiento a los encargados de los distintos laboratorios y equipos analíticos que contribuyeron al desarrollo de este trabajo, particularmente en las técnicas de DRX, MEB-EDS, FRX e ICP. Su apoyo técnico, orientación y disposición fueron fundamentales para la obtención y correcta interpretación de los resultados experimentales. De manera especial, deseo agradecer a la **Q. Verónica Hernández** por su valioso apoyo, su siempre amable disposición para colaborar y por las conversaciones tan agradables que acompañaron este trabajo.

Deseo expresar también mi más profundo agradecimiento a mi familia, cuyo apoyo, cariño y presencia han sido fundamentales a lo largo de estos años.

De manera muy especial, agradezco a **mi mamá, Rebeca**, quien ha sido el pilar más importante en mi vida y en esta etapa. Su amor, apoyo incondicional y confianza han sido la

base sobre la cual he podido construir cada uno de mis logros. Nada de lo que he alcanzado habría sido posible sin su presencia constante, su fortaleza y su capacidad de impulsarme siempre a seguir adelante, incluso en los momentos más difíciles. Su ejemplo de esfuerzo, dedicación y amor ha sido siempre una fuente de inspiración que me ha permitido mantenerme firme.

A mi **abuela Amelia**, quien en vida fue para mí una segunda madre, agradezco profundamente todo el amor, los valores y las enseñanzas que marcaron mi formación personal. Aunque hoy no pueda compartir este momento, su recuerdo y su ejemplo permanecen siempre presentes y forman parte de todo lo que hoy soy.

Quiero también expresar un agradecimiento muy especial a **MaFe**, quien fue mucho más que una simple compañera durante estos años. A lo largo de este doctorado compartió conmigo muchos de los momentos que marcaron esta etapa de mi vida. Su presencia, comprensión, apoyo constante y confianza estuvieron siempre presentes. Con ella compartí conversaciones, inquietudes, alegrías y también los desafíos propios de este periodo, y su compañía hizo que este camino fuera mucho más significativo. Por todo ello, guardo un profundo agradecimiento por haber compartido conmigo este importante capítulo de mi vida. Su recuerdo y todo lo vivido durante este tiempo ocuparán siempre un lugar muy especial en mi mente y en mi corazón.

Agradezco también a **Javier**, quien ha sido para mí una figura paterna y un apoyo constante a lo largo de mi vida, así como a mi tío **Rafael**, cuya presencia y guía han sido igualmente importantes para nuestra familia. Finalmente, agradezco a mis primos **Daniel** y **Gabriela**, quienes a lo largo de los años han sido más que primos: han sido como hermanos, compartiendo conmigo muchos de los momentos que han marcado mi vida.

Deseo también expresar mi gratitud al propio **proceso del doctorado**, el cual representó mucho más que la realización de un proyecto de investigación. A lo largo de estos tres años y medio esta experiencia puso a prueba mi constancia, mi capacidad de adaptación y mi compromiso con la ciencia. Cada desafío enfrentado, cada dificultad superada y cada aprendizaje adquirido contribuyeron de manera significativa a mi crecimiento no solo como profesional, sino también como persona. Sin duda, esta etapa marcó profundamente mi vida

y permanecerá siempre como uno de los periodos más significativos de mi formación académica y personal.

Finalmente, quiero dedicar también unas palabras a mis compañeros más fieles durante estos años: mis gatitos **Pelusa, Molly y Polo**. Con su compañía silenciosa y su cariño incondicional hicieron más llevaderos muchos de los momentos de trabajo, esfuerzo y reflexión que implicó este doctorado. Su presencia también forma parte de este recorrido.

Y, por último, expreso mi gratitud al **Creador**, a la fuente de todo aquello que es. A aquello que silenciosamente sostiene la vida, la conciencia y el conocimiento, y que se manifiesta en cada experiencia, en cada aprendizaje y en cada encuentro. Reconozco con humildad que todo lo vivido, comprendido y alcanzado forma parte de un camino más profundo de descubrimiento interior. A esa presencia que habita en el corazón de todo lo que existe, mi más sincero agradecimiento.

*“El agradecimiento es la memoria del corazón”*

**Lao-Tsé.**

## Resumen

La demanda creciente de procesos hidrometalúrgicos más selectivos y sostenibles ha impulsado el desarrollo de sistemas alternativos al cianuro para la recuperación de plata en matrices polimetálicas complejas. En este trabajo se evalúa el comportamiento cinético de la lixiviación de plata desde un concentrado de cobre del distrito minero de Zimapán (Hidalgo, México) en el sistema tiosulfato–hidróxido, bajo condiciones controladas de operación. El concentrado se caracterizó química y mineralógicamente, identificando una ley de  $402 \text{ g} \cdot \text{ton}^{-1}$  de Ag y a la argentotetraedrita ( $\text{Ag}_6\text{Cu}_4(\text{Fe},\text{Zn})_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ) como fase portadora dominante de Ag, acompañada de sulfuros de Cu, Fe, Zn y Pb.

Durante las pruebas experimentales se alcanzó una extracción máxima de plata cercana al 98 %, obtenida a  $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[\text{KOH}] = 0.002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $T = 338.15 \text{ K}$ , 600 rpm y un tamaño medio de partícula  $r_0 = 44 \text{ } \mu\text{m}$ , bajo una relación sólido/líquido que garantizó exceso de agente complejante. El análisis cinético de los datos experimentales, ajustados al modelo de núcleo decreciente, evidenció un régimen de control mixto con una energía de activación aparente de  $34.48 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  y órdenes de reacción de 0.63 y  $-0.39$  para tiosulfato e hidroxilo, respectivamente.

Un aspecto relevante del sistema estudiado es que estas conversiones se alcanzaron sin la adición de un oxidante externo, aprovechando el propio equilibrio redox del medio (tiosulfato–hidróxido) y la composición mineral de la muestra. En conjunto, los resultados obtenidos aportan una ecuación cinética operativa y criterios de operación que pueden emplearse para el diseño y la optimización de esquemas hidrometalúrgicos más sostenibles orientados a la recuperación de plata desde concentrados polimetálicos.

## Contenido

Resumen .....	I
Introducción.....	1
Planteamiento del problema .....	3
Justificación .....	4
Hipótesis.....	5
Objetivos.....	5
Objetivo general .....	5
Objetivos específicos.....	5
1. Estado del arte .....	6
1.1 Antecedentes.....	6
1.1.1 Contexto mineralógico y metalúrgico de Zimapán .....	6
1.1.2 Lixiviación con tiosulfato.....	7
1.2 Marco teórico.....	13
1.2.1 Metalurgia extractiva.....	13
1.2.2 Procesos de lixiviación .....	13
1.2.3 Fundamentos termodinámicos.....	21
1.2.4 Cinética química y velocidad de reacción .....	27
1.2.5 Molecularidad y Orden de reacción.....	29
1.2.6 Constante química de velocidad $k_q$ .....	29
1.2.7 Dependencia de la temperatura con la ley de Arrhenius .....	30
1.2.8 Cinética heterogénea.....	31
1.2.9 Velocidad de reacción en sistemas heterogéneos .....	32
1.2.10 Modelos idealizados para las reacciones sólido – fluido.....	34
1.2.11 Reacción sólido – líquido sin formación de capa de productos sólidos .....	37

1.2.12	Reacción sólido – líquido con formación de capa de productos sólidos.....	42
1.2.13	Modelización en sistemas sólido – fluido.....	45
2.	Desarrollo experimental .....	52
2.1	Análisis granulométrico.....	55
2.2	Análisis químico por espectrometría de emisión de plasma acoplada por inducción (ICP - OES) .....	55
2.3	Análisis por difracción de rayos X (DRX).....	56
2.4	Microscopía electrónica de barrido (MEB) y microanálisis de energía dispersiva de rayos X (EDS).....	56
2.5	Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) .....	57
2.6	Fluorescencia de rayos X (FRX) .....	57
2.7	Pruebas experimentales de lixiviación de Ag en el medio tiosulfato .....	58
2.8	Metodología para la realización del estudio cinético .....	60
3.	Resultados y discusión .....	63
3.1	Caracterización de la muestra.....	63
3.1.1	Caracterización química por espectrometría de emisión de plasma acoplado por inducción (ICP – OES).....	63
3.1.2	Análisis granulométrico.....	64
3.1.3	Caracterización mineralógica y superficial del concentrado por DRX y XPS 67	
3.1.4	Caracterización por microscopía electrónica de barrido – con análisis de energía dispersiva de rayos X (MEB - EDS).....	68
3.1.5	Caracterización cualitativa y semi – cuantitativa por fluorescencia de rayos X 74	
3.2	Lixiviación de Ag en el sistema $S_2O_3^{2-}$ - OH .....	75
3.2.1	Pruebas preliminares para el estudio de las variables de lixiviación.....	75

3.3	Mecanismo de disolución de la plata desde argentotetraedrita en medio tiosulfato – hidróxido.....	83
3.4	Evaluación de los efectos en la disolución de Ag del concentrado de cobre en el sistema $S_2O_3^{2-} - OH^-$ .....	84
3.5	Caracterización de residuos sólidos del proceso de lixiviación de Ag con tiosulfato	95
3.6	Análisis cinético de la lixiviación de Ag con tiosulfato .....	101
3.6.1	Etapa controlante del proceso.....	101
3.6.2	Efecto de la concentración de tiosulfato en la velocidad de disolución de plata: cálculo del orden de reacción $\alpha$ .....	104
3.6.3	Efecto de la concentración de OH en la velocidad de disolución de Plata: Calculo del orden de reacción $\beta$ .....	108
3.6.4	Efecto de la Temperatura en la velocidad de disolución de plata: cálculo de la Energía de activación (Ea).....	111
3.6.5	Efecto del tamaño de partícula en la velocidad de disolución de Ag .....	114
3.6.6	Efecto de la velocidad de agitación en la velocidad de disolución de Ag..	116
3.6.7	Efecto de la relación sólido/líquido (S/L) en la velocidad de disolución de Ag	118
3.7	Expresiones cinéticas.....	119
3.7.1	Modelado cinético .....	120
3.8	Resumen del proceso de lixiviación de plata desde un concentrado de cobre en el sistema tiosulfato – hidróxido .....	122
4.	Conclusiones.....	125
	Bibliografía.....	126
	ANEXO I. Procedimiento de ataque de muestra para análisis químico.....	143
	ANEXO II. Resultados del porcentaje de extracción de Ag ( $E_{Ag}$ %) bajo las variables operativas de estudio. ....	144

ANEXO III. Datos experimentales y linealizaciones cinéticas para el modelo de núcleo decreciente .....	180
--------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

## Índice de tablas

Tabla 1. Clasificación de Ácidos y Bases según la Teoría HSAB (Pearson, 1963).....	19
Tabla 2. Parámetros termodinámicos (log K) del sistema tiosulfato – plata a condiciones estándar .....	27
Tabla 3. Condiciones experimentales para la cinética de lixiviación de Ag en el sistema $S_2O_3^{2-} - OH^-$ .....	61
Tabla 4. Composición elemental del concentrado de cobre a diferentes tamaños de partícula obtenidas mediante espectrometría de emisión de plasma acoplado por inducción (ICP – OES) .....	63
Tabla 5. Plata por fracción granulométrica: masa, ley y distribución (acumulada y por fracción).....	65
Tabla 6. Distribución relativa de los elementos por fracción granulométrica del concentrado .....	67
Tabla 7. Composición semi-cuantitativa del concentrado por FRX (elementos representativos).....	74
Tabla 8. Evolución de la disolución de plata, pH y ORP en función del tiempo bajo condiciones estándar de lixiviación.....	77
Tabla 9. Resultados experimentales en la disolución de Ag medidos en el efecto de la concentración de KOH .....	84
Tabla 10. Resultados experimentales en la disolución de Ag medidos en el efecto de la concentración de tiosulfato.....	86
Tabla 11. Resultados experimentales en la disolución de Ag medidos en el efecto de la temperatura .....	88
Tabla 12. Resultados experimentales en la disolución de Ag medidos en el efecto del tamaño de partícula.....	90

Tabla 13. Resultados experimentales en la disolución de Ag medidos en el efecto de la velocidad de agitación .....	92
Tabla 14. Resultados experimentales en la disolución de Ag medidos en el efecto de la relación S/L .....	94
Tabla 15. Composición semi-cuantitativa del concentrado post – lixiviación mediante FRX (elementos representativos).....	100
Tabla 16. $X_{Ag}$ vs. t. Evaluación de las ecuaciones del control de la velocidad en la cinética de lixiviación de Ag.....	101
Tabla 17. Dependencia de la $k_{exp}$ con la concentración de tiosulfato en la conversión progresiva de Ag. Valores para calcular $\alpha$ .....	105
Tabla 18. Dependencia de la $k_{exp}$ con la concentración de KOH en la conversión progresiva de Ag. Valores para calcular $\beta$ .....	109
Tabla 19. Dependencia de la $k_{exp}$ con la temperatura en la conversión progresiva de Ag. Valores para calcular $E_a$ .....	112
Tabla 20. Dependencia de la $k_{exp}$ con el tamaño de partícula en la conversión progresiva de Ag .....	115
Tabla 21. Dependencia de la $k_{exp}$ con la velocidad de agitación en la conversión progresiva de Ag .....	117
Tabla 22. Resumen de parámetros cinéticos obtenidos en la lixiviación de Ag con tiosulfato .....	120
Tabla 23. Condiciones operativas, conversión de plata y constantes de velocidad experimentales y calculadas ( $k_{exp}$ , $k_{calc}$ ) para los ensayos de lixiviación realizados. ....	123

## Índice de figuras

Figura 1. Estructura molecular del ion tiosulfato ( $S_2O_3^{2-}$ ) .....	18
Figura 2. Diagramas de Pourbaix (Eh - pH) del sistema $S_2O_3^{2-}$ - $H_2O$ a 25 °C: a) con activación del ion sulfato ( $SO_4^{2-}$ ); b) sin la activación del ion sulfato ( $SO_4^{2-}$ ).....	24
Figura 3. Diagramas de Pourbaix del sistema Ag – $H_2O$ (a) y sistema $S_2O_3^{2-}$ - Ag – $H_2O$ (b), a 25 °C .....	26
Figura 4. Esquema del proceso heterogéneo sólido – fluido.....	32
Figura 5. Esquema del modelo de partícula porosa (núcleo no contrayente): conversión interna con tamaño externo constante. ....	35
Figura 6. Diagrama de partícula esférica reactiva según el modelo de núcleo sin reaccionar .....	35
Figura 7. Diagrama de reacción de una partícula esférica con formación de capa de productos según el modelo de núcleo sin reaccionar .....	36
Figura 8. Diagrama de una partícula en reacción con la difusión a través de la capa de cenizas como factor limitante.....	43
Figura 9. Diagrama de una partícula en reacción con la reacción química como factor limitante.....	45
Figura 10. Esquema de una partícula reaccionando con la difusión a través de la película fluida como barrera dominante.....	48
Figura 11. Diagrama de flujo para la lixiviación de Ag proveniente de un concentrado de cobre en el sistema tiosulfato – OH.....	54
Figura 12. Análisis químico del concentrado de cobre por espectrometría de emisión de plasma acoplado por inducción (ICP – OES).....	64
Figura 13. Distribución de plata por fracción y distribución acumulada en función del tamaño de partícula.....	66
Figura 14 Caracterización del concentrado de cobre: Difractograma del concentrado por DRX; b) XPS survey del concentrado.....	68
Figura 15. Micrografías MEB con análisis EDS representativo del concentrado: a) calcopirita, x1,200, 10 $\mu$ m, 20 kV; b) esfalerita, x1,700, 10 $\mu$ m, 20 kV; c) anglesita, x3,000, 5 $\mu$ m, 20 Kv; d) argentotetraedrita, x2,500, 10 $\mu$ m, 20 kV.....	70

Figura 16. Micrografías MEB–EDS de fases minoritarias no detectadas por DRX: a) galena, x4,000, 10 $\mu\text{m}$ , 20 kV; b) : oxi(hidróxido de hierro), x1,100, 10 $\mu\text{m}$ , 20 kV ..	72
Figura 17. Micrografías MEB–EDS de fases minoritarias de Ag no detectadas por DRX: a) Ag - Te, x1,200, 10 $\mu\text{m}$ , 20 kV; b) Ag – Cu – Fe – Te – Bi – O, x1,200, 10 $\mu\text{m}$ , 20 kV. ....	73
Figura 18. Proceso de disolución de Ag y parámetros de solución a condiciones estándar. (a) $E_{\text{Ag}}(\%)$ ; (b) ORP (mV vs SHE); (c) pH. Condiciones: 298.15 K; $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 0.15 \text{ M}$ ; $[\text{KOH}] = 0.002 \text{ M}$ ; $\text{S/L} = 20 \text{ g L}^{-1}$ ; $r_0 \approx 44 \mu\text{m}$ ; $\omega = 600 \text{ min}^{-1}$ . ....	79
Figura 19. Diagramas Eh – pH del sistema $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} - \text{OH}^-$ con la adición de iones: a) $[\text{Fe}^{3+}] = 10 \mu\text{M}$ , b) $[\text{Cu}^{2+}] = 0.4 \text{ mM}$ .....	80
Figura 20. Evolución de la cantidad disuelta de (a) cobre y (b) hierro durante las pruebas preliminares de lixiviación en medio tiosulfato ( $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 0.15 \text{ M}$ $[\text{KOH}] = 0.002 \text{ M}$ , $V = 0.25 \text{ L}$ ).....	81
Figura 21. (a) Especiación de Cu a Eh (vs SHE) = 0.20 V, $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 0.15 \text{ M}$ , $[\text{Cu}]_{\text{tot}} = 400 \mu\text{M}$ , $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , en el intervalo pH 6.0–8.5 .....	82
Figura 22. Esquema de lixiviación de plata en medio alcalino con tiosulfato en la fase mineral argentotetraedrita.....	83
Figura 23. Efecto de diferentes concentraciones de KOH (0.002 a $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) en la disolución de Ag: a) % de lixiviación, b) % máximos de disolución, c) pH y d) ORP (mV vs SHE) .....	85
Figura 24. Efecto de diferentes concentraciones de tiosulfato ( $0.005$ a $0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) en la disolución de Ag: a) % de lixiviación, b) % máximos de disolución, c) pH y d) ORP (mV vs SHE) .....	87
Figura 25. Efecto de la temperatura ( $288.15 - 338.15 \text{ K}$ ) en la disolución de Ag: a) % de lixiviación, b) % máximos de disolución, c) pH y d) ORP (mV vs SHE) .....	89
Figura 26. Efecto del tamaño de partícula ( $150 - < 37 \mu\text{m}$ ) en la disolución de Ag: a) % de lixiviación, b) % máximos de disolución, c) pH y d) ORP (mV vs SHE) .....	91
Figura 27. Efecto de la velocidad de agitación ( $200 - 1200 \text{ min}^{-1}$ ) en la disolución de Ag: a) % de lixiviación, b) % máximos de disolución, c) pH y d) ORP (mV vs SHE) .....	93
Figura 28. Efecto de la relación S/L (20, 100 y $200 \text{ gr L}^{-1}$ ) en la disolución de Ag: a) % de lixiviación, b) % máximos de disolución, c) pH y d) ORP (mV vs SHE) .....	94

Figura 29. Difractograma de los sólidos post – lixiviación del concentrado de cobre.....	96
Figura 30. Micrografías MEB–EDS de fases identificadas en el residuo de lixiviación: a) Cu – Fe – S, x2,200, 10 $\mu\text{m}$ , 20 kV; b) Zn – S, x1,400, 10 $\mu\text{m}$ , 20 kV; c) Pb – S, x1,400, 10 $\mu\text{m}$ , 20 Kv; d) Pb – S – O, x2,200, 10 $\mu\text{m}$ , 20 kV .....	98
Figura 31. Micrografías MEB–EDS de las fases derivadas de sulfosales en el residuo de lixiviación: a) Fe – As – S, x3,000, 5 $\mu\text{m}$ , 20 kV; b) Cu – Fe – Pb – S – O, x2,000, 10 $\mu\text{m}$ , 20 Kv; c) Cu – Fe – Pb – Bi, x3,000, 5 $\mu\text{m}$ , 20 Kv.....	99
Figura 32. Cinética de disolución de plata en medio tiosulfato–hidróxido. (a) Conversión $X_{\text{Ag}}$ vs. tiempo; b) ajuste a los modelos de difusión en película líquida, reacción química superficial y difusión a través de la capa de producto .....	103
Figura 33. a) gráfica $X_{\text{Ag}}$ vs t a distintas concentraciones de $\text{S}_2\text{O}_3$ , b) datos experimentales ajustados al modelo de control por reacción química durante la lixiviación de Ag a distintas concentraciones de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ .....	105
Figura 34. Orden de reacción ( $\alpha$ ) con respecto a la concentración de $\text{S}_2\text{O}_3$ en la lixiviación de Ag .....	107
Figura 35. a) gráfica $X_{\text{Ag}}$ vs t a distintas concentraciones de KOH, b) datos experimentales ajustados al modelo de control por reacción química durante la lixiviación de Ag a distintas concentraciones de KOH.....	109
Figura 36. Orden de reacción ( $\beta$ ) con respecto a la concentración de KOH en la lixiviación de Ag .....	110
Figura 37. Gráfica $X_{\text{Ag}}$ vs t a distintas temperaturas, b) datos experimentales ajustados al modelo de control por reacción química durante la lixiviación de Ag a distintas temperaturas.....	112
Figura 38. Calculo de energía de activación ( $E_a$ ) de la lixiviación de Ag usando el modelo de Arrhenius .....	113
Figura 39. Gráfica $X_{\text{Ag}}$ vs t a diferentes tamaños de partícula, b) datos experimentales ajustados al modelo de control por reacción química durante la lixiviación de Ag a diferentes tamaños de partícula .....	114
Figura 40. Representación de las constantes experimentales de velocidad vs. al inverso del radio inicial de la partícula. ....	115

Figura 41. Gráfica  $X_{Ag}$  vs  $t$  a diferentes velocidades de agitación, b) datos experimentales ajustados al modelo de control por reacción química durante la lixiviación de Ag a diferentes velocidades de agitación ..... 116

Figura 42. Efecto de la velocidad de agitación sobre la velocidad de la cinética de lixiviación de Ag ..... 117

Figura 43. a) gráfica  $X_{Ag}$  vs  $t$  a diferentes relaciones S/L, b) datos experimentales ajustados al modelo de control por reacción química y control por difusión en la capa de producto durante la lixiviación de Ag a diferentes velocidades de agitación ..... 119

Figura 44 Comparación entre el log de las las constantes experimentales  $\log(k_{exp})$  y el log de las constantes calculadas  $\log(k_{calc})$  obtenidas mediante el modelo cinético propuesto ..... 121

## Introducción

Durante las últimas décadas, el crecimiento exponencial de la población, junto con el vertiginoso avance tecnológico, ha llevado paralelamente a un aumento en el uso y demanda de metales estratégicos y metales nobles, entre ellos la plata (Ag). Dada la importancia de este metal, se ha considerado crítico en la economía actual por su alta conductividad eléctrica y propiedades antibacterianas, con aplicaciones crecientes en electrónica, dispositivos médicos y energía fotovoltaica (Li & Adachi, 2019; Marambio-Jones & Hoek, 2010; Ozbek et al., 2011; Rout et al., 2025). En este contexto, México figura entre los principales productores mundiales de este metal. En particular, el distrito minero de Zimapán, ubicado en Hidalgo, México, constituye una zona de gran relevancia histórica y actual, asociada a la producción de concentrados polimetálicos mediante flotación, a partir de los cuales es posible la recuperación de Cu, Zn, Pb y Ag desde menas de elevada complejidad mineralógica (Angeles et al., 2017; Espinosa et al., 2009; Poliquin, 2009). Por lo tanto, mejorar rutas de recuperación eficientes y sostenibles de Ag representa un interés tecnológico y económico a nivel nacional e internacional (Geological Survey, 2024; *The Silver Institute*, 2024). Considerando lo anterior, el procesamiento de los yacimientos minerales se ha intensificado, acelerando el agotamiento de cuerpos minerales de alta ley, aumentando la complejidad mineralógica de menas y concentrados polimetálicos y reduciendo la selectividad de agentes convencionales (Zarzuela et al., 2024).

El uso de cianuro, tradicionalmente empleado en la extracción de metales preciosos, se encuentra cada vez más restringido debido a normativas ambientales y a su baja selectividad en matrices polimetálicas, donde compite con especies activas de Cu, Fe, As y Sb (Fernández, 2024). Derivado de esto, el interés por adoptar procesos metalúrgicos que estén alineados a los objetivos de sostenibilidad cada vez es mayor, posicionando al tiosulfato ( $S_2O_3^{2-}$ ) como una alternativa prometedora. Dicho agente complejante, ha sido identificado como un lixivante selectivo para metales preciosos como el oro y la plata y ambientalmente benigno. Además, ha demostrado ser eficaz incluso en matrices mineralógicas refractarias, donde los métodos convencionales suelen mostrar una eficiencia limitada (Kaya, 2019; Zhao et al., 2020).

No obstante, la lixiviación con tiosulfato enfrenta barreras técnico-científicas relacionadas con su estabilidad química, los efectos del pH y Eh, la interacción con metales interferentes y la limitada comprensión de la cinética de disolución de plata en condiciones alcalinas. Esta falta de conocimiento restringe la optimización del proceso y dificulta su escalamiento para el tratamiento de concentrados polimetálicos bajo criterios de sostenibilidad (Blanco-Vino et al., 2024; Hernández et al., 2025). Estudios recientes han señalado que, en matrices complejas, la cinética observada corresponde a un comportamiento aparente afectado por reacciones paralelas, formación de capas secundarias y cambios en la superficie reactiva, lo que complica la predicción del proceso mediante modelos simplificados (Islas et al., 2020). En este contexto, se requiere un análisis detallado de la respuesta cinética del sistema, en el cual la mineralogía acompañante desempeña un papel determinante en la especiación del tiosulfato, la estabilidad de los complejos metálicos y la formación de productos pasivantes.

El presente trabajo atiende esta necesidad mediante un estudio sistemático del sistema tiosulfato – hidróxido, evaluando su comportamiento real en un concentrado polimetálico de cobre del distrito de Zimapán. A partir de la integración entre caracterización mineralógica, análisis químico, evaluación cinética y el estudio de condiciones operativas, esta investigación establece un modelo cinético operativo y proporciona criterios para definir ventanas de operación y tiempos de residencia útiles para el diseño y eventual escalamiento de procesos hidrometalúrgicos más sostenibles.

## Planteamiento del problema

Aun con el gran interés por el uso de tiosulfato como alternativa a los procesos de cianuración en la recuperación de plata, los estudios existentes sobre la cinética en concentrados polimetálicos reales son escasos y generalmente con un alcance limitado (Nkuna et al., 2022). La mayoría de estudios cinéticos de lixiviación se desarrollan con muestras sintéticas o en fases minerales puras, condiciones que no representan la complejidad mineralógica y química de concentrados reales como los del distrito minero de Zimapán, donde coexisten sulfuros y sulfosales de Cu, Fe, Zn, Pb, Sb y As que alteran la estabilidad del tiosulfato, modifican el Eh y favorecen la formación de especies pasivantes.

Cuando se han estudiado concentrados reales, los sistemas utilizados suelen ser químicamente más complejos, incorporando amoníaco, cobre añadido, agentes oxidantes externos o estabilizantes adicionales. Estos componentes modifican en gran medida la especiación del tiosulfato, su ruta de degradación y el mecanismo de disolución de Ag, por lo que los modelos cinéticos reportados no son directamente transferibles a un sistema simple tiosulfato – hidróxido. De igual forma, muchos estudios previos evalúan incompletamente los parámetros de operación, obstaculizando la determinación rigurosa de parámetros cinéticos.

Como consecuencia, no existe una descripción de la cinética de lixiviación de plata desde concentrados polimetálicos de Zimapán que contengan sulfosales de Ag empleando un sistema eficiente a base de tiosulfato - hidróxido, sin cobre catalítico añadido ni oxidantes externos. Esta ausencia de información limita la optimización del proceso, impide definir condiciones operativas robustas y dificulta establecer criterios de diseño para tecnologías extractivas sostenibles aplicables a materiales polimetálicos reales.

Por lo tanto, se requiere un estudio sistemático que evalúe la respuesta del sistema tiosulfato– hidróxido bajo condiciones controladas, determine los parámetros cinéticos, identifique el régimen de control, analice los efectos de la mineralogía acompañante y describa el mecanismo global de disolución de Ag. Con esta información, permitirá avanzar hacia procesos más eficientes (reducción de costos), selectivos y ambientalmente benignos para el procesamiento de concentrados complejos provenientes de Zimapán.

## Justificación

La sustitución o reducción del uso de cianuro en matrices complejas es una prioridad técnica y regulatoria. En concentrados polimetálicos —como los de Zimapán— la coexistencia de Cu, Zn, Fe, Pb, Sb y As dificulta la recuperación de Ag por reacciones paralelas y pérdida de selectividad de los esquemas tradicionales. En este contexto, el tiosulfato ( $S_2O_3^{2-}$ ) se perfila como alternativa alcalina y menos tóxica, con evidencia de buen desempeño en materiales refractarios. Sin embargo, aunque el tiosulfato ha demostrado alta selectividad hacia metales preciosos, también forma complejos con metales base como el cobre, lo que puede alterar el consumo de reactivo, la especiación del medio y, en consecuencia, la velocidad de disolución en matrices polimetálicas reales. Por ello, los resultados generados en sistemas ideales — como plata metálica o fases puras— no pueden extrapolarse directamente; se requiere conocer el comportamiento cinético en el concentrado real para entender cómo la mineralogía acompañante condiciona la respuesta del sistema  $S_2O_3^{2-}$ -OH.

El presente trabajo atiende directamente esta problemática mediante un enfoque aplicado, al establecer un marco cinético-operativo para la lixiviación de plata con tiosulfato en un concentrado polimetálico de cobre proveniente del distrito minero de Zimapán. La generación de parámetros cinéticos, la identificación de la etapa controlante y la definición de ventanas de operación permiten traducir la química del sistema en criterios de ingeniería útiles para la estimación de tiempos de residencia, selección de condiciones operativas y evaluación preliminar de su viabilidad de escalamiento. Desde el punto de vista científico, el estudio contribuye a una mejor comprensión de los mecanismos y la rapidez de disolución de la plata en una matriz mineralógica compleja, ampliando el conocimiento cinético más allá de sistemas simplificados. Desde una perspectiva tecnológica e industrial, los resultados benefician directamente a la industria minera y metalúrgica al proporcionar información confiable para la toma de decisiones orientadas a reducir el uso de reactivos altamente tóxicos, mejorar la eficiencia del proceso y minimizar riesgos operativos y ambientales. Adicionalmente, los resultados son transferibles a otras operaciones que procesen concentrados con características mineralógicas similares, lo que otorga al trabajo un alcance regional y potencialmente nacional en el desarrollo de tecnologías extractivas más seguras y eficientes.

## Hipótesis

En un medio alcalino tiosulfato–hidróxido, el tiosulfato es capaz de lixiviar de manera eficiente la plata contenida en sulfosales complejas presentes en un concentrado polimetálico de cobre refractario, gracias a la formación de complejos solubles Ag–tiosulfato, constituyéndose en una alternativa no cianurada para el tratamiento de este tipo de minerales.

## Objetivos

### Objetivo general

Determinar los parámetros cinéticos y operativos que controlan la lixiviación de plata contenida en un concentrado polimetálico de cobre del distrito de Zimapán, mediante el estudio sistemático en un medio tiosulfato – hidróxido, con el fin de establecer un modelo cinético, comprender el mecanismo global de disolución de la plata y definir las condiciones bajo las cuales el proceso presenta un comportamiento eficiente

### Objetivos específicos

- ❖ Caracterizar químicamente, mineralógicamente y superficialmente el concentrado polimetálico mediante fluorescencia de rayos X (FRX), espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES), difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido acoplada a espectroscopía de energía dispersiva (MEB-EDS) y espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS), con el fin de identificar las especies minerales que contienen plata, los elementos que modulan la reactividad, la distribución granulométrica y las características superficiales que influyen en la disolución.
- ❖ Diseñar y ejecutar ensayos de lixiviación variando la relación sólido – líquido (S/L), la concentración de tiosulfato ( $[S_2O_3^{2-}]$ ), la concentración de hidróxido ( $[OH^-]$ ), la temperatura (T), el tamaño de partícula ( $d_p$ ) y la velocidad de agitación, registrando adicionalmente las variaciones de pH y Eh, con el fin de obtener curvas de conversión

$X(t)$  y evaluar el efecto de estas variables sobre el comportamiento cinético del concentrado.

- ❖ Caracterizar los residuos sólidos generados tras la lixiviación mediante Difracción de rayos X (DRX), fluorescencia de rayos X (FRX) y microscopía electrónica de barrido acoplada a espectroscopía de energía dispersiva (MEB-EDS), con el fin de identificar las transformaciones mineralógicas ocurridas en el concentrado, evaluar los cambios en la composición química global tras la lixiviación y describir la evolución superficial por medio de los análisis morfológicos y elementales obtenidos mediante MEB-EDS.
- ❖ Determinar los parámetros cinéticos fundamentales: constante aparente de velocidad, órdenes de reacción y energía de activación ( $E_a$ )— mediante el análisis de las curvas de conversión  $X(t)$  y la aplicación de modelos de núcleo decreciente Shrinking Core Model (SCM) y sus linealizaciones, con el fin de identificar el régimen de control (químico, difusional o mixto) y establecer la ecuación cinética global que describe la disolución de plata en el sistema tiosulfato – hidróxido

## 1. Estado del arte

### 1.1 Antecedentes

#### 1.1.1 Contexto mineralógico y metalúrgico de Zimapán

El distrito minero de Zimapán, ubicado en el estado de Hidalgo, México, ha sido históricamente uno de los más relevantes del país en la extracción de metales no ferrosos como plata (Ag), plomo (Pb), zinc (Zn) y cobre (Cu). Desde la época colonial hasta la actualidad, la riqueza que posee mineralógicamente hablando ha dado origen a una importante actividad minera basada en cuerpos tipo skarn y vetas hidrotermales. Estas estructuras geológicas complejas han generado concentrados polimetálicos ricos en sulfuros y oxihidróxidos metálicos, cuya heterogeneidad representa un reto técnico considerable para los procesos de recuperación metalúrgica (Espinosa et al., 2009).

En esta misma región, las grandes cantidades de residuos mineros como los de flotación, se caracterizan por una composición compleja, conteniendo metales valiosos y potencialmente tóxicos como Ag, Pb, Sb y As. El estudio elaborado por Ruiz et al. (2024) evaluó estos residuos sólidos en zonas urbanizadas, caracterizándolos por tamaño de partícula y contenido elemental utilizando ICP-OES, DRX y SEM-EDS. Se confirmó la presencia de minerales como hedenbergita y cubanita, mientras que elementos como Fe resultaron abundantes, pero no contaminantes, en contraste con Ag y Pb, que presentaron concentraciones adecuadas para considerarse fuentes secundarias viables de extracción con menor impacto ambiental. Este hallazgo refuerza la visión de Zimapán no sólo como un sitio histórico de producción, sino también como un escenario prometedor para la recuperación de metales mediante procesos sostenibles, como la lixiviación con tiosulfato en sistemas heterogéneos.

En concordancia, Muñoz et al. (2025), realizaron la caracterización mineralógica de jales provenientes de la mina “El Espíritu” en Zimapán, identificando fases como argentita, pirita, polibasita y arsenopirita, y evaluaron su potencial aprovechamiento mediante un sistema alternativo de lixiviación tiourea–oxalato, alcanzando una recuperación de hasta 87.7 % de Ag. Asimismo, se reportó que dichas muestras poseen características geoquímicas favorables para la generación de drenaje ácido, enfatizando la necesidad de generar procesos extractivos más selectivos y ambientalmente responsables como lo es el uso de tiosulfato.

### 1.1.2 Lixiviación con tiosulfato

Uno de los estudios pioneros y relevantes para esta investigación es la realizada por Wejman-Gibas et al. (2015), quienes evaluaron la recuperación de Ag proveniente de un residuo sólido generado de la lixiviación a presión de un concentrado de sulfuros de cobre industrial, empleando tiosulfato de sodio y amoníaco. La importancia de esta investigación radica en la similitud que conlleva el procesamiento de muestras polimetálicas con una matriz similar a la del presente estudio. Sus resultados demostraron que al incrementar las concentraciones de tiosulfato (hasta 1.0 mol/dm<sup>3</sup>) y amoníaco (hasta 0.8 mol/dm<sup>3</sup>) se alcanzó una recuperación de plata del 75 %, mientras que un tratamiento previo con NaOH permitió liberar especies de

argentojarosita, logrando una eficiencia cercana al 100 % en condiciones ambientales. A pesar de los grandes resultados, el estudio no abordó el modelado cinético. Este vacío limita la posibilidad de extrapolar sus hallazgos a sistemas más complejos y sostenibles, donde se requiere comprender a fondo la cinética de disolución y los parámetros que controlan la reacción. Por tanto, su investigación respalda la viabilidad técnica del uso de tiosulfato, pero al mismo tiempo subraya la necesidad de estudios cinéticos rigurosos.

Bae et al. (2020), estudiaron el comportamiento de disolución de oro y plata en un concentrado sulfurado proveniente de la mina Sunshin, Corea del Sur, utilizando una solución de tiosulfato de amonio con adición de sulfato cúprico como agente catalítico. Mediante un enfoque sistemático, evaluaron el efecto de variables clave como concentración de tiosulfato (0.05 - 0.5 M),  $\text{CuSO}_4$  (0.05 - 0.25 M), relación sólido-líquido (0.2 - 0.5), temperatura (40 - 60 °C), tiempo (1 - 4 h) y pH (7 - 9.5), alcanzando recuperaciones superiores al 99 % para ambos metales bajo condiciones óptimas (0.5 M  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ , 0.05 M  $\text{CuSO}_4$ , 60 °C, pH 9.5 y S/L 0.2). El estudio destaca por su eficiencia operativa y claridad experimental, sin embargo, presenta un vacío técnico importante al limitarse a un análisis empírico basado en eficiencia de disolución sin desarrollar un modelo cinético formal ni determinar parámetros cinéticos como órdenes de reacción o energía de activación. Esta omisión restringe la aplicabilidad de los resultados a escalas mayores o condiciones distintas, y evidencia la necesidad de investigaciones complementarias que integren el modelado matemático del sistema tiosulfato-hidróxido en concentrados reales, en línea con los principios de optimización y sostenibilidad planteados en la presente tesis.

Roldán et al. (2020) realizaron un estudio cinético preliminar sobre la lixiviación de plata y oro contenidos en un material mineralizado proveniente del estado de Hidalgo, México, empleando tiosulfato de sodio como agente lixivante. En condiciones ambientales (298 K, pH 7 - 10, concentración de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  entre 200 y 500  $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ), se obtuvo una recuperación máxima del 80 % para la plata, determinada mediante un análisis detallado de la cinética de disolución. Los autores encontraron que el proceso está gobernado por un mecanismo de control difusional, con una energía de activación baja (3.15 kJ/mol) y un orden de reacción negativo con respecto al tiosulfato ( $n = -0.61$ ), lo que sugiere que incrementos en la concentración del agente lixivante no mejoran la velocidad de disolución. Aunque el estudio

empleó herramientas experimentales y matemáticas sólidas para describir el proceso, su diseño presenta limitaciones que dificultan su extrapolación a sistemas industriales, como la ausencia de un análisis sistemático de parámetros operativos como velocidad de agitación, tamaño de partícula y tiempo óptimo de reacción. Este enfoque, si bien útil como base teórica, resalta la necesidad de estudios más integrales que consideren la interacción de variables físico-químicas y que desarrollen modelos cinéticos robustos orientados a la optimización de procesos sostenibles en matrices polimetálicas.

(Teja et al., 2020) estudiaron la lixiviación de miargirita ( $\text{AgSbS}_2$ ) en el sistema  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ – $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y realizaron un análisis cinético formal apoyado en diseño factorial de experimentos. Evaluaron el efecto de temperatura,  $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ ,  $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$ , tamaño de partícula ( $d_p$ ) y velocidad de agitación, encontrando que la temperatura fue la variable más influyente y estimando una energía de activación  $E_a = 57.19 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; reportaron, además, que la agitación no afectó la velocidad en medio básico y concluyeron control por reacción química. Con condiciones óptimas ( $P_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$ ,  $T = 338 \text{ K}$ ,  $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 0.5 \text{ M}$ ,  $[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 0.05 \text{ M}$ ,  $d_p = -105 + 74 \mu\text{m}$ , 360 min), lograron altas disoluciones de Ag y propusieron modelos cinéticos y estadísticos para describir el proceso. Aunque el estudio aporta parámetros cinéticos sólidos en una fase sulfosal específica, no aborda el comportamiento en matrices polimetálicas reales como el concentrado de cobre, brecha que se cubrirá con el presente trabajo.

(Chen et al., 2022) investigaron la capacidad de disolución de oro y plata a partir de un concentrado sulfurado complejo utilizando una solución innovadora de tiosulfato con cobre y tartrato como sistema catalítico. Evaluaron sistemáticamente el efecto de variables operativas como temperatura, pH inicial, y concentraciones de  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  y tartrato, logrando extracciones de hasta 74.50 % de oro y 36.33 % de plata bajo condiciones directas, y hasta 82.60 % y 70.38 %, respectivamente, tras un pretratamiento por tostación oxidativa. El estudio destaca por proponer un sistema más estable y ambientalmente benigno en comparación con las soluciones tradicionales  $\text{Cu}$ – $\text{NH}_3$ –tiosulfato, gracias al rol quelante del tartrato que reduce el consumo de tiosulfato. No obstante, el enfoque se limita a un análisis empírico de eficiencia sin desarrollar un modelo cinético formal que relacione las condiciones de operación con la velocidad de disolución o energía de activación. Además,

aunque se reconocen las reacciones clave y se identifican mecanismos de pérdida de plata, el estudio no propone ecuaciones de velocidad ni evalúa el orden de reacción, lo cual restringe su aplicabilidad a escenarios de diseño o escalamiento.

Banijamali et al. (2022) realizaron un estudio integral sobre la disolución y extracción de plata a partir de un concentrado de ZnS con contenido de Ag<sub>2</sub>S (580 ppm), empleando un sistema lixivante compuesto por tiosulfato de sodio (0.01 M), metabisulfito de sodio (0.2 M), sulfato de cobre (0.01 M) y ácido ascórbico (2.8 mM). Bajo estas condiciones, alcanzaron una eficiencia de disolución del 90.5 %, especialmente con relaciones sólido-líquido reducidas (0.05). Además, evaluaron el proceso de extracción con disolventes orgánicos, logrando extracciones máximas en solo 15 minutos, a pH inicial mayor de 1.5 y concentraciones de extractante superiores a 0.1 M. Aunque el trabajo presenta un riguroso análisis experimental y termodinámico del sistema de extracción con determinación de parámetros como m y n en las ecuaciones de equilibrio, se enfoca primordialmente en la eficiencia práctica y no desarrolla un modelo cinético formal de la etapa de lixiviación. Por lo tanto, los resultados proporcionan una base operativa valiosa, pero refuerzan la necesidad de investigaciones que integren modelado cinético, como propone el presente estudio.

Chen et al. (2023) estudiaron la lixiviación de Ag<sub>2</sub>S mediante un sistema alternativo libre de amoníaco compuesto por sulfato de cobre, tartrato y tiosulfato, diseñado como una opción ambientalmente más segura y estable que los tradicionales sistemas. Mediante experimentos sistemáticos, se determinó que el sistema estaba controlado químicamente con una energía de activación de 43.49 kJ/mol, y órdenes de reacción de 0.49 para Cu<sup>2+</sup>, 1.37 para tartrato y 0.92 para tiosulfato. Sin embargo, el estudio se limita a materiales sintéticos de alta pureza y no aborda la aplicación en matrices polimetálicas reales.

Hou et al. (2024) propusieron un novedoso proceso de pretratamiento oxidativo por etapas usando persulfato para facilitar la lixiviación eficiente de oro y plata desde un concentrado de pirita refractaria proveniente de Chihuahua, México. El procedimiento consistió en una oxidación inicial por calentamiento y una segunda etapa sostenida a temperatura ambiente, activada por los propios iones Fe<sup>2+</sup> liberados durante la primera etapa. Este tratamiento generó cambios mineralógicos en la reducción de tamaño de partícula (D<sub>80</sub>: 11.17 μm), aumento en la porosidad y exposición de los metales preciosos, lo que permitió alcanzar

eficiencias de extracción de hasta 92.2 % para el oro y 88.6 % para la plata utilizando un sistema ecológico Cu(II)–glicina–tiosulfato. Aunque el trabajo destaca por su enfoque ambientalmente responsable y su eficacia comprobada frente a métodos tradicionales como cianuración, el estudio se limita a matrices sulfuradas de alta pureza y no evalúa la influencia de especies interferentes comunes en concentrados polimetálicos.

Buronov et al. (2025) desarrollaron un estudio detallado sobre la lixiviación de concentrados sulfurados ricos en oro y plata utilizando el sistema tiosulfato–amoníaco–cobre, con el objetivo de optimizar condiciones operativas y evaluar el efecto de diversos aditivos como ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), dietilentriamina (DETA), glicina, glicerol y difosfato de adenosina (ADP). Bajo condiciones optimizadas (0.5 M Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1.0 M NH<sub>3</sub>, 0.1 M Cu<sup>2+</sup>, pH 12, 25 °C, 2 h), alcanzaron una extracción de 87 % de Au y 43 % de Ag. El uso de ADP incrementó la recuperación de oro a 91 % y redujo el consumo de tiosulfato de 0.37 M a 0.28 M, mejorando así la sostenibilidad del proceso. Además, se presentó un modelo cinético de pseudo-primer orden, evidenciando una mejora significativa en la tasa de reacción con aditivos. sin embargo, no desarrollan un modelo cinético que valide la velocidad de disolución, no estiman *E<sub>a</sub>* ni órdenes de reacción para la plata, y no vinculan los resultados con algún mecanismo de control.

Hernández et al. (2025) elaboraron un estudio cinético donde compararon entre los sistemas de lixiviación de plata con cianuro y tiosulfato, utilizando jales provenientes de la presa de relaves Velasco (Hidalgo, México), los cuales contenían 83 g/ton de Ag y 0.28 g/ton de Au. Bajo condiciones controladas de pH, temperatura y concentración de reactivos, se obtuvieron recuperaciones máximas de 93 % para tiosulfato (a 298 K) y 92 % para cianuro (a 323 K). Los autores determinaron energías de activación de 23.13 kJ/mol para el tiosulfato y 21.7 kJ/mol para el cianuro, así como un orden de reacción elevado respecto al pH en el sistema tiosulfato (*n*= 3.27), lo que evidenció su alta sensibilidad a esta variable. El estudio aporta datos valiosos al enfocarse en residuos mineros reales y establecer parámetros cinéticos clave; sin embargo, su análisis se centró en variables químicas, sin abordar de forma explícita la influencia de factores operativos como el tamaño de partícula o la velocidad de agitación, los cuales pueden tener un efecto significativo en la eficiencia del proceso y en la comprensión detallada de su comportamiento cinético.

Si bien gran parte de la literatura reciente sobre tiosulfato se ha enfocado en la lixiviación de metales como oro y plata, también existen investigaciones que han demostrado la eficiencia de disolución de otros metales, como el cobre. Por ejemplo, Salinas et al. (2022) evaluaron el sistema tiosulfato – oxígeno para la recuperación de cobre desde residuos electrónicos, obteniendo recuperaciones de cobre de hasta el 99%, siendo un mecanismo mixto el controlante de la reacción con una  $E_a$  de 25.78 kJ/mol. Estos resultados refuerzan el potencial del tiosulfato como agente lixivante versátil, incluso frente a matrices ricas en cobre. No obstante, este mismo comportamiento plantea interrogantes respecto a su selectividad en sistemas donde coexisten metales nobles y cobre en alta proporción, como sucede en concentrados polimetálicos cuya fase dominante es la calcopirita. En estos casos, es fundamental estudiar experimentalmente cómo influye la presencia de Cu en la eficiencia del proceso de disolución de plata, validando su aplicabilidad en matrices complejas y optimizar su desempeño bajo criterios de sostenibilidad.

Finalmente, Cisneros y colaboradores en 2025 realizaron un análisis termodinámico y experimental sobre la lixiviación de un sulfuro de plata de alta pureza en presencia de cationes metálicos como  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{2+}$ , los cuales son comunes en muestras polimetálicas. Su estudio evidenció que estos metales generan interferencias significativas en la recuperación de plata mediante mecanismos como la reducción competitiva del Cu(II), la formación de complejos insolubles o la degradación directa del tiosulfato. Como contribución conceptual, los autores propusieron el término “metales tiosulfacidas” para referirse a aquellos elementos cuya presencia compromete la estabilidad del sistema tiosulfato y reduce su eficiencia (Cisneros et al., 2025). Si bien el trabajo aporta una base sólida sobre los efectos de interferencia química, no incluye un análisis cinético, ni evalúa el comportamiento del sistema bajo variación de parámetros operativos como temperatura, velocidad de agitación o tamaño de partícula. Esta limitación refuerza la necesidad de estudios cinéticos, orientados a cuantificar la influencia de estas variables y optimizar la recuperación de plata en matrices complejas. Además, resulta crítico verificar si, en materiales polimetálicos donde la calcopirita es la fase dominante (como ocurre en muchos concentrados de cobre), la eficiencia del proceso de disolución de plata con tiosulfato se mantiene, ya que la coexistencia de estos metales podría alterar el equilibrio químico y la selectividad del sistema, comprometiendo su aplicabilidad en contextos reales y sostenibles.

## 1.2 Marco teórico

### 1.2.1 Metalurgia extractiva

La metalurgia extractiva es la rama de la ingeniería metalúrgica encargada de estudiar y aplicar principios físico - químicos implicados en la obtención de metales a partir de recursos naturales o secundarios. Su objetivo principal es separar los elementos metálicos de valor de su matriz original —ya sea mineral, escoria, residuo o subproducto— mediante procesos que permitan su recuperación en forma útil y comercial. Esta disciplina se divide tradicionalmente en tres áreas fundamentales: la pirometalurgia, que emplea altas temperaturas; la electrometalurgia, que utiliza energía eléctrica para la reducción de metales; y la hidrometalurgia, que implica el uso de soluciones acuosas para la disolución selectiva y posterior recuperación de los metales. Particularmente, la hidrometalurgia se ha convertido en un eje clave de la metalurgia extractiva moderna, especialmente por su capacidad de operar bajo condiciones más controladas y sostenibles que los procesos térmicos. Mediante etapas como lixiviación, separación sólida – líquido, concentración y recuperación final (mediante precipitación, cementación o extracción por solventes), es posible tratar minerales de baja ley, residuos mineros y materiales reciclados (Restrapo., n.d.).

### 1.2.2 Procesos de lixiviación

La palabra lixiviación proviene del latín:” Lixivia – ae” que significa lejía. En roma, el término solía referirse a los jugos que destilan uvas posteriores a pisarlas, o aceitunas antes de molerlas. En hidrometalurgia, este concepto evolucionó para describir el proceso mediante el cual un agente, generalmente en solución acuosa, disuelve lo más selectivamente posible un metal contenido en un sólido mineral, escoria o residuo industrial. En otras palabras, el proceso de lixiviación implica la extracción de uno o varios elementos de interés desde una fase sólida hacia una fase líquida, permitiendo una posterior recuperación. Este proceso constituye una de las operaciones fundamentales dentro de la hidrometalurgia, y se ha

utilizado durante siglos, desde los lavados primitivos con agua para extraer sal o metales solubles, hasta los sistemas modernos que utilizan reactivos específicos como cianuro, ácido clorhídrico, tiosulfato o glicina para la recuperación de metales estratégicos. En su aplicación metalúrgica moderna, la lixiviación permite tratar minerales de baja ley o residuos secundarios, mediante condiciones controladas de pH, temperatura y concentración, facilitando la disolución de metales en forma de especies iónicas o complejadas (Ballester et al., 2000).

Estequiométricamente, la reacción de lixiviación se puede expresar según la ecuación (1.1):



donde  $M_{(s)}$  representa el metal objetivo en estado sólido,  $Lix_{(aq)}$  el agente lixivante en solución, y  $M - Lix_{(aq)}$  el complejo metálico soluble resultante. Dependiendo de la naturaleza de la muestra, así como del metal que se desee disolver, la reacción puede ser de tipo ácido – base, redox o formación de complejos.

Existen diversos procesos de lixiviación, clasificadas según el tipo de reactor, así como el objetivo técnico y el mecanismo químico. A continuación, se detallan las principales:

#### 1) Según el entorno de operación

- a) Lixiviación en pila (Heap leaching): El mineral extraído, ya sea por métodos de minería a cielo abierto o subterránea, debe someterse a una etapa de acondicionamiento mediante trituración (chancado) y, en algunos casos, aglomeración. Este pretratamiento tiene como finalidad alcanzar una granulometría controlada que favorezca un adecuado coeficiente de permeabilidad durante la lixiviación. Una vez preparado, el mineral se apila en estructuras de sección trapezoidal, cuya altura y geometría se diseñan cuidadosamente para optimizar el proceso. Sobre estos montones se aplica la solución lixivante, la cual percola a través del material sólido, arrastrando consigo los metales disueltos. La solución resultante, conocida como solución rica, se recolecta en la base de la pila y se envía a la planta de recuperación, donde se extrae el componente metálico o salino de interés. El exceso de solución, una vez tratada y reacondicionada, es reciclada hacia las pilas, minimizando así el consumo de agua fresca. No obstante, es común que se requiera reponer las pérdidas por evaporación mediante la adición de agua nueva. La cancha

de lixiviación se refiere al área impermeabilizada sobre la cual se construyen las pilas de mineral. En función del manejo del sitio, se distingue entre lixiviación en pilas dinámicas, cuando la cancha es recuperada para procesar nuevos minerales, y lixiviación en pilas estáticas o permanentes, cuando el material agotado permanece en el sitio sirviendo de base para nuevas pilas sucesivas. (León et al., 2025).

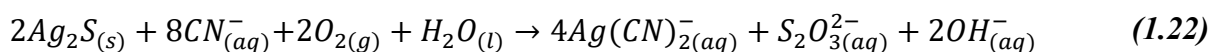
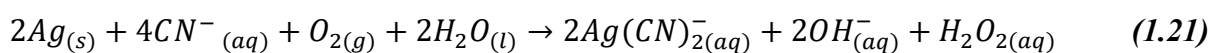
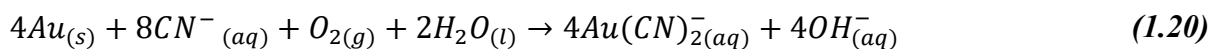
- b) Lixiviación en batea (Vat leaching): Este método de lixiviación, tradicionalmente conocido como lixiviación en bateas o estanques, consiste en poner en contacto un lecho de mineral con una solución acuosa que percola a través del material y se acumula en la base del recipiente o estanque, promoviendo la disolución selectiva del metal de interés. Para ser tratado mediante esta técnica, el mineral debía presentar contenidos metálicos altos o muy altos, una mineralogía favorable y una cinética de disolución suficientemente rápida, permitiendo alcanzar recuperaciones significativas en un periodo relativamente corto (de 3 a 14 días). Además, se requería que el mineral fuera fácilmente percolable, con un tamaño de partícula medio y en cantidades que justificaran la alta inversión de capital inicial que implicaba el diseño y construcción de las bateas. No obstante, debido al agotamiento de yacimientos con estas características y al surgimiento de métodos más eficientes y sostenibles, esta técnica ha caído en desuso y se considera actualmente obsoleta en la industria minera moderna. (Eftekhari et al., 2023).
- c) Lixiviación en tanque agitado (Tank leaching): La lixiviación por agitación es una técnica hidrometalúrgica que se emplea preferentemente para minerales de leyes medias a altas, especialmente cuando el material genera un alto contenido de finos tras el chancado, o bien cuando el metal de interés se encuentra finamente diseminado dentro de la matriz mineralógica, lo cual exige una molienda previa para liberar adecuadamente los valores metálicos. Este método también se aplica frecuentemente en el tratamiento de calcinas de tostación y concentrados metalúrgicos, debido a su capacidad de lograr una disolución más eficiente mediante el contacto íntimo entre el sólido y la solución lixivante. Para asegurar una adecuada suspensión de partículas y maximizar el área de contacto, la agitación se realiza a través de mecanismos mecánicos o burbujeo neumático, dependiendo del sistema y del tipo de pulpa a tratar. Comparado con procesos como la lixiviación en pilas, esta técnica permite alcanzar

altas recuperaciones metálicas en tiempos significativamente menores, usualmente del orden de horas, lo cual la convierte en un método continuo, automatizable y eficaz para ciertas tipologías de minerales. No obstante, presenta limitaciones importantes asociadas a su alto costo de inversión y operación, además de requerir etapas adicionales de molienda y separación sólido-líquido (mediante espesadores o filtros), lo que puede incrementar la complejidad del proceso global. Las ventajas que presenta este método son: alta eficiencia de extracción del metal deseado, tiempos cortos de residencia, permite automatización y control del proceso, es adecuado para minerales alterados o con alta generación de finos. Sin embargo, posee algunas desventajas como: elevados costos operativos y de capital, necesidad de molienda previa y requisición de equipos adicionales para la separación sólido – líquido (Wadsworth Sec & Miller, n.d.).

- d) Lixiviación in situ (In situ leaching): técnica hidrometalúrgica empleada para la recuperación de metales directamente del subsuelo, sin necesidad de extracción física del mineral. Este método consiste en la inyección de soluciones acuosas—ya sea agua pura o con agentes químicos lixiviantes—directamente en el cuerpo mineralizado, promoviendo la disolución selectiva de los metales de interés. Posteriormente, la solución enriquecida es extraída a través de pozos de recuperación para su procesamiento. Esta técnica ha sido aplicada exitosamente en la recuperación de uranio, cobre y, en algunos casos, incluso metales del grupo del platino. Su viabilidad depende en gran medida de las condiciones geológicas del yacimiento, como la porosidad, permeabilidad, grado de disseminación del mineral y su profundidad. Además, requiere un adecuado confinamiento para evitar la migración de soluciones lixiviantes fuera de la zona mineralizada, lo que representa uno de los principales retos ambientales. (O’gorman et al., 2004).
- 2) Según el mecanismo químico: Ácida, básica, redox y complejante (Free & Moats, 2014).
- 3) Según el objetivo del proceso (Ntakamutshi et al., 2017):
- a) Lixiviación selectiva: diseñada para disolver específicamente un metal (e.g., plata en matrices polimetálicas).
  - b) Lixiviación total: busca la extracción completa de todos los componentes metálicos.

### 1.2.2.1 Proceso de lixiviación convencional: cianuración

La cianuración es el proceso más ampliamente utilizado a nivel industrial para la recuperación de metales preciosos como el oro y la plata. Su eficiencia se atribuye a la formación de complejos solubles con estos metales, en particular los complejos de dicianoaurato y dicianoargentato, bajo condiciones ligeramente alcalinas (pH 10 – 11). Este método, desarrollado a finales del siglo XIX, ha sido perfeccionado hasta convertirse en el estándar para la industria minera global gracias a su alta selectividad y bajo costo operativo (Sparrow & Woodcock, 1995). Las reacciones que ocurren en la extracción de oro y plata con cianuro se muestran a continuación (Luna & Lapidus., 2000):

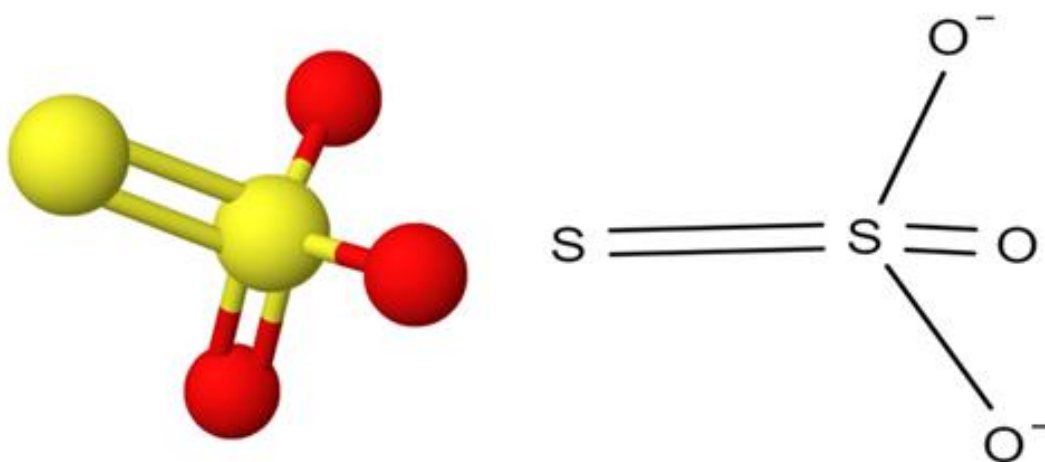


Sin embargo, su aplicación enfrenta diversas limitaciones, especialmente en matrices complejas que contienen sulfuros de cobre, arsénico u otros metales, los cuales pueden consumir cianuro de forma parasitaria o formar precipitados estables que reducen la recuperación de metales nobles (Dai et al., 2012). Además, el cianuro es una sustancia la cual presenta alta toxicidad, sujeta a crecientes restricciones ambientales, especialmente en regiones donde los impactos sobre la salud humana y los ecosistemas son motivo de preocupación social y normativa (Johnson, 2015). Esta combinación de eficiencia técnica y alto riesgo ambiental ha incentivado la búsqueda de agentes lixiviantes alternativos, más benignos desde el punto de vista ecológico. Entre estos, destacan el tiosulfato, el cual es ampliamente utilizado dada su baja toxicidad y eficacia en matrices refractarias (Hilson & Monhemius, 2006; Zhang et al., 2022). Asimismo, otros agentes prometedores incluyen la glicina, un aminoácido biodegradable que ha mostrado alta eficiencia en la disolución de oro y plata bajo condiciones suaves, la tiourea, conocida por su cinética rápida pero limitada por su toxicidad relativa, y los agentes biogénicos como los metabolitos microbianos, que representan una vía emergente para la lixiviación verde (Hilson & Monhemius, 2006; Jorjani & Askari Sabzkoohi, 2022; Li et al., 2023).

Cabe recalcar que, la elección de un reactivo como agente lixiviante, debe considerar varios factores tales como: costo del reactivo, selectividad del agente complejante, carácter físico/químico del elemento a lixiviar, efecto del reactivo en el reactor de lixiviación y capacidad para ser regenerado y reintegrado al proceso.

### 1.2.2.2 Ion tiosulfato: Propiedades y mecanismos de reacción

El tiosulfato de Sodio es una sal inorgánica la cual se compone de iones de sodio ( $\text{Na}^+$ ) y iones de tiosulfato ( $\text{S}_2\text{O}_3$ ). El ion tiosulfato es un polianión con una estructura tetraédrica. Consiste en un átomo de azufre (S) central que está enlazado a tres átomos de oxígeno (O) mediante enlaces simples (S-O). Uno de los átomos de oxígeno también está enlazado a otro átomo de azufre, formando un enlace disulfuro (S-S) (figura 1.1).



**Figura 1.** Estructura molecular del ion tiosulfato ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ )

El ion tiosulfato es un ligando multifacético que se ha investigado ampliamente por su capacidad para formar complejos con una serie de iones metálicos. Gracias a sus propiedades distintivas, el tiosulfato tiene una importancia considerable en diversas aplicaciones que van desde los procedimientos industriales, como la extracción de metales preciosos, hasta los ámbitos medioambiental y médico. El tiosulfato es un polianión flexible que tiene una carga negativa de (-2). Es utilizado como ligando en complejos de coordinación y forma

compuestos con muchos metales diferentes. En solución acuosa, el tiosulfato puede actuar como un reductor y puede ser oxidado a sulfito ( $\text{SO}_3^{2-}$ ) o sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ). La solvatación de tiosulfato de sodio en agua provoca una reacción endotérmica, lo que significa que la temperatura del disolvente disminuye. Se funde a  $56\text{ }^\circ\text{C}$  en su agua de cristalización, y la pierde completamente a los  $100\text{ }^\circ\text{C}$ ; a temperaturas más elevadas se descompone (Adams, 2016).

- Características del tiosulfato como agente ligando

El tiosulfato actúa como un ligando bifuncional lo que significa que posee la capacidad de coordinarse con los iones metálicos a través de dos categorías de átomos donantes: el azufre terminal (S) y el oxígeno (O). Esta dualidad en sus sitios de coordinación le permite formar complejos estables con una amplia gama de metales, tanto duros como blandos, de acuerdo con los principios de la teoría de ácidos y bases duros y blandos (HSAB). En la tabla (1), se presenta la clasificación de ácidos y bases basada en esta teoría propuesta por Pearson en 1963. El azufre, como donante "blando", muestra una afinidad pronunciada por los metales blandos, como el oro (I) y la plata (I), mientras que el oxígeno, un donante "duro", normalmente se coordina con los metales más robustos, como el hierro (III) y otros metales de transición (Pearson, 1963; Trachevskii et al., 2008). Esta característica bifuncional es crucial para la adaptabilidad del tiosulfato, ya que le permite asumir varios modos de coordinación que dependen del medio químico y la naturaleza del metal, ya sea a través de un enlace bidentado (que utiliza azufre y oxígeno) o monodentado (que emplea solo uno de los dos átomos donantes).

**Tabla 1. Clasificación de Ácidos y Bases según la Teoría HSAB (Pearson, 1963)**

Clasificación	Ácidos	Bases
Duros	$\text{H}^+$ , $\text{Li}^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Be}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Sn}^{2+}$ $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Ti}^{4+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{BF}_3$ , $\text{Co}^{3+}$ , $\text{As}^{3+}$	$\text{F}^-$ , $\text{OH}^-$ , $\text{H}_2\text{O}$ , $\text{NH}_3$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{PO}_4^{3-}$ , O

<b>Intermedio</b>	Fe <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , N <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , SO <sub>2</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>
<b>Blandos</b>	Cu <sup>+2+</sup> , Ag <sup>+</sup> , Au <sup>+</sup> , Hg <sup>+</sup> , Pd <sup>2+</sup> , Pt <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , Tl <sup>+</sup> , I <sup>+</sup>	I <sup>-</sup> , S <sup>2-</sup> , SCN <sup>-</sup> , PPh <sub>3</sub> , CO, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>

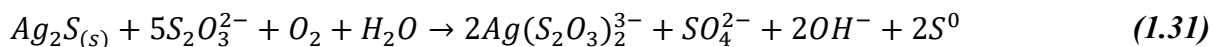
Su comportamiento como ligando y sus atributos complejantes le confieren un estatus destacado en la química de coordinación, lo que facilita su papel como instrumento fundamental en el establecimiento de complejos estables con metales de transición y metales preciosos.

### 1.2.2.3 Reacciones de tiosulfato con metales preciosos: oro y plata

La química de lixiviación con tiosulfato en la recuperación de metales nobles como el oro y plata consiste en la formación de complejos solubles estables, los cuales son producto de reacciones redox. En un entorno oxidante, el metal en su estado cero es oxidado a su forma catiónica, mientras que el tiosulfato actúa como agente complejante, formando aniones solubles que facilitan su posterior recuperación en fases siguientes del proceso. Para el oro, el mecanismo general se expresa mediante la siguiente reacción (Bryce et al., 2003; Mahmoud & Awad, 2019; Yonezu et al., 2007):



En el caso de la plata, el proceso ocurre de manera análoga; sin embargo, en la mayoría de los escenarios hidrometalúrgicos, especialmente en matrices minerales o concentrados polimetálicos, la plata se encuentra presente como sulfuro (Ag<sub>2</sub>S), por lo que la etapa inicial del proceso implica su oxidación. La ecuación (1.31) esquematiza la complejación de plata en medio acuoso y en presencia de un oxidante:



En esta reacción, el sulfuro de plata es oxidado por el oxígeno molecular, liberando plata que es estabilizada en solución mediante la formación del complejo tiosulfato  $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$ . Como subproductos del proceso se generan azufre elemental ( $S^0$ ), ion sulfato ( $SO_4^{2-}$ ) y iones hidroxilo ( $OH^-$ ), que reflejan el carácter redox de la reacción. Los productos resultantes de la ecuación (1.31) estarán determinados por múltiples factores, entre los que destacan la naturaleza y características mineralógicas de la muestra, así como las condiciones experimentales del proceso de lixiviación. Variables como el pH, el potencial redox (ORP) y la concentración de los reactivos influyen significativamente en el comportamiento químico del tiosulfato, condicionando tanto la eficiencia del proceso como la formación de subproductos (Puente-Siller et al., 2013, 2014; Salinas-Rodríguez et al., 2016).

### 1.2.3 Fundamentos termodinámicos

Si bien el entendimiento químico de las reacciones de lixiviación resulta esencial para establecer las bases del proceso, es igualmente importante verificar si dichas reacciones son termodinámicamente viables en las condiciones operativas propuestas. En este sentido, la termodinámica permite predecir la dirección espontánea de las reacciones, la estabilidad de los complejos metálicos formados y la influencia de parámetros como el pH y el potencial redox (Eh) en el equilibrio del sistema. Para la lixiviación con tiosulfato, el análisis termodinámico es especialmente relevante debido a la inestabilidad del agente en medios oxidantes, su capacidad para formar múltiples especies complejadas y la sensibilidad del proceso a variaciones en las condiciones del medio. Por lo tanto, en este apartado se abordarán los aspectos termodinámicos fundamentales del sistema  $Ag - S_2O_3^{2-}$ , incluyendo el uso de diagramas de para ilustrar la estabilidad del tiosulfato, la oxidación de la plata metálica y la formación del complejo tiosulfato – plata.

De acuerdo con Vignes (2013), el análisis de propiedades termodinámicas tales como entropía, entalpia, potencial y energía libre de Gibbs, es el primer paso para analizar las

reacciones extractivas, y los diagramas de Pourbaix (Eh - pH), permiten identificar las regiones de estabilidad del agente complejante, así como del complejo formado.

### 1.2.3.1 Energía libre de Gibbs y potencial de celda

En el análisis termodinámico de la lixiviación, el criterio de espontaneidad está regido por el cambio en la energía libre de Gibbs. Para una reacción general del tipo:



el cambio de energía libre estándar se calcula como:

$$\Delta G^\circ = rG_R^\circ + sG_S^\circ - aG_A^\circ = -RT \ln K \quad (1.41)$$

donde  $G_i^\circ$  es la energía libre estándar de formación de cada especie,  $R$  es la constante de los gases,  $T$  la temperatura absoluta y  $K$  la constante de equilibrio de la reacción. Esta relación permite cuantificar si una reacción es termodinámicamente favorable y cuál será el grado de conversión esperado bajo condiciones estándar. En el caso de la formación del complejo, un  $\Delta G^\circ$  negativo implicará que la reacción se ve favorecida termodinámicamente (Ballester, 2000; Levenspiel, 2010).

### 1.2.3.2 Diagramas de Pourbaix (Eh - pH)

Los diagramas de Pourbaix, o diagramas de potencial – pH, son una herramienta termodinámica altamente valiosa para evaluar la estabilidad de especies y compuestos en solución acuosa, mediante la representación gráfica de regiones de predominio en función del pH y el potencial redox (Eh) (Marín et al., 2020; Patel et al., 2019).

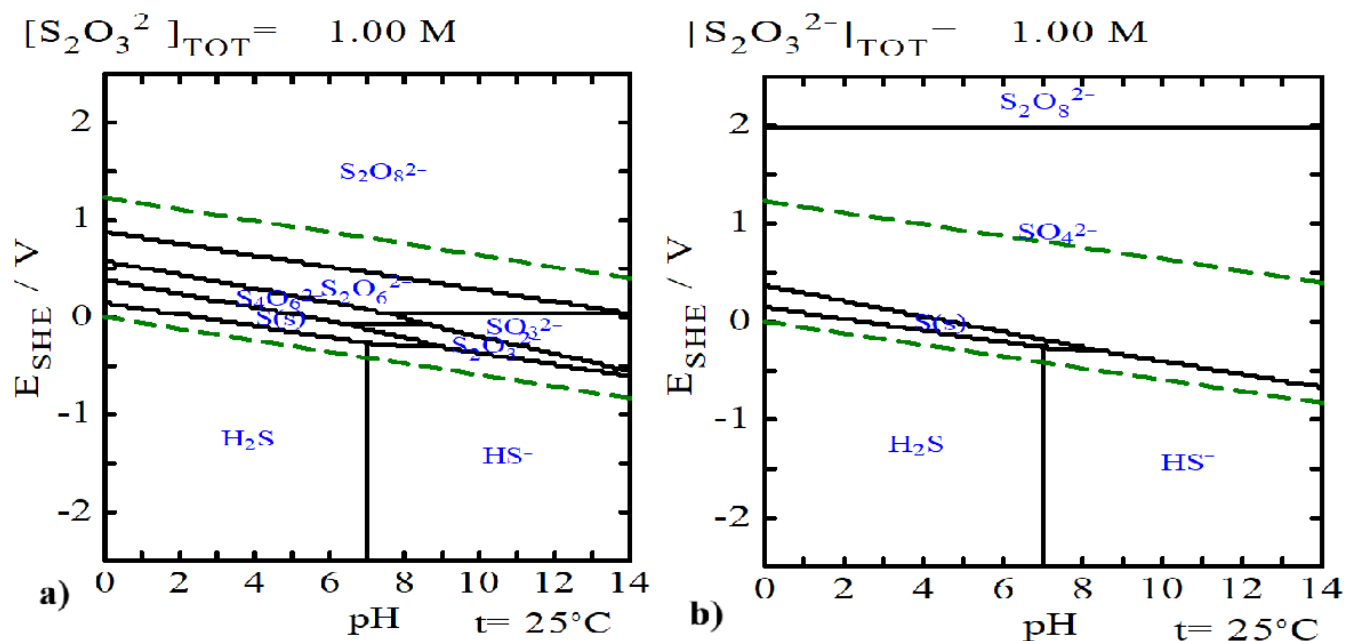
En el contexto de la lixiviación de Ag con tiosulfato, estos diagramas permiten: definir la ventana de estabilidad del agente complejante, frente a procesos de oxidación en productos como sulfatos, politionatos o azufre elemental, permitir conocer las condiciones en las cuales la plata metálica puede oxidarse a Ag(I) o en su defecto, transformarse en especies pasivantes

como  $\text{Ag}_2\text{S}$  y  $\text{Ag}_2\text{O}$  y corroborar la existencia de regiones de predominio donde el complejo tiosulfato – plata es termodinámicamente favorable

La Figura 2 muestra los diagramas de Pourbaix para fases acuosas del sistema  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  a  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , empleando una concentración de tiosulfato de  $1.0\text{ M}$  realizados en el software Hydra MEDUSA. Cabe destacar que se presentan dos distintas figuras del mismo sistema; la figura (2a) ilustra el comportamiento del sistema desactivando el ion  $\text{SO}_4^{2-}$ , mientras que la Figura (2b) este se ha dejado activo. Esta comparación gráfica permite analizar cómo la inclusión del ion sulfato afecta la región de estabilidad del tiosulfato.

En la Figura 2a, se observa que el tiosulfato presenta una región de predominio clara en el intervalo de pH 6 a 10 y potenciales redox menores a  $0.25\text{ V}$ . Además, en este escenario se visualizan especies intermedias como sulfito ( $\text{SO}_3^{2-}$ ), tetrionato ( $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ ) y disulfato ( $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ ), lo cual evidencia la secuencia de degradación oxidativa progresiva del tiosulfato en condiciones de oxidación moderada. También aparece el azufre elemental ( $\text{S}^0$ ) como especie estable en un rango de pH ligeramente neutro y potenciales cercanos a  $0\text{ V}$ , lo que confirma que esta fase puede actuar como producto intermedio y pasivante del proceso. Esto proporciona una visualización clara de los productos intermedios y transitorios antes de llegar a la forma más oxidada. Por otro lado, al activar el ion sulfato (Figura 2b), el sistema favorece exclusivamente su formación como especie dominante, eliminando visualmente cualquier otra región de estabilidad junto con la formación de azufre elemental ( $\text{S}^0$ ). Esto se debe a la alta estabilidad termodinámica del  $\text{SO}_4^{2-}$ , lo que lo convierte en el producto final más favorecido, incluso en potenciales bajos. Esta representación justifica su aparición en diversas ecuaciones estequiométricas del proceso de lixiviación con tiosulfato como el producto de descomposición principal. Esta observación justifica su aparición como producto final en diversas ecuaciones estequiométricas del proceso de lixiviación con tiosulfato. Además, cabe destacar que no se observan especies intermedias como sulfitos o politionatos, lo cual indica que, bajo condiciones altamente oxidantes y alcalinas, el sulfato representa el estado final más estable del azufre en solución. Esta conclusión es coherente con lo reportado por Ou et al. (2023), quienes identificaron la secuencia de transformación del tiosulfato como:  $\text{S}_2^{2-} \rightarrow \text{S}^{2-} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{S}_n^{2-} (n > 2) / \text{S}_4\text{O}_6^{2-} \rightarrow \text{S}_3\text{O}_6^{2-} \rightarrow \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ , una ruta de oxidación unidireccional e irreversible bajo sistemas con exceso de oxígeno y medio

fuertemente alcalino. Esto refuerza la importancia de controlar cuidadosamente el potencial y el pH en sistemas de lixiviación, ya que la oxidación excesiva del tiosulfato puede llevar a su degradación completa, afectando la eficiencia del proceso y aumentando el consumo del agente lixivante.



**Figura 2. Diagramas de Pourbaix (Eh - pH) del sistema  $S_2O_3^{2-} - H_2O$  a 25 °C: a) con activación del ion sulfato ( $SO_4^{2-}$ ); b) sin la activación del ion sulfato ( $SO_4^{2-}$ )**

Aunado a que la oxidación del tiosulfato se describe generalmente como un proceso unidireccional, algunos estudios han demostrado que ciertas especies intermedias, como el tetrationato y tritionato pueden experimentar reacciones reversibles que regeneran parcialmente tiosulfato. Esta posibilidad resulta relevante para procesos de lixiviación prolongados, ya que permitiría disminuir la demanda de reactivo y mejorar la eficiencia global del sistema, siempre que las condiciones termodinámicas del medio lo permitan.

El análisis de la Figura (3a) indica que, bajo condiciones oxidantes, especialmente en medio alcalino, pueden formarse fases sólidas como  $Ag_2O_{(s)}$ ,  $AgO_{(s)}$ , y  $Ag_2O_3_{(s)}$ , las cuales son potencialmente pasivantes. Estas especies interfieren con la eficiencia del proceso de

lixiviación al impedir el contacto efectivo entre el agente oxidante y la superficie metálica. Por ello, el uso de un agente complejante como el tiosulfato, que estabiliza al  $\text{Ag}^+$  en forma de complejos solubles, es fundamental para mantener alta eficiencia de recuperación, especialmente en medios alcalinos. En contraste, la Figura 3b muestra el diagrama de estabilidad termodinámica del sistema  $\text{Ag} - \text{H}_2\text{O}$ , ampliando la ventana de disolución eficiente del metal precioso y evitando la formación de especies pasivantes. Al formar complejos solubles con  $\text{Ag}^+$  tales como:  $\text{AgS}_2\text{O}_3^-$ ,  $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$  y  $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$  se evita la precipitación de óxidos y se amplía la ventana de estabilidad para la disolución de plata. La formación de estos complejos está fuertemente influenciada por la concentración de tiosulfato y el potencial redox del medio. Se recomienda operar a potenciales menores a 250 mV vs. SHE, ya que por encima de este umbral el tiosulfato sufre oxidación progresiva, formando productos como tetrionato, sulfito y eventualmente sulfato, lo que reduce su efectividad como agente complejante (Urzúa-Abarca et al., 2018). En cuanto al pH, aunque los complejos tiosulfato-plata muestran estabilidad en un amplio intervalo (pH 2 - 12), se ha demostrado que a valores menores de 5 el tiosulfato comienza a descomponerse, lo que compromete su funcionalidad (Bae et al., 2020). Por tanto, se recomienda operar en condiciones ligeramente alcalinas, donde se garantiza tanto la estabilidad del agente lixivante como una eficiente oxidación de la plata metálica.

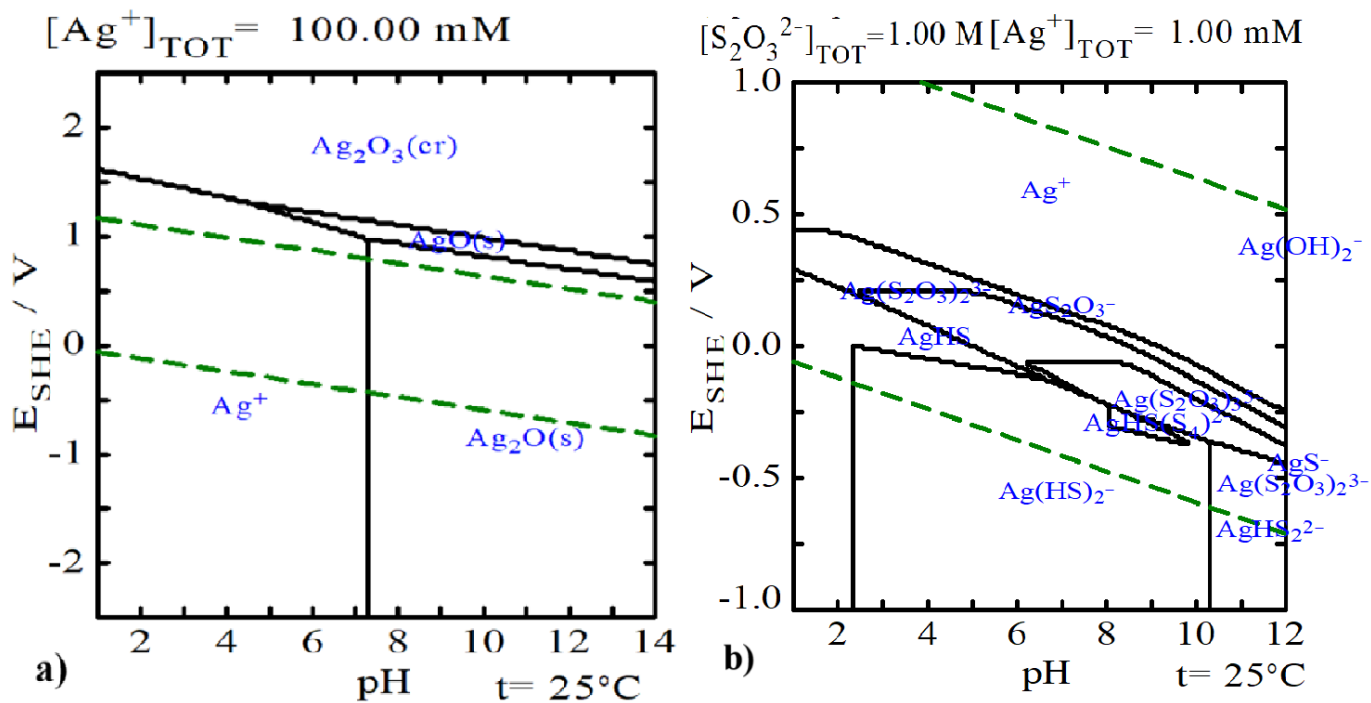


Figura 3. Diagramas de Pourbaix del sistema  $Ag - H_2O$  (a) y sistema  $S_2O_3^{2-} - Ag - H_2O$  (b), a 25 °C

Por otra parte, en la Tabla (2) se muestran las principales reacciones de los sistemas analizados en la Figura 2, así como los valores de  $\log k$ , respectivamente. El valor de  $\log k$  representa el logaritmo decimal de la constante de equilibrio  $k$  de una reacción química, y sirve como indicador termodinámico para predecir la dirección en la que se desplazará la reacción. Cuando  $\log k > 0$ , el equilibrio favorece la formación de los productos; por el contrario, si  $\log k < 0$ , el sistema está desplazado hacia los reactivos, siendo termodinámicamente menos favorable la generación de productos bajo condiciones estándar (Stumm & Morgan, 2013). Cabe destacar que las constantes  $\log k$  de los complejos formados entre plata y tiosulfato aumentan progresivamente conforme se incrementa el número de ligandos de tiosulfato coordinados al catión plata. Este comportamiento indica que, bajo condiciones en las que existe una mayor disponibilidad de tiosulfato en solución, la formación de complejos polinucleares resulta termodinámicamente más favorecida. Dicho efecto ha sido documentado en estudios de estabilidad de especies acuosas en sistemas de lixiviación no cianurados (Puente-Siller et al., 2021).

**Tabla 2. Parámetros termodinámicos (log K) del sistema tiosulfato – plata a condiciones estándar**

Reacción	Log k	Ec
$2S_2O_3^{2-} + Ag^+ \rightarrow Ag(S_2O_3)_2^{3-}$	10.997	(1.50)
$S_2O_3^{2-} + Ag^+ \rightarrow AgS_2O_3^-$	8.5	(1.51)
$3S_2O_3^{2-} + Ag^+ \rightarrow Ag(S_2O_3)_3^{5-}$	14.2	(1.52)
$S_2O_3^{2-} + Ag^+ + 3H_2O \rightarrow 6H^+ + 4e^- + Ag(SO_3)_2^{3-}$	-36.2	(1.53)
$S_2O_3^{2-} + 2Ag^+ + 3H_2O \rightarrow 6H^+ + 4e^- + 2Ag(SO_3)^-$	-17.093	(1.54)
$S_2O_3^{2-} + 3H_2O \rightarrow 6H^+ + 4e^- + 2SO_3^-$	-45.02	(1.55)
$2S_2O_3^{2-} \leftrightarrow 2e^- + S_4O_6^{2-}$	0.518	(1.56)
$S_2O_3^{2-} + 3H_2O \rightarrow 6H^+ + 6e^- + S_2O_6^{2-}$	-45.63	(1.57)
$S_2O_3^{2-} + 5H_2O \rightarrow 10H^+ + 10e^- + S_2O_8^{2-}$	-103.28	(1.58)

#### 1.2.4 Cinética química y velocidad de reacción

La cinética química se dedica al estudio de la velocidad a la que una especie química se convierte en otra, examinando también los factores que influyen en este proceso y el mecanismo subyacente.

La velocidad de reacción heterogénea se describe mediante la unidad de superficie y está relacionada con el cambio en la composición de un sistema a lo largo del tiempo. Esta velocidad depende de diversos factores, como la naturaleza de las sustancias, la concentración de los reactantes fluidos, la temperatura, el área de la interface y la geometría del sistema. La ecuación 1.60 representa la velocidad de reacción en un sistema heterogéneo:

$$r = \frac{1}{V} \frac{dN}{dt} \quad (1.60)$$

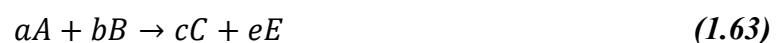
donde V es el volumen de la mezcla reaccionante, N es el número de moles de la especie y t es el tiempo. Generalmente, el progreso de una reacción química se determina midiendo el cambio en la concentración de un reactante o producto. Estos cambios pueden derivarse de variaciones en el volumen y de la dinámica de la reacción en sí. La influencia de las variaciones de volumen se puede analizar expresando la relación  $N = CV$ , donde N representa el número de moles y V el volumen (ec 1.61):

$$r = \frac{1}{V} \frac{d(CV)}{dt} \quad (1.61)$$

Si el volumen de la mezcla reaccionante es constante, la ecuación 1.62 presenta la forma simplificada:

$$r = \frac{1}{V} \frac{dC}{dt} \quad (1.62)$$

Tomando la reacción de la ecuación 1.63, donde a, b, c y d son los coeficientes estequiométricos, A y B son los reactantes y C y E los productos. Los cambios de concentración para los reactantes y productos presentes están relacionados como se muestra en la ecuación 1.64, donde [A], [B], [C] y [E] es la concentración de los reactantes y productos:



$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{e} \frac{d[E]}{dt} \quad (1.64)$$

### 1.2.5 Molecularidad y Orden de reacción

La molecularidad de una reacción elemental se define como el número de moléculas que participan en dicha reacción. Típicamente, este número puede ser uno, dos, y en casos menos frecuentes, tres. Es importante destacar que el concepto de molecularidad aplica únicamente a las reacciones elementales. De forma general, consideremos que la velocidad de reacción en la ecuación 1.65 es:

$$r = k_q[A]^\alpha[B]^\beta \qquad n = \alpha + \beta \qquad (1.65)$$

El exponente que se asigna a las concentraciones en una reacción se identifica como el orden de la reacción. En el caso específico mencionado, la reacción tiene un orden  $\alpha$  con respecto al reactante A y un orden  $\beta$  con respecto al reactante B. La suma de estos órdenes constituye "n", el orden total de la reacción. Además, k es la constante de velocidad de esta reacción. Al asumir que la densidad de una mezcla reactiva se mantiene constante, es viable utilizar la ecuación (1.66), expresada en función del reactante A:

$$r = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k_q[A]^\alpha[B]^\beta \qquad (1.66)$$

El orden de reacción se establece al comparar datos experimentales con la ecuación (1.66) o sus variantes integradas. Este orden es una medida empírica, lo que significa que los valores de  $\alpha$  y  $\beta$  no siempre son enteros. Además, el orden de reacción no siempre correlaciona directamente con los coeficientes estequiométricos de la ecuación de reacción.

### 1.2.6 Constante química de velocidad $k_q$

La constante cinética de velocidad, denotada como  $k_q$ , se define cuando la fórmula de la velocidad para una reacción química homogénea se expresa en términos de la ecuación

(1.66). Para una reacción de orden  $n$ , las dimensiones de  $k_q$  son (tiempo<sup>-1</sup>concentración<sup>-1</sup>). En el caso de una reacción de primer orden, la dimensión es simplemente tiempo<sup>-1</sup>.

### 1.2.7 Dependencia de la temperatura con la ley de Arrhenius

La constante de velocidad química ( $k_q$ ) encapsula los efectos de todas las variables relevantes, siendo la temperatura la más significativa. Para muchas reacciones, especialmente las elementales, la fórmula de la velocidad se puede representar como el producto de un factor que depende de la temperatura y otro que depende de la composición. Se ha encontrado que, en la mayoría de estos casos, el factor que depende de la temperatura se conforma a la ecuación de Arrhenius (Ballester et al., 2000; Levenspiel, 2010). La  $E_a$  indica el tipo de control en una reacción heterogénea, donde valores superiores a 40 kJ mol<sup>-1</sup> implican control químico, valores inferiores a 20 KJ mol<sup>-1</sup> implican control de transporte y valores entre 20 y 40 KJ mol<sup>-1</sup> indican un régimen de control mixto (ec 1.67).

$$k_q = K_0 e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (1.67)$$

En esta expresión,  $K_0$  es conocido como el factor preexponencial o factor de frecuencia,  $E_a$  representa la energía de activación de la reacción,  $R$  es la constante de los gases ideales (8.3144 J mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>), y  $T$  la temperatura en kelvin (K). Esta fórmula se ajusta eficazmente a los datos experimentales a lo largo de un extenso rango de temperaturas. Desde varias perspectivas, se considera una excelente aproximación para describir cómo la velocidad de reacción depende realmente de la temperatura.

Al combinar las ecuaciones 1.66 y 1.67 se obtiene:

$$r = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k_q [A]^\alpha [B]^\beta \quad (1.68)$$

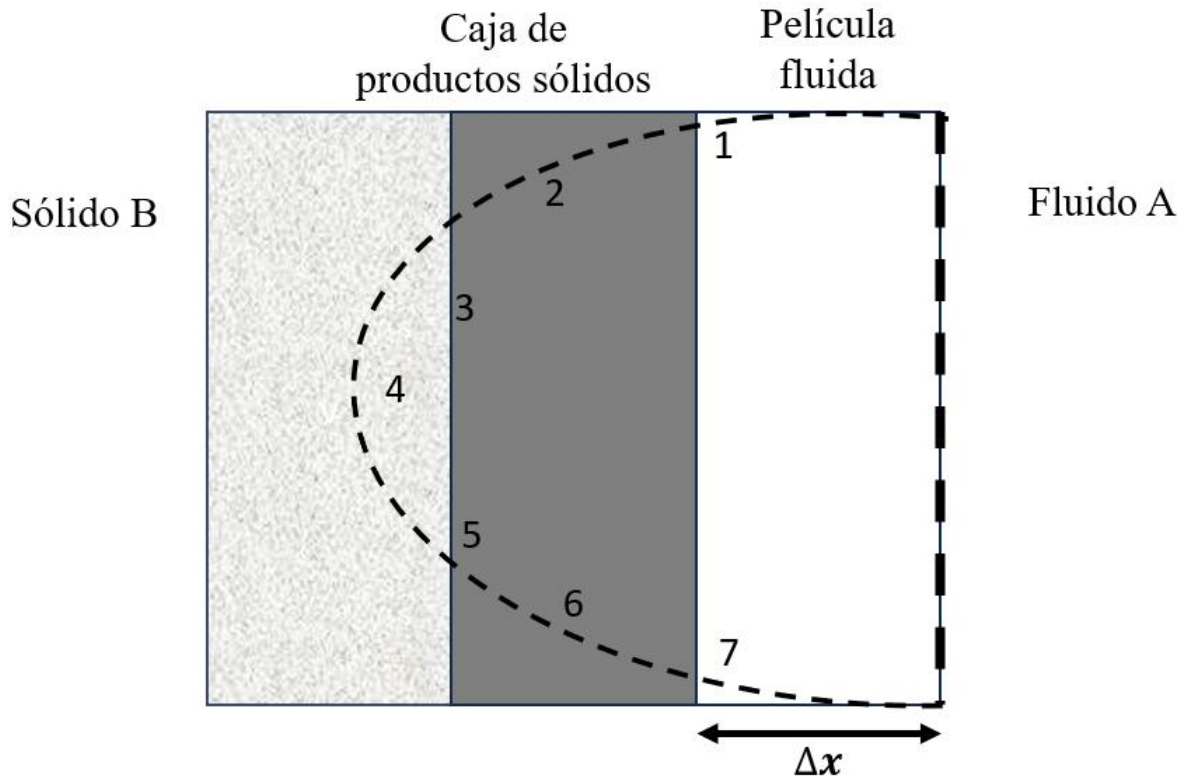
La ley de Arrhenius describe cómo la velocidad de una reacción química varía con la temperatura, manteniendo constante la concentración de los reactantes. Según esta ley, a una

misma concentración, pero a diferentes temperaturas, la velocidad de reacción se ajusta exponencialmente en función de la temperatura:

$$\ln \frac{r_2}{r_1} \approx \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (1.69)$$

### 1.2.8 Cinética heterogénea

La velocidad del cambio de composición en un sistema heterogéneo en función del tiempo depende fundamentalmente de: la naturaleza de las sustancias, concentración de reactantes fluidos, temperatura, área de interfase, geometría de la interfase, naturaleza de la interfase presencia y naturaleza de productos de reacción en la interfase. La naturaleza de las sustancias determina la energía de activación necesaria para el progreso de la reacción. La composición química de las sustancias influye directamente en la estructura y la energía del complejo activado en la interfase, el cual es crucial para el avance de la reacción. La cantidad de reactantes líquidos o gaseosos juega un papel importante tanto en los procesos químicos que ocurren en la superficie como en la eficiencia del transporte de estas sustancias. Un incremento en la temperatura generalmente acelera la reacción, ya que facilita el proceso endotérmico necesario para la transición del estado inicial al complejo activado. La comprensión completa de las otras variables involucradas se logra mediante el análisis de las fases específicas requeridas en un proceso heterogéneo, ilustradas en la Figura 4.



*Figura 4. Esquema del proceso heterogéneo sólido – fluido*

Fuente: Adaptado de Ballester (2000)

En las reacciones químicas donde se forman capas de productos sólidos, las características de estas capas pueden tener un impacto significativo en la tasa de reacción. Además, el área de la interfase juega un papel crucial, ya que un aumento en esta área implica un incremento correspondiente en el número de sitios activos para la reacción. Por esta razón, en procesos que involucran sólidos, reducir el tamaño de las partículas puede acelerar notablemente la velocidad de reacción.

#### 1.2.9 Velocidad de reacción en sistemas heterogéneos

Para integrarla con la velocidad de transporte, la velocidad de reacción heterogénea se cuantifica por unidad de superficie en un proceso típico sólido-fluido representado por la reacción:



Siendo a y b los coeficientes estequiométricos de los reactantes A,B y p siendo el coeficiente estequiométrico de los productos P. La variabilidad en la velocidad de reacción se puede describir en función del consumo del sólido B siguiendo la siguiente expresión:

$$\text{Velocidad de reacción en B} = -\frac{1}{S} \left( \frac{dN_B}{dt} \right) \quad (1.71)$$

En esta formulación, S representa el área de la superficie del sólido,  $N_B$  es el número de moles de B, y t el tiempo transcurrido. De forma análoga, se define la velocidad de reacción para el fluido A. Si el coeficiente estequiométrico a es igual a 1, entonces la expresión para la velocidad de reacción de A sigue un razonamiento similar:

$$\text{Velocidad de reacción en A} = -\frac{1}{S} \left( \frac{dN_A}{dt} \right) \quad (1.72)$$

Respecto a B, como la estequiometría de la reacción indica:

$$dN_B = b dN_A \quad (1.73)$$

De acuerdo con la reacción 1.70 se tiene:

$$\text{Velocidad de reacción de B} = -\frac{1}{S} \left( \frac{dN_B}{dt} \right) = -b \frac{1}{S} \left( \frac{dN_A}{dt} \right) \quad (1.74)$$

Una ley o ecuación cinética experimental proporciona una representación cuantitativa de las relaciones observadas. En determinados rangos de condiciones, especialmente en sistemas

heterogéneos, esta formulación adopta una estructura general, tal como se describe en la ecuación 1.75:

$$r = -\frac{1}{s} \left( \frac{dN_B}{dt} \right) = k_q [A]^\alpha [B]^\beta \quad (1.75)$$

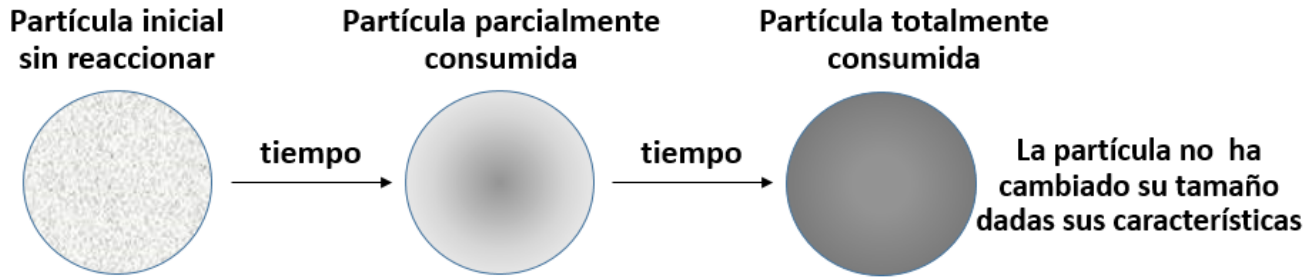
Para una reacción específica, la ecuación cinética puede variar con los cambios en las condiciones ambientales, lo cual podría señalar una modificación en el mecanismo de reacción o en el tipo de control predominante. En el contexto de la cinética heterogénea, es importante reconocer que la constante de velocidad puede clasificarse de las siguientes maneras:

- ❖ Constante química de velocidad: Esta mide el impacto de la composición química de los reactivos y la naturaleza de la interfase.
- ❖ Constante de transporte: Este tipo de constante evalúa el flujo del proceso de transporte y es influenciada por factores hidrodinámicos.
- ❖ Constante mixta: Aplicable cuando la velocidad del transporte y la reacción química ocurren a tasas comparables.

#### 1.2.10 Modelos idealizados para las reacciones sólido – fluido

En las reacciones no catalíticas entre partículas sólidas y el fluido que las rodea, se destacan dos modelos idealizados: el modelo de conversión progresiva y el de núcleo sin reaccionar.

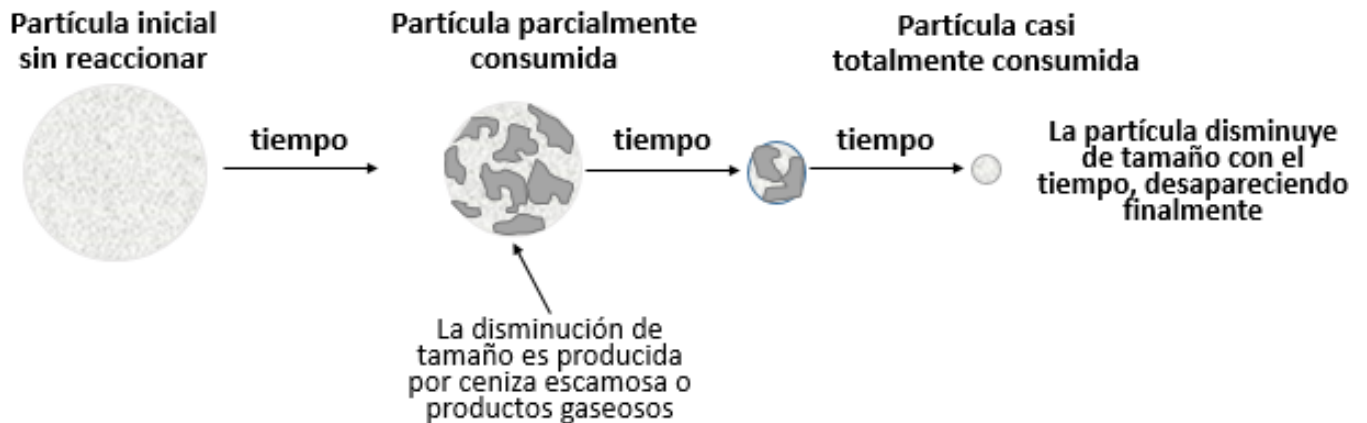
- a. Modelo de conversión progresiva: Este modelo presupone que el fluido reactivo penetra y reacciona de manera simultánea a lo largo de toda la partícula sólida porosa. Es probable que las velocidades de reacción varíen en diferentes puntos dentro de la partícula. Como resultado, el reactante sólido se transforma de manera continua y uniforme a lo largo de toda la partícula, tal como se ilustra en la Figura 5.



**Figura 5. Esquema del modelo de partícula porosa (núcleo no contrayente): conversión interna con tamaño externo constante.**

Fuente: Elaboración propia, adaptado de Ballester (2000)

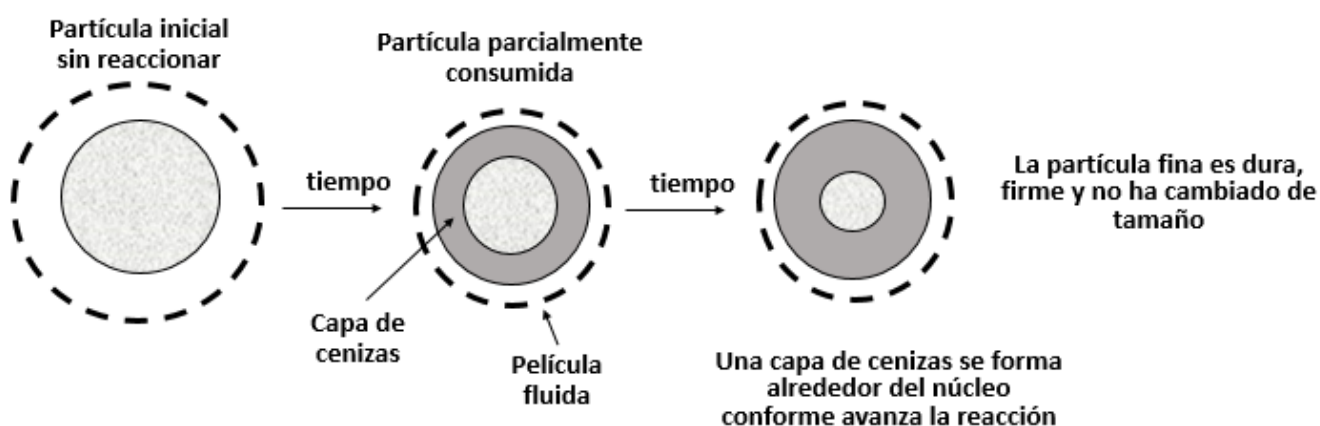
- b. Modelo de núcleo sin reaccionar: En este modelo, la reacción comienza en la superficie exterior de la partícula sólida. Progresivamente, la zona reactiva se adentra hacia el interior del sólido, dejando tras de sí un material completamente transformado e inerte, conocido comúnmente como "cenizas". Así, a medida que avanza la reacción, se forma un núcleo central de material aún sin reaccionar que se va reduciendo en tamaño. Simultáneamente, el tamaño total de la partícula puede decrecer debido a la liberación de materia en forma de productos gaseosos, líquidos o sólidos, según se muestra en la Figura 6.



**Figura 6. Diagrama de partícula esférica reactiva según el modelo de núcleo sin reaccionar**

Fuente: Elaboración propia, adaptado de Ballester (2000)

Al seccionar y analizar las partículas que han sufrido una reacción parcial, se descubre comúnmente un núcleo de material sólido no reaccionado, encapsulado por una capa de cenizas, como se ilustra en la Figura 7. Aunque el contorno del núcleo no reaccionado puede no ser tan claramente definido como lo describe el modelo, el análisis de numerosos casos sugiere que, en la mayoría de las ocasiones, el modelo de núcleo sin reaccionar proporciona una representación más precisa del comportamiento real en comparación con el modelo de conversión progresiva.



**Figura 7. Diagrama de reacción de una partícula esférica con formación de capa de productos según el modelo de núcleo sin reaccionar**

Fuente: Elaboración propia, adaptado de Ballester (2000)

La cinética y los factores que determinan la velocidad de una reacción se pueden investigar mediante el análisis experimental del impacto de variables como la concentración de reactivos, tamaño de partícula, temperatura y pH del medio, además del tiempo de reacción en procesos de conversión de sólido a líquido. El monitoreo de la evolución de las partículas sólidas permite establecer estas relaciones. La conversión de un reactivo, sólido o líquido,  $M$ , ( $X_M$ ) se define como un número adimensional que representa físicamente la cantidad de sustancia que ha reaccionado, y se puede calcular de la siguiente manera (Ballester et al., 2000):

$$X_M = \frac{A_t}{A_\tau} \tag{1.76}$$

En este contexto,  $A_t$  representa la cantidad de sustancia presente en la solución en un momento  $t$ , mientras que  $A_\tau$  indica la cantidad de sustancia al finalizar la reacción, en el periodo de conversión progresiva. La conversión es cero al inicio (tiempo cero) y alcanza un valor de uno al tiempo  $\tau$ , que corresponde al periodo necesario para que la reacción se complete totalmente.

Hasta este punto se han descrito las etapas que intervienen en un proceso sólido-fluido: (i) transferencia a través de la película líquida, (ii) difusión en la capa de productos y (iii) reacción química en la interfase. La etapa más lenta se denomina etapa controlante; actúa como el ‘cuello de botella’ y fija la velocidad global de disolución. Por ello, la optimización del proceso debe centrarse en identificarla y en ajustar las variables que la aceleran. A continuación, se formulan los distintos casos de control —película fluida, difusión en la capa de productos y reacción química— bajo los supuestos del modelo de núcleo sin reaccionar para partículas esféricas y su variante de tamaño decreciente.

### 1.2.11 Reacción sólido – líquido sin formación de capa de productos sólidos

#### A. Etapa controlante: transporte de materia en la interfase

Consideremos una reacción sólido-líquido en la que no se forma capa de productos sólidos sobre el sustrato. Cuando la reacción química es muy rápida frente al transporte, la superficie del sólido actúa prácticamente como un “sumidero” de A y la concentración superficial se aproxima a cero ( $C_s \approx 0$ ). En tales condiciones, la resistencia dominante es la difusión de A a través de la película líquida adyacente a la superficie del sólido.

Partiendo de la ley de Fick para la ley de velocidad de A se tiene:

$$-\frac{1}{S} \frac{dn_A}{dt} = D \frac{\delta C_A}{\delta x} \quad (1.77)$$

donde el primer término corresponde al flujo de A que difunde por unidad de tiempo en una dirección perpendicular a un plano de referencia de superficie unitaria,  $C_A$  es la concentración,  $x$  la coordenada de posición y  $D$  es el coeficiente de difusión cuyas unidades usualmente son  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , aunque el SI lo mide en  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Dependiendo de la naturaleza de la especie que difunde, así como el medio, será el valor a utilizar del coeficiente de difusión. Sin embargo, en ordenes de magnitud, pueden distinguirse ciertos valores según la difusión se verifique en un medio gaseoso, líquido o estado gaseoso.

El coeficiente de difusión varía con la temperatura, tal como se muestra a continuación:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (1.78)$$

donde  $Q$  es la energía de activación de la difusión. Para difusión en estado gas o líquido,  $Q$  oscila entre 5 y 20 kJ/mol, indicando una escasa influencia de la temperatura a en el proceso. Sin embargo, la difusión en estado sólido suele presentar valores de  $Q$  entre 800 y 1700 kJ/mol, siendo este proceso extremadamente sensible a la temperatura,  $D_0$  es un factor preexponencial.

Integrando la ley de Fick en condiciones estacionarias (flujo constante) se obtiene:

$$-\frac{1}{S} \frac{dn_A}{dt} = D \frac{\Delta C}{\Delta x} = \frac{D}{\Delta x} (C_A - C_S) \quad (1.79)$$

donde  $C_A$  es la concentración en el seno del fluido,  $C_S$  es la concentración en la superficie del sólido y  $\Delta x$  es el espesor de la película fluida. Bajo condiciones hidrodinámicas constantes, se puede definir una constante de transferencia de masa:

$$k_d = \frac{D}{\Delta x} \quad (1.80)$$

cuyas unidades  $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ . Para control por transporte,  $C_s \approx 0$ . Entonces la velocidad de reacción da como resultado la ecuación 1.81, o bien con respecto a B (ec 1.82):

$$-\frac{1}{s} \frac{dn_A}{dt} = k_d C_A \quad (1.81)$$

$$-\frac{1}{s} \frac{dn_B}{dt} = b k_d C_A^n \quad (1.82)$$

Para el control por transporte, el orden de reacción siempre es unitario, la temperatura afecta poco a la velocidad de reacción, mientras que el sistema es sensible a la velocidad de agitación.

Aunado a esto, la influencia de las variables hidrodinámicas sobre  $k_d$  son complejas y suelen utilizarse correlaciones de números adimensionales de tipo:

$$Sh = 2 + B(Re)^a(Sc)^b \quad (1.83)$$

siendo  $Sh$  el número de Sherwood o número de Nussel,  $Re$  el de Reynolds y  $Sc$  el de Schimidt, definidos por:

$$Sh = \frac{k_d d}{D} \quad (1.84)$$

$$Re = \frac{dv}{\nu} \quad (1.85)$$

$$Sc = \frac{\nu}{D} \quad (1.86)$$

donde  $d$  es el diámetro de las partículas (cm),  $v$  la velocidad relativa de deslizamiento ( $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ) y  $\nu$  la viscosidad cinemática ( $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ). Los coeficientes B, a y b se deben determinar experimentalmente y dependen, básicamente, del tipo de reactor.

Un sistema bien conocido es el de partículas esféricas en régimen de caída libre, el cual es una buena estimación para partículas densas suspendidas (por agitación) en reactores, en este caso la correlación es:

$$\frac{k_d d}{D} = 2,0 + 0,6 \left( \frac{v_t d}{\nu} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{\nu}{D} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (1.87)$$

donde  $v_t$  es la velocidad terminal cuyo valor va desde  $0,4 < \text{Re} < 500$  es:

$$v_t = \left[ \frac{4g^2(\rho_s - \rho_f)d^3}{225\rho_f^2\nu} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (1.88)$$

siendo  $g$  la aceleración de la gravedad ( $980,7 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-2}$ ),  $(\rho_s - \rho_f)$  son las densidades de la fase sólida y líquida, respectivamente. Sustituyendo y despejando  $k_d$  resulta:

$$k_d = \frac{D}{r} + 0,31 \left( \frac{\Delta\rho g}{\nu} \right)^{\frac{1}{3}} D^{\frac{2}{3}} \quad (1.89)$$

donde

$$\Delta\rho = \frac{(\rho_s - \rho_f)}{(\rho_f)} \quad (1.90)$$

y  $r$  es el radio de las partículas. Para partículas pequeñas ( $< 10 \mu\text{m}$ ):

$$k_d \approx \frac{D}{r} \quad (1.91)$$

y de forma análoga para partículas grandes con  $r > 100 \mu\text{m}$  resulta:

$$k_d \approx 0,31 \left( \frac{\Delta\rho g}{\nu} \right)^{\frac{1}{3}} D^{\frac{2}{3}} \quad (1.92)$$

### B. Etapa controlante: reacción química

Cuando la reacción química es muy lenta en comparación con los fenómenos de transporte de materia, el proceso queda controlado químicamente. En estas condiciones, la velocidad por unidad de superficie depende sólo de la cinética intrínseca en la interfaz sólido-líquido y se expresa por:

$$-\frac{1}{S} \frac{dn_B}{dt} = bk_q C_A^n \quad (1.93)$$

donde S es la superficie del sólido, B es el reactivo sólido, A es el reactivo en fase fluida, b es el coeficiente estequiométrico de B,  $k_q$  es la constante química de velocidad, n es el orden de reacción respecto a A (evaluado en la superficie),  $C_A$  es la concentración superficial de A.

Bajo este control, la velocidad no depende de las variables hidrodinámicas (agitación, régimen, etc.) y muestra una fuerte dependencia con la temperatura a través de  $k_q$  (comportamiento de Arrhenius). El perfil de concentración es el característico de reacción controlada químicamente: el transporte desde el seno del fluido hasta la superficie no limita y la magnitud decisiva es  $C_A$  en la interfaz.

### C. Etapa controlante: control mixto

Cuando la reacción química y el transporte de materia ocurren a velocidades comparables, el proceso está bajo control mixto. En estas condiciones, la velocidad puede expresarse de dos maneras equivalentes:

Velocidad química:

$$-\frac{1}{S} \frac{dn_B}{dt} = bk_q C_s^n \quad (1.94)$$

Velocidad de transporte

$$-\frac{1}{S} \frac{dn_B}{dt} = k_g (C_A - C_s) \quad (1.95)$$

siendo  $C_s$  la concentración del reactivo A en la superficie del sólido y  $C_A$  su concentración en el seno del fluido. Nótese que, a efectos de la velocidad química, la magnitud clave es  $C_s$ . Si  $n=1$  se obtiene directamente:

$$C_s = \frac{k_g}{k_g+k_q} C_A \quad (1.96)$$

y sustituyendo en cualquier expresión de velocidad, resulta:

$$-\frac{1}{S} \frac{dn_B}{dt} = \frac{k_g}{k_g+k_q} C_A \quad (1.97)$$

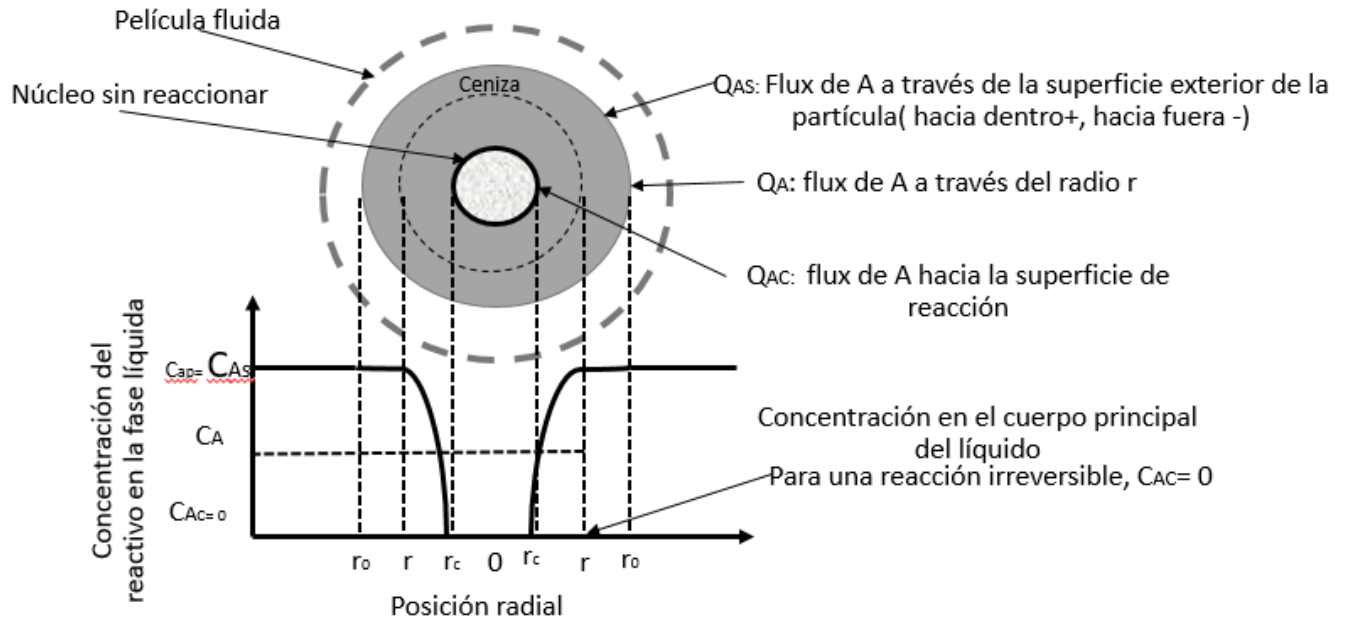
Puede hablarse ahora de una constante mixta  $k_{mix}$ , cuyo valor es:

$$k_{mix} = \frac{k_g}{k_g+k_q} \quad (1.98)$$

En este régimen, la dependencia con la temperatura es intermedia, ya que  $k_q$  (química) es fuertemente dependiente de  $T$  y  $k_g$  (transporte) depende sobre todo de las condiciones hidrodinámicas; por ello, el control mixto se manifiesta en intervalos de operación donde ambos efectos son comparables.

### 1.2.12 Reacción sólido – líquido con formación de capa de productos sólidos

En estos procesos puede formarse en torno al sólido una capa de productos a través de la cual debe difundir el reactivo A hasta la frente de reacción. Cuando la difusión en esa capa es la etapa más lenta, el régimen es de control por transporte en la capa de productos. El perfil de concentraciones es el habitual: en el seno del fluido  $C_A$  y, en la superficie de reacción,  $C_s$  (Figura 8).



**Figura 8. Diagrama de una partícula en reacción con la difusión a través de la capa de cenizas como factor limitante**

Fuente: Elaboración propia, adaptado de Ballester (2000)

A. Etapa controlante: transporte de materia a través de la capa de productos sólidos

El flujo de A se describe mediante la ley de difusión de Fick aplicada a la capa:

$$-\frac{1}{S} \frac{dn_A}{dt} = \frac{D_e}{\delta} (C_A - C_S) \quad (1.99)$$

donde  $S$  es el área,  $\delta$  el espesor de la capa de productos y  $D_e$  el coeficiente de difusión efectivo en dicha capa. Este último depende de la porosidad  $\varepsilon$  y de la tortuosidad  $\tau$  del medio:

$$D_e = \frac{\varepsilon}{\tau} D \quad (2.10)$$

La evolución geométrica de la capa se relaciona con los moles reaccionados. El volumen de la capa en un instante es:

$$\text{volumen de capa} = S\Delta l \quad (2.11)$$

Por otra parte, el volumen de la capa es proporcional al número de moles de B reaccionados:

$$\text{volumen de capa} = \alpha(n_{B,0} - n_{B,t}) \quad (2.12)$$

donde  $\alpha$  es un factor de proporcionalidad que incluye la relación estequiométrica de B respecto a los sólidos formados, así como su densidad aparente. Por tanto:

$$\Delta l = \alpha \frac{n_{B,0} - n_{B,t}}{s} \quad (2.13)$$

Sustituyendo (2.13) en (1.99), reagrupando e integrando desde  $n_B = n_{B,0}$  para  $t = 0$  hasta  $n_B = n_{B,t}$  a  $t = t$ , se obtiene:

$$-\frac{1}{s} \int_{n_{B,0}}^{n_{B,t}} (n_{B,0} - n_{B,t}) dn_B = \frac{bD_e}{\alpha} C_A \int_0^t dt \quad (2.14)$$

con lo que:

$$\left( \frac{n_{B,0} - n_{B,t}}{s} \right)^2 = \frac{2bC_e}{\alpha} C_A t \quad (2.15)$$

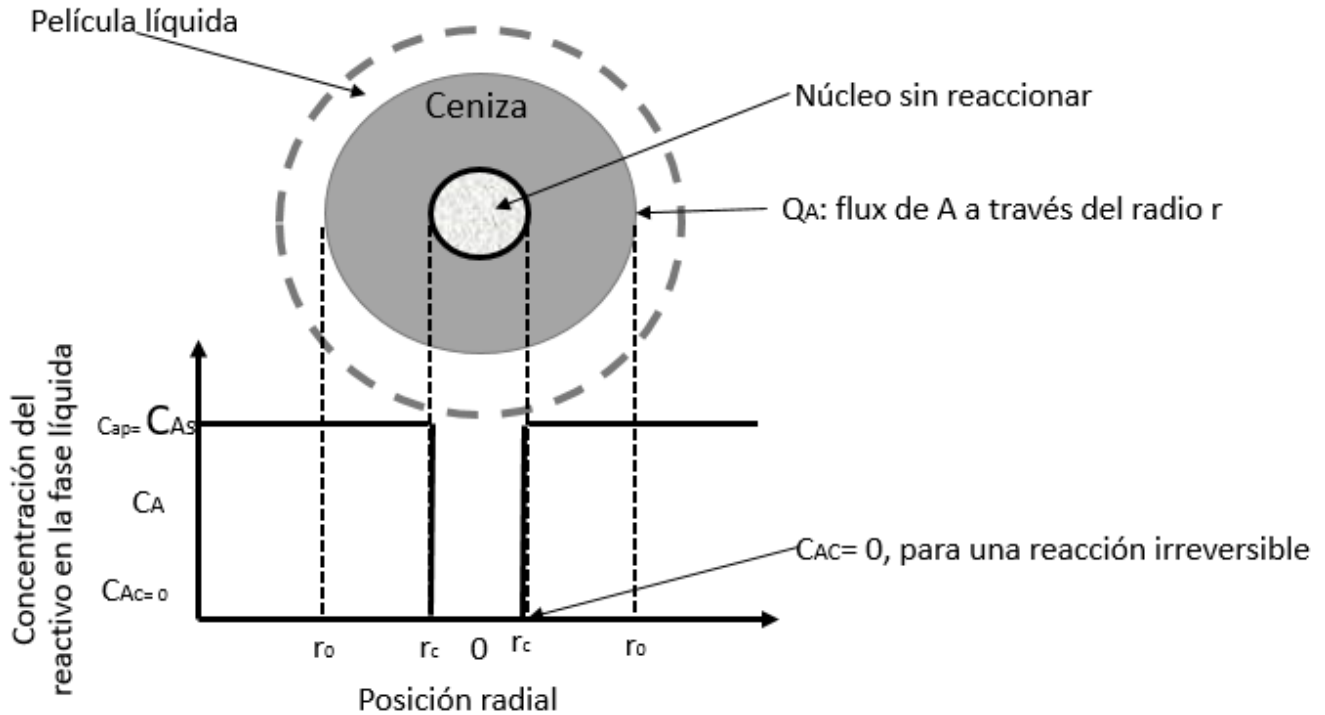
Definiendo  $\Delta n$  como el número de moles de B reaccionados por unidad de superficie, resulta finalmente:

$$(\Delta n)^2 = k_p t \quad (2.16)$$

Donde  $k_p$  es la denominada constante parabólica que incluye todos los términos constantes del segundo miembro de la ecuación (2.15).

#### B. Etapa controlante: la reacción química

Cuando el transporte en la capa de productos es rápido en comparación con la reacción superficial, no se forma gradiente de concentración en la capa ( $C_s = C_A$ ) y la velocidad de reacción es independiente de su presencia (figura 9). En estas condiciones, el proceso está gobernado por el control químico en la interfaz y se describe con la misma ley de velocidad del apartado 1.2.11.



**Figura 9. Diagrama de una partícula en reacción con la reacción química como factor limitante**

Fuente: Elaboración propia, adaptado de Ballester (2000)

### C. Control mixto en la capa de productos

Cuando la reacción química y el transporte de materia a través de la capa de productos ocurren a velocidades comparables, se obtiene un perfil de concentraciones mixto en la capa de productos. En condiciones estacionarias se igualan ambas velocidades (la de reacción y la de difusión efectiva en la capa), lo que permite determinar la concentración del reactivo en la superficie del sólido. Para  $n = 1$ , se tiene:

$$-\frac{1}{s} \frac{dn_A}{dt} = b \frac{D_e k_q}{D_e + k_q \Delta l} C_A \quad (2.17)$$

Observación importante. En este régimen no puede definirse una constante mixta única porque el espesor de la capa de productos  $\Delta l \neq \text{cte.}$ : aumenta progresivamente a medida que avanza la reacción.

### 1.2.13 Modelización en sistemas sólido – fluido

Hasta ahora, las expresiones de velocidad que se han visto hasta ahora, resultan ser conceptuales las cuales no informan directamente de cómo evolucionará la reacción de una partícula sólida en función de las variables cinéticas. El modelo cinético de un proceso se construye bajo el supuesto de que es una hipótesis de como funcionaría una reacción en función de su grado de conversión (ec 1.76), en un proceso sólido fluido:

$$X = f(\text{variables cinéticas}) \quad (2.18)$$

A cada modelo le corresponde una formulación matemática. Cuando el modelo reproduce el comportamiento del sistema, permite predecir correctamente su evolución; si se aparta de la realidad, su ecuación deja de describir el proceso. En la práctica, un buen modelo debe ser lo bastante fiel al fenómeno y, a la vez, suficientemente simple para aplicarse sin complicaciones. No tiene sentido elegir un esquema extremadamente realista pero tan complejo que resulte inutilizable. Recapitulando, la cinética en sistemas sólido – fluido suele emplearse en el modelo de partículas esféricas de tamaño decreciente (figura 6) y partículas de tamaño constante con núcleo sin reaccionar (figura 7). La observación de sistemas reales muestra que, en la mayoría de los casos, la reacción avanza por desplazamiento de un frente reactivo. Si no se genera una capa de productos, toda la partícula se encoge hasta desaparecer; si sí se forma esa capa, lo que disminuye es el núcleo no reaccionado hasta su completa desaparición.

#### I. Modelo por control químico

A partir de los esquemas anteriores, se considera ahora el caso en el que la reacción superficial es la etapa controlante. Se trabaja con una partícula esférica del sólido B y la reacción global bajo los supuestos clásicos: temperatura uniforme, estado casi estacionario en el fluido y sin limitaciones por transporte, de modo que no hay gradiente de A en la superficie ( $C_s=C_A$ ), y la velocidad intrínseca por unidad de superficie es la dada por la ecuación (1.82), la reacción tiene lugar en la frontera del núcleo de radio  $r$ , entonces:

$$S = 4\pi r^2 \quad (2.19)$$

además,

$$n_B = \frac{4}{3}\pi r^2 \rho_B \quad (2.20)$$

donde el balance de materia del sólido proporciona:

$$dn_B = 4\pi \rho_B r^2 dr \quad (2.21)$$

con  $\rho_B$  la densidad molar de B. Sustituyendo en la ecuación cinética, reagrupando e integrando desde  $r = r_0$  a  $t = t$ , se tiene:

$$-\rho_B \int_{r_0}^r dr = bk_q \int_0^t C_A^n dt \quad (2.22)$$

Si  $C_A$  no llegara a ser constante, se debe conocer  $C_A=f(t)$  y resolver la integración, sin embargo, generalmente se opera a  $C_A=cte$ , dando como resultado de la integración:

$$r_0 - r = \frac{bk_q C_A^n}{\rho_B r_0} \quad (2.23)$$

y dividiendo por  $r_0$  e igualando a  $X$ :

$$X = \frac{\text{volumen reaccionado}}{\text{volumen inicial}} = \frac{\frac{4}{3}\pi r_0^3 - \frac{4}{3}\pi r^3}{\frac{4}{3}\pi r_0^3} = 1 - \left(\frac{r}{r_0}\right)^3 \quad (2.24)$$

Finalmente:

$$1 - (1 - X)^{\frac{1}{3}} = \frac{bk_q C_A^n}{\rho_B r_0} t \quad (2.25)$$

Para una reacción completa  $X=1$  y  $t= \tau$ :

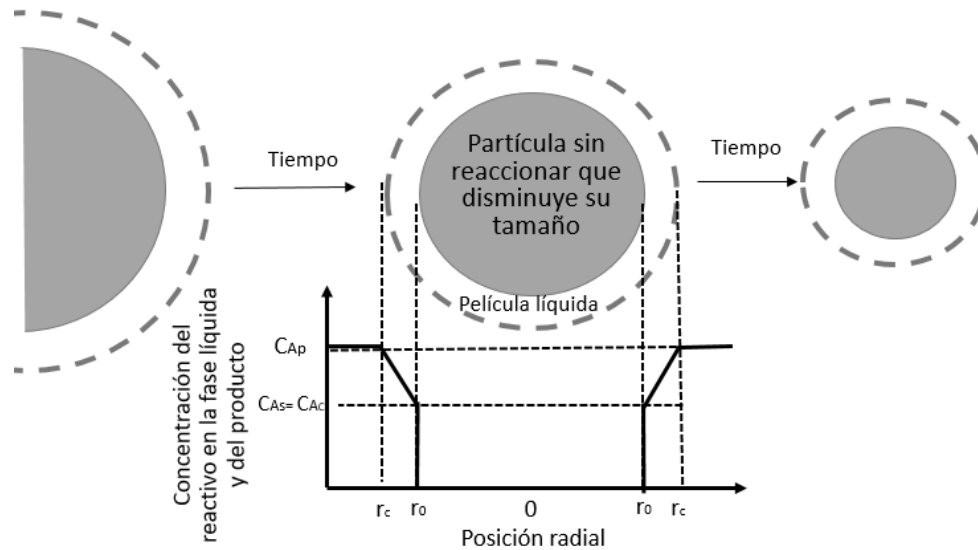
$$\tau = \frac{\rho_B r_0}{bk_q C_A^n} \quad (2.26)$$

y por lo tanto:

$$X = 1 - \left(1 - \frac{t}{\tau}\right)^3 \quad (2.27)$$

## II. Modelo para el control por transporte de materia en la película fluida

El control por transporte de la película fluida solo posee sentido físico para partículas de tamaño decreciente siendo la ecuación (1.82) la representante de su velocidad, así como la figura 10 su representación esquemática.



**Figura 10. Esquema de una partícula reaccionando con la difusión a través de la película fluida como barrera dominante**

Fuente: Elaboración propia, adaptado de Ballester (2000)

En este caso, la hidrodinámica dependerá del tamaño de partícula, por lo que es necesario conocer  $k_d=f(r)$ , mediante correlaciones de números adimensionales descritos en el apartado 1.2.12. Sin embargo, para partículas densas suspendidas, esta función se puede aproximar a:

$$k_d = \frac{D}{r} + k'_d \quad (2.28)$$

donde a partir de la ecuación (1.89):

$$k'_d = 0.31 \left( \frac{\Delta \rho g}{\nu} \right)^{\frac{1}{3}} D^{\frac{2}{3}} \quad (2.29)$$

Sustituyendo y expresando a  $n_B$  en función del radio y la densidad molar se tiene:

$$-\frac{1}{4\pi r^2} \frac{4\pi \rho_B r^2 dr}{dt} = b \left( \frac{D}{r} + k'_d \right) C_A \quad (2.30)$$

Al reordenar la ecuación 2.30, integrando entre los límites adecuados:

$$-\int_{r_0}^r \frac{dr}{\left( \frac{D}{r} + k'_d \right)} = \int_0^t \frac{b C_A}{\rho} dt \quad (2.31)$$

Integrando a  $C_A$  constante y considerando que a partir de (2.24) se llega a:

$$\frac{r}{r_0} = (1 - X)^{\frac{1}{3}} \quad (2.32)$$

Da como resultado final:

$$\left[ 1 - (1 - X)^{\frac{1}{3}} \right] + \frac{D}{k'_d} \ln \frac{D + k'_d r_0 (1 - X)^{\frac{1}{3}}}{D + k'_d r_0} = k'_d \frac{b C_A}{\rho_B r_0} t \quad (2.33)$$

La aplicación de este modelo resulta fácil si se conocen los valores de  $D$  y  $k'_d$  para un determinado sistema. Siendo así, basta con dar valores a la conversión y calcular los correspondientes tiempos. Se obtendrá una curva  $X - t$  la cual puede ser contrastada con los datos experimentales.

Cabe mencionar que, este modelo puede aplicarse tanto para partículas pequeñas y partículas grandes. La sustitución de  $k_d$  y su correspondiente integración conduce a:

$$1 - (1 - X)^{\frac{2}{3}} = \frac{2bDC_A}{\rho_B r_0^2} \quad (2.34)$$

Donde:

$$\tau = \frac{r_0^2 \rho_B}{2bDC_A} \quad (2.35)$$

Si se trabaja con concentraciones moderadas de  $C_A$ , con partículas pequeñas y la difusión bajo control, el tiempo característico  $\tau$  se vuelve muy reducido y, en la práctica, las reacciones se comportan como casi instantáneas.

Para partículas grandes puede considerarse  $k_d = \text{cte}$ . En ese caso, se obtiene:

$$1 - (1 - X)^{\frac{1}{3}} \approx \frac{bk'_d C_A}{\rho_B r_0} \quad (2.36)$$

Nótese que esta expresión es análoga a la ecuación (2.27) deducida para control químico; por tanto, que la gráfica de  $1 - (1 - X)^{1/3}$  frente al tiempo sea lineal no garantiza por sí sola el mecanismo de control. La distinta dependencia con la temperatura de  $k_q$  o de  $k_d$  es el criterio más fiable para discriminar entre ambos.

### III. Modelo para el control por transporte de materia en la capa de productos

En este caso se debe asumir que la concentración de A en la superficie del núcleo sin reaccionar es cero ( $C_A = 0$ ). La velocidad de transporte de material a través de la capa formada es:

$$-\frac{1}{s} \frac{dn_A}{dt} = D_e \frac{dC_A}{dr} \quad (2.37)$$

siendo  $D_e$  el coeficiente que posee el proceso de difusión a través de dicha capa de productos.

Para partículas esféricas:

$$-\frac{1}{s} \frac{dn_A}{dt} = 4\pi r^2 D_e \frac{dC_A}{dr} \quad (2.38)$$

Bajo el supuesto de condiciones estacionarias, tomando como constante la difusión de A y para cualquier radio  $r$ , así como integrando desde  $r = r_0$  a  $C_A$  hasta  $r = r$  a  $C_S = 0$  da como resultado:

$$-\frac{dn_A}{dt} \left( \frac{1}{r} - \frac{1}{r_0} \right) = 4\pi r^2 D_e C_A \quad (2.39)$$

Considerando las expresiones (2.14) y (2.21) se llega a:

$$dn_A = \frac{\rho_B 4\pi r^2 dr}{b} \quad (2.40)$$

Tomando a  $C_A$  constante e integrando desde  $r = r_0$  hasta  $r = r$  a  $t = t$ :

$$1 - 3 \left( \frac{r}{r_0} \right)^2 + 2 \left( \frac{r}{r_0} \right)^3 = \frac{6bD_e C_A}{\rho_B r_0^2} t \quad (2.41)$$

Finalmente, considerando la expresión (2.32), resulta:

$$1 - \frac{2}{3} X - (1 - X)^{\frac{2}{3}} = \frac{2bD_e C_A}{\rho_B r_0^2} t \quad (2.42)$$

en donde el tiempo de reacción para una conversión total del sólido es:

$$\tau = \frac{\rho_B r_0^2}{2bD_e C_A} \quad (2.43)$$

Así mismo, la ecuación 2.42 puede expresarse como:

$$1 - \frac{2}{3} X - (1 - X)^{\frac{2}{3}} = k_{ex} t \quad (2.44)$$

donde

$$k_{ex} = \frac{2bD_e C_A}{\rho_B r_0^2} \quad (2.45)$$

## 2. Desarrollo experimental

El procedimiento de lixiviación se diseñó para evaluar la disolución selectiva de plata desde un concentrado polimetálico en un sistema alcalino  $S_2O_3^{2-}-OH^-$ , bajo condiciones controladas de agitación, temperatura y relación sólido-líquido. Para asegurar reproducibilidad y permitir la interpretación cinética, la preparación de reactivos, las condiciones operativas y el muestreo se estandarizaron.

El desarrollo experimental siguió una secuencia lógica. Primero, se realizó el análisis granulométrico para determinar la distribución de tamaños y seleccionar la fracción adecuada para las pruebas. Después, se efectuó la caracterización del concentrado, incluyendo composición química por espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado por inducción (ICP-OES), mineralogía por difracción de rayos X (DRX), microtextura por microscopía electrónica de barrido (MEB) acoplada a espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS), y análisis elemental global por fluorescencia de rayos X (FRX).

Posteriormente, se realizó la caracterización integral del material, que incluyó la determinación de la composición química mediante espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado por inducción (ICP-OES), el análisis mineralógico por difracción de rayos X (DRX), el estudio de la microtextura y asociación mineral mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) acoplada a espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS), así como la composición elemental global por fluorescencia de rayos X (FRX). Adicionalmente, se empleó espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) con el propósito de analizar la composición química superficial y los estados de oxidación de los elementos presentes en el concentrado. Esta información permitió apoyar la interpretación del comportamiento químico del sistema durante la lixiviación, particularmente en relación con la posible presencia de especies superficiales que influyen en la reactividad inicial del sólido y en el periodo de inducción observado en el proceso.

Con esta información se realizaron pruebas preliminares de lixiviación para definir el intervalo operativo de las variables clave. Posteriormente, se ejecutó el estudio sistemático de los efectos de las variables, obteniendo las curvas de conversión y los licores para análisis

químico. Los sólidos remanentes se caracterizaron nuevamente por DRX, MEB-EDS y FRX para evaluar la transformación mineralógica y la selectividad del proceso.

A partir de los datos de conversión se determinaron los parámetros cinéticos, incluyendo  $k_{exp}$ , órdenes de reacción, energía de activación y tiempos de inducción. Finalmente, se integraron estos resultados para establecer la ecuación cinética global y el mecanismo de disolución del sistema.

En conjunto, esta ruta metodológica permitió evaluar de manera completa la transformación del concentrado, la eficiencia del proceso y la etapa controlante de la lixiviación de plata en el sistema  $S_2O_3^{2-}$  -  $OH^-$ .

Las etapas realizadas del presente trabajo se esquematizan en la Figura 11.

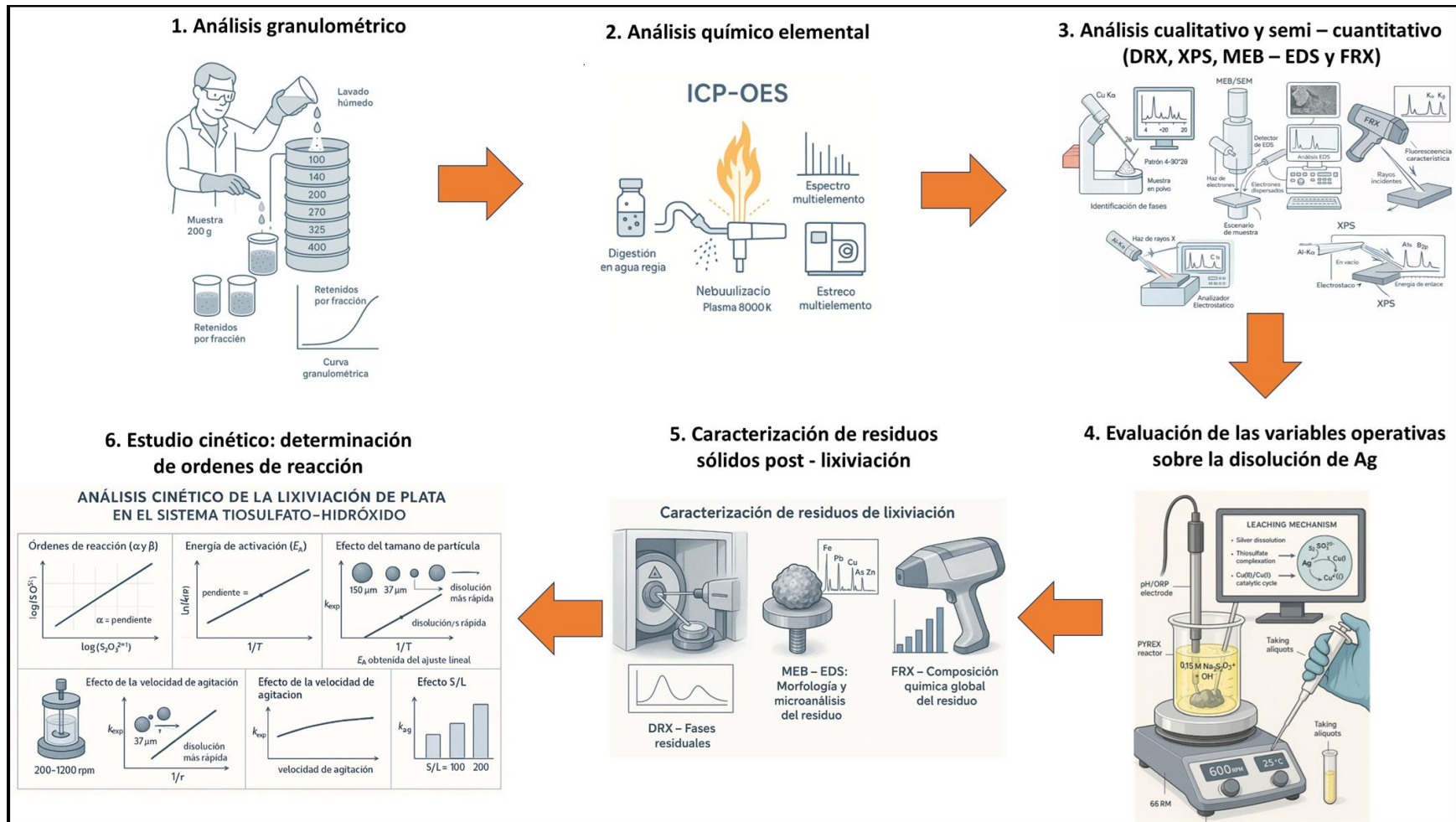


Figura 11. Diagrama de flujo para la lixiviación de Ag proveniente de un concentrado de cobre en el sistema tiosulfato – OH

## 2.1 Análisis granulométrico

Se realizó un tamizado húmedo para determinar la distribución de tamaños del concentrado y asociar ley por fracción. Una muestra de 200 g se cargó en una columna de tamices ASTM/Tyler (mallas 100, 140, 200, 270, 325 y 400, con bandeja de fondo). La fracción se disgregó y lavó con agua desde el tamiz superior, manteniendo flujo uniforme hasta que el sobrenadante fue claro en cada malla. Tras el lavado, cada retenido se recuperó, secó y se pesó. Con las masas retenidas se calculó el % retenido y % pasante acumulado, y se construyó la curva granulométrica. Para la ley por tamaño, cada retenido seco se digirió en agua regia ( $\text{HCl}:\text{HNO}_3 = 3:1$ ) bajo calentamiento controlado y, tras enfriar/aforar, los lixiviados se analizaron por ICP - OES para Ag (y elementos acompañantes). Con ello se obtuvo la distribución de plata por clase de tamaño (ley y reparto), así como la de otros metales de interés en el concentrado.

## 2.2 Análisis químico por espectrometría de emisión de plasma acoplada por inducción (ICP - OES)

La técnica nebuliza la muestra líquida para formar un aerosol que se introduce, mediante argón, en una antorcha de plasma RF. En el plasma ( $\approx 6000\text{--}10000\text{ K}$ ) los analitos se atomizan y excitan/ionizan; al relajarse emiten líneas espectrales características cuya intensidad es proporcional a la concentración. El espectrómetro (óptica echelle + detector multicanal) dispersa la emisión y el software integra/linealiza la señal con estándares externos e internas. Esta metodología permite multielemento con amplio rango lineal y límites de detección en  $\mu\text{g L}^{-1}$  –  $\text{ng mL}^{-1}$  según elemento y matriz. En este trabajo se utilizó un PerkinElmer Optima/Avio 8300 ICP-OES (vista dual, óptica echelle, detección simultánea), con introducción continua por nebulizador y argón de alta pureza; el ajuste de longitudes de onda y correcciones espectrales siguió las rutinas del fabricante (Douvris et al., 2023; Makonnen & Beauchemin, 2020; Senila, 2024). Para el análisis químico, la muestra fue preparada según lo descrito en el Anexo I.

### 2.3 Análisis por difracción de rayos X (DRX)

La DRX en polvo se basa en la interferencia constructiva del haz de rayos X con los planos reticulares (hkl) de un cristal, descrita por la ley de Bragg ( $n\lambda=2d\sin\theta$ ). Así, las posiciones de los picos ( $2\theta$ ) se convierten en espaciamentos interplanares (d) característicos de cada fase, mientras que sus intensidades relativas dependen de factores estructurales y de medición (orientación preferencial, absorción, tamaño de partícula). Con esta información se identifican fases cristalinas por comparación con bases de datos (Epp, 2016).

En este trabajo, los difractogramas se adquirieron en el rango  $2\theta = 4-90^\circ$ , con step size =  $0.02^\circ$ , time/step = 0.36 s (tiempo total  $\approx 25$  min), operando el tubo a 40 kV y 35 mA. La identificación cualitativa se realizó en Diffrac.EVA v5.2 empleando la ICDD PDF Release 2022. El ancho de pico se utilizó únicamente con fines cualitativos (criterio de Scherrer) para apreciar cambios microestructurales, sin cuantificación formal. Esta aproximación permitió confirmar la composición mineralógica del concentrado y evaluar cambios de fases tras la lixiviación.

### 2.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB) y microanálisis de energía dispersiva de rayos X (EDS)

La microscopía electrónica de barrido (MEB) forma imágenes al barrer la muestra con un haz de electrones y registrar las señales emitidas por la interacción haz-materia. Los electrones secundarios (SE) realzan la morfología y topografía, mientras que los retrodispersados (BSE) aportan contraste Z (composición promedio local). El EDS detecta los rayos X característicos generados por ionización electrónica y permite análisis elemental semi-cuantitativo y mapeo químico (la sensibilidad práctica depende de matriz, energía y geometría). Para su análisis, las muestras fueron montadas sobre cinta adhesiva conductora y embebidas en probetas, las cuales se desbastaron y pulieron hasta obtener una terminación tipo espejo mediante el uso de papel abrasivo de diferentes granulometrías; posteriormente, las superficies pulidas fueron recubiertas con una fina capa de grafito con el fin de mejorar la conductividad eléctrica y la calidad de imagen durante la observación. En este trabajo se empleó un JEOL JSM-5900LV (20 kV) en modo alto/ bajo vacío

con detectores SE y BSE; el microanálisis se realizó por EDS sobre áreas y puntos de interés. Estas técnicas son ampliamente usadas en caracterización mineral para ligar textura–composición y, en conjunto con DRX, obtener mineralogía y microtextura consistentes a escala de partícula (Ali et al., 2023; Han et al., 2022).

## 2.5 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)

La espectroscopía de fotoelectrones de rayos x (XPS) se basa en el efecto fotoeléctrico: fotones de rayos X expulsan electrones de niveles ligados de los átomos de la superficie. Midiendo la energía cinética de esos electrones y aplicando  $EB=h\nu-EK-\phi$  se obtiene la energía de enlace característica de cada elemento. Al ser una técnica de ultra – superficie (profundidad típica ~5–10 nm), la XPS permite identificación elemental (excepto H, He) y, en alta resolución, distinguir estados químicos por desplazamientos químicos (Biesinger, 2017). En este trabajo se empleó exclusivamente el barrido panorámico (survey, ~0–1400 eV) para confirmar presencia/ausencia de elementos y estimar porcentajes atómicos superficiales; no se realizó ajuste de alta resolución. Para este trabajo, se utilizó un equipo marca Thermo Scientific ESCALAB 250Xi con analizador hemisférico de doble enfoque (180°), lentes magnéticas y electrostáticas, arreglo de 6 channeltron y detector de imagen 2D. La excitación se hizo con fuente de Al K $\alpha$  monocromática ( $h\nu=1486.68$  eV, WF $\approx$  4.2).

## 2.6 Fluorescencia de rayos X (FRX)

La FRX es una técnica no destructiva de análisis elemental que se basa en la ionización de capas internas de los átomos al irradiar la muestra con rayos X. La expulsión de un electrón genera una vacancia que es ocupada por un electrón de una capa superior; la diferencia de energía se emite como un fotón de rayos X característico, cuya energía identifica al elemento y cuya intensidad (tras corrección de efectos de matriz) se relaciona con su concentración. En función del elemento y la energía de excitación, la profundidad efectiva de muestreo suele abarcar decenas a cientos de micrómetros en sólidos. El análisis puede ser cualitativo (identificación de elementos) y

cuantitativo (mediante curvas de calibración o el método de parámetros fundamentales, corrigiendo absorción/realce y geometría). En este trabajo se empleó un Bruker S2 PUMA (EDXRF) equipado con detector de estado sólido, operado en condiciones estándar del fabricante para polvos/partículas, con selección de atmósfera (aire/vacío/He) y filtros primarios según el rango elemental de interés.

## 2.7 Pruebas experimentales de lixiviación de Ag en el medio tiosulfato

Para los experimentos de lixiviación de plata en el sistema tiosulfato–hidróxido, se utilizaron reactivos grado analítico. El agente complejante fue tiosulfato de sodio pentahidratado ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , pureza  $\geq 99\%$ , marca Meyer), empleado por su estabilidad en medio alcalino y su capacidad de formar complejos politionatos estables con la plata. El medio alcalino se preparó con hidróxido de potasio (KOH, pureza  $\geq 85\%$ , grado pellets, marca Meyer), utilizado debido a su alta solubilidad, capacidad amortiguadora y compatibilidad con el sistema  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  en condiciones de pH elevado ( $\text{pH} \geq 10$ ).

Todas las soluciones se prepararon con agua desionizada ultrapura (resistividad  $\geq 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ ), con el fin de evitar interferencias iónicas y la descomposición del tiosulfato. Es pertinente aclarar que todas las concentraciones utilizadas en los experimentos se expresan en función de la molaridad del reactivo comercial ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  o KOH), tal como se preparó la solución, sin ajustar la concentración al anión activo ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  u  $\text{OH}^-$ ). Así, una concentración reportada como 0.15 M de tiosulfato corresponde a  $0.15 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , y no a la fracción equivalente del ion  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  puramente. Lo mismo aplica para las soluciones de hidróxido.

Los experimentos de lixiviación se llevaron a cabo en un reactor de vidrio borosilicato Pyrex, de 0.5 L de capacidad, con cuello múltiple, con una mosca de agitación magnética permitiendo instalar simultáneamente:

- un electrodo combinado para medición de pH,
- un electrodo ORP,
- y un sensor de temperatura,

El reactor se colocó sobre una parrilla de calentamiento con agitación magnética y control digital de temperatura, operada a velocidad constante dependiendo del experimento (200–1200 rpm). La temperatura se monitoreó mediante:

- (i) un termómetro digital externo, y
- (ii) el sensor integrado de la parrilla, asegurando que la desviación no excediera  $\pm 0.5$  °C durante cada ensayo.

El pH se controló con un electrodo combinado de pH/ATC, calibrado diariamente con amortiguadores pH 10 y 12. Las mediciones de potencial redox (ORP) se realizaron empleando un electrodo combinado platino/Ag–AgCl, reportando inicialmente los valores con respecto al electrodo interno Ag/AgCl del sistema. Para efectos de interpretación electroquímica, todos los valores de ORP presentados en este trabajo se expresan como mV vs. SHE (Standard Hydrogen Electrode), aplicando la corrección correspondiente a la diferencia de potencial estándar entre ambos electrodos.

Las pruebas de lixiviación se realizaron por lotes en el reactor descrito sin replicas, empleando una carga sólida constante de 5 gr de concentrado mineral y un volumen total de solución de 0.25 L (relación S/L = 20 g L<sup>-1</sup>).

La solución de trabajo se preparó agregando primero el volumen requerido de agua ultrapura con la concentración de KOH requerida en cada experimento. Posteriormente se adicionó el tiosulfato de sodio (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O) para obtener la concentración objetivo del agente complejante.

Una vez estabilizado el pH (pH  $\geq$  10.5), la solución se llevó a la temperatura de operación seleccionada (25–65 °C según el ensayo). Cuando la temperatura fue constante, se añadió la muestra sólida para iniciar la reacción de lixiviación, comenzando simultáneamente el conteo del tiempo.

Durante cada experimento, se tomaron alícuotas de 10 mL en tiempos preestablecidos (0, 0.25, 0.5, 1.0, 1.5, 3.0, 7.5, 10, 15, 20, 30, 40). Las alícuotas se filtraron mediante papel para separar los sólidos remanentes.

Las alícuotas se analizaron para determinar el contenido de plata disuelta, mientras que los sólidos se secaron y conservaron para estudios posteriores por DRX, MEB–EDS y FRX, con el fin de evaluar las fases residuales y los productos de reacción.

El control de pH se mantuvo mediante adiciones puntuales de soluciones concentradas de KOH cuando fue necesario, evitando la descomposición del tiosulfato. El ORP se registró de manera continua para correlacionar la evolución electroquímica del sistema con el avance de la lixiviación.

La fracción de plata disuelta ( $X_{Ag}$ ) y la extracción de plata ( $E_{Ag}$ ) se calcularon a partir de los resultados analíticos obtenidos por espectroscopía (EAA), aplicando balances de masa corregidos por un factor de dilución de 5.

## 2.8 Metodología para la realización del estudio cinético

Para el análisis cinético se estudió el efecto de las variables involucradas en el sistema: concentración de tiosulfato, concentración de hidróxido de potasio, temperatura, tamaño de partícula y velocidad de agitación y S/L. Para conocer la dependencia de la velocidad del proceso frente a la concentración de reactivos, se determinaron los órdenes de reacción para  $[S_2O_3]$  y  $[KOH]$  ( $\alpha$  y  $\beta$ , respectivamente). Asimismo, se determinó la Energía de activación ( $E_a$ ) que correlaciona la energía necesaria para que el proceso se lleve a cabo.

Con los resultados experimentales obtenidos en el estudio de las variables anteriormente mencionadas, se calculó la fracción de plata convertida ( $X_{Ag}$ ), se construyeron curvas  $X$  vs  $t$ , se interpretaron los valores y el comportamiento de cada variable.

Se evaluaron los modelos cinéticos para partículas con núcleo sin reaccionar y partículas de tamaño decreciente, en función de la conversión de plata. La representación gráfica de estas ecuaciones vs  $t$ , denotará la expresión cinética que mejor ajuste a los valores experimentales ( $R^2 \approx 1$ ) y la etapa controlante de disolución del sistema propuesto.

Una vez identificada la etapa controlante, se ajustó el modelo idealizado para estimar  $k_{exp}$  en cada ensayo. La gráfica de la función del modelo frente al tiempo debe ser lineal: la pendiente corresponde a  $k_{exp}$  y el corte con el eje del tiempo da el tiempo de inducción,  $\theta$ , que cuantifica la duración del periodo de inducción.

Para el tramo de conversión progresiva, con los valores de  $k_{exp}$  obtenidos a distintas temperaturas, se construyó el gráfico de Arrhenius  $\ln(k_{exp})$  vs.  $1/T$  (ec. 1.67). La pendiente del ajuste lineal,  $m = -E_a/R$ , con  $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ , permitió estimar la energía de activación  $E_a$  y, con ello,

corroborar la etapa controlante del proceso de lixiviación de Ag. La ordenada al origen entregó  $\ln k_0$ ; de ahí se calculó  $k_0$ , que corresponde al factor de frecuencia del sistema (número de choques efectivos).

Para el periodo de conversión progresiva, los  $k_{\text{exp}}$  obtenidos en los ensayos de concentración (KOH y  $\text{S}_2\text{O}_3$ ) se analizarán con gráficas  $\log k_{\text{exp}}$  vs.  $\log[\text{reactivo}]$ ; la pendiente de cada recta corresponde al orden de reacción de esa especie en dicho tramo. Para discriminar el mecanismo, se evaluó la dependencia con el tamaño inicial de partícula: si  $k_{\text{exp}}$  escala linealmente con  $1/r_0$  apunta a control químico (o control por película en el modelo ideal), mientras que una linealidad con  $1/r_0^2$  es característica de control difusional a través de la capa de productos; la mejor correlación (pendiente significativa e intercepto próximo a cero) definirá el modelo y la etapa controlante coherente con la disolución de Ag con tiosulfato. Finalmente, la hidrodinámica se verificó con  $k_{\text{exp}}$  vs.  $\omega$  (o  $\log k_{\text{exp}}$  vs.  $\log \omega$ ): una pendiente  $\approx 0$  indicará ausencia de limitación por película fluida, mientras que una pendiente distinta de cero evidenciará contribución de transferencia de masa en la velocidad de disolución.

Se establece una ley de velocidad con todos los parámetros cinéticos obtenidos en las etapas del proceso de lixiviación de Ag con tiosulfato en medio alcalino. Considerando que el tiempo total de disolución de Ag es la suma de las etapas cinéticas independientes (periodo de inducción y periodo de conversión progresiva), se determinó una expresión general para calcular el tiempo necesario para una conversión cualquiera en el sistema de lixiviación propuesto. Con esta ecuación, se pretende predecir las condiciones óptimas del proceso en el rango estudiado de cada una de las variables.

Adicionalmente, se inspeccionaron los residuales para verificar que fueran aleatorios y sin tendencias sistemáticas. En la tabla 3 muestra las condiciones experimentales para la serie de experimentos del análisis cinético

**Tabla 3. Condiciones experimentales para la cinética de lixiviación de Ag en el sistema  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} - \text{OH}$**

Efecto						
Parámetros	$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$ (mol L <sup>-1</sup> )	[KOH] (mol L <sup>-1</sup> )	Temperatura (K)	$\omega$ (min <sup>-1</sup> )	$r_0$ (μm)	S/L

<b>[S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>] (mol L<sup>-1</sup>)</b>	0.05, 0.01, 0.025, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
<b>[KOH] (mol L<sup>-1</sup>)</b>	0.002	0.002, 0.05, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0	0.002	0.002	0.002	0.002
<b>Temperatura (K)</b>	298	298	288, 298, 308, 318, 328, 338	298	298	298
<b>ω (min<sup>-1</sup>)</b>	600	600	600	200, 400, 600, 800, 1000, 1200	600	600
<b>r<sub>0</sub> (μm)</b>	44	44	44	44	150, 106, 74, 53, 44, 37, <37	44
<b>S/L</b>	20	20	20	20	20	20, 100, 200

### 3. Resultados y discusión

#### 3.1 Caracterización de la muestra

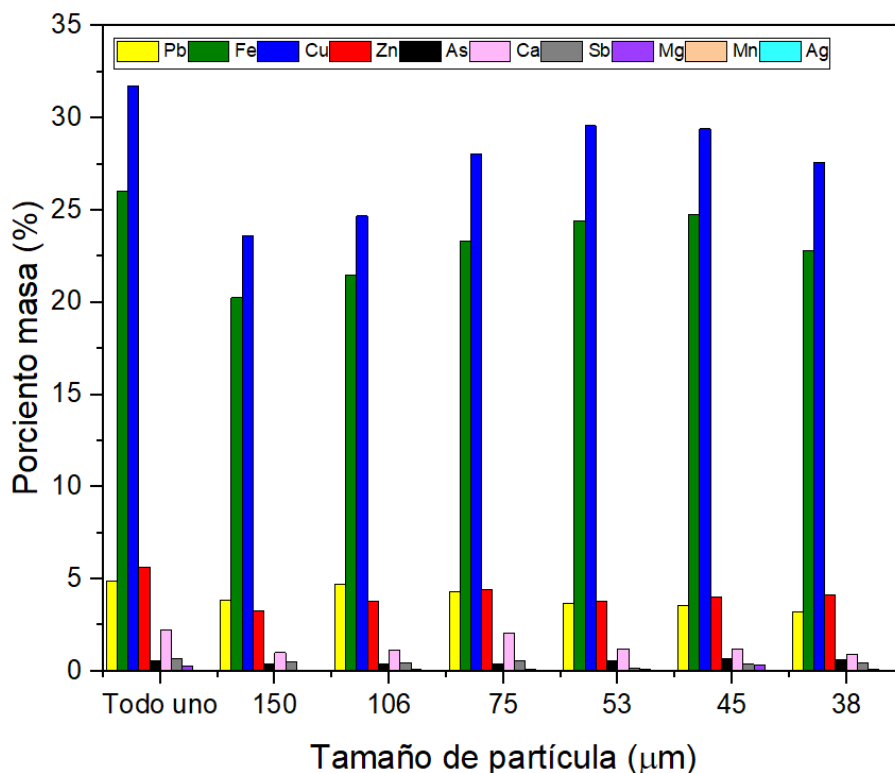
##### 3.1.1 Caracterización química por espectrometría de emisión de plasma acoplado por inducción (ICP – OES)

Para identificar la concentración de los metales presentes en el concentrado, se realizó el análisis químico por ICP (tabla 4). En la fracción +325 se obtuvo Ag = 0.0402 %, Pb = 3.55 %, As = 0.68 % y Sb = 0.40 %. Estos valores se sitúan dentro del rango observado en las demás fracciones. Dado que la caracterización mineralógica indica que la plata se asocia mayoritariamente a sulfosales de Pb, As y Sb, una menor ley de estos elementos acompañantes en la fracción seleccionada reduce la probabilidad de encapsulamiento y de co-disoluciones competitivas, lo que previsiblemente favorece la lixiviación de Ag bajo las condiciones evaluadas.

**Tabla 4. Composición elemental del concentrado de cobre a diferentes tamaños de partícula obtenidas mediante espectrometría de emisión de plasma acoplado por inducción (ICP – OES)**

No de malla	Composición elemental, Wt %									
	Pb	Fe	Cu	Zn	As	Ca	Sb	Mg	Mn	Ag
Muestra original	4.88	26.01	31.72	5.64	0.58	2.27	0.69	0.29	0.03	0.0214
+100 (150 µm)	3.88	20.25	23.61	3.30	0.39	1.01	0.51	0.07	0.01	0.0328
+140 (106 µm)	4.74	21.49	24.69	3.82	0.40	1.14	0.48	0.09	0.02	0.0260
+200 (74 µm)	4.31	23.31	28.04	4.43	0.42	2.10	0.56	0.12	0.02	0.0108
+270 (53 µm)	3.70	24.43	29.58	3.79	0.55	1.22	0.17	0.09	0.01	0.0069
+325 (44 µm)	3.55	24.76	29.41	4.05	0.68	1.23	0.40	0.33	0.01	0.0402
+400 (37 µm)	3.25	22.81	27.58	4.14	0.66	0.93	0.44	0.12	0.01	0.0250
-400 (>37 µm)	3.56	22.56	28.00	5.20	0.44	0.65	0.60	0.08	0.02	0.0144

La Figura 12 presenta la composición a granel del concentrado de cobre. Se observa el predominio de Cu y Fe, con Pb y Zn en menor proporción. Este patrón es coherente con un concentrado Cu–Fe típico de depósitos de calcopirita y con la mineralogía reportada para Zimapán, donde la calcopirita es un portador mayoritario de Cu y fases ricas en Fe son abundantes (Angeles et al., 2017).



*Figura 12. Análisis químico del concentrado de cobre por espectrometría de emisión de plasma acoplado por inducción (ICP – OES).*

### 3.1.2 Análisis granulométrico

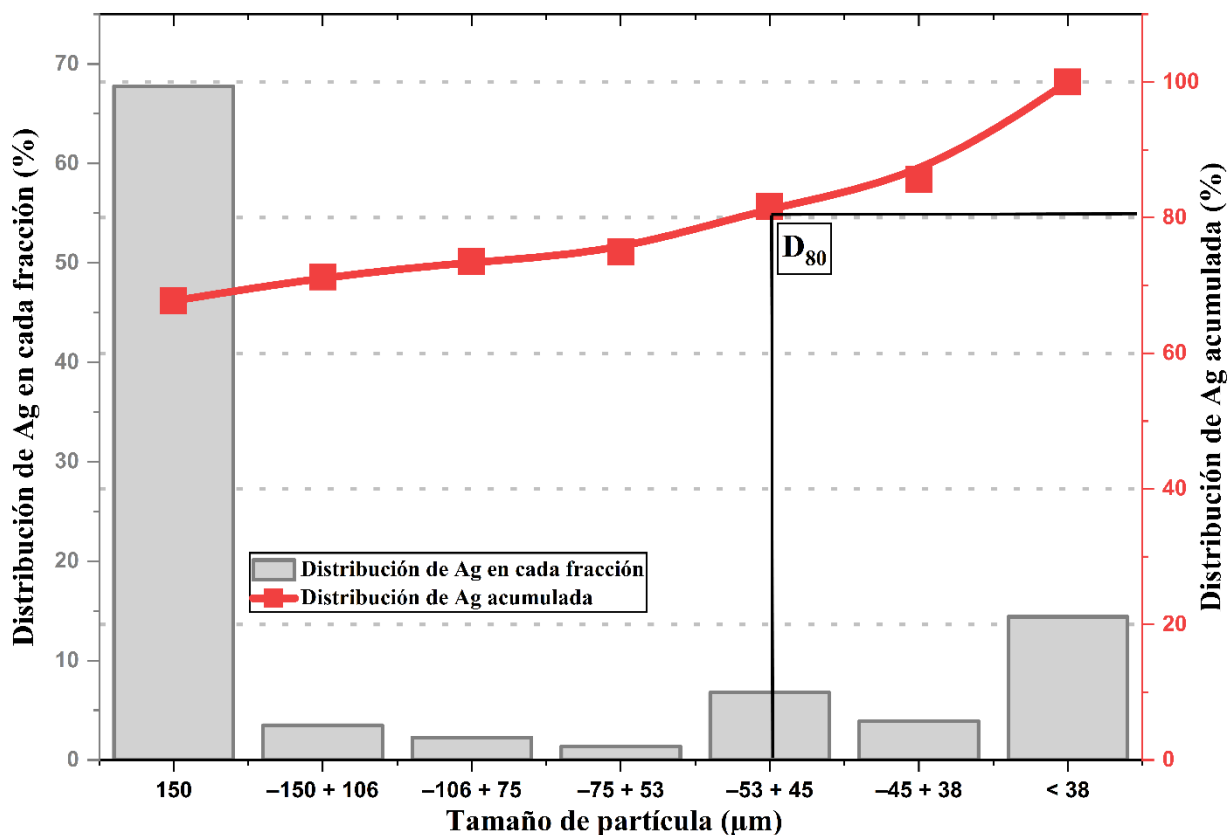
Con el objetivo de analizar la distribución granulométrica de la plata, metal de interés principal del presente estudio, se realizó un análisis por tamizado empleando mallas de la serie Tyler. A partir de este procedimiento se obtuvo la masa retenida en cada fracción granulométrica, la cual, combinada con el contenido de Ag determinado por espectrometría de emisión de plasma acoplado

por inducción (ICP-OES) en cada malla, permitió cuantificar la masa absoluta de plata asociada a cada intervalo de tamaño de partícula. La tabla 5 presenta la distribución de la plata en función del tamaño de partícula, incluyendo la masa del sólido por fracción, la ley de Ag correspondiente, la cantidad de Ag contenida en cada intervalo, así como su distribución relativa y acumulada. Los resultados indican que una proporción significativa de la plata total del concentrado se encuentra asociada a las fracciones extremas, particularmente en la fracción >150  $\mu\text{m}$  y en la fracción <37  $\mu\text{m}$ , las cuales concentran el 67.8 % y el 14.4 % de la plata total, respectivamente.

**Tabla 5. Plata por fracción granulométrica: masa, ley y distribución (acumulada y por fracción)**

<b>Tamaño partícula (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Masa del metal en la fracción (%)</b>	<b>Ley de Ag de la fracción (g/t)</b>	<b>Metal de Ag en la fracción</b>	<b>Distribución de Ag en cada fracción (%)</b>	<b>Distribución de Ag acumulada (%)</b>
> 150	52.44	328	172.004	67.762	67.762
-150+106	3.42	260	8.892	3.503	71.265
-106+75	5.32	108	5.745	2.263	73.528
-75+53	5.08	68.5	3.479	1.370	74.899
-53+44	4.29	401.5	17.224	6.785	81.685
-44+37	3.97	250	9.925	3.910	85.595
< 37	25.48	143.5	36.563	14.404	100

El análisis de la distribución acumulada de Ag muestra que el diámetro 80 ( $D_{80}$ ) se localiza en el intervalo  $-53 + 44 \mu\text{m}$ , lo que sugiere un compromiso adecuado entre la disponibilidad de plata para su disolución y los requerimientos energéticos asociados a la conminución (Figura 13). Con base en este criterio, se seleccionó la fracción correspondiente a la malla +325 (+44  $\mu\text{m}$ ) para la realización de los experimentos de lixiviación.



*Figura 13. Distribución de plata por fracción y distribución acumulada en función del tamaño de partícula*

Una vez establecida la distribución interna de la plata, se analizó la distribución granulométrica relativa del resto de los elementos presentes en el concentrado. Para ello, el contenido elemental determinado por ICP - OES en cada fracción granulométrica fue combinado con los resultados del análisis por tamizado, permitiendo calcular la fracción porcentual de cada elemento asociada a cada intervalo de tamaño de partícula. La Tabla 6 presenta la distribución relativa de Cu, Fe, Pb, Zn, As, Sb, Ca, Mg y Mn en función del tamaño de partícula, expresada como el porcentaje del contenido total de cada elemento asociado a cada fracción granulométrica. Se observa que, de manera consistente con la distribución de la plata, las fracciones  $>150 \mu\text{m}$  y  $<37 \mu\text{m}$  concentran proporciones significativas de Pb y Sb, elementos comúnmente asociados a sulfosales argentíferas. En particular, la fracción  $>150 \mu\text{m}$  concentra el 59.1 % del Sb y el 50.2 % del Pb totales, mientras que la fracción  $<37 \mu\text{m}$  agrupa el 24.4 % del Sb y el 26.6 % del Pb.

Esta coincidencia en la distribución granulométrica refuerza la asociación mineralógica entre la plata y las sulfosales de Pb–Sb presentes en el concentrado, y sugiere que la liberación de Ag durante la lixiviación estará condicionada por la distribución de dichas fases en función del tamaño de partícula.

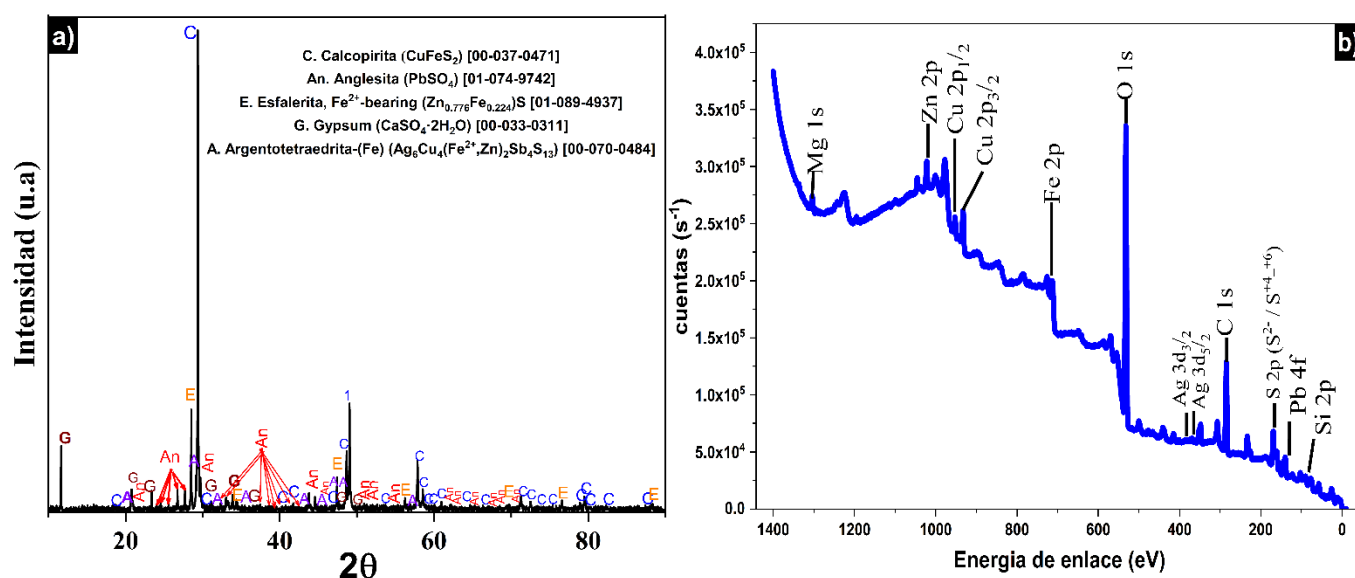
**Tabla 6. Distribución relativa de los elementos por fracción granulométrica del concentrado**

Fracción ( $\mu\text{m}$ )	Malla	Elemento								
		Cu	Fe	Pb	Zn	As	Sb	Ca	Mg	Mn
> 150	+100	14.7%	53.3%	50.2%	61.2%	51.4%	59.1%	38.3%	46.1%	59.4%
-150 + 106	-100+140	14.4%	3.5%	3.0%	3.2%	5.0%	2.8%	3.6%	4.3%	3.2%
-106 + 75	-140+200	15.4%	5.9%	5.1%	4.8%	8.1%	3.9%	7.3%	18.4%	5.0%
-75 + 53	-200+270	15.5%	5.6%	5.1%	4.3%	6.2%	1.6%	6.9%	4.8%	4.4%
-53 + 44	-270+325	14.7%	4.5%	5.0%	4.3%	4.0%	4.5%	10.1%	5.4%	5.9%
-44 + 37	-325+400	12.9%	3.8%	5.1%	3.4%	3.6%	3.6%	5.1%	3.6%	4.5%
< 37	-400	12.4%	23.3%	26.6%	18.9%	21.8%	24.4%	28.8%	17.4%	17.5%

### 3.1.3 Caracterización mineralógica y superficial del concentrado por DRX y XPS

El difractograma de la Figura 14a ilustra que la fase dominante del concentrado es calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ; PDF 00-037-0471). De igual forma, se identificaron las fases de yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; PDF 00-033-0311) y anglesita ( $\text{PbSO}_4$ ; PDF 01-074-9742). Se observan además señales correspondientes a esfalerita con sustitución de  $\text{Fe}^{2+}$  en la red [ $(\text{Zn},\text{Fe})\text{S}$ ; PDF 01-089-4937] y a argentotetraedrita ( $\text{Ag}_6\text{Cu}_4(\text{Fe},\text{Zn})_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ; PDF 00-070-0484). Por otro lado, el análisis de la composición superficial del concentrado del survey XPS (Figura 14b) muestran señales de S 2p S 2p tanto en  $\sim 161\text{--}162$  eV ( $\text{S}^{2-}$ , sulfuros) como en  $\sim 168\text{--}170$  eV ( $\text{S}^{6+}$ , sulfatos), coherentes con la coexistencia de sulfuros y sulfatos observada por DRX. Las posiciones del Cu 2p ( $\sim 932\text{--}933/952\text{--}953$  eV) y la ausencia de satélites intensos ( $\sim 940\text{--}945$  eV) asociados a procesos de excitación electrónica (shake-up) característicos de Cu(II), son compatibles con la presencia dominante de Cu(I) en la superficie del concentrado (Biesinger, 2017). El Fe 2p se ubica en  $\sim 710\text{--}711$  eV y muestra un rasgo satelital débil alrededor de  $\sim 718$  eV, indicativo de  $\text{Fe}^{3+}$  superficial (posibles

oxi/hidróxidos poco cristalinos) (Pettifer, 2020). El Pb 4f se localiza en  $\sim 138.5\text{--}138.8$  eV, consistente con  $\text{PbSO}_4$  (anglesita), y el Zn  $2p_{3/2}$  en  $\sim 1021.5\text{--}1022$  eV concuerda con ZnS (esfalerita) (Deng et al., 2022; Wang et al., 2015). La región O 1s del survey es ancha (atribuida a una mezcla entre sulfatos/yeso, OH/ $\text{H}_2\text{O}$  adsorbidos y oxi - especies). Además, puede presentarse un solapamiento parcial entre la señal Sb  $3d_{5/2}$  y la región O 1s debido a la cercanía de sus energías de enlace en espectros survey de baja resolución (Huang & Ruiz, 2006; Sivkov et al., 2022).”



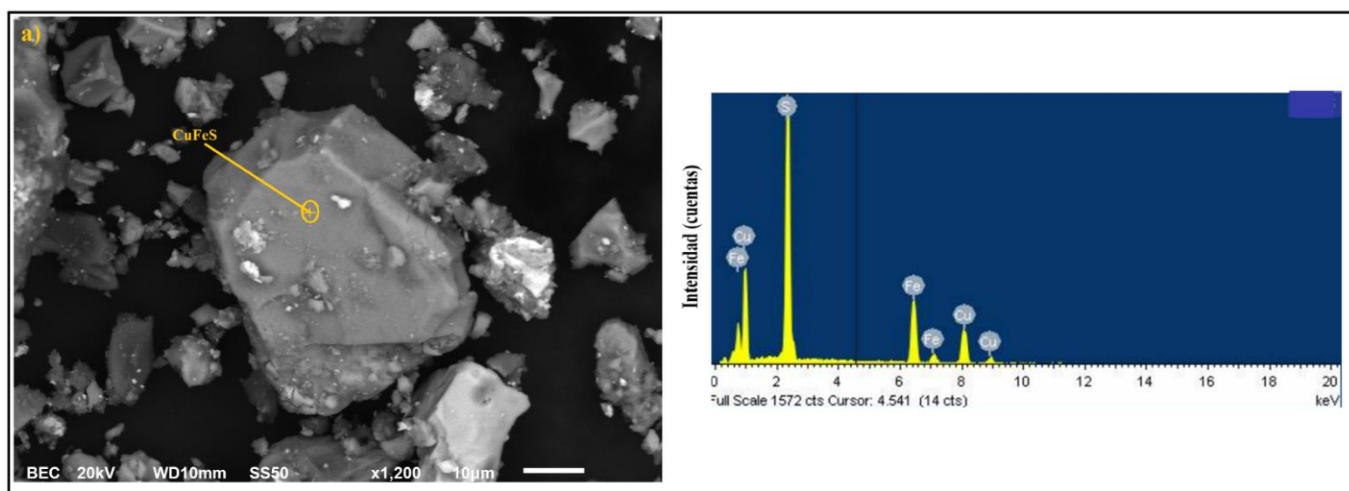
**Figura 14** Caracterización del concentrado de cobre: Difractograma del concentrado por DRX; b) XPS survey del concentrado

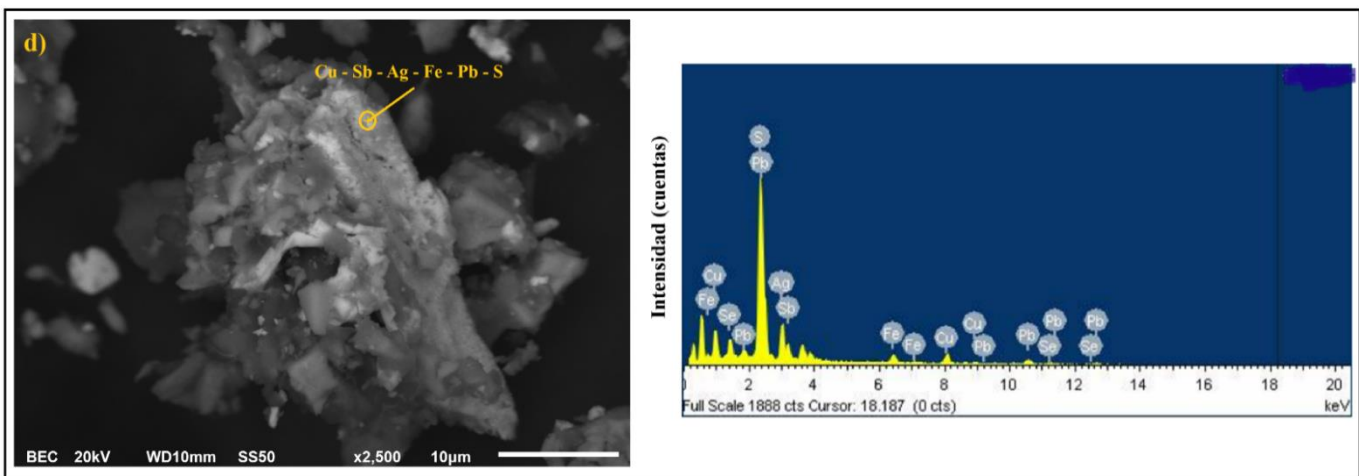
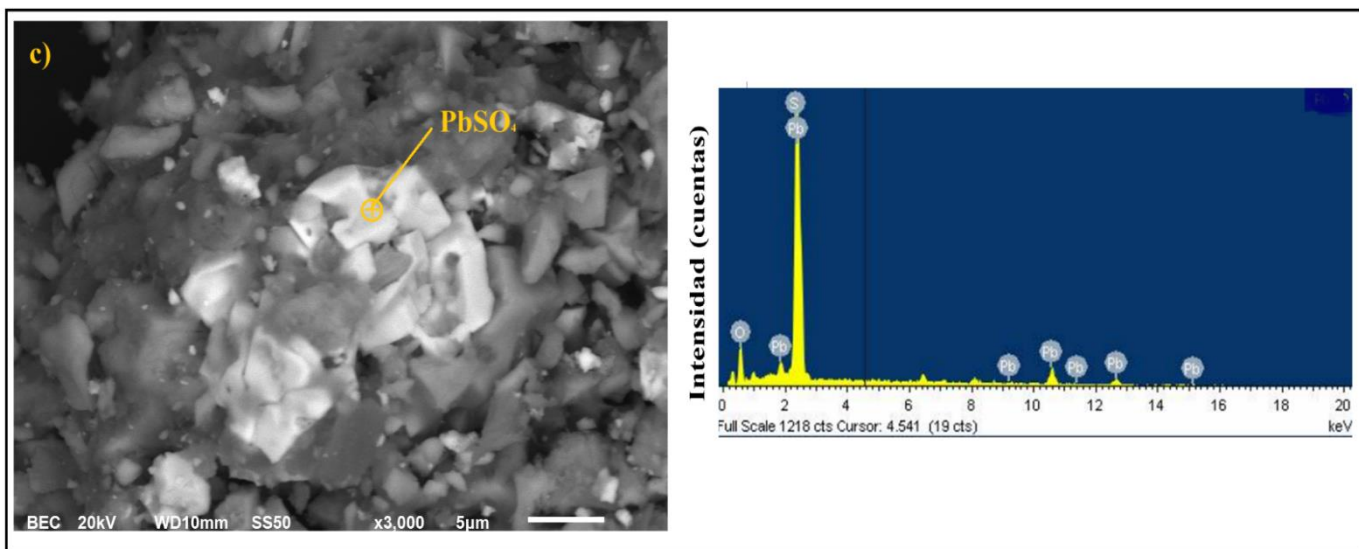
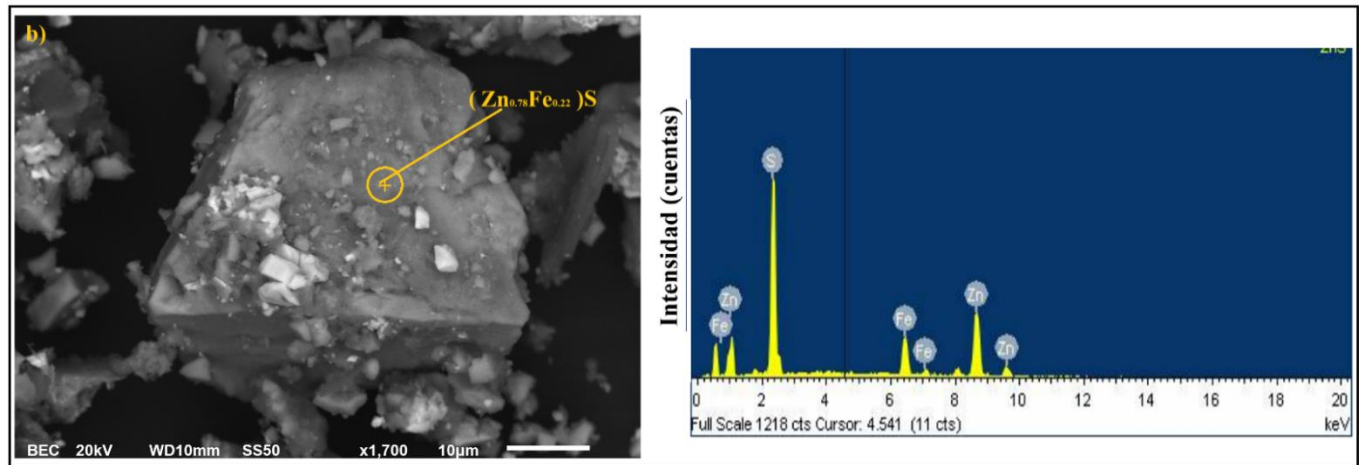
### 3.1.4 Caracterización por microscopía electrónica de barrido – con análisis de energía dispersiva de rayos X (MEB - EDS)

El análisis por microscopía electrónica de barrido con energía dispersiva de rayos X (MEB-EDS) de la figura 15, respalda el resultado de DRX y muestra las fases identificadas por difracción de rayos X. La figura 15a muestra una partícula correspondiente a la fase de calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) de tamaño entre  $\sim 25\text{--}35$   $\mu\text{m}$ , con una forma angular asociada a la fase de calcopirita. Su textura superficial cuenta con micro - fracturas y puntos brillantes adheridos como un posible

recubrimiento fino heterogéneo. Dichas zonas de mayor brillo se asocian a un mayor número atómico promedio, lo que sugiere la presencia de heterogeneidades composicionales o sub-inclusiones respecto a la matriz principal. El EDS puntual de la matriz muestra picos de S, Fe y Cu, consistentes con un sulfuro Cu-Fe y coherentes con la fase mayoritaria identificada por DRX. Por su parte, la figura 15 b) presenta una partícula con matriz color gris medio y múltiples puntos brillantes sobre la superficie y en los bordes. Presenta una morfología sub cúbica de aproximadamente 20 - 30  $\mu\text{m}$ , con caras planas y sus aristas definidas. Mediante el análisis puntual EDS, se identificaron picos altos de S; Zn y Fe, siguiendo un patrón consistente al de esferalerita con sustitución de Fe. En la figura 15 c) se identificó una partícula con bordes bien definidos y un contraste brillante característico de elementos de alto número atómico, en concordancia con la presencia de plomo en la fase de anglesita ( $\text{PbSO}_4$ ). La textura superficial parece lisa y compacta, con algunas partículas finas adheridas en la periferia. El espectro EDS asociado exhibe picos intensos de Pb y S, junto con una señal menor de O, confirmando la naturaleza sulfatada de la fase. Estos resultados son coherentes con los patrones de DRX, donde también se detectó anglesita y evidencian la persistencia de fases oxidadas en el concentrado.

Finalmente, la Figura 15d) muestra una partícula de entre  $\sim 15\text{--}25 \mu\text{m}$ , con contornos irregulares y relieves escalonados. La superficie del grano presenta microfracturas, pequeñas cavidades y la presencia de finos adheridos que cubren parcialmente los bordes. La región más brillante muestra una textura discontinua. El resto del grano mantiene una textura más homogénea. El espectro EDS presenta picos intensos de S y Pb, acompañados por señales de Ag, Sb, Cu y Fe, lo que indica la presencia de una sulfosal compleja del sistema tetraedrita.

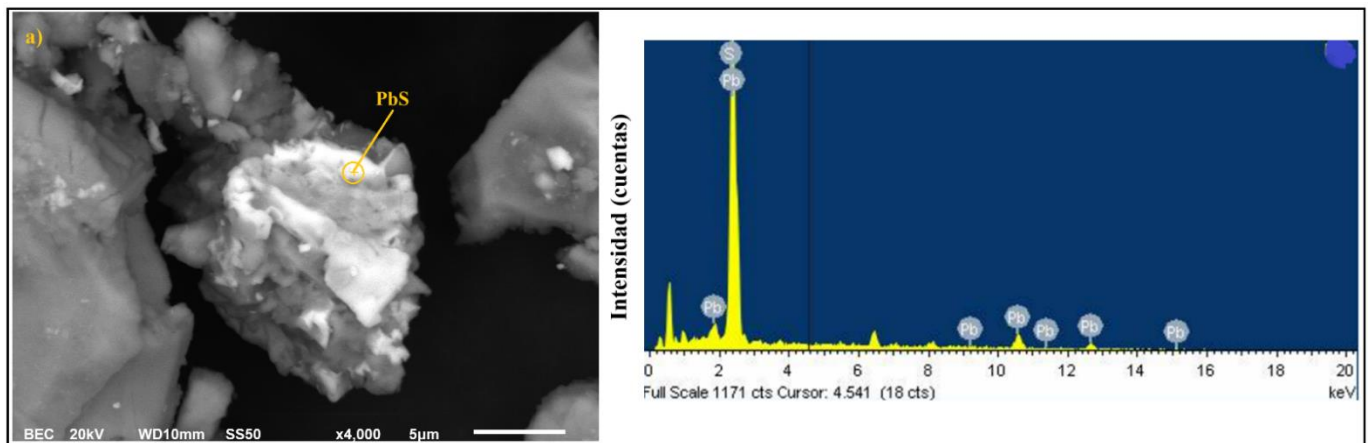


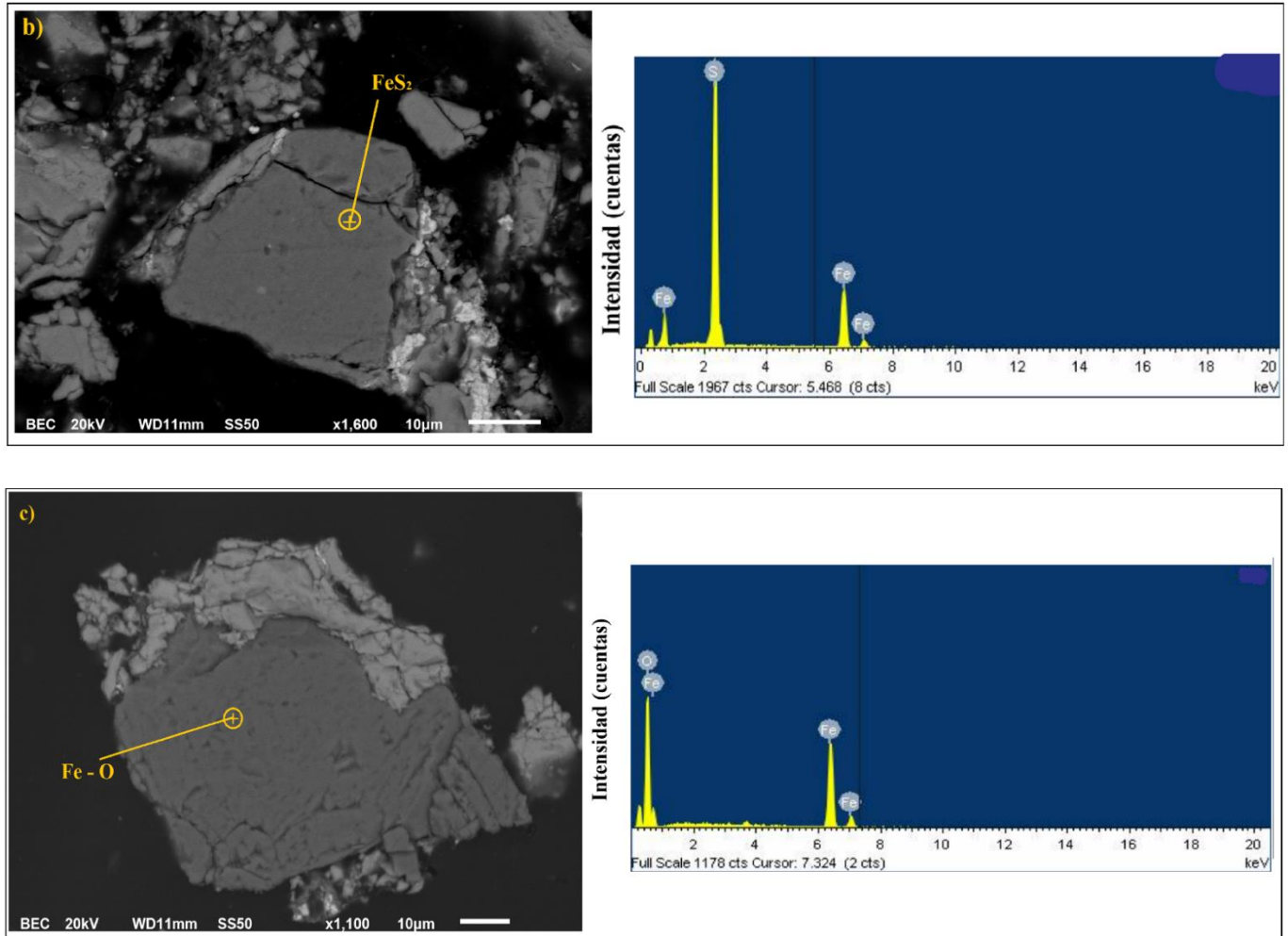


**Figura 15. Micrografías MEB con análisis EDS representativo del concentrado: a) calcopirita, x1,200, 10  $\mu m$ , 20 kV; b) esfalerita, x1,700, 10  $\mu m$ , 20 kV; c) anglesita, x3,000, 5  $\mu m$ , 20 Kv; d) argentotetraedrita, x2,500, 10  $\mu m$ , 20 kV**

Además de las fases principales descritas anteriormente, el análisis por MEB-EDS permitió identificar una serie de fases minoritarias no detectadas por DRX, ilustradas en la Figura 16. En la figura 16 a) se logró identificar un sulfuro de plomo dados los picos de S y Pb mostrados en el EDS. En la Figura 16 b) se observa una partícula de sulfuro de hierro con un tamaño aproximado de 40–60  $\mu\text{m}$ . La partícula posee una superficie lisa con fracturas bien definidas y bordes irregulares. El espectro EDS del punto marcado muestra picos intensos de S y Fe con una relación atómica S/Fe  $\approx 2$ , coherente con la estequiometría de  $\text{FeS}_2$ , lo que permite identificarla como una fase tipo pirita.

La Figura 16 c) muestra una partícula con composición Fe - O (EDS) cuya relación atómica O/Fe= 2.71 es consistente con algún oxi(hidróxido de hierro tipo  $\text{FeOOH}$ ). La presencia de estas fases (M - O, donde M puede ser Cu y/o Fe) indica que parte del concentrado posee superficies oxidadas. La partícula tiene un tamaño aproximado de 50 – 70  $\mu\text{m}$ , con bordes irregulares y una superficie casi en su totalidad lisa con algunas rugosidades.

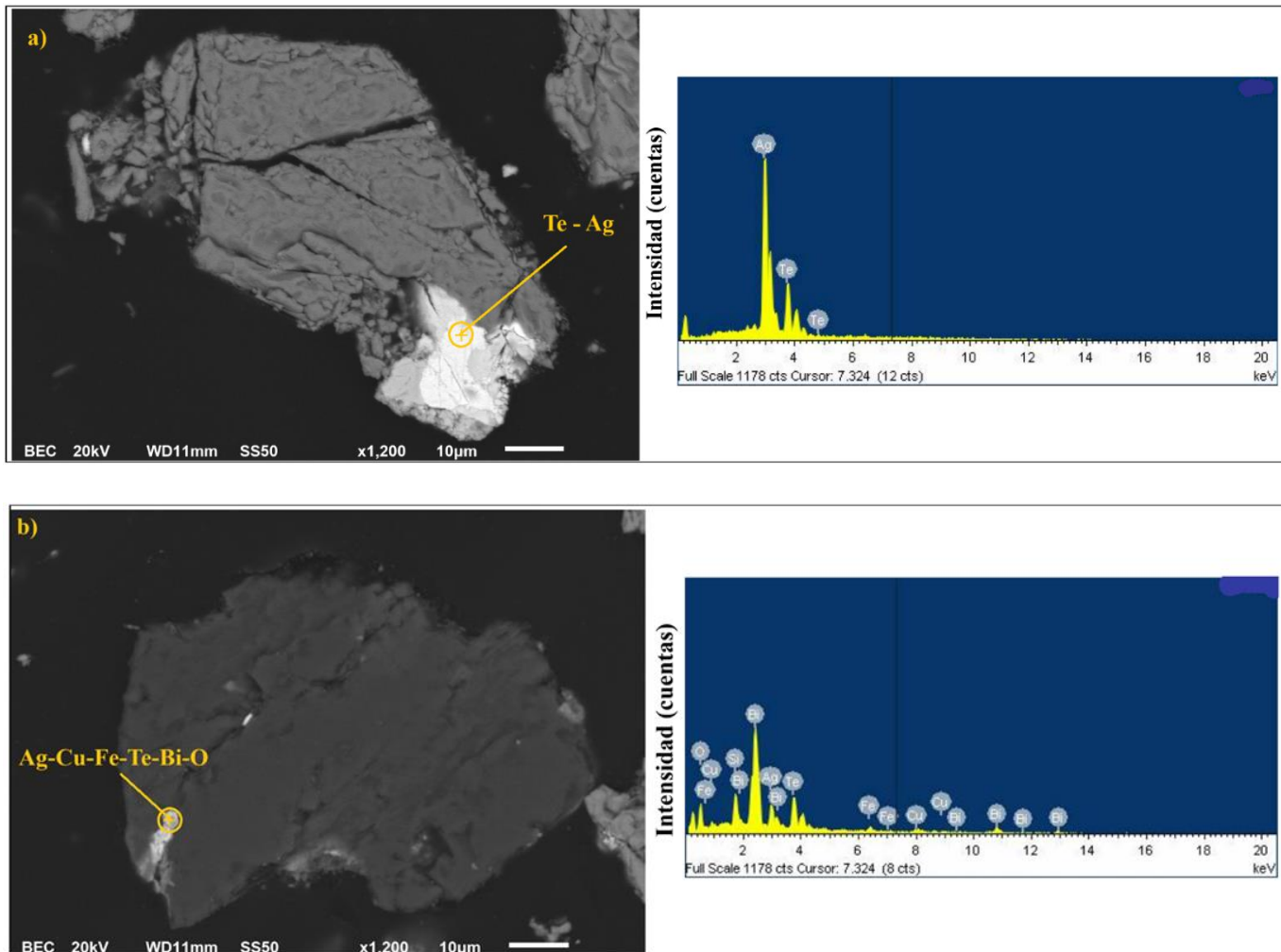




**Figura 16. Micrografías MEB–EDS de fases minoritarias no detectadas por DRX: a) galena, x4,000, 10 µm, 20 kV; b) : oxi(hidróxido de hierro), x1,100, 10 µm, 20 kV**

Finalmente, la Figura 17 muestra que, además de la argentotetraedrita detectada por DRX, MEB con EDS reveló fases de plata minoritarias con telurio y bismuto, presentes como inclusiones en los bordes de granos de sulfuros. La Figura 17a) presenta una inclusión brillante de ~2–4 µm localizada en el borde de un grano. El espectro EDS muestra picos intensos de Ag y Te, compatibles con un telururo de plata. La escala y el modo BSE explican el alto contraste (Z elevado). Por su tamaño y baja abundancia, esta especie no fue detectada por DRX. La Figura 17 b) corresponde a una fase heterogénea de ~1–3 µm con señales de Ag–Cu–Fe–Te–Bi–O. Estas especies representan una fracción muy pequeña de la plata total, pero son relevantes para la lixiviación: los telururos de Ag suelen mostrar baja reactividad en tiosulfato a menos que exista

oxidación previa o activación catiónica (Cu), mientras que agregados Ag–Cu–Te–Bi podrían participar de manera localizada en la disolución de Ag (Corchado-Albelo et al., 2025; Rodríguez-Chávez et al., 2024).



**Figura 17. Micrografías MEB–EDS de fases minoritarias de Ag no detectadas por DRX: a) Ag - Te,  $\times 1,200$ ,  $10\ \mu\text{m}$ ,  $20\ \text{kV}$ ; b) Ag – Cu – Fe – Te – Bi – O,  $\times 1,200$ ,  $10\ \mu\text{m}$ ,  $20\ \text{kV}$ .**

3.1.5 Caracterización cualitativa y semi – cuantitativa por fluorescencia de rayos X  
 La Tabla 7 muestra la composición semi-cuantitativa del concentrado obtenida por FRX, donde los elementos mayoritarios corresponden a Fe y Cu, seguidos de Zn, Pb y S. Aunque el FRX no se utilizó con fines cuantitativos, la distribución elemental es coherente con las fases detectadas por DRX y MEB-EDS, principalmente calcopirita, esfalerita (Fe), anglesita y yeso, lo que confirma la naturaleza sulfuro-polimetálica del material.

*Tabla 7. Composición semi-cuantitativa del concentrado por FRX (elementos representativos).*

<b>Elemento</b>	<b>% en peso</b>	<b>Clasificación aproximada</b>
<b>Fe</b>	16.967	Mayoritario
<b>Cu</b>	15.347	Mayoritario
<b>Zn</b>	2.883	Menor
<b>Pb</b>	2.350	Menor
<b>S</b>	2.790	Menor
<b>Mg</b>	0.940	Traza
<b>Ca</b>	0.628	Traza
<b>Bi</b>	0.480	Traza
<b>Sb</b>	0.366	Traza
<b>As</b>	0.245	Traza
<b>Ag</b>	0.076	Traza
<b>Otros*</b>	0.099	—
<b>EL</b>	56.83	—

El análisis también evidencia la presencia de una fracción significativa de elementos ligeros (O, H, C), no son cuantificados adecuadamente mediante la técnica de FRX, reflejándose en un elevado contenido de elementos ligeros (EL, 56.83%), pero refleja la oxidación superficial detectada por XPS. Por tanto, el FRX se emplea aquí de forma cualitativa y semi cuantitativa, con el propósito de corroborar la composición global del concentrado y sustentar la interpretación mineralógica, sin pretender establecer valores absolutos de concentración.

## 3.2 Lixiviación de Ag en el sistema $S_2O_3^{2-}$ - OH

### 3.2.1 Pruebas preliminares para el estudio de las variables de lixiviación

Con el objetivo de conocer la naturaleza de la reacción del concentrado de cobre en el sistema tiosulfato – hidróxido, se realizaron experimentos preliminares considerando las condiciones mencionadas en el apartado 2, así como la información existente en la literatura.

En esta investigación, la temperatura estándar de operación se fijó a 298.15 K (temperatura ambiente). Esta selección sigue la práctica reportada en la literatura de lixiviación de plata con tiosulfato, donde se han obtenido recuperaciones elevadas trabajando a 25 °C (Alvarado-Macías et al., 2016; Briones & Lapidus, 1998; Rivera et al., 2015; Xie et al., 2021). Además de su amplio uso, mantener 25 °C ayuda a limitar la descomposición del tiosulfato (formación de politionatos), fenómeno que se intensifica a temperaturas más altas dadas sus características (ver apartado 1.2.2) (Druschel et al., 2003; Pollard et al., 1964; Spatolisano et al., 2021). Además, es relevante considerar que elevar la temperatura en sistemas lixiviantes que contienen minerales polimetálicos (como calcopirita, galena, esfalerita, entre otros) puede desencadenar reacciones paralelas no deseadas disolviendo metales como Zn, Cu, Pb, los cuales pueden reaccionar con el tiosulfato y afectar la eficiencia en la lixiviación de plata (Liu et al., 2017).

En cuanto al agente lixiviante, se seleccionó una concentración de tiosulfato de sodio de 0.15 M como condición estándar. Este valor se eligió con base en reportes previos que muestran que concentraciones en este intervalo permiten una complejación eficiente de Ag(I) sin promover un consumo excesivo del reactivo ni favorecer la formación acelerada de especies de degradación del tiosulfato, particularmente en medios polimetálicos (Buronov et al., 2025; Senanayake, 2004; XIE et al., 2021)

Para establecer el pH del proceso de lixiviación de Ag proveniente del concentrado, la concentración de KOH usada como base fue de 0.002 M, donde la solución alcanzó un pH  $\approx$  12, similar o superior a lo observado en otros estudios. Si bien en la literatura se reportan habitualmente concentraciones más elevadas de NaOH o  $NH_4OH$  (0.1–1.0 M) para estabilizar el tiosulfato (Buronov et al., 2025b; Senanayake, 2004; Vashist et al., 2022), en este caso se decidió

trabajar con la concentración más baja evaluada. El fundamento radica en dos aspectos: (i) aun con esta dosis mínima, el sistema alcanzó un pH fuertemente alcalino (12), suficiente para asegurar la estabilidad del tiosulfato; y (ii) al mantener la  $[\text{OH}^-]$  en valores bajos, se minimiza su influencia en la cinética de disolución, evitando que los iones hidroxilo compitan con el tiosulfato en la formación de especies complejas.

Se seleccionó una velocidad de agitación de 600 rpm como condición estándar para garantizar que los sólidos permanecieran en suspensión y se maximizara el contacto reactivo. La literatura, aunque no dicta una velocidad fija, respalda que 600 rpm proporciona un aporte de energía suficiente para mantener partículas bien dispersas en sistemas dinámicos de hidrólisis o lixiviación (Kadić et al., 2014; Liu et al., 2023). Además, manuales técnicos sobre agitación sugieren que velocidades elevadas son esenciales para evitar la sedimentación y asegurar la uniformidad del medio. Dentro del estudio cinético, además de esta condición estándar, se plantearon velocidades menores y mayores a 600 rpm con el fin de evaluar la influencia de la agitación sobre la velocidad de lixiviación y establecer si este parámetro tiene un efecto determinante en la etapa controlante del proceso.

En cuanto a la relación sólido/líquido (S/L), se seleccionó un valor de  $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  como condición estándar. Esta elección respondió a la necesidad de establecer un balance adecuado entre la cantidad de sólido procesado y el volumen de solución lixivante, de modo que se asegurara un exceso efectivo del agente complejante respecto al contenido de plata del concentrado. Bajo estas condiciones, se evita que la disponibilidad de tiosulfato constituya un factor limitante durante el proceso, permitiendo que la cinética de disolución esté gobernada principalmente por las características del sólido y los fenómenos de transferencia asociados.

Adicionalmente, la relación S/L seleccionada permitió obtener concentraciones de Ag en solución dentro de un intervalo adecuado para su cuantificación analítica, evitando tanto efectos de dilución excesiva como concentraciones que pudieran comprometer la precisión y reproducibilidad de las mediciones en las alícuotas tomadas durante el ensayo.

Con todo lo anterior, se establecieron las condiciones constantes para la lixiviación de plata proveniente del concentrado polimetálico de cobre en el sistema  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} - \text{OH}^-$ , las cuales fueron:

$$m_{\text{concentrado}} = 20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}, V_{\text{solución}} = 0.25 \text{ L}, [\text{S}_2\text{O}_3] = 0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, [\text{KOH}] \\ = 0.002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, T = 298.15 \text{ K}, r_0 = 44 \text{ } \mu\text{m}, \omega = 600 \text{ min}^{-1}.$$

Para la variable tiempo de reacción, se estableció un periodo máximo de 40 minutos. Esta decisión se sustentó en estudios previos con la misma muestra polimetálica, aunque en sistemas lixiviantes diferentes, donde se reportó que la reacción en medio tiosulfato ocurría de manera extremadamente rápida, y extender el tiempo de experimentación más allá de los 40 minutos no generaba incrementos significativos en el porcentaje de disolución de plata (Huazo Barrios et al., 2024).

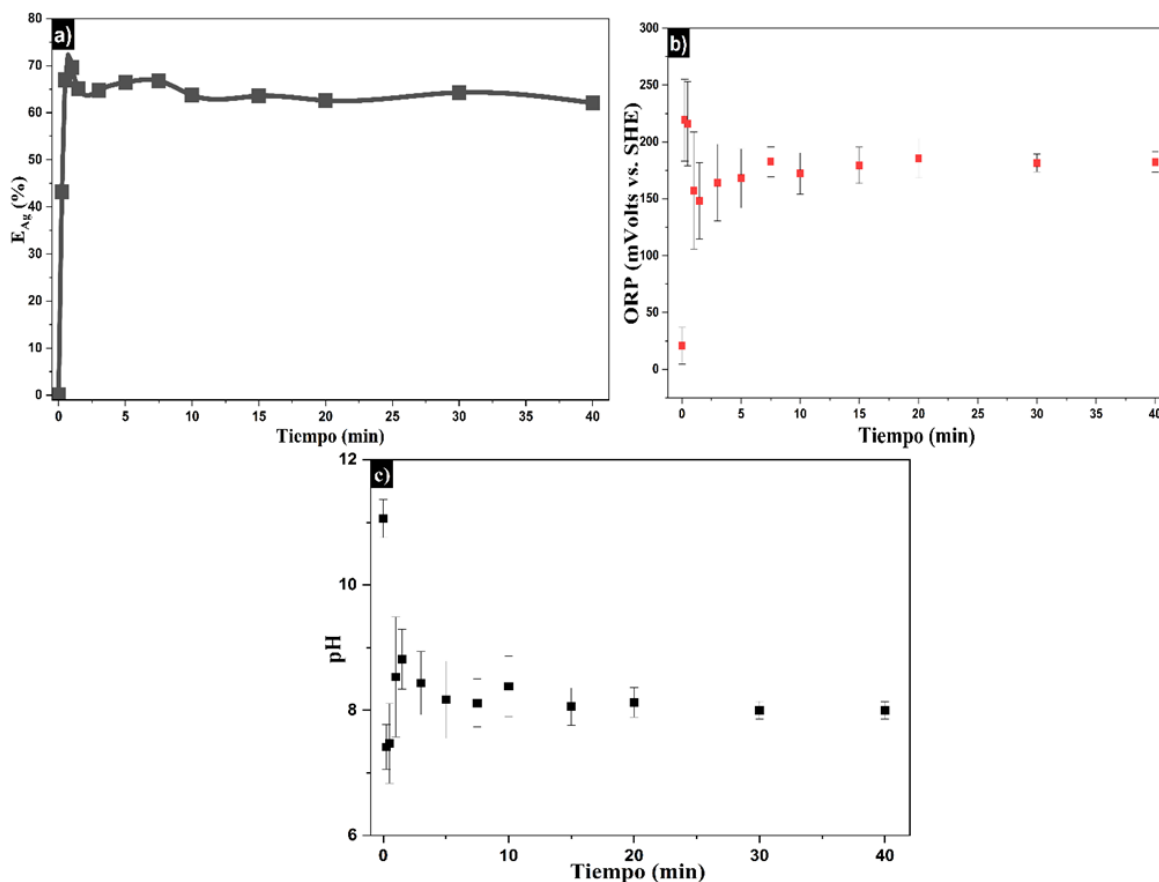
En relación con el agente oxidante, no se adicionó ninguno de manera externa. Bajo las condiciones de operación descritas (pH alcalino, concentración de tiosulfato y naturaleza mineralógica del concentrado), se observó que la composición propia del material propicia un ambiente oxidante intrínseco en el medio, suficiente para promover la disolución de plata sin la necesidad de incorporar oxidantes adicionales como peróxido de hidrógeno o sales cúpricas. Esta característica representa una ventaja operativa, pues simplifica el sistema, reduce costos y evita reacciones paralelas que en otros casos se asocian al uso de oxidantes fuertes. Más adelante, se abordará la explicación de los procesos redox. La tabla 8 presenta los porcentajes de disolución de plata obtenidos bajo las condiciones experimentales consideradas como estándar en esta investigación. En dichas condiciones, la disolución de Ag superó el 60% durante el primer minuto de reacción. Asimismo, se registró un pH inicial de 11.06 y un potencial redox (ORP) de 20.76 mV vs SHE.

**Tabla 8. Evolución de la disolución de plata, pH y ORP en función del tiempo bajo condiciones estándar de lixiviación**

<b>Tiempo</b>	<b>E<sub>Ag</sub> (%)</b>	<b>pH</b>	<b>ORP (mVolts vs SHE)</b>
0.00	0.00	11.06	20.76
<b>0.25</b>	<b>43.23</b>	<b>7.41</b>	<b>219.20</b>
<b>0.50</b>	<b>67.00</b>	<b>7.47</b>	<b>216.10</b>
1.00	69.62	8.53	157.26

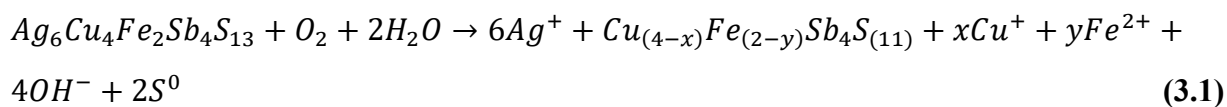
1.50	65.13	8.82	148.08
3.00	64.72	8.43	164.30
5.00	66.43	8.17	167.96
7.50	66.80	8.12	182.58
10.00	63.72	8.38	172.22
15.00	63.56	8.06	179.48
20.00	62.60	8.13	185.62
30.00	64.29	8.00	181.60
40.00	62.08	8.00	182.40

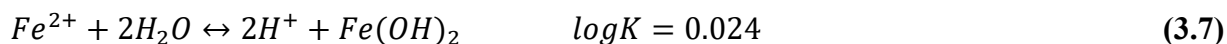
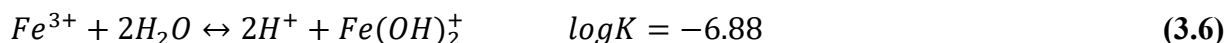
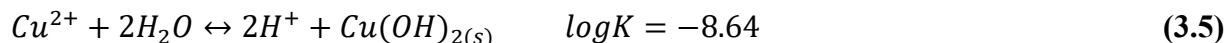
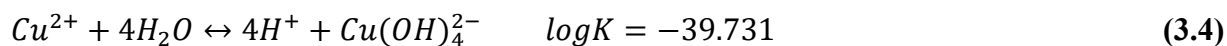
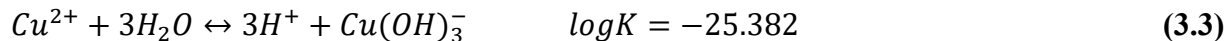
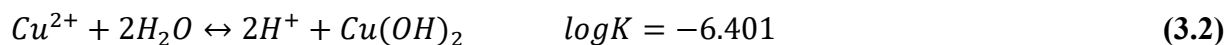
La Figura 18 presenta el comportamiento del proceso y los parámetros de solución bajo las condiciones estándar de lixiviación. En la Figura 18a se observa una reacción de disolución sumamente rápido: entre los 0.25 y 1.5 minutos se alcanzan los porcentajes máximos de extracción de plata, lo que evidencia que el proceso carece de un periodo de inducción y que la etapa de conversión ocurre en un lapso muy corto. A partir de los 3 minutos, el sistema entra en una fase de relativa estabilidad en los valores de disolución. En cuanto al potencial de óxido-reducción (ORP) (Figura 18b), al momento de adicionar la muestra al medio lixivante ( $t > 0$ ), se aprecia un cambio inmediato de un entorno escasamente oxidante a valores comprendidos entre 150 y 250 mV vs SHE, lo que indica que la propia composición del mineral y de la solución genera condiciones suficientemente oxidantes para favorecer la reacción. Finalmente, en la Figura 18c se muestra el comportamiento del pH, el cual sigue una tendencia análoga al ORP: parte de un valor inicial de  $\approx 11$  en  $t = 0$ , pero desciende rápidamente tras la adición del mineral, alcanzando valores cercanos a 7. Para mantener la estabilidad del medio, se empleó una solución de KOH 1.0 M, que se adicionó en incrementos de 100  $\mu\text{L}$  conforme fue necesario. Este ajuste explica la caída inicial del pH seguida de un periodo de estabilidad inducida por la adición del reactivo.



**Figura 18.** Proceso de disolución de Ag y parámetros de solución a condiciones estándar. (a)  $E_{Ag}(\%)$ ; (b) ORP (mV vs SHE); (c) pH. Condiciones: 298.15 K;  $[S_2O_3^{2-}]=0.15$  M;  $[KOH]=0.002$  M;  $S/L=20$  g  $L^{-1}$ ;  $r_0 \approx 44$   $\mu m$ ;  $\omega=600$   $min^{-1}$ .

En términos del mecanismo de reacción, el comportamiento inicial del sistema, reflejado en los perfiles de ORP y pH, puede describirse a partir de la liberación de especies metálicas desde la fase sólida hacia la solución, seguida por un conjunto de reacciones de hidrólisis y equilibrio ácido-base de los iones metálicos liberados (principalmente  $Cu^+$  y  $Fe^{2+}$ ) en medio alcalino. Estas etapas se representan mediante la ecuación (3.1) y las ecuaciones (3.2–3.7), respectivamente, y explican el consumo de  $OH^-$  y la caída inicial de pH observada inmediatamente después de  $t = 0$ .





La reacción inicia cuando los iones metálicos Cu (I), Ag (I) y Fe (II) son disueltos mediante el contacto entre el hidróxido y el oxígeno disuelto del sistema (ecuación 3.1). A su vez, el cobre (I) es oxidado por el medio según la ecuación 3.2, atribuyéndole el aumento de ORP (Figura 18c). Tanto los iones de  $\text{Cu}^{2+}$  como  $\text{Fe}^{2+}$  a pH alcalinos y bajo ambiente oxidante, tienden fuertemente a hidrolizarse. Los diagramas Eh – pH (Figura 19) muestran que, en medio alcalino, los iones de Fe(III) y Cu(II) se hidrolizan ( $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{FeOOH}$  y  $\text{CuOH}^+/\text{Cu}(\text{OH})_2$ ), consumiendo  $\text{OH}^-$  y siendo coherentes con la caída inicial de pH.

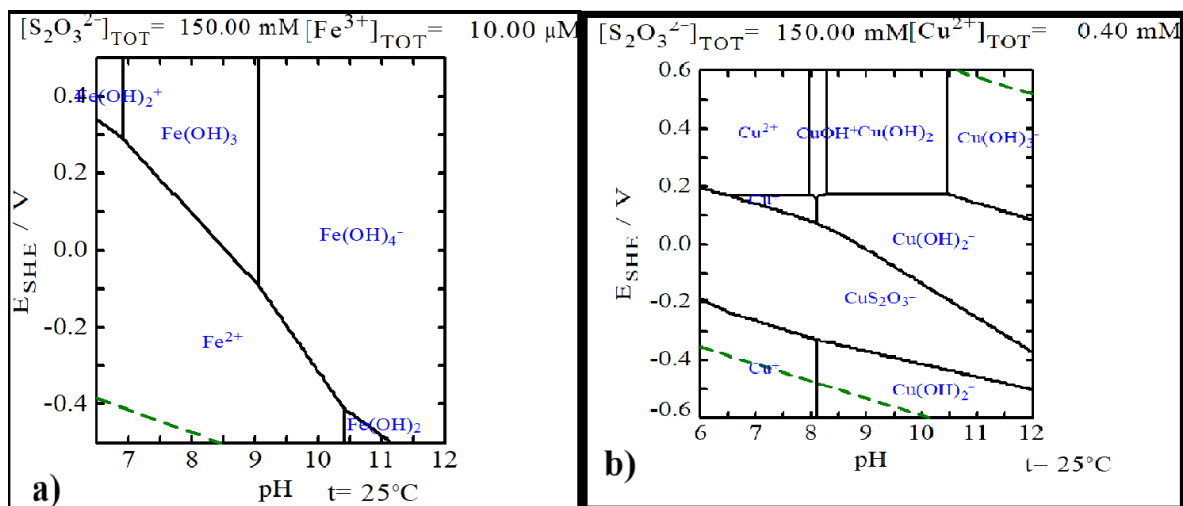
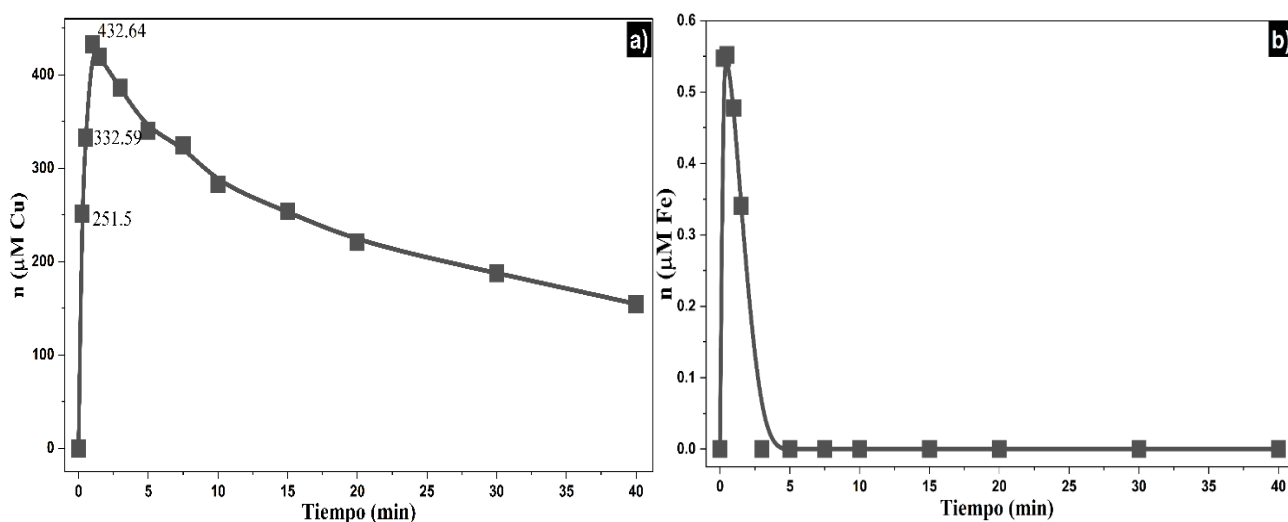


Figura 19. Diagramas Eh – pH del sistema  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} - \text{OH}^-$  con la adición de iones: a)  $[\text{Fe}^{3+}] = 10 \mu\text{M}$ , b)  $[\text{Cu}^{2+}] = 0.4 \text{ mM}$

Para identificar el papel de los iones metálicos de cobre y hierro, se analizaron mediante EAA las concentraciones Cu y Fe en las alícuotas de lixiviación (Figura 20 a y b, respectivamente). En los primeros minutos, el hierro liberado ( $0.55 \mu\text{M}$ ) se hidroliza y precipita casi de inmediato (Fig 20b). En paralelo, el cobre inicia en  $251.5 \mu\text{M}$  a los 0.15 minutos y logra alcanzar un máximo de  $432.64 \mu\text{M}$  (Fig. 20a). Posteriormente, la concentración de Cu disminuye gradualmente; sin embargo, este descenso no se acompaña de una caída del ORP, como se observa en la Figura 18b. Es importante destacar que la concentración de Cu en solución no llega a cero en ningún momento, manteniéndose siempre por encima de  $100 \mu\text{M}$ .



**Figura 20. Evolución de la cantidad disuelta de (a) cobre y (b) hierro durante las pruebas preliminares de lixiviación en medio tiosulfato ( $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 0.15 \text{ M}$   $[\text{KOH}] = 0.002 \text{ M}$ ,  $V = 0.25 \text{ L}$ ).**

En los diagramas de fracción de la Figura 21 se observa que, en el intervalo inicial [ $\text{pH} \approx 6.5\text{--}7$ ,  $\text{Eh} \approx 0.20 \text{ V}$ , Figura 21 a)] coexisten especies acuosas  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  con la formación de fases sólidas ( $\text{Cu}_2\text{S}$  y oxihidroxidos, ej.,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ). Esto da explicación al pico inicial de  $[\text{Cu}]$ . Al estabilizarse el pH y operar a un  $\text{Eh} \approx 0.17 \text{ V}$ , la fracción de cobre en solución disminuye y predominan precipitados del tipo Cu-S y Cu-OH (Figura 21b), lo cual es coherente con la caída sostenida de  $[\text{Cu}]$  medida por EAA. Sin embargo, (Senanayake, 2005) reportó que la estabilización del ORP puede entenderse como el resultado de un equilibrio dominado por el par redox Cu(I)/Cu(II) en presencia de tiosulfato (ecuaciones 3.8–3.10). Asimismo, se ha documentado la regeneración continua de trazas de Cu(II) por acción del  $\text{O}_2$  disuelto (ecuación 3.11), lo que permite preservar

la capacidad oxidante del licor aun cuando la concentración total de cobre en solución disminuye (Tran et al., 2025). Desde un punto de vista termodinámico, la complejación de la plata con tiosulfato es considerablemente más favorable que la del cobre, como se desprende de los valores de log K reportados para los complejos Ag–tiosulfato (Tabla 2), los cuales son mayores que los correspondientes a los complejos Cu–tiosulfato

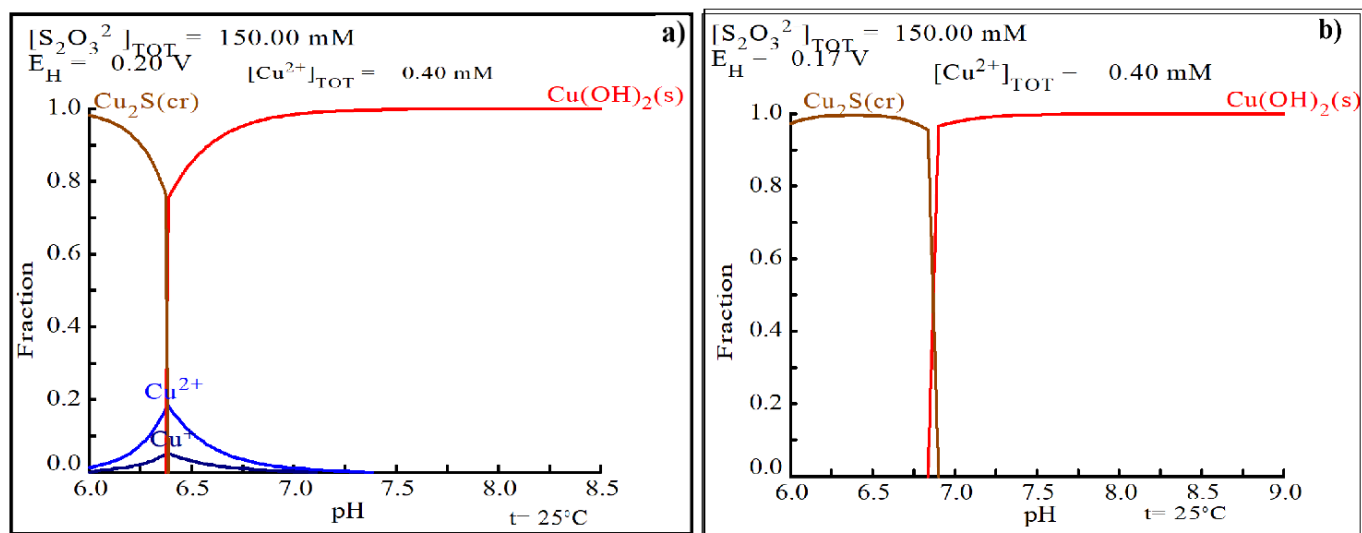
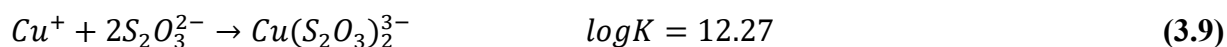
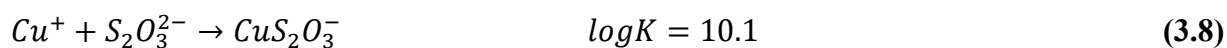


Figura 21. (a) Especiación de Cu a  $E_h$  (vs SHE) = 0.20 V,  $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 0.15$  M,  $[\text{Cu}]_{\text{tot}} = 400$   $\mu\text{M}$ , 25  $^\circ\text{C}$ , en el intervalo pH 6.0–8.5

### 3.3 Mecanismo de disolución de la plata desde argentotetraedrita en medio tiosulfato – hidróxido

Una vez establecidas las condiciones químicas del licor lixiviante, descritas en el apartado 3.2.1, la disolución de la plata desde la argentotetraedrita ocurre mediante la interacción directa entre la superficie mineral y el tiosulfato en medio alcalino. En esta etapa, la ruptura de enlaces metal–azufre asociada a la estructura de la sulfosal permite la liberación progresiva de Ag(I), mientras que los cationes estructurales acompañantes (Cu y Fe) participan de manera secundaria en el ajuste redox y la estabilidad del sistema. La Figura 22 resume de manera esquemática el mecanismo general de disolución de plata desde argentotetraedrita en el sistema  $S_2O_3^{2-}-OH^-$ . En este esquema se ilustran únicamente las rutas principales que gobiernan el proceso, destacando:

- i. la complejación de Ag(I),
- ii. la participación del Cu(I) liberado,
- iii. las rutas secundarias de Cu y Fe,
- iv. la generación de especies derivadas del tiosulfato y
- v. la formación superficial de  $S^0$  y capas pasivas ricas en  $OH^-$

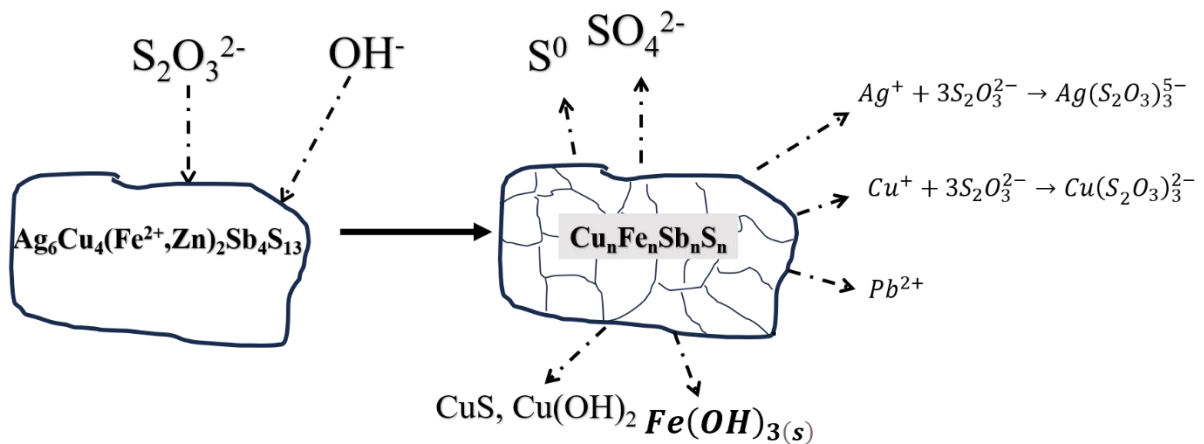


Figura 22. Esquema de lixiviación de plata en medio alcalino con tiosulfato en la fase mineral argentotetraedrita

### 3.4 Evaluación de los efectos en la disolución de Ag del concentrado de cobre en el sistema $S_2O_3^{2-} - OH^-$

En este apartado se presentan los resultados experimentales de la evaluación de los efectos operacionales en la lixiviación de plata con tiosulfato en medio alcalino. Para cada ensayo se reportan la extracción de plata ( $E_{Ag}$ , %), su valor máximo alcanzado y la evolución temporal del pH y del potencial óxido-reducción (ORP, mV vs SHE). Se inicia mostrando el efecto de la concentración de hidróxido de potasio por el proceso descrito en la sección anterior respecto a la interacción de los iones metálicos con el sistema lixivante y su dependencia con el pH del medio.

#### A) Concentración de hidróxido $[OH^-]$

La Figura 23 a) muestra las curvas de disolución de Ag, la Figura 21 b) los porcentajes máximos obtenidos y las Figuras 23 c) y d) denotan los valores de pH y ORP, respectivamente bajo distintas concentraciones de KOH ( $0.002 - 1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ). En conjunto, la Figura 23 muestra que al incrementar la concentración de  $OH^-$  en el sistema lixivante, el porcentaje de plata lixiviada disminuye (a). Al usar  $0.002 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de hidróxido, se logró lixiviar un 62.15 % de Ag, mientras que, usando concentraciones entre  $0.7$  y  $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , los porcentajes de lixiviación estuvieron por debajo del 15% (b). En (c), el pH refleja valores base ( $\approx 7 - 9$  para  $0.002 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  tras el arranque y  $\geq 12.5$  para  $[KOH] \geq 0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Finalmente, en (d) se observa que sólo la condición de  $0.002 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  sostiene un ORP positivo estable ( $\approx 150 - 200 \text{ mV vs SHE}$ ), mientras que a mayores  $[KOH]$  el potencial se mantiene en rangos neutro–reductores ( $\approx 0$  a  $-150 \text{ mV}$ ). La Tabla 9 detalla los  $E_{Ag}$ , máx., así como los valores de pH y ORP registrados en cada condición.

*Tabla 9. Resultados experimentales en la disolución de Ag medidos en el efecto de la concentración de KOH*

<b>[KOH] (<math>\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}</math>)</b>	<b>0.002</b>	<b>0.05</b>	<b>0.1</b>	<b>0.3</b>	<b>0.5</b>	<b>0.7</b>	<b>1.0</b>
<b><math>E_{Ag}</math> máx. (%)</b>	62.15	29.81	28.44	15.95	10.98	9.24	12.32
<b>pH promedio</b>	8.37	12.57	12.97	13.65	12.89	14.00	14.00
<b>ORP (mV/SHE) promedio</b>	167.50	-72.95	-94.80	-131.34	-142.25	-148.22	-162.71

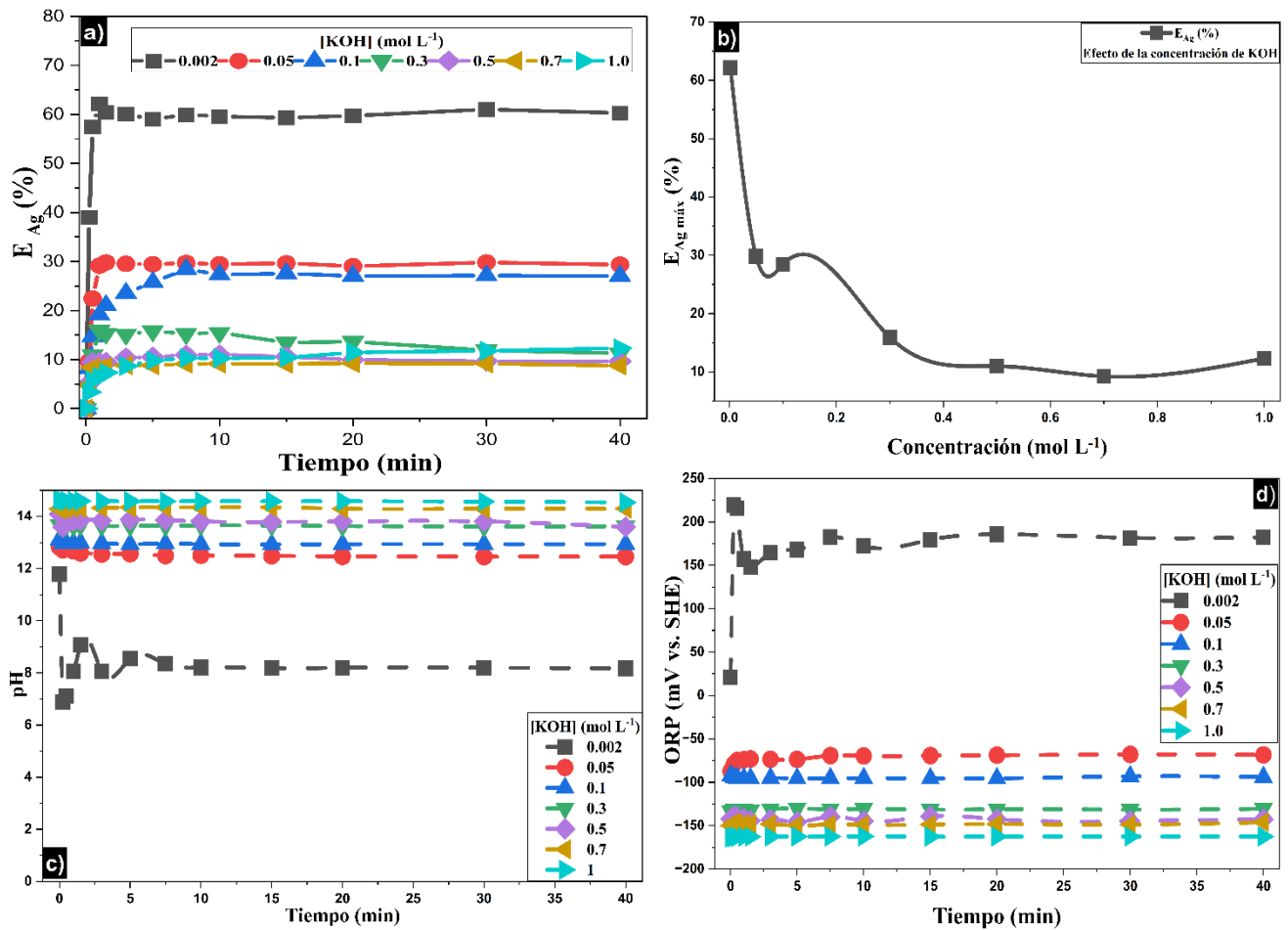


Figura 23. Efecto de diferentes concentraciones de KOH (0.002 a 1.0 mol·L<sup>-1</sup>) en la disolución de Ag: a) % de lixiviación, b) % máximos de disolución, c) pH y d) ORP (mV vs SHE)

## B) Concentración de tiosulfato [S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>]

Para delimitar la ventana operativa de tiosulfato en este sistema, se varió [S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>] manteniendo constantes la temperatura (298.15 K), [OH<sup>-</sup>] = 0.002 mol·L<sup>-1</sup>, S/L = 20 g·L<sup>-1</sup>, r<sub>0</sub> = 45 μm y ω = 600 min<sup>-1</sup>. Se cuantificó la respuesta metalúrgica (E<sub>Ag</sub> (%) y E<sub>Ag,max</sub>) y, en paralelo, se siguieron pH y ORP como parámetros de solución. La Figura 24 sintetiza los resultados: (a) evolución temporal de E<sub>Ag</sub>(%), (b) E<sub>Ag,max</sub> en función de [S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>] y (c–d) el seguimiento de pH y ORP. En la figura 24a, se observa un patrón de arranques del proceso rápidos seguidos de mesetas, pero la extracción aumenta sistemáticamente al incrementar la concentración de tiosulfato: a valores bajos la plata disuelta es limitada, mientras que a concentraciones intermedias–altas las curvas se elevan y estabilizan en niveles superiores. Esta tendencia queda resumida en (b), donde E<sub>Ag,max</sub> muestra

un crecimiento global con el aumento de tiosulfato con un punto de inflexión alrededor de las concentraciones intermedias y una mejora adicional hacia las más altas del intervalo estudiado. El pH (c) presenta solo un transitorio inicial y converge a valores similares entre pruebas (pH~ 8, consistente con la base fija), mientras que el ORP (d) aumenta con  $[S_2O_3^{2-}]$ , situándose y estabilizándose en una ventana positiva a partir de concentraciones intermedias (0.1 – 0.3 mol·L<sup>-1</sup>). Este comportamiento es concordante con el apartado de KOH; donde, el aumento de  $[OH^-]$  deprimió el Eh y redujo el porcentaje de disolución; aquí, más tiosulfato favorece la complejación de Ag(I) y amortigua el par Cu(II)/Cu(I) (complejos tiosulfato–cobre), elevando y estabilizando el ORP. En términos operativos, a bajas  $[S_2O_3^{2-}]$  el ORP es menor y la disolución se ve limitada; a partir de un umbral intermedio, el ORP se estabiliza en el rango positivo observado y la extracción mejora. La Tabla 10 recoge los  $E_{Ag}$ , max y los valores de pH y ORP para cada concentración.

**Tabla 10. Resultados experimentales en la disolución de Ag medidos en el efecto de la concentración de tiosulfato**

<b><math>[S_2O_3]</math> (mol·L<sup>-1</sup>)</b>	<b>0.005</b>	<b>0.01</b>	<b>0.025</b>	<b>0.05</b>	<b>0.1</b>	<b>0.15</b>	<b>0.2</b>	<b>0.3</b>
<b><math>E_{Ag}</math> máx. (%)</b>	15.7	40.5	64.4	79.4	84.1	68.4	77.4	89.28
<b>pH promedio</b>	8.63	8.65	7.58	8.81	9.07	8.50	8.94	8.07
<b>ORP (mV/SHE) promedio</b>	76.88	92.08	118.29	94.25	171.72	167.50	165.46	186.93

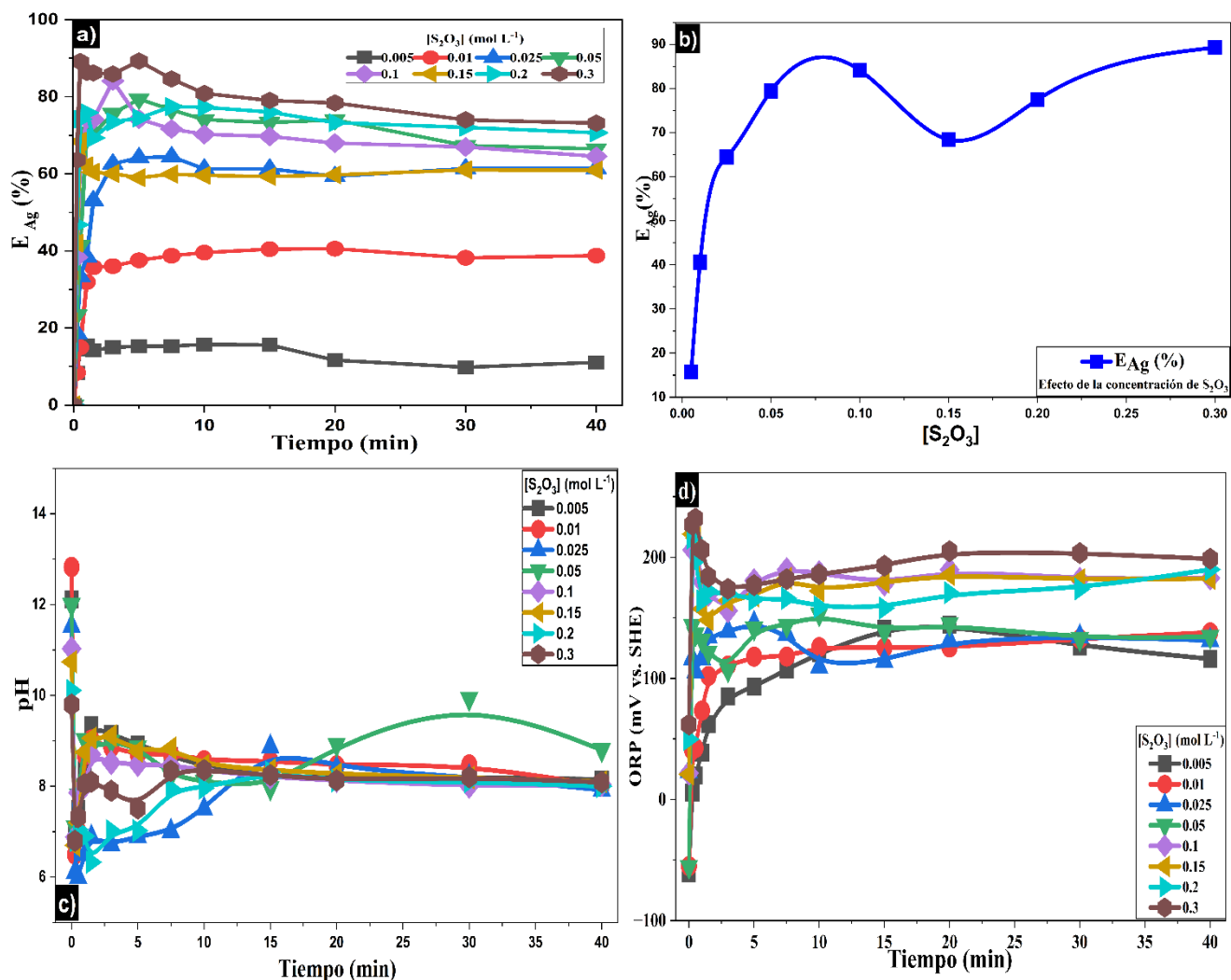


Figura 24. Efecto de diferentes concentraciones de tiosulfato ( $0.005$  a  $0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) en la disolución de Ag: a) % de lixiviación, b) % máximos de disolución, c) pH y d) ORP (mV vs SHE)

### C) Efecto de la temperatura (K)

Con el objetivo de evaluar el efecto de la temperatura en la disolución de Ag empleando tiosulfato como complejante, se realizaron experimentos a distintas temperaturas ( $288.15 - 338.15 \text{ K}$ ), con  $[S_2O_3] = 0.15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[KOH] = 0.002 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\omega = 600 \text{ min}^{-1}$ ,  $S/L = 20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , tal como se describió en el desarrollo experimental. La temperatura influye simultáneamente en un sistema de lixiviación: (i) en la termodinámica de complejación de la plata, (ii) en la velocidad de la reacción y (iii) en los fenómenos de transporte presentes en el sistema tiosulfato – OH (Puente-Siller et

al., 2013; Senanayake, 2004). Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 11 y en la Figura 25.

En la Figura 25a se observa que, el arranque de todas las reacciones es muy rápido sin un periodo de inducción independientemente de la temperatura, denotando un régimen casi estacionario después de los primeros 1 – 3 minutos de reacción. Asimismo, los porcentajes máximos de disolución de Ag bajo cada temperatura estudiada variaron entre 48% a 288.15 K (15 °C) hasta un 99% utilizando 338.15 K (Figura 25b), donde se identifica una tendencia clara al alza, donde se alcanzan los valores máximos del rango evaluado. Durante las pruebas, el pH del licor antes del contacto sólido–líquido fue 11.0–11.5; tras agregar la muestra descendió a 6.2–7.8 —con la caída más pronunciada a 338 K— y posteriormente se estabilizó en 8.0–9.0 durante el resto de la reacción. En paralelo, el ORP pasó de valores reductores a un régimen moderadamente oxidante, alcanzando 150 – 250 mV vs. SHE al momento de la adición de la muestra y manteniéndose dentro de ese intervalo en la etapa estacionaria.

**Tabla 11. Resultados experimentales en la disolución de Ag medidos en el efecto de la temperatura**

<b>[Temperatura] (K)</b>	<b>288.15</b>	<b>298.15</b>	<b>308.15</b>	<b>318.15</b>	<b>328.15</b>	<b>338.15</b>
<b>E<sub>Ag</sub> máx. (%)</b>	48.32	47.96	51.02	71.44	87.8	99.83
<b>pH promedio</b>	8.47	8.58	8.55	8.46	8.13	7.96
<b>ORP (mV/SHE) promedio</b>	104.12	160.16	156.59	154.94	168.95	183.15

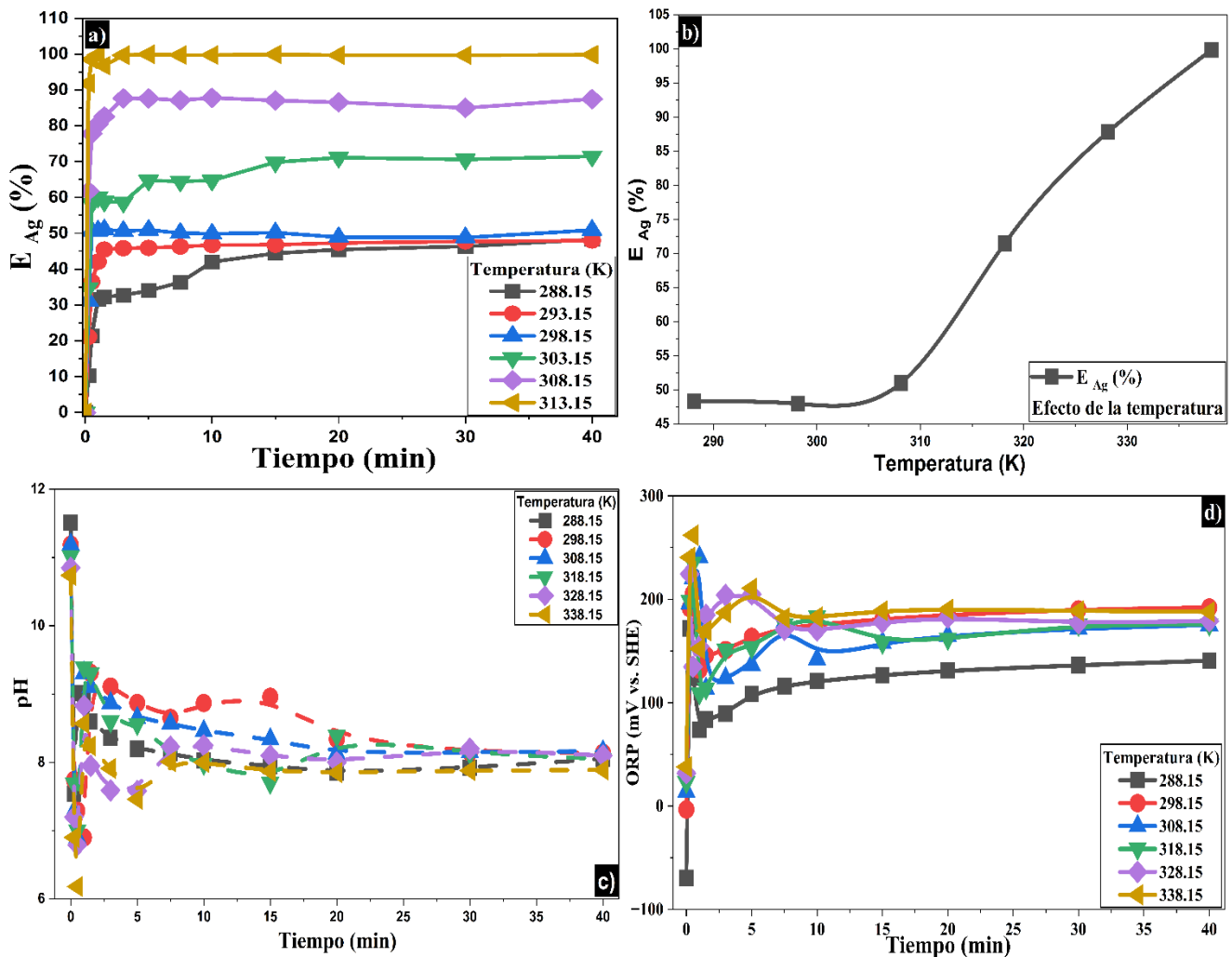


Figura 25. Efecto de la temperatura (288.15 – 338.15 K) en la disolución de Ag: a) % de lixiviación, b) % máximos de disolución, c) pH y d) ORP (mV vs SHE)

#### D) Efecto del tamaño de partícula ( $r_0$ )

Con el fin de evaluar el impacto del tamaño inicial de partícula ( $r_0$ ) en la disolución de Ag con tiosulfato, se realizaron experimentos con fracciones comprendidas entre 150 y  $< 37 \mu\text{m}$  manteniendo constantes las demás variables de operación ( $[\text{S}_2\text{O}_3] = 0.15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{KOH}] = 0.002 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $T = 298.15$ ,  $\omega = 600 \text{ min}^{-1}$ ,  $S/L = 20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ). La Figura 26 integra: (a) la evolución temporal de  $E_{Ag}$  (%), (b)  $E_{Ag,max}$ , (c) pH y (d) ORP; la Tabla 12 resume los valores de  $E_{Ag,max}$ , pH promedio y ORP promedio por fracción de tamaño. En el conjunto de curvas (Figura 26a), las correspondientes a los  $r_0$  de  $150 \mu\text{m}$  y  $< 37 \mu\text{m}$  fueron las que alcanzaron las mesetas más

elevadas (ambas con  $E_{Ag}$ ,  $\max \approx 71\%$ ) (Figura 25b). La fracción de  $53\ \mu\text{m}$  se mantuvo como la inferior durante toda la reacción (con  $E_{Ag,\max} \approx 29.88\%$ ). Entre ambos extremos, las fracciones  $106\ \mu\text{m}$  ( $\approx 51\%$ ) y  $74\ \mu\text{m}$  ( $\approx 50\%$ ) muestran niveles intermedios y muy próximos entre sí;  $44\ \mu\text{m}$  se mantiene también en el bloque intermedio ( $\approx 48.9\%$ ), mientras que  $37\ \mu\text{m}$  destaca dentro de los intermedios superiores ( $\approx 63.2\%$ ). El comportamiento poco monótono de la extracción de plata frente al tamaño de partícula, con valores máximos en los extremos del rango evaluado y un mínimo en fracciones intermedias, es coherente con la naturaleza polimetálica del concentrado y con la invariancia observada del pH y del potencial redox. Dado que las variables fisicoquímicas (pH 8–9; ORP positivo) se mantuvieron esencialmente constantes entre fracciones, las diferencias en  $E_{Ag}$  se atribuyen a efectos propios del sólido: (i) variaciones de ley y grado de liberación de las fases portadoras de Ag por tamaño, que favorecen a los muy finos y a una fracción gruesa y desfavorecen a tamaños intermedios con mayor encapsulamiento; (ii) pasivación superficial dependiente de textura; y (iii) cambios hidrodinámicos locales que alteran el área efectiva de reacción (Carrasco et al., 2016; Wang et al., 2021). Aunque el pH y ORP no mostraron variaciones relevantes con el tamaño, la fracción de  $44\ \mu\text{m}$  presentó el máximo Eh a 0.25 min, estabilizándose posteriormente en el mismo intervalo positivo que las demás fracciones.

*Tabla 12. Resultados experimentales en la disolución de Ag medidos en el efecto del tamaño de partícula*

$r_0$ ( $\mu\text{m}$ )	150	106	74	53	44	37	< 37
$E_{Ag}$ máx. (%)	71.95	50.99	49.66	29.88	48.88	63.17	71.95
pH promedio	8.86	8.27	8.17	8.70	8.23	7.99	8.13
ORP (mV/SHE) promedio	127.53	156.74	166.45	140.04	168.95	172.67	162.62

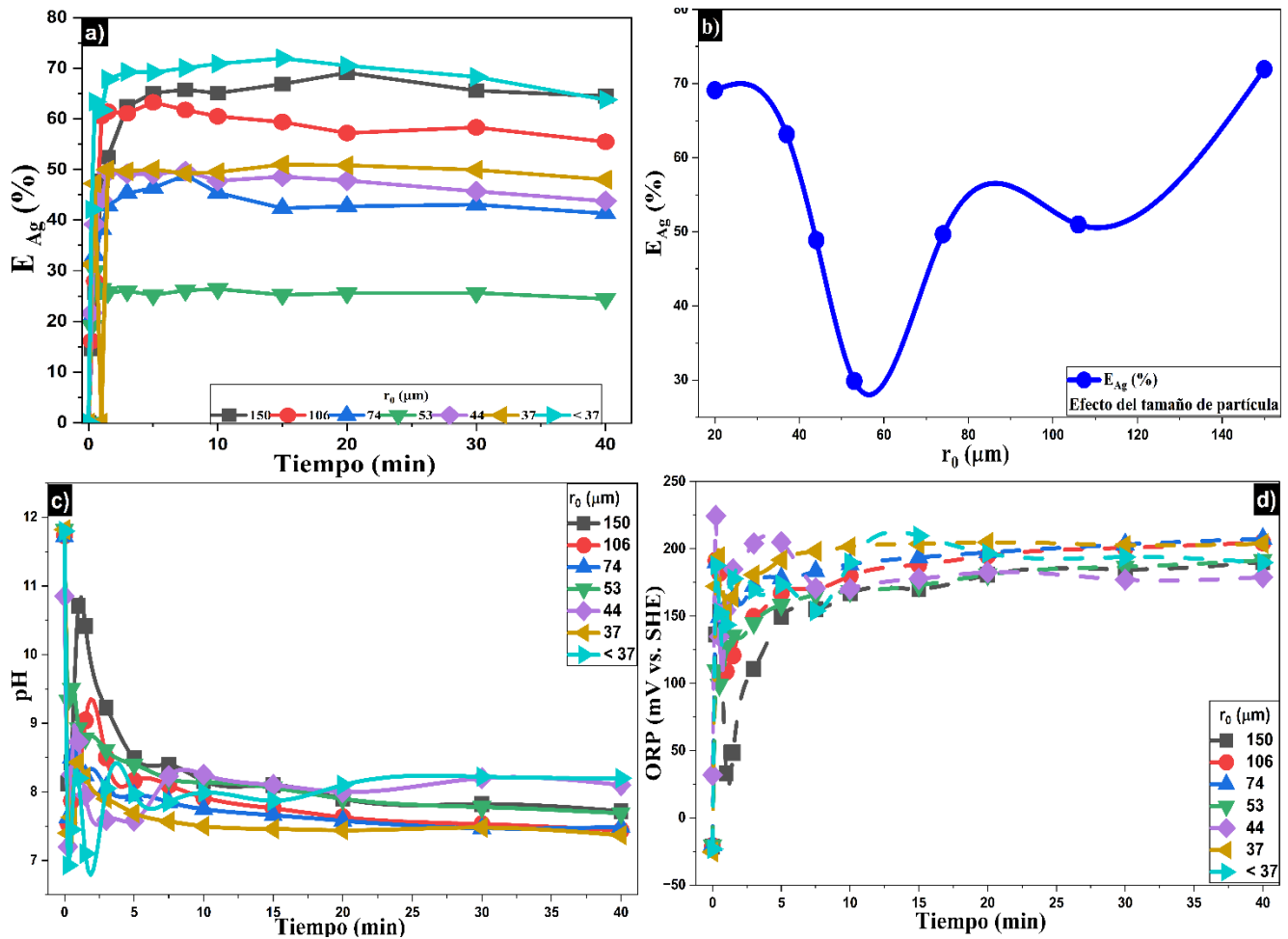


Figura 26. Efecto del tamaño de partícula (150 - < 37  $\mu\text{m}$ ) en la disolución de Ag: a) % de lixiviación, b) % máximos de disolución, c) pH y d) ORP (mV vs. SHE)

### E) Efecto de la velocidad de agitación

Para evaluar la influencia de la hidrodinámica sobre la disolución de Ag, se varió la velocidad de agitación entre 200 y 1200  $\text{min}^{-1}$  (rpm), manteniendo constantes las demás variables de operación ( $[\text{S}_2\text{O}_3] = 0.15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{KOH}] = 0.002 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $T = 298.15$ ,  $r_0 = 54 \mu\text{m}$ ,  $S/L = 20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Las curvas muestran un incremento progresivo de la extracción al aumentar  $\omega$  desde 200 hasta 1000  $\text{min}^{-1}$ , seguido de una leve disminución al pasar a 1200  $\text{min}^{-1}$  (Figura 27a). Consistentemente, el orden relativo observado a lo largo del tiempo ubica a 1000  $\text{min}^{-1}$  como la condición con  $E_{\text{Ag}}(t)$  más elevada, mientras que 200  $\text{min}^{-1}$  permanece en la parte inferior del abanico; 400–800  $\text{min}^{-1}$  se agrupan en un bloque intermedio, con ligeras diferencias entre ellas, y 1200  $\text{min}^{-1}$  cae marginalmente por debajo de 1000  $\text{min}^{-1}$  hacia el final (Figura 27b).

**Tabla 13. Resultados experimentales en la disolución de Ag medidos en el efecto de la velocidad de agitación**

$\omega$ (min <sup>-1</sup> )	200	400	600	800	1000	1200
<b>E<sub>Ag</sub> máx. (%)</b>	61.43	69.10	69.61	70.49	76.65	72.73
<b>pH promedio</b>	8.30	8.45	8.42	8.45	8.33	8.27
<b>ORP (mV/SHE) promedio</b>	161.00	158.46	163.62	158.23	159.15	157.23

Por su parte, ni el pH ni el ORP mostraron variaciones sistemáticas con la velocidad de agitación aplicada (Figura 27c y 27d, respectivamente). De acuerdo con la Tabla 13, el pH promedio por condición se mantuvo en un intervalo estrecho de 8.27 – 8.45, mientras que el ORP promedio permaneció positivo en 157–164 mV vs SHE, sin tendencia con  $\omega$ . En consecuencia, las diferencias observadas en la extracción de Ag pueden ser atribuidos a la naturaleza de la muestra, más que un efecto de la velocidad de agitación (Hao et al., 2022; Y. Liu et al., 2014).

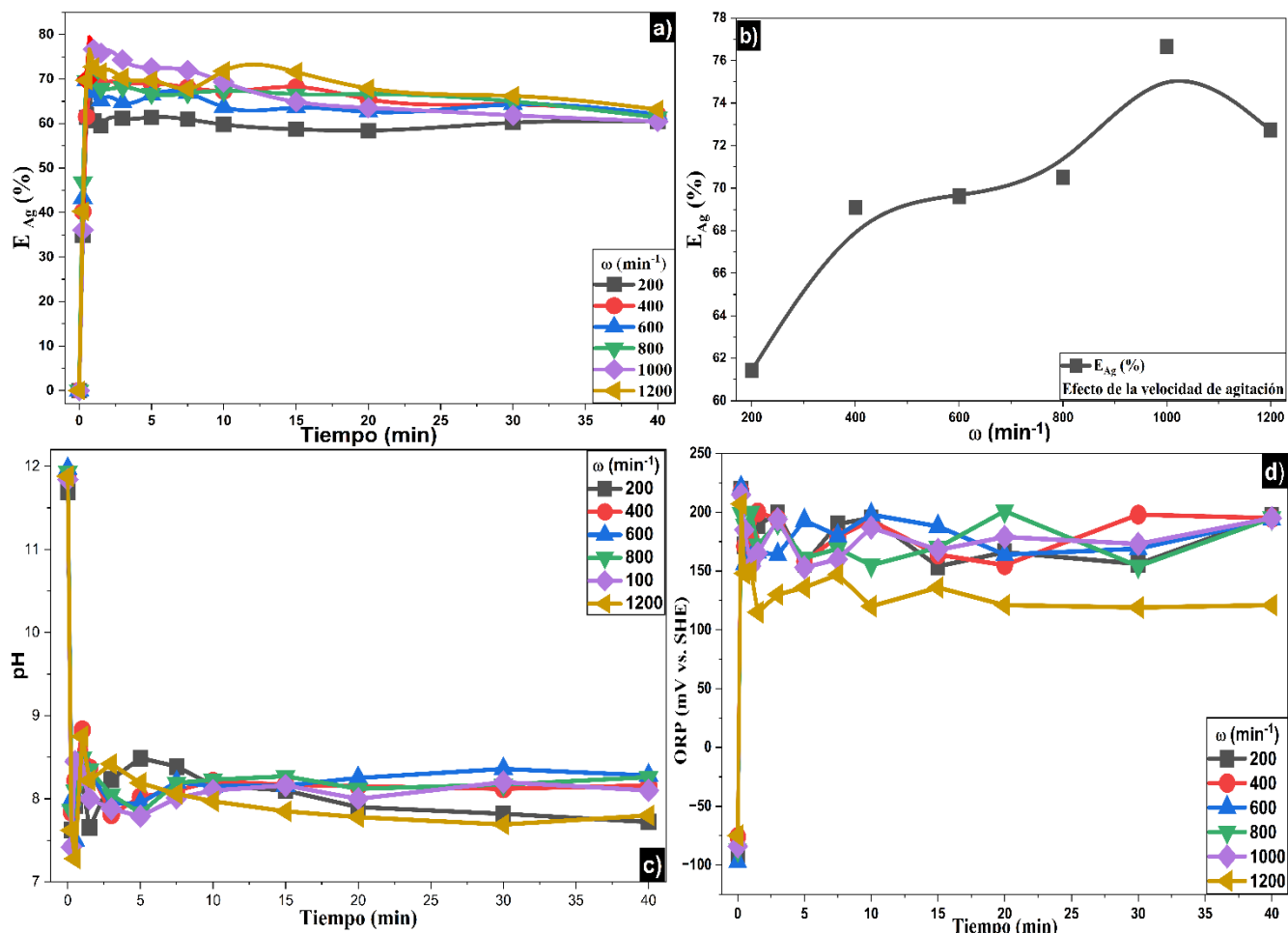


Figura 27. Efecto de la velocidad de agitación (200 – 1200  $\text{min}^{-1}$ ) en la disolución de Ag: a) % de lixiviación, b) % máximos de disolución, c) pH y d) ORP (mV vs SHE)

#### F) Efecto de la relación sólido/líquido (S/L)

Para explorar la influencia de la carga sólida en la disolución de Ag, se evaluaron relaciones S/L = 20, 100 y 200  $\text{gr} \cdot \text{L}^{-1}$  manteniendo constantes las demás variables de operación:  $[\text{S}_2\text{O}_3] = 0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[\text{KOH}] = 0.002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\omega = 600 \text{ min}^{-1}$ ,  $T = 298.15 \text{ K}$ . En la Figura 28a y b se observa que la extracción de Ag es mayor usando 100  $\text{gr} \cdot \text{L}^{-1}$ , intermedia a 200 y menor a 20  $\text{gr} \cdot \text{L}^{-1}$ . Al incrementar la carga sólida en el mismo volumen de solución lixivante, el descenso de pH se vuelve más pronunciado (Figura 28c). En particular, a 200  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  el pH cae con mayor intensidad, lo que sustenta la conjetura de que la disminución del porcentaje de lixiviación respecto a 100  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  se asocia a una degradación temprana del tiosulfato, favorecida por la oxidación de especies sulfuradas a sulfato y la consecuente protonación del medio lixivante.

Tabla 14. Resultados experimentales en la disolución de Ag medidos en el efecto de la relación S/L

S/L (gr L <sup>-1</sup> )	200	100	200
E <sub>Ag</sub> máx. (%)	69.61	96.92	75.91
pH promedio	8.58	8.27	7.79
ORP(mV/SHE) promedio	160.1	161.54	173.67

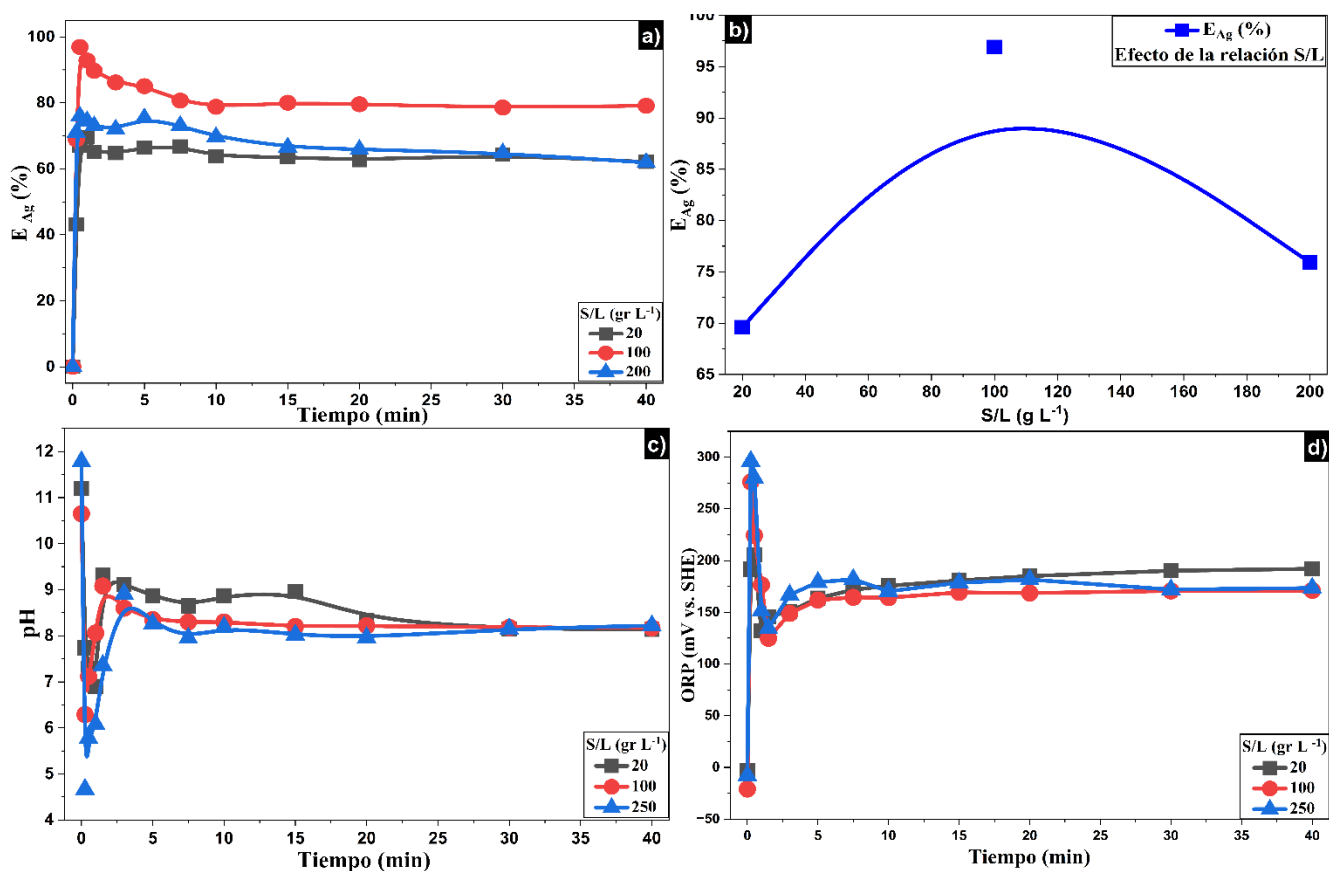


Figura 28. Efecto de la relación S/L (20, 100 y 200 gr L<sup>-1</sup>) en la disolución de Ag: a) % de lixiviación, b) % máximos de disolución, c) pH y d) ORP (mV vs SHE)

### 3.5 Caracterización de residuos sólidos del proceso de lixiviación de Ag con tiosulfato

En este apartado se muestran los resultados de caracterización post – lixiviación del concentrado de cobre en el sistema tiosulfato – hidróxido bajo las condiciones experimentales del apartado 3.2.1

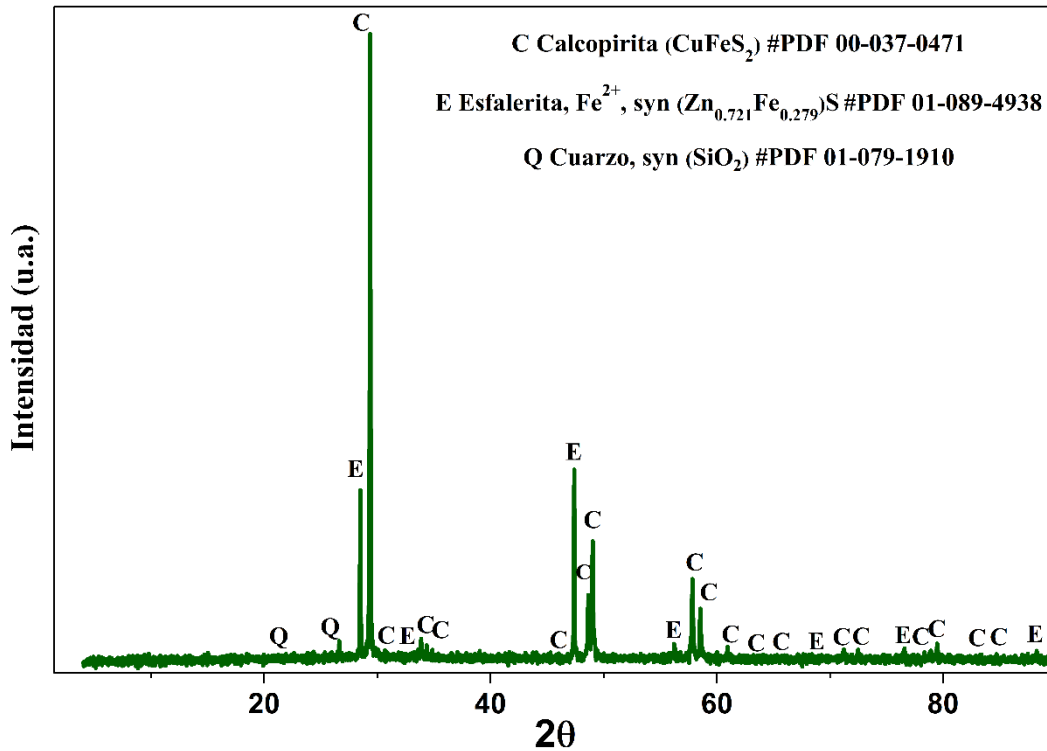
#### a) Caracterización por difracción de rayos x (DRX)

Con el análisis mineralógico mediante Difracción de Rayos X (DRX) fue posible evaluar los cambios estructurales ocurridos en el concentrado polimetálico tras su tratamiento en el sistema tiosulfato–hidróxido (Figura 29). La comparación de estos resultados con los obtenidos en la caracterización de la materia prima evidencia modificaciones asociadas a la disolución selectiva de especies portadoras de Ag y a la remoción de fases solubles en condiciones alcalinas.

La ausencia de picos correspondientes a argentotetraedrita confirma que la fase portadora de plata fue atacada por el tiosulfato en medio alcalino, favoreciendo la formación de complejos solubles tiosulfato – plata.

Se ha documentado que la anglesita presenta un campo de estabilidad limitado, aproximadamente entre pH 0.4 y 5, transformándose hacia carbonatos e hidróxidos de Pb a pH más altos (Arenas-Blanco et al., 2025; Dai et al., 2025; Farrah et al., 2007; Zeng et al., 2021).

Finalmente, la permanencia de picos pertenecientes a las fases de calcopirita y esfalerita es atribuido a que estos sulfuros tienen tasas de disolución mucho menores que los metales nobles e inclusive muchas veces actúan como fases relativamente inertes, sin disolverse sustancialmente bajo las condiciones típicas de lixiviación de Ag (Feng & Van Deventer, 2002; Keskinen, 2013; Xia, 2011).

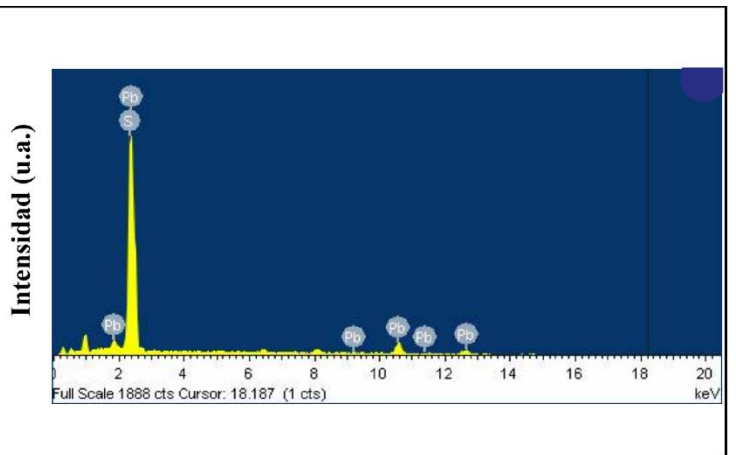
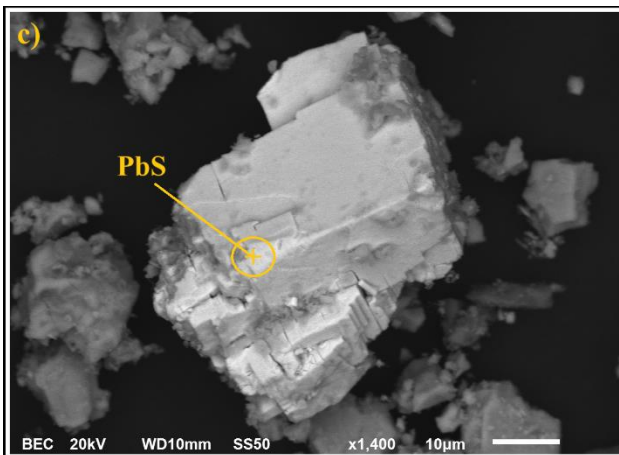
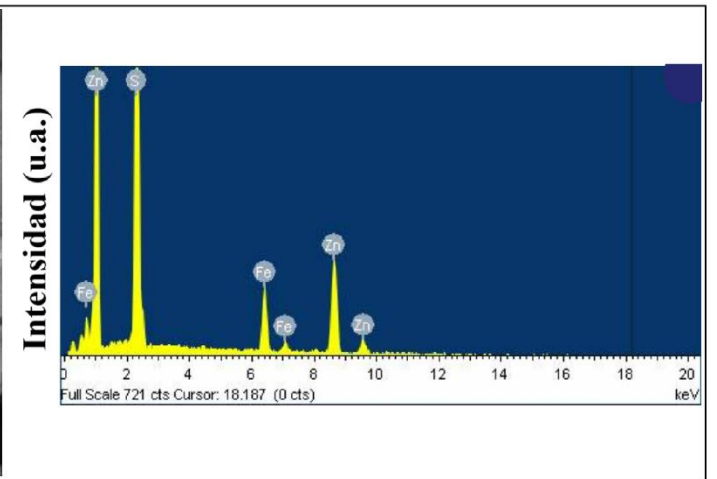
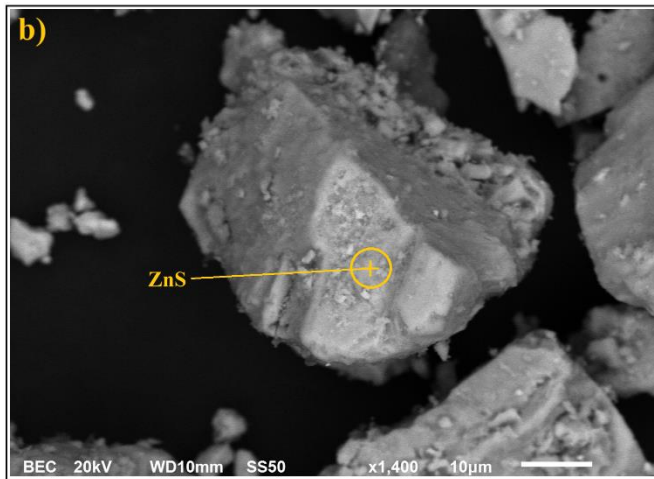
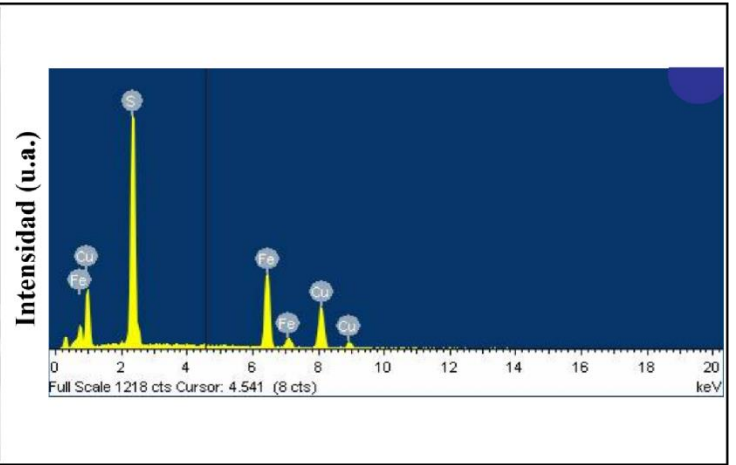
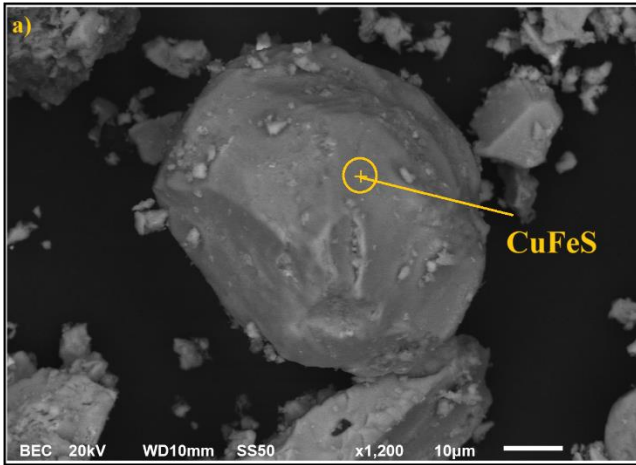


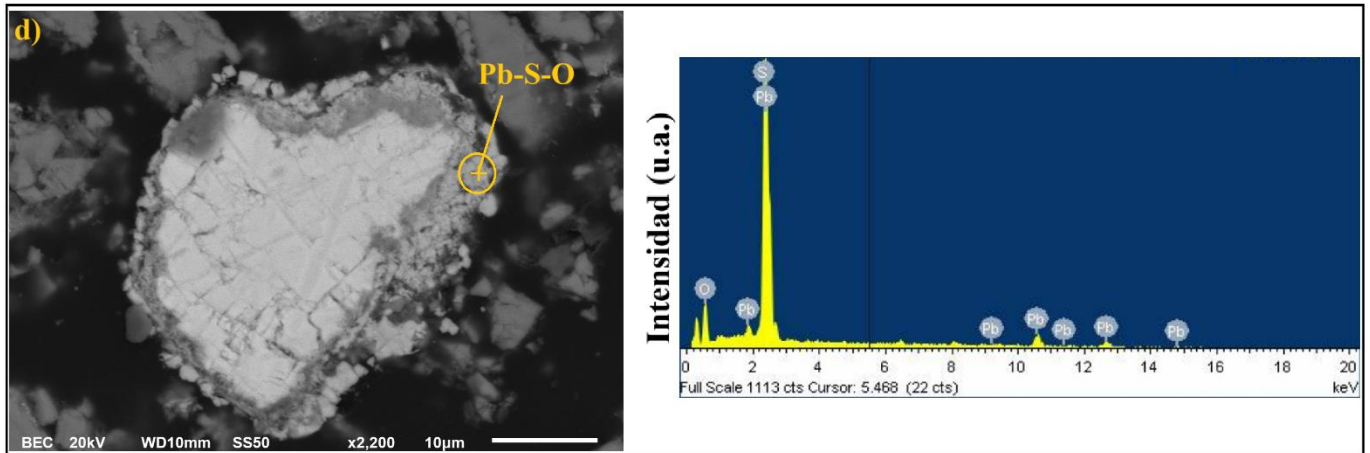
*Figura 29. Difractograma de los sólidos post – lixiviación del concentrado de cobre*

**a) Caracterización de sólidos post – lixiviación por microscopía electrónica de barrido con análisis de energías dispersivas (MEB – EDS)**

Con el propósito de corroborar y complementar la información obtenida por difracción de rayos x, se analizaron los residuos sólidos de lixiviación.

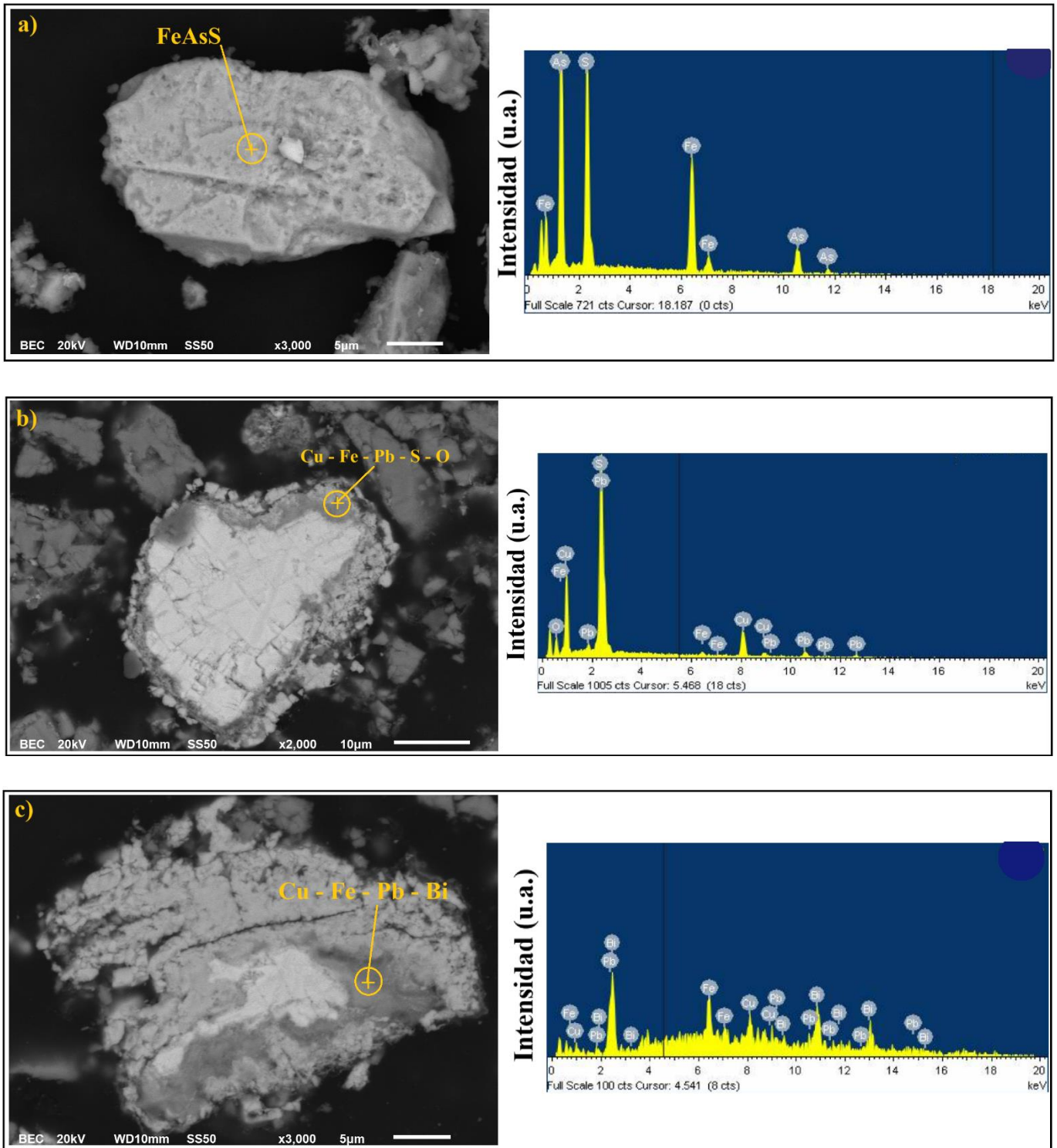
La Figura 30 muestra algunas fases atribuidas a sulfuros en el residuo que permanecen tras la lixiviación (calcopirita (a), esfalerita (b) y galena (c)). Por otro lado, aunque en el difractograma del residuo no se observan picos atribuibles a anglesita, el análisis puntual por MEB–EDS sí revela la presencia de partículas con composición Pb–S–O (d). Esta aparente discrepancia se explica porque la disolución de la anglesita durante la lixiviación fue parcial, no total.





**Figura 30. Micrografías MEB–EDS de fases identificadas en el residuo de lixiviación: a) Cu – Fe – S, x2,200, 10 µm, 20 kV; b) Zn – S, x1,400, 10 µm, 20 kV; c) Pb – S, x1,400, 10 µm, 20 Kv; d) Pb – S – O, x2,200, 10 µm, 20 kV**

Por otro lado, las micrografías de la Figura 31 evidencian las transformaciones respecto a las fases portadoras de plata identificadas en la materia prima. De acuerdo con la caracterización inicial, la Ag se encuentra principalmente asociada a la argentotetraedrita, una sulfosal compleja del sistema Cu–Fe–Pb–(As, Sb)–S. Asimismo, se identificaron fases minoritarias portadoras de Bi y Te mediante el análisis microestructural previo. Sin embargo, en los residuos analizados no se detectaron señales de Ag en ninguna de las partículas evaluadas mediante EDS. En la Figura 31(a), una fase de tipo Fe–As–S (compatible con sulfosales del grupo de la tetraedrita) aparece sin señal de plata, indicando que la fracción del metal precioso asociada a esta fase fue completamente disuelta. Cabe señalar que, en este tipo de sulfosales, los elementos As y Sb suelen sustituirse mutuamente en la estructura y sus líneas características en EDS pueden presentar cierto traslape, por lo que la presencia de uno u otro, así como una combinación de ambos, es común y no altera la interpretación mineralógica (Biagioni et al., 2020; Goldstein et al., 2018). Además, esta partícula no muestra contenido de cobre, a diferencia de la fase identificada en la materia prima. Esto sugiere que el cobre originalmente alojado en la sulfosal portadora de plata fue liberado hacia la solución durante la lixiviación, apoyando la idea de que la disolución de esta fase es una de las fuentes de Cu(II)/Cu(I) que actúan como especies catalíticas en el sistema tiosulfato–hidróxido. Algo similar se observa en las Figuras 31(b) y 31(c), donde partículas de composición Cu–Fe–Pb–S–O y Cu–Fe–Pb–Bi tampoco muestran presencia de Ag, aun cuando en la materia prima estas fases contenían cantidades detectables del metal precioso.



*Figura 31. Micrografías MEB-EDS de las fases derivadas de sulfosales en el residuo de lixiviación: a) Fe – As – S, x3,000, 5 μm, 20 kV; b) Cu – Fe – Pb – S – O, x2,000, 10 μm, 20 Kv; c) Cu – Fe – Pb – Bi, x3,000, 5 μm, 20 Kv*

### a) Caracterización de residuos sólidos por Fluorescencia de rayos X

Se realizó una comparación de los cambios en la composición elemental del antes y después del proceso de lixiviación mediante FRX. La tabla 15 muestra que, el porcentaje de Ag disminuye después de la lixiviación, de 0.076 % a solo 0.024 %, confirmando su disolución significativa de Ag y coherente con la desaparición de la fase argentotetraedrita observada por DRX y MEB-EDS. El plomo también se reduce de 2.35 % a 1.31 %, lo que indica la disolución parcial de anglesita en medio alcalino. Por otro lado, elementos asociados a fases refractarias, como Fe, Zn, As y Bi, muestran un incremento relativo en el residuo (Fe: 16.97 a 24.00 %, Zn: 2.88 a un 3.84 %, As: 0.245 a 0.398 %), lo cual no implica un aumento absoluto, sino un enriquecimiento derivado de la remoción de Ag y parte del Cu y Pb. Aunque el cobre aumenta en porcentaje (15.35→20.85 %), ello se atribuye a la permanencia de calcopirita, mientras que el Cu originalmente alojado en sulfosales sí fue disuelto, tal como sugieren los análisis MEB-EDS. En conjunto, los resultados confirman que el sistema tiosulfato-hidróxido actúa de manera selectiva sobre las fases argentíferas y parte de las sulfosales Cu-Pb-Sb/As, generando un residuo enriquecido en los componentes más resistentes a la lixiviación (Gabr et al., 2023; Yan et al., 2014).

**Tabla 15. Composición semi-cuantitativa del concentrado post – lixiviación mediante FRX (elementos representativos).**

<b>Elemento</b>	<b>% en peso</b>	<b>Clasificación aproximada</b>
Fe	24.007	Mayoritario
Cu	20.853	Mayoritario
Zn	3.842	Menor
Pb	1.314	Menor
S	5.162	Menor
Mg	0.373	Traza
Ca	0.714	Traza
Bi	0.409	Traza
Sb	0.288	Traza
As	0.398	Traza
Ag	0.024	Traza
Otros*	2.030	—
EL	40.587	—

### 3.6 Análisis cinético de la lixiviación de Ag con tiosulfato

En este apartado se aborda la relación existente entre las variables operativas y los parámetros cinéticos del proceso de lixiviación de plata, con el fin de identificar el mecanismo controlante, así como las variables de mayor importancia según el modelo que gobierne.

En estudios previos de lixiviación de plata a partir de minerales y concentrados polimetálicos utilizando tiosulfato como agente complejante, se ha documentado que los mecanismos de disolución pueden variar en función de la mineralogía y de las condiciones de operación. Se ha reportado que, en sistemas tiosulfato–cobre–amonio, la reacción superficial controlada por procesos químicos describe adecuadamente la cinética de disolución de plata (Chandra & Jeffrey, 2004; Jeffrey, 2001). En otros casos, particularmente en concentrados sulfurados complejos, se ha observado la posible influencia de limitaciones difusivas, asociadas tanto a la formación de azufre elemental como a la pasivación parcial de la superficie (Aylmore & Muir, 2001; Xiao et al., 2019).

#### 3.6.1 Etapa controlante del proceso

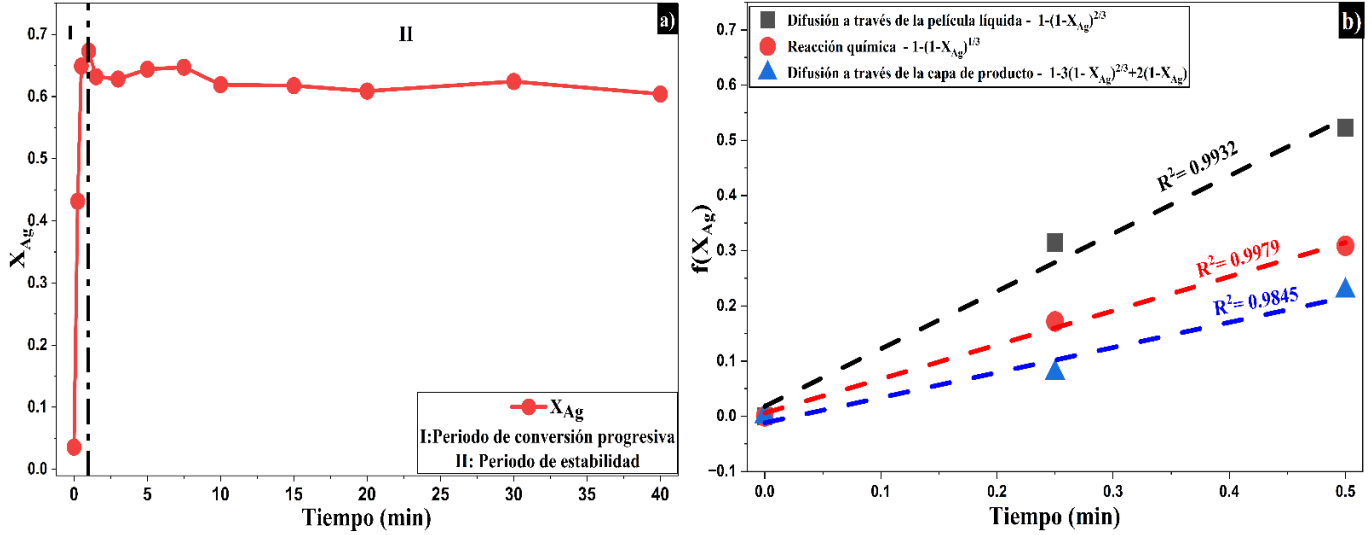
Con el objetivo de identificar la etapa controlante de la lixiviación de Ag, con los resultados del apartado anterior, se identificó la fracción de Ag convertida ( $X_{Ag}$ ) según la ecuación (1.76), cuyos resultados se muestran en la tabla 16.

**Tabla 16.**  $X_{Ag}$  vs.  $t$ . Evaluación de las ecuaciones del control de la velocidad en la cinética de lixiviación de Ag

Tiempo	[Ag] en solución (mg · L <sup>-1</sup> )	E <sub>Ag</sub> (%)	X <sub>Ag</sub>	Difusión a través de la película líquida	Reacción química	Difusión a través de la capa de producto
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
<b>0.25</b>	<b>3.41</b>	<b>43.23</b>	<b>0.43</b>	<b>0.31</b>	<b>0.17</b>	<b>0.08</b>
<b>0.50</b>	<b>5.79</b>	<b>67.00</b>	<b>0.67</b>	<b>0.52</b>	<b>0.31</b>	<b>0.23</b>
1.00	6.29	69.62	0.70	0.55	0.33	0.25
1.50	6.16	65.13	0.65	0.50	0.30	0.21
3.00	6.42	64.72	0.65	0.50	0.29	0.21
5.00	6.94	66.43	0.66	0.52	0.31	0.22

7.50	7.36	66.80	0.67	0.52	0.31	0.23
10.00	7.43	63.72	0.64	0.49	0.29	0.20
15.00	7.87	63.56	0.64	0.49	0.29	0.20
20.00	8.26	62.60	0.63	0.48	0.28	0.19
30.00	9.09	64.29	0.64	0.50	0.29	0.20
40.00	9.44	62.08	0.62	0.48	0.28	0.19
			<b>k</b>	<b>1.0448</b>	<b>0.6178</b>	<b>0.4547</b>
			<b>R<sup>2</sup></b>	<b>0.9932</b>	<b>0.9979</b>	<b>0.9845</b>

En la Figura 32a se muestra  $X_{Ag}$  en función del tiempo. Solo se distinguen la etapa de conversión progresiva y la zona de estabilidad (estado estacionario); no se observa periodo de inducción, atribuible a que las condiciones de operación aceleran la reacción y provocan una transición temprana al régimen estacionario. Para el ajuste a los modelos cinéticos se consideraron únicamente los tres primeros puntos experimentales, ya que, a partir de ese intervalo, el sistema entra rápidamente en estabilidad debido a la alta rapidez del proceso. La Figura 32b presenta los ajustes de  $X_{Ag}$  a los mecanismos de difusión en la película líquida (ec. 2.34), reacción química superficial (ec. 2.25) y difusión a través de la capa de producto (ec. 2.42). En sus formas linealizadas, cada modelo debe producir una relación lineal con  $R^2$  cercano a 1, y cuya pendiente corresponde a  $k_{exp}$ . De acuerdo con los resultados (Figura 32b), el modelo controlado por reacción química ofrece el mejor ajuste ( $R^2= 0.9979$ ), indicando que la etapa limitante es la reacción en la interfase sólido-líquido. No obstante, los modelos difusivos muestran también correlaciones elevadas ( $R^2 > 0.98$ ), lo que sugiere participación concurrente de procesos difusivos en la cinética global.



**Figura 32. Cinética de disolución de plata en medio tiosulfato–hidróxido. (a) Conversión  $X_{Ag}$  vs. tiempo; b) ajuste a los modelos de difusión en película líquida, reacción química superficial y difusión a través de la capa de producto**

Teniendo la reacción química como etapa controlante, la variación de la velocidad de reacción en función del consumo del sólido, puede describirse según la ecuación 3.12:

$$\text{velocidad de reacción de B} = -\frac{1}{S} \left( \frac{dn_B}{dt} \right) = k \prod C_{A_i}^n \quad (3.12)$$

donde  $n_B$  es el número de moles de sólido B,  $t$  es el tiempo,  $k$  es la constante de velocidad,  $\prod C_{A_i}$  es el producto de las concentraciones de reactivos fluidos y  $n$  es el orden de reacción. Para el presente trabajo  $\prod C_{A_i}^n$  se define de la siguiente manera:

$$C_{A_i}^n = [S_2O_3]^\alpha [OH^-]^\beta \quad (3.13)$$

donde  $[S_2O_3]$  es la concentración de tiosulfato,  $[OH^-]$  es la concentración de iones hidróxido, mientras que  $\alpha$  y  $\beta$  corresponden a los pseudo órdenes de reacción correspondientes a cada reactivo.

Considerando la ec 2.25 y 3.13 se tiene:

$$1 - (1 - X_{Ag})^{\frac{1}{3}} = \frac{k[S_2O_3]^{\alpha}[OH^{-}]^{\beta}}{\rho_B r_0} \quad (3.14)$$

donde  $k_{exp}$  se define como la constante experimental de velocidad de reacción:

$$k_{exp} = \frac{k[S_2O_3]^{\alpha}[OH^{-}]^{\beta}}{\rho_B r_0} \quad (3.15)$$

donde  $\rho_B$  es la densidad del sólido y  $r_0$  es el radio inicial promedio de las partículas.

A continuación, se presentan los efectos de cada variable experimental en la cinética de lixiviación de Ag; los resultados de cada ensayo se muestran individualmente en el Anexo III.

### 3.6.2 Efecto de la concentración de tiosulfato en la velocidad de disolución de plata: cálculo del orden de reacción $\alpha$

La concentración de tiosulfato a utilizar gobierna la disponibilidad del complejante que estabilizará a la plata en solución, por lo que suele apreciarse que al aumentar la concentración de tiosulfato se acelera la disolución hasta llegar a un intervalo operativo donde aparecen rendimientos decrecientes o incluso efectos inhibidores. Según la bibliografía, se ha reportado lo siguiente: (i) incremento de la extracción/velocidad al aumentar la concentración de tiosulfato, con órdenes de reacción positivos y fraccionarios (p. ej.,  $n \approx 0.39$ ) (Bae et al., 2020; Briones & Lapidus, 1998; Juárez et al., 2012; Wejman-Gibas et al., 2015), (ii) poca o nula dependencia e incluso orden aparente cercano a cero o negativo cuando la etapa controlante pasa a ser la transferencia de oxígeno o cuando el sistema entra en regímenes donde la oxidación/consumo de tiosulfato (politionatos) y la química del cobre dominan la cinética (Rivera et al., 2015; Roldán-contreras et al., 2020), (iii) la existencia de umbrales de concentración de tiosulfato por encima de los cuales no se incrementa la tasa de disolución, evidenciando saturación del ligando o limitaciones externas (Puente-Siller et al., 2013, 2014, 2021).

La Figura 33a muestra la conversión de plata ( $X_{Ag}$ ) en el intervalo  $0.025 - 0.30 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  de  $S_2O_3^{2-}$ . La menor conversión se obtuvo a la concentración más baja del agente complejante. Al

incrementar  $[S_2O_3^{2-}]$ ,  $X_{Ag}$  aumenta de forma sostenida: para concentraciones intermedias-altas  $X_{Ag} > 0.60$ , y la pendiente inicial de  $X_{Ag}(t)$  se acentúa, evidenciando un incremento de la velocidad de disolución. Mediante el ajuste de los  $X_{Ag}$  obtenidos a la ecuación de control químico, se obtuvo la linealización de los datos, su  $k_{exp}$  y  $R^2$  (Figura 33b).

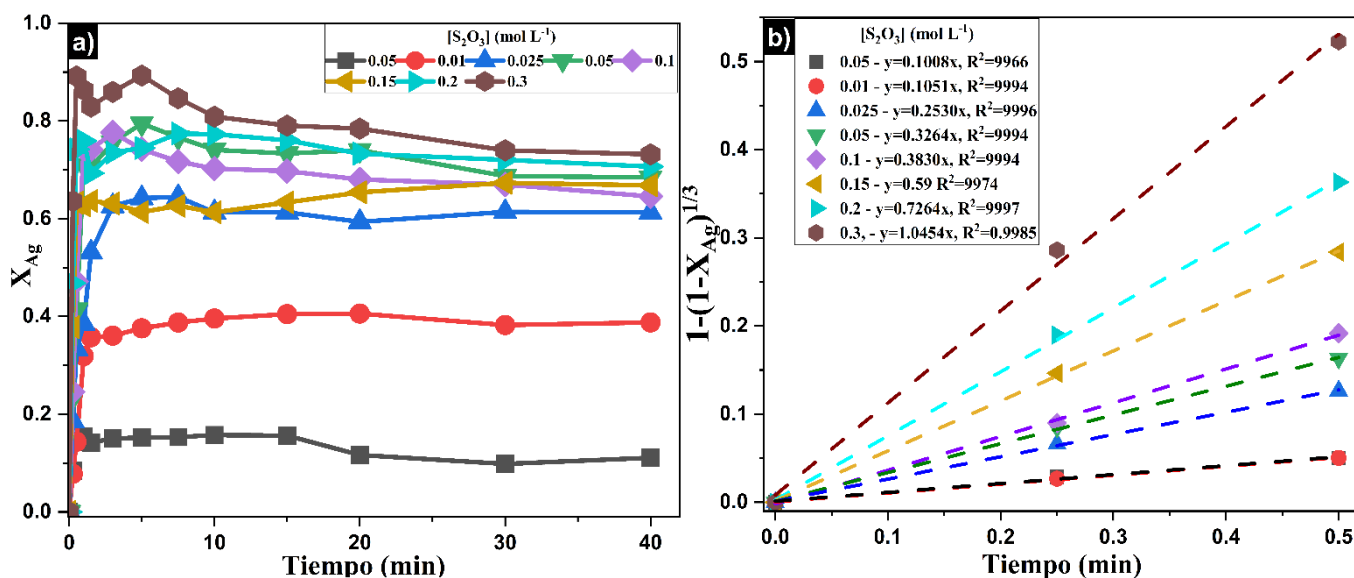


Figura 33. a) gráfica  $X_{Ag}$  vs  $t$  a distintas concentraciones de  $S_2O_3$ , b) datos experimentales ajustados al modelo de control por reacción química durante la lixiviación de Ag a distintas concentraciones de  $S_2O_3^{2-}$

El parámetro  $k_{exp}$  aumenta sistemáticamente con  $[S_2O_3^{2-}]$ , pasando de  $\approx 0.10$  a  $\approx 1.05 \text{ min}^{-1}$  en el intervalo evaluado, lo que confirma que la velocidad de disolución se incrementa al elevar la disponibilidad de ligando. Estos datos se muestran en la Tabla 17, mediante los cuales fue posible calcular el orden de reacción  $\alpha$ .

Tabla 17. Dependencia de la  $k_{exp}$  con la concentración de tiosulfato en la conversión progresiva de Ag. Valores para calcular  $\alpha$

$[S_2O_3]$ (mol L <sup>-1</sup> )	$\log [S_2O_3]$	$k_{exp}$ (min <sup>-1</sup> )	$\log (k)$
0.005	-2.301	0.101	-0.996
0.01	-2.000	0.105	-0.978
0.025	-1.602	0.253	-0.597

0.05	-1.301	0.326	-0.486
0.1	-1.000	0.567	-0.246
0.15	-0.824	0.638	-0.195
0.2	-0.699	0.726	-0.139
0.3	-0.523	1.045	0.019

**Orden de reacción  $\alpha$ : 0.63**

Linealizando la ecuación de  $k_{exp}$ , es posible calcular el pseudo orden de reacción respecto al tiosulfato ( $\alpha$ ) como se muestra a continuación (Levenspiel, 2010):

$$\log k_{exp} = \log \frac{k[OH^-]^\beta}{\rho_B r_0} + \alpha \log [S_2O_3] \quad (3.13)$$

La gráfica revela dos regímenes:

(i) para  $[S_2O_3] \leq 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  se obtuvo  $\alpha = 0.05$ , lo que indica una dependencia prácticamente despreciable de la velocidad con el ligando (en este intervalo, aumentar  $[S_2O_3]$  no favorece la tasa); y (ii) por encima de  $\sim 0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  la pendiente fue  $\alpha = 0.634$  (con  $R^2 = 0.9819$ ), evidenciando una dependencia positiva sub-unitaria en el rango  $0.025\text{--}0.30 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (Crundwell, 2013; Nolasco et al., 2025).

Desde el punto de vista operativo, los datos muestran que conviene trabajar con  $[S_2O_3] \geq 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; entre  $0.01$  y  $0.30 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  la velocidad aumenta gradualmente al incrementar el ligando. No obstante, el pseudo - orden no entero ( $\alpha \approx 0.63$ ) demuestra que la cinética no está regida únicamente por la concentración del agente complejante, sino que intervienen procesos concurrentes que moderan la sensibilidad de la tasa frente a al ligando.

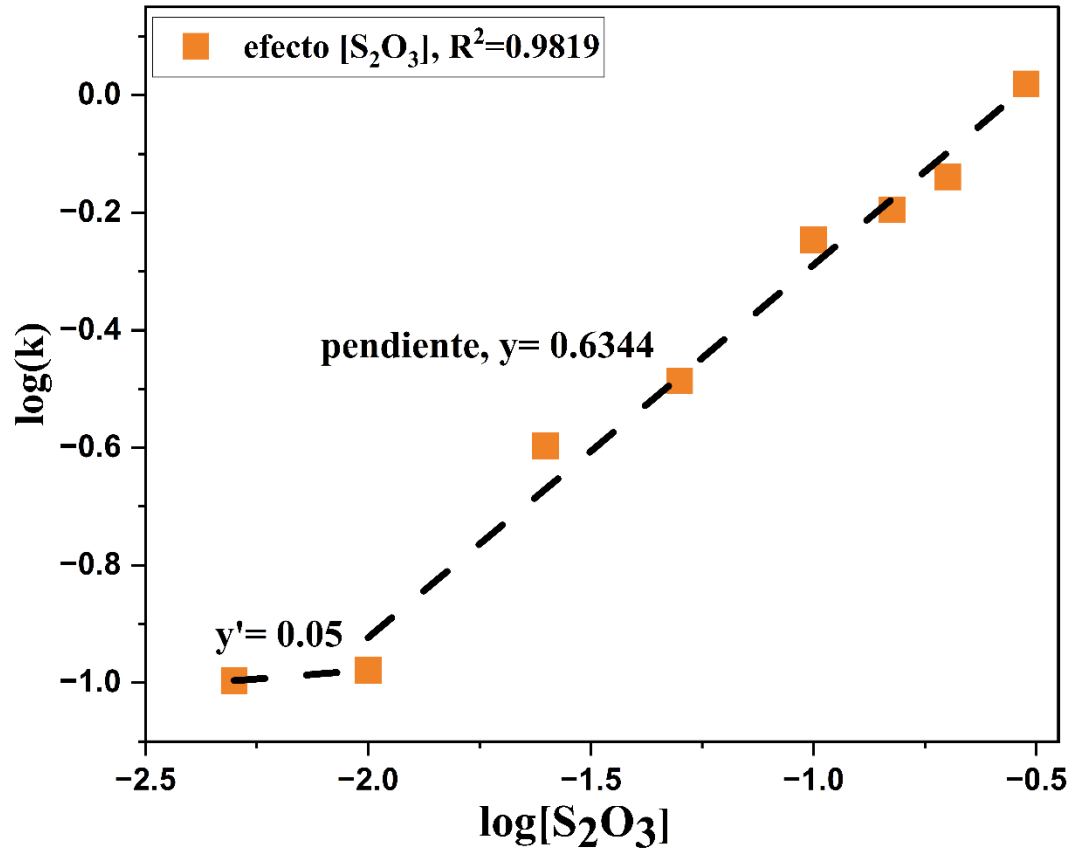


Figura 34. Orden de reacción ( $\alpha$ ) con respecto a la concentración de  $S_2O_3$  en la lixiviación de Ag

### 3.6.3 Efecto de la concentración de OH en la velocidad de disolución de Plata:

#### Calculo del orden de reacción $\beta$

En medios alcalinos de tiosulfato, la base ( $\text{OH}^-$ ) condiciona tanto la estabilidad del ligando como la especiación de los mediadores redox y por ende puede modular la cinética de lixiviación de Ag. En sistemas no amoniacales, el aumento de  $[\text{OH}^-]$  muestra una dependencia positiva – mínima de la velocidad, indicando que elevar la alcalinidad acelera el proceso, pero no gobierna la reacción (Teja Ruiz et al., 2017). En sistemas amoniacales, operar a pH entre 9 y 10 favorece la lixiviación de plata, ya que estabiliza al tiosulfato y a la química de iones cuprosos; sin embargo, diversos trabajos reportan que la velocidad del proceso es más sensible a la concentración del complejante y  $\text{O}_2/\text{ORP}$  que la base por si sola (Hernández-Ávila et al., 2025). Para comprender el efecto de la concentración de  $\text{OH}^-$  en la velocidad de conversión de Ag, se varió la concentración de hidróxido, manteniendo constantes  $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$ , T,  $r_0$ , y  $\omega$  (Figura 35a). Como se observa en la Figura 35b, el valor más grande de  $k_{\text{exp}}$  obtenido es de 0.5169 con  $0.002 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de KOH. En el rango de 0.05 a hasta  $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , los valores de las constantes de velocidad decrecieron abruptamente siendo el valor mínimo a  $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Esto indica que al aumentar  $[\text{OH}^-]$  la velocidad de reacción disminuye debido a la pasivación del par redox Cu(II)/Cu(I). Bajo condiciones fuertemente alcalinas, el Cu(II) disponible en solución se transforma preferentemente en especies hidroxiladas y precipitados como  $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$ , lo que reduce de manera significativa la fracción de Cu(II) electroquímicamente activa. En estas condiciones, el ciclo  $\text{Cu}(\text{II}) \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{I})$  pierde capacidad para sostener el incremento transitorio de ORP característico del arranque y se atenúa la caída inicial de pH al favorecerse la precipitación inmediata de las especies cúpricas. En conjunto, la pasivación del par redox limita la regeneración de Cu(II), atenúa el Eh y deriva en menores velocidades de disolución de plata. (Furcas et al., 2024; Glebov et al., 2022; Pham et al., 2006; Varga & Horváth, 2007; Zhang & Dreisinger, 2002)

Como señalan algunos estudios, el desempeño óptimo surge del balance entre estabilidad del ligando y estado redox del licor más que de una maximización simple de  $[\text{OH}^-]$  (Jeffrey, 2001; Xu et al., 2017).

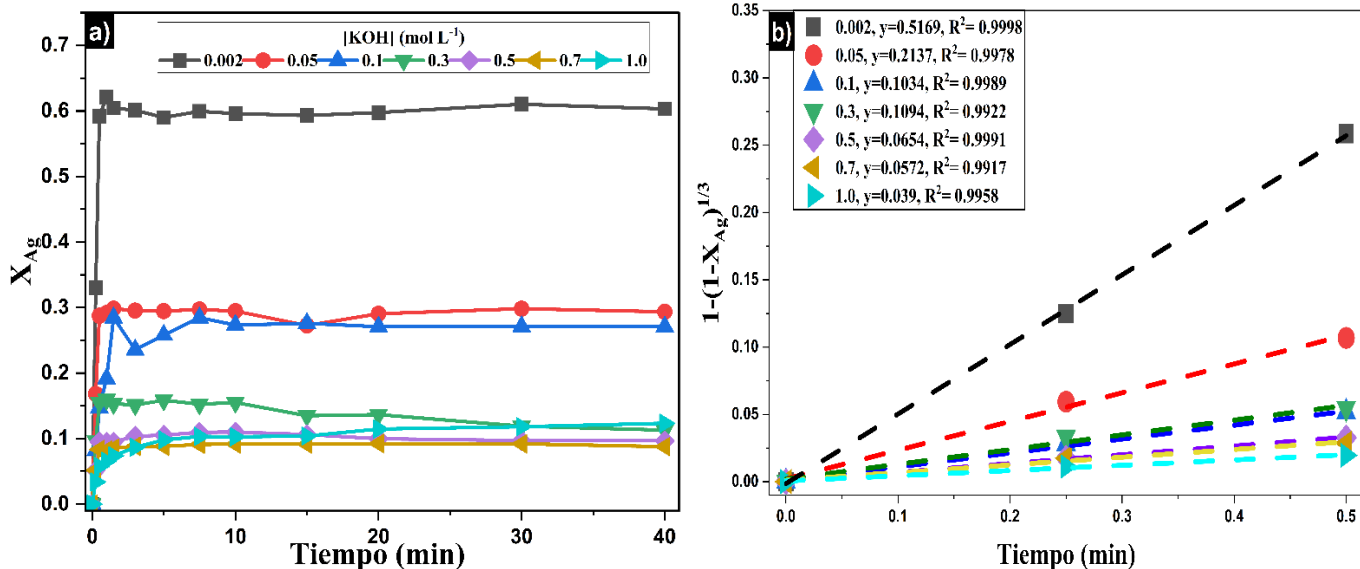


Figura 35. a) gráfica  $X_{Ag}$  vs  $t$  a distintas concentraciones de KOH, b) datos experimentales ajustados al modelo de control por reacción química durante la lixiviación de Ag a distintas concentraciones de KOH

La tabla 18 muestra los resultados de las  $k_{exp}$  con los cuales fue posible calcular el valor del pseudo – orden de reacción  $\beta$ . El cálculo de betha es similar al descrito anteriormente:

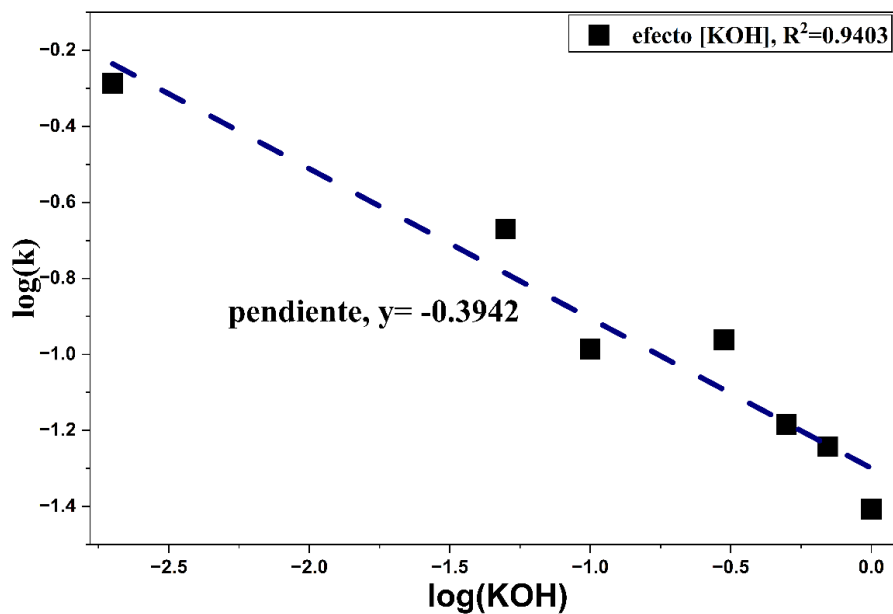
$$\log k_{exp} = \log \frac{k[S_2O_3]^\alpha}{\rho_{Br_0}} + \beta \log [OH^-] \quad (3.14)$$

Tabla 18. Dependencia de la  $k_{exp}$  con la concentración de KOH en la conversión progresiva de Ag. Valores para calcular  $\beta$

[KOH] (mol · L <sup>-1</sup> )	log [OH]	$k_{exp}$ (min <sup>-1</sup> )	log (k)
0.002	-2.699	0.517	-0.287
0.05	-1.301	0.214	-0.670
0.1	-1.000	0.103	-0.986
0.3	-0.523	0.109	-0.961
0.5	-0.301	0.065	-1.185
0.7	-0.155	0.057	-1.243
1.0	0.000	0.039	-1.408

Orden de reacción  $\beta$ : -0.3942

Los valores obtenidos de  $k_{exp}$  se utilizaron para construir la gráfica  $\log(k_{exp})$  vs.  $\log [KOH]$ , a partir de la cual se estimó el valor de  $\beta$ . Esta representación permite establecer la relación funcional entre la concentración de hidróxido de potasio y la velocidad de disolución de la plata bajo las condiciones estudiadas. Esta representación reveló una pendiente negativa de  $-0.3942$ , lo que indica que el incremento en la concentración de KOH ejerce un efecto inhibitorio sobre la cinética de lixiviación bajo las condiciones evaluadas (Figura 36).



*Figura 36. Orden de reacción ( $\beta$ ) con respecto a la concentración de KOH en la lixiviación de Ag*

### 3.6.4 Efecto de la Temperatura en la velocidad de disolución de plata: cálculo de la Energía de activación ( $E_a$ )

En la lixiviación de Ag con tiosulfato, los  $E_a$  reportados abarcan desde valores muy bajos ( $\approx 3\text{--}20$   $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), típicos de control difusivo/transferencia de  $\text{O}_2$ , hasta valores moderados-altos ( $\approx 40\text{--}55$   $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) propios de control por reacción química. El régimen depende de la mineralogía, del oxidante y de la química de la solución (Hernández-Ávila et al., 2025; Juárez Tapia et al., 2018; Puente-Siller et al., 2021). Con el objetivo de calcular la energía de activación del proceso de disolución de Ag, se analizaron los experimentos a diferentes temperaturas manteniendo constantes los demás parámetros. La relación de la constante de velocidad con la temperatura está dada por la ecuación de Arrhenius como se muestra a continuación:

$$k_{exp} = \frac{bk_0 C_{Ai}^n e^{-\frac{E_a}{RT}}}{\rho_B r_0} \quad (3.15)$$

Al linealizar la ecuación aplicando logaritmo natural, se puede obtener una expresión lineal de  $k_{exp}$  con T:

$$\ln(k_{exp}) = \frac{bk_0 [S_2O_3]^\alpha [KOH]^\beta}{\rho_B r_0} - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T}\right) \quad (3.16)$$

Por lo tanto, una gráfica de  $\ln(k_{exp})$  vs.  $1/T$  debe resultar en una línea cuya pendiente es  $E_a/R$ .

Para ello, se utilizaron los valores de conversión ( $X_{Ag}$ ) obtenidos en un intervalo de temperatura de 288.15 a 313.15 K (Figura 37a). Los datos experimentales fueron ajustados al modelo cinético de control por reacción química, a partir del cual se determinaron las correspondientes constantes de velocidad ( $k_{exp}$ ) y sus respectivos coeficientes de determinación (Figura 37b).

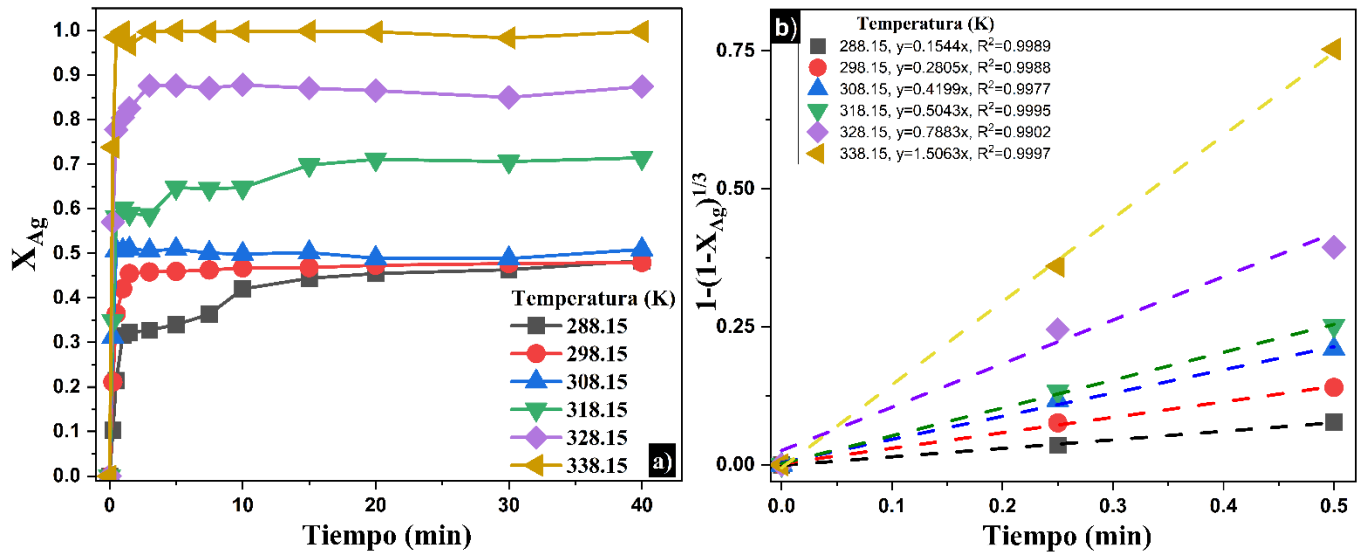
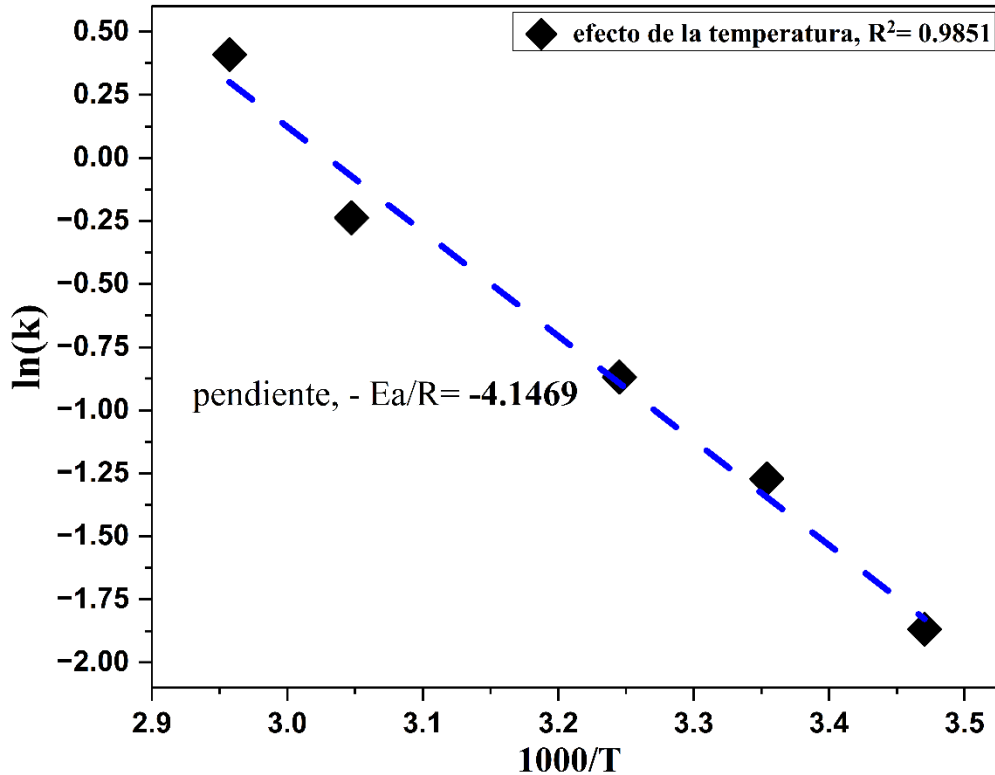


Figura 37. Gráfica  $X_{Ag}$  vs  $t$  a distintas temperaturas, b) datos experimentales ajustados al modelo de control por reacción química durante la lixiviación de Ag a distintas temperaturas

Los resultados de la constante experimental  $k_{exp}$  de cada una de las pruebas del efecto de la temperatura para la etapa de conversión progresiva se resumen en la Tabla 19, y con estos valores se construyó la gráfica de Arrhenius (Figura 38).

Tabla 19. Dependencia de la  $k_{exp}$  con la temperatura en la conversión progresiva de Ag. Valores para calcular  $E_a$

T (K)	1000/T (K <sup>-1</sup> )	$k_{exp}$ (min <sup>-1</sup> )	ln( $k_{exp}$ )
288.15	3.470	0.154	-1.868
298.15	3.354	0.280	-1.271
308.15	3.245	0.420	-0.868
318.15	3.143	0.504	-0.685
328.15	3.047	0.788	-0.238
338.15	2.957	1.506	0.410



*Figura 38* Cálculo de energía de activación ( $E_a$ ) de la lixiviación de Ag usando el modelo de Arrhenius

A partir de la recta de Arrhenius, se obtuvo una pendiente  $m = -4.1469$ , la cual corresponde a  $-E_a/R \cdot 10^{-3}$ ; usando  $R = 8.3144 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  se calculó una energía de activación  $E_a = 34.48 \text{ kJ mol}^{-1}$ . El intercepto proporcionó el factor preexponencial  $k_0 = 2.86 \times 10^5$ . De acuerdo con criterios cinéticos ampliamente aceptados, valores de  $E_a < 20 \text{ kJ mol}^{-1}$  suelen indicar control difusivo, mientras que  $> 40 \text{ kJ mol}^{-1}$  son típicos de control por reacción; los valores intermedios ( $\approx 12\text{--}40 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) sugieren régimen mixto. En este marco, la  $E_a$  obtenida es compatible con un control mixto con predominio de la etapa química superficial, en concordancia con el ajuste cinético obtenido (Crundwell, 2013). Físicamente,  $k_0$  (también llamado factor de frecuencia) representa la frecuencia de colisiones eficaces y, en formulaciones modernas, integra también términos entrópicos de la teoría del estado de transición (Islas et al., 2021; Ordoñez et al., 2024).

### 3.6.5 Efecto del tamaño de partícula en la velocidad de disolución de Ag

Para conocer el efecto del tamaño de partícula sobre la cinética de lixiviación de Ag, se realizaron diferentes experimentos con diferentes tamaños de partícula manteniendo constantes la concentración de tiosulfato, concentración de hidróxido, temperatura, velocidad de agitación y S/L tal como se describe en el desarrollo experimental. La Figura 39a, muestra los valores de  $X_{Ag}$  a diferentes tamaños de partícula, mientras que la figura 39b presenta el ajuste de los datos experimentales al modelo cinético correspondiente al régimen de control químico.

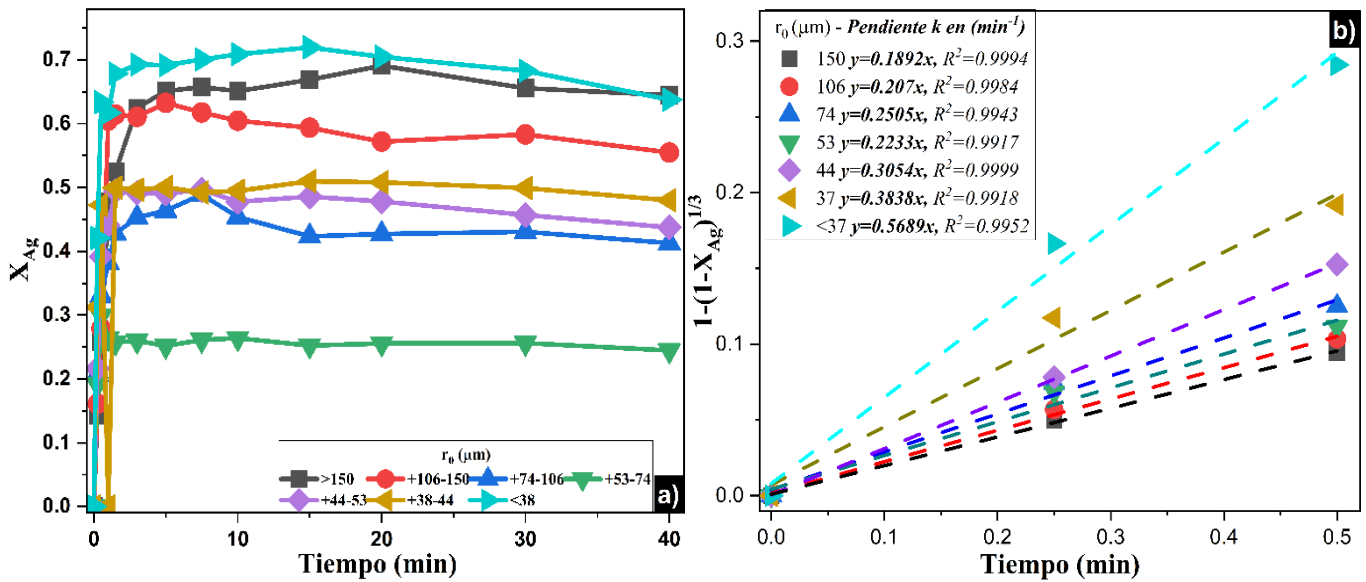


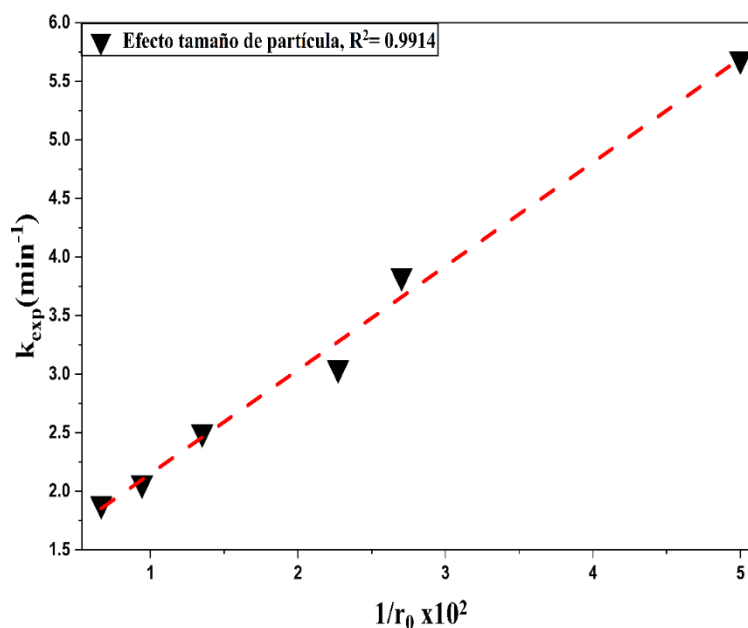
Figura 39. Gráfica  $X_{Ag}$  vs  $t$  a diferentes tamaños de partícula, b) datos experimentales ajustados al modelo de control por reacción química durante la lixiviación de Ag a diferentes tamaños de partícula

De igual forma, en la Tabla 20 se presenta la dependencia de  $k_{exp}$  con respecto al radio inicial de la partícula  $r_0$ . De acuerdo con los fundamentos de cinética establecidos por Ballester et al, y Levenspiel, una línea recta que resulte de graficar  $k_{exp}$  vs.  $r_0^{-1}$  confirmará como etapa controlante la reacción química.

**Tabla 20. Dependencia de la  $k_{exp}$  con el tamaño de partícula en la conversión progresiva de Ag**

Malla	$r_0$ ( $\mu\text{m}$ )	$K_{exp}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$1/r_0$ ( $\mu\text{m}$ )	$1/r_0 \times 10^2$ ( $\mu\text{m}$ )	$K_{exp} \times 10^1$
-400	20	0.569	0.050	5.000	5.689
-325+400	37	0.384	0.027	2.703	3.838
-270+325	44	0.305	0.023	2.273	3.054
-200+270	53	0.223	0.019	1.887	2.233
-140+200	74	0.250	0.014	1.351	2.505
-100+140	106	0.207	0.009	0.943	2.069
+100	150	0.189	0.007	0.667	1.892

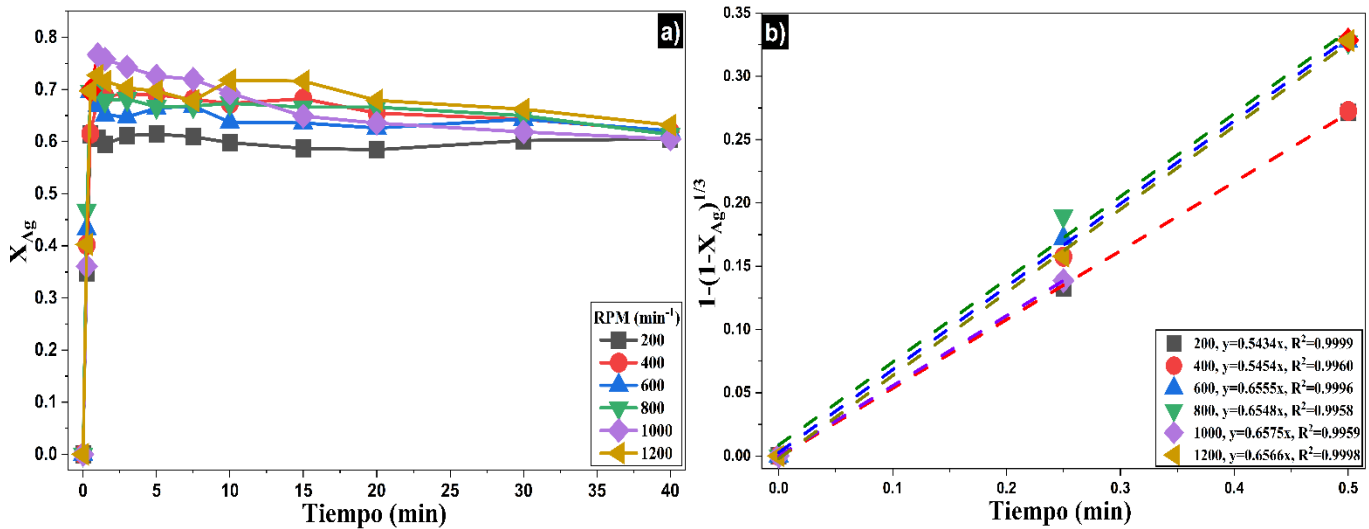
Los resultados de la Figura 40 muestran que, la constante de velocidad experimental es inversamente proporcional al radio de la partícula ( $k_{exp} \propto 1/r_0$ ), por lo que la lixiviación de Ag proveniente del concentrado de cobre empleando tiosulfato, es consistente con un control químico (Liddell, 2005).



**Figura 40. Representación de las constantes experimentales de velocidad vs. al inverso del radio inicial de la partícula.**

### 3.6.6 Efecto de la velocidad de agitación en la velocidad de disolución de Ag

Para este apartado de la investigación el cual tiene como objetivo establecer si la disolución de plata presenta limitaciones de transferencia de masa externa o si es independiente de la hidrodinámica, se realizaron diversas pruebas variando las rpm ( $\text{min}^{-1}$ ) y manteniendo constantes todos los demás parámetros. Para cada  $\omega$  se calculó los valores de  $X_{Ag}$  (Figura 41a), así como también se calcularon los valores de  $k_{exp}$  mediante el ajuste al control químico de los datos (Figura 41b). Si la etapa controlante es química en la superficie, se espera que, una vez garantizada la suspensión total y la mezcla homogénea, la velocidad de disolución sea prácticamente independiente de las rpm (Z. X. Liu et al., 2014; Shao et al., 2023; Xu et al., 2022). Como se observa en la Figura 41, las velocidades aparentes del proceso en el intervalo de 200 a 1200 rpm fueron de 0.543 a  $0.658 \text{ min}^{-1}$ .



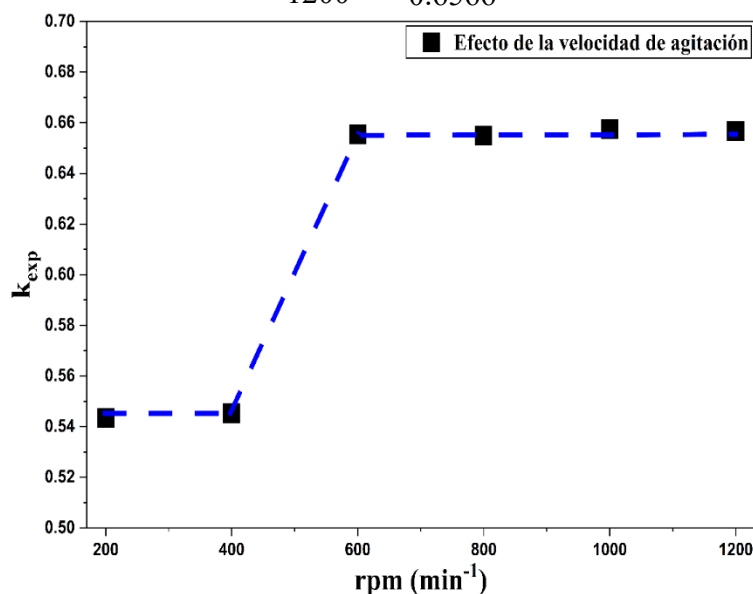
**Figura 41. Gráfica  $X_{Ag}$  vs  $t$  a diferentes velocidades de agitación, b) datos experimentales ajustados al modelo de control por reacción química durante la lixiviación de Ag a diferentes velocidades de agitación**

En la Tabla 21 y la Figura 42 se ilustra la dependencia de la velocidad aparente del proceso a distintas velocidades de agitación. Como se observa, en la figura 42 se aprecian 3 comportamientos distintos: i) Régimen hidrodinámico bajo: generalmente, parte del sólido se mantiene en el fondo

o circula poco, por lo que las capas límite líquidas alrededor de la partícula pueden ser gruesas, ii) zona de transición: las partículas quedan totalmente suspendidas y el medio se vuelve homogéneo. Disminuye el espesor de la película externa y desaparece la limitación por transporte externo, iii) meseta química: una vez garantizada la suspensión total y buena mezcla, subir rpm ya no cambia la velocidad, por lo que la etapa controlante pasa a ser la reacción en la superficie del sólido.

**Tabla 21. Dependencia de la  $k_{exp}$  con la velocidad de agitación en la conversión progresiva de Ag**

$\omega$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$k_{exp}$ ( $\text{min}^{-1}$ )
200	0.5434
400	0.5454
600	0.6178
800	0.6548
1000	0.6575
1200	0.6566



**Figura 42. Efecto de la velocidad de agitación sobre la velocidad de la cinética de lixiviación de Ag**

### 3.6.7 Efecto de la relación sólido/líquido (S/L) en la velocidad de disolución de Ag

En este apartado se evalúa el efecto de S/L manteniendo constantes la temperatura,  $[S_2O_3^{2-}]$ ,  $[OH^-]$ , el tamaño de partícula y la agitación ( $\geq$  umbral de suspensión total). La relación sólido-líquido (S/L) es un factor clave en la lixiviación porque condiciona la disponibilidad efectiva de reactivos, la transferencia de masa y la química de la pulpa (pH, Eh). Estudios recientes y revisiones sobre lixiviación con tiosulfato y matrices plata-oro reportan explícitamente el efecto de S/L en la extracción y en la cinética, y recomiendan operar dentro de un rango de densidad de pulpa que garantice suspensión y control químico adecuados (Bae et al., 2020; Chaka & Rupprecht, 2024).

La Figura 43a ilustra la fracción de Ag convertida a distintas relaciones S/L, donde se identifica que el máximo de conversión ocurre a  $100 \text{ gr L}^{-1}$ , seguido de  $200 \text{ gr L}^{-1}$  y, finalmente,  $20 \text{ gr L}^{-1}$ . Como se explicó en apartados anteriores, el decremento agresivo del pH a relaciones S/L más altas propicia la degradación del tiosulfato e inhibe la eficiencia del proceso. No obstante, en todas las condiciones la conversión de Ag supera 0.6, lo que indica que el proceso es operativamente eficiente aun cuando se incremente la relación sólido-líquido. Asimismo, con un mejor control del pH es posible mantener la eficiencia por encima de 0.8 de conversión. Por otro lado, el ajuste de las fracciones de Ag (Figura 43b), indica control químico para 20 y  $100 \text{ gr L}^{-1}$  (linealidad de  $1-(1-X)^{1/3}$ ;  $R^2=0.995$  y  $0.999$ ), mientras que para  $200 \text{ gr L}^{-1}$  el mejor ajuste corresponde al control por difusión en la capa de producto (linealidad de  $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ ;  $R^2=0.934$ ). El cambio de control a la mayor S/L se atribuye a una mayor descomposición de tiosulfato y por ende una mayor formación de pasivantes, tanto subproductos de azufre y subproductos de Cu alrededor de las partículas que contienen Ag, pasando de un régimen dominado por reacción química a uno limitado por difusión (O'Connor & Eksteen, 2020; Tipre & Dave, 2004; Watling, 2014).

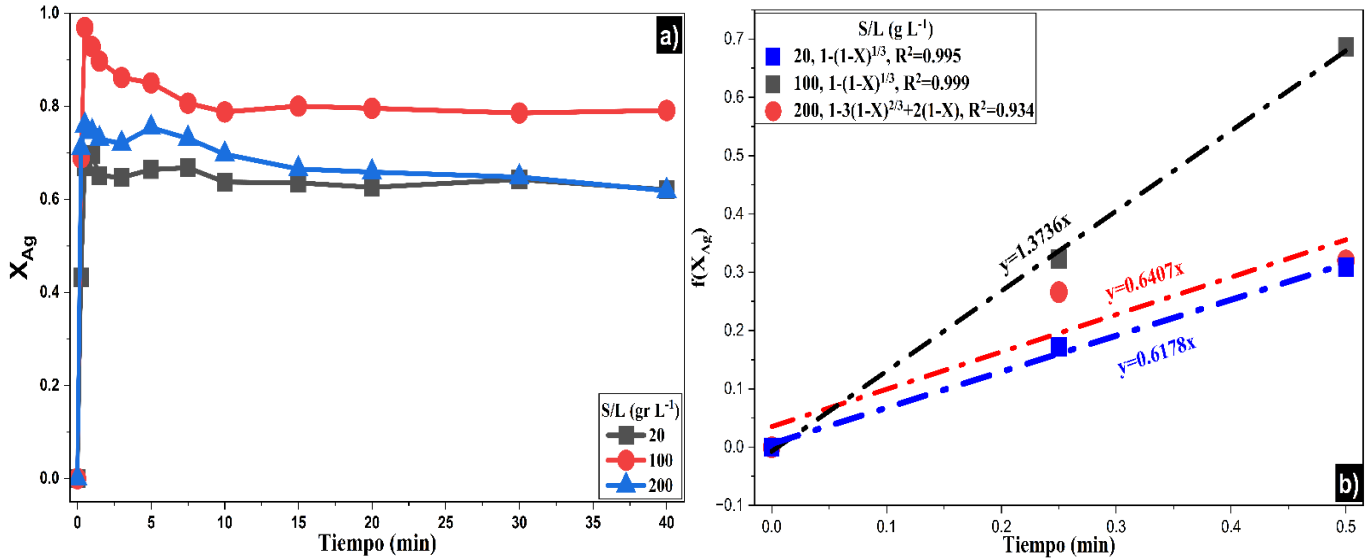


Figura 43. a) gráfica  $X_{Ag}$  vs  $t$  a diferentes relaciones  $S/L$ , b) datos experimentales ajustados al modelo de control por reacción química y control por difusión en la capa de producto durante la lixiviación de  $Ag$  a diferentes velocidades de agitación

### 3.7 Expresiones cinéticas

Con todos los parámetros cinéticos obtenidos (Tabla 22), es posible establecer una ecuación cinética general para la etapa de conversión progresiva, obteniendo:

$$r = 1 - (1 - X_{Ag})^{\frac{1}{3}} = k_0 \left( e^{-E_a/RT} \right) \cdot [S_2O_3]^\alpha \cdot [OH^-]^\beta \cdot t \quad (3.17)$$

donde  $r$  es la velocidad de disolución de  $Ag$ ,  $X_{Ag}$  es la conversión de  $Ag$  en solución,  $k_0$  el factor de frecuencia o pre – exponencial de Arrhenius ( $m^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ),  $E_a$  es la energía de activación ( $J \text{ mol}^{-1}$ ),  $R$  la constante de los gases ideales ( $8.3144 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ),  $T$  la temperatura (K),  $[S_2O_3]$  es la concentración de tiosulfato ( $\text{mol L}^{-1}$ ),  $[OH^-]$  la concentración de hidróxido ( $\text{mol L}^{-1}$ );  $\alpha$  y  $\beta$  los respectivos ordenes de reacción para cada uno de los reactivos, respectivamente y  $t$  es el tiempo (min).

**Tabla 22. Resumen de parámetros cinéticos obtenidos en la lixiviación de Ag con tiosulfato**

Parámetro cinético	Ea (kJ mol <sup>-1</sup> )	α	β	K <sub>0</sub> = bk <sub>0</sub> /ρBr <sub>0</sub>
Conversión progresiva	34.48	0.63	-0.39	2.86×10 <sup>5</sup>

De acuerdo con la cinética previamente analizada, se corrobora el hecho de que, debido a las condiciones de trabajo, así como a la naturaleza de la muestra, la lixiviación de plata con tiosulfato no presenta un periodo de inducción; sin embargo, para el periodo de conversión progresiva, la expresión cinética es la siguiente:

$$r = 1 - (1 - X_{Ag})^{\frac{1}{3}} = 2.89 \times 10^5 \left( e^{-34.48/RT} \right) \cdot [S_2O_3]^{0.63} \cdot [OH^-]^{-0.39} \cdot t \quad (3.18)$$

### 3.7.1 Modelado cinético

La Tabla 23 resume los resultados generales de todos los experimentos: [S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>], [OH<sup>-</sup>], T, r<sub>0</sub>, w, k<sub>exp</sub>, y k<sub>calc</sub>; así como las condiciones a las que se efectuaron cada uno de los experimentos de la disolución de Ag. La Figura 44 considera los puntos experimentales de los distintos efectos estudiados de la tabla 23, con la cual se generó una gráfica de K<sub>exp</sub> (valores experimentales) contra k<sub>calc</sub> (calculado de acuerdo a la ecuación 3.18). La Figura 45 muestra la relación entre log k<sub>exp</sub> y log k<sub>calc</sub> para los experimentos resumidos en la Tabla 23. Se observa que los puntos experimentales siguen una tendencia aproximadamente lineal cercana a la recta de pendiente unitaria, lo que confirma que la ecuación cinética global reproduce de manera consistente la tendencia general del sistema en todo el intervalo de valores de k. No obstante, persiste una dispersión apreciable, particularmente en condiciones de k elevado, lo cual es coherente con la sobreestimación observada en la representación lineal y sugiere la influencia de factores no considerados explícitamente en el modelo, por lo tanto, se recomienda considerar un margen de seguridad en la predicción y uso de la ecuación 3.17 (O'Connor & Eksteen, 2020; Tipe & Dave,

2004). La causa de la sobreestimación que presenta el modelo, es debido a factores como el tamaño de partícula donde, aunque se asigna un valor constante en cada experimento según corresponda, en el intervalo cerrado seleccionado sigue existiendo una variación en  $r_0$ . También, los productos subsecuentes de los procesos oxidación – reducción de la lixiviación de Ag en el sistema  $S_2O_3 - OH^-$ , como los precipitados de cobre, dado que, el modelado seleccionado (ecuación de control químico) no contempla dichos procesos.

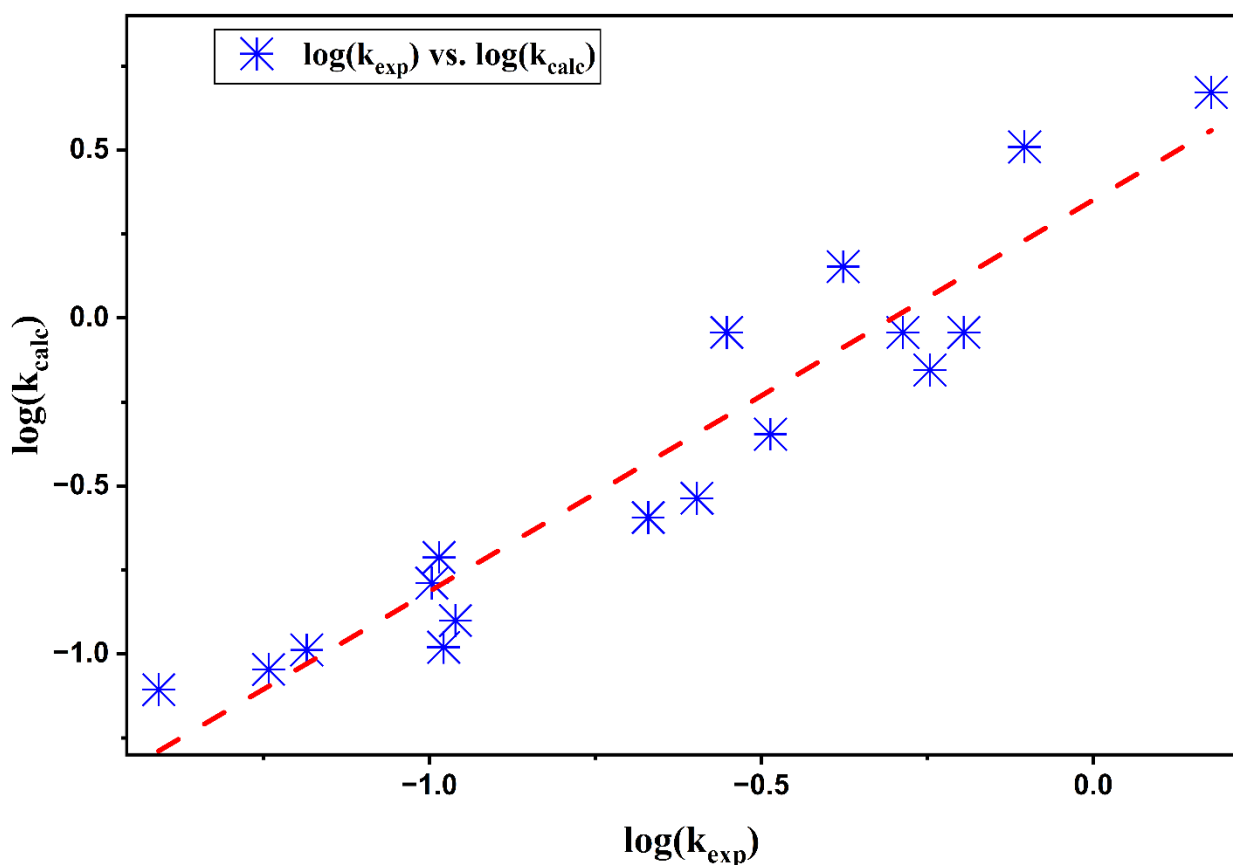


Figura 44 Comparación entre el log de las constantes experimentales  $\log(k_{exp})$  y el log de las constantes calculadas  $\log(k_{calc})$  obtenidas mediante el modelo cinético propuesto

### 3.8 Resumen del proceso de lixiviación de plata desde un concentrado de cobre en el sistema tiosulfato – hidróxido

Los resultados mostrados en este capítulo permiten establecer una visión integral del comportamiento del sistema tiosulfato - hidróxido durante la disolución de Ag a partir del concentrado de cobre estudiado. La caracterización inicial mostró que la argentotetraedrita constituye la fase portadora de Ag, acompañada por sulfuros de Cu, Fe, Zn y Pb, así como especies oxidadas superficiales que influyen en la respuesta química del material. El análisis de variables operativas evidenció que la eficiencia del proceso depende principalmente del equilibrio entre la estabilidad del tiosulfato y el pH del medio. Concentraciones elevadas de  $\text{OH}^-$  provocaron una disminución marcada en la extracción de Ag debido a la caída del Eh y a la degradación acelerada del tiosulfato, mientras que incrementos en  $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$  favorecieron la complejación de Ag(I) y estabilizaron temporalmente el potencial redox. La relación sólido – líquido mostró un efecto significativo sobre el pH y la formación de pasivantes, con una disminución de la reactividad a valores elevados de carga sólida.

El análisis cinético indicó que la velocidad de disolución se ajusta a un régimen de control mixto, con predominio de reacción química bajo condiciones favorables y transición hacia un control difusional cuando la degradación del tiosulfato o la formación superficial de  $\text{S}^0$  y especies Cu – O aumenta.

La caracterización de residuos post - lixiviación confirmó la desaparición completa de la argentotetraedrita, la disolución parcial de anglesita y la persistencia de calcopirita y esfalerita, en concordancia con su baja solubilidad en medio alcalino. Además, la permanencia de fases Cu – Fe – Pb – Bi – S respaldan el mecanismo propuesto.

En conjunto, los resultados permiten definir que el sistema presenta una ventana operativa óptima caracterizada por valores bajos-intermedios de  $[\text{OH}^-]$ , concentraciones moderadas-altas de tiosulfato y relaciones S/L controladas, condiciones bajo las cuales la conversión de Ag en la etapa de reacción progresiva supera el 60 – 90% y la eficiencia del reactivo se mantiene. Estos hallazgos constituyen la base para el desarrollo del mecanismo global y del modelo cinético que describe la lixiviación de plata en matrices polimetálicas complejas.

Tabla 23. Condiciones operativas, conversión de plata y constantes de velocidad experimentales y calculadas ( $k_{exp}$ ,  $k_{calc}$ ) para los ensayos de lixiviación realizados.

<i>Efecto</i>	<i>pH</i>	$[S_2O_3]$ ( $mol \cdot L^{-1}$ )	$[KOH]$ ( $mol \cdot L^{-1}$ )	<i>T</i> (K)	$r_0$ (mm)	$\omega$ ( $min^{-1}$ )	$R^2$	<i>Eh</i> (mV)	<i>EAg</i> (%)	$k_{exp}$ ( $min^{-1}$ )	$K_{calc}$ ( $min^{-1}$ )
$[S_2O_3]$	8.63	<b>0.005</b>	0.002	298.15	44	600	0.9966	76.88	15.75	0.1008	0.1626
	8.65	<b>0.01</b>	0.002	298.15	44	600	0.9984	92.08	40.58	0.1051	0.1047
	7.58	<b>0.025</b>	0.002	298.15	44	600	0.9996	118.29	64.46	0.2530	0.2907
	8.81	<b>0.05</b>	0.002	298.15	44	600	0.9997	94.25	79.45	0.3264	0.4513
	10.07	<b>0.1</b>	0.002	298.15	44	600	0.9996	171.72	84.13	0.5674	0.7005
	8.50	<b>0.15</b>	0.002	298.15	44	600	0.9997	167.50	68.43	0.6381	0.9060
	9.44	<b>0.2</b>	0.002	298.15	44	600	0.9997	165.46	77.44	0.7264	1.0873
	8.07	<b>0.3</b>	0.002	298.15	44	600	0.9985	186.93	89.28	1.0454	1.4063
$[KOH]$	8.37	0.15	<b>0.002</b>	298.15	44	600	0.9998	167.50	62.15	0.5169	0.9060
	12.57	0.15	<b>0.05</b>	298.15	44	600	0.9979	-72.95	29.81	0.2137	0.2547
	12.97	0.15	<b>0.1</b>	298.15	44	600	0.9989	-94.80	28.44	0.1034	0.1938
	13.65	0.15	<b>0.3</b>	298.15	44	600	0.9922	-131.34	15.95	0.1094	0.1257
	12.89	0.15	<b>0.5</b>	298.15	44	600	0.9992	-142.25	10.98	0.0654	0.1028
	14.32	0.15	<b>0.7</b>	298.15	44	600	0.9917	-148.22	9.24	0.0572	0.0900
	14.59	0.15	<b>1</b>	298.15	44	600	0.9958	-162.71	12.32	0.0391	0.0782
<i>T</i>	8.47	0.15	0.002	<b>288.15</b>	44	600	0.9978	104.12	48.33	0.1544	0.5591
	8.58	0.15	0.002	<b>298.15</b>	44	600	0.9976	160.16	47.96	0.2805	0.9060
	8.55	0.15	0.002	<b>308.15</b>	44	600	0.9955	156.59	51.02	0.4199	1.4228
	8.46	0.15	0.002	<b>318.15</b>	44	600	0.9995	154.94	71.45	0.5043	2.1719
	8.13	0.15	0.002	<b>328.15</b>	44	600	0.9512	168.95	87.81	0.7883	3.2310
	7.96	0.15	0.002	<b>338.15</b>	44	600	0.9605	183.15	100.11	1.5063	4.6951

Tabla 23. Continuación...

<i>Efecto</i>	<i>pH</i>	$[S_2O_3]$ ( $mol \cdot L^{-1}$ )	$[KOH]$ ( $mol \cdot L^{-1}$ )	<i>T</i> (K)	$r_0$ (mm)	$w$ ( $min^{-1}$ )	$R^2$	<i>Eh</i> (mV)	<i>EAg</i> (%)	$k_{exp}$ ( $min^{-1}$ )	$K_{calc}$ ( $min^{-1}$ )
<i>r<sub>0</sub></i>	8.86	0.15	0.002	298.15	<b>150</b>	600	0.1892	127.53	69.1088	0.18922	-
	8.27	0.15	0.002	298.15	<b>106</b>	600	0.2069	156.74	63.2792	0.20691	-
	8.17	0.15	0.002	298.15	<b>74</b>	600	0.2505	166.45	48.8884	0.25048	-
	8.23	0.15	0.002	298.15	<b>53</b>	600	0.2233	154.94	29.8886	0.22325	-
	8.23	0.15	0.002	298.15	<b>44</b>	600	0.3054	168.95	49.665	0.30537	-
	7.99	0.15	0.002	298.15	<b>37</b>	600	0.3838	183.15	50.9905	0.38383	-
	8.13	0.15	0.002	298.15	<b>&lt; 37</b>	600	0.5689	162.62	71.958	0.56886	-
<i>ω</i>	8.29	0.15	0.002	298.15	44	<b>200</b>	0.9999	161	61.43	0.54341	-
	8.45	0.15	0.002	298.15	44	<b>400</b>	0.9960	158.46	69.1	0.54536	-
	8.42	0.15	0.002	298.15	44	<b>600</b>	0.9979	163.62	69.61	0.61785	-
	8.45	0.15	0.002	298.15	44	<b>800</b>	0.9958	158.23	70.49	0.65484	-
	8.32	0.15	0.002	298.15	44	<b>1000</b>	0.9959	159.15	76.65	0.65752	-
	8.27	0.15	0.002	298.15	44	<b>1200</b>	0.9998	157.23	72.73	0.65663	-

## 4. Conclusiones

En el presente trabajo se estudió la disolución de plata contenida en un concentrado polimetálico de cobre del distrito minero de Zimapán, Hidalgo, empleando el sistema tiosulfato–hidróxido como alternativa no cianurada. El estudio se desarrolló mediante un enfoque experimental y cinético, orientado a describir el comportamiento de la plata en un sistema alcalino bajo condiciones controladas de operación. La plata presente en el concentrado se encuentra asociada principalmente a la fase argentotetraedrita, identificada como la fase portadora dominante de Ag. La caracterización mineralógica y microestructural confirmó además la presencia de sulfuros de Cu, Fe, Zn y Pb, así como trazas de fases ricas en Bi y Te.

El comportamiento del sistema tiosulfato–hidróxido mostró una fuerte dependencia del equilibrio entre la alcalinidad del medio y la estabilidad del agente complejante. Se observó que concentraciones elevadas de hidróxido afectan negativamente la disolución de plata, ya que el incremento en la concentración de  $\text{OH}^-$  desplaza el potencial redox (ORP) hacia valores más reductores, limitando la capacidad oxidante del licor lixiviante. En contraste, concentraciones moderadas de tiosulfato favorecen la complejación de Ag(I) y contribuyen a mantener la estabilidad del potencial redox del sistema.

Desde el punto de vista cinético, el análisis de las curvas de conversión de plata permitió determinar una energía de activación aparente del orden de  $34 - 35 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , así como órdenes de reacción positivos respecto a la concentración de tiosulfato y negativos respecto a la concentración de hidróxido. Estos parámetros, junto con el buen ajuste de los datos experimentales a un modelo de conversión progresiva shrinking core, son consistentes con un régimen de control mixto en el que tanto la reacción química superficial como los fenómenos de transporte contribuyen a la velocidad global de disolución.

La caracterización de los residuos sólidos validó experimentalmente el modelo propuesto: la desaparición completa de la argentotetraedrita, la disolución parcial de anglesita y la persistencia de calcopirita y esfalerita coinciden con las tendencias metalúrgicas observadas.

Además, el uso de un sistema químico simple como el medio tiosulfato – hidróxido ofrece ventajas operativas y económicas relevantes frente a alternativas convencionales. La baja agresividad del sistema reduce el consumo de reactivos, minimiza la generación de

subproductos indeseados y evita la necesidad de etapas complejas para la recuperación de los metales disueltos, lo que se traduce en menores costos de operación y en una gestión más eficiente del proceso. Estas características posicionan al sistema  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} - \text{OH}^-$  como una alternativa técnica, económica y ambientalmente viable para el tratamiento de concentrados polimetálicos complejos, y consolidan su potencial para aplicaciones a mayor escala.

## Bibliografía

- Adams, M. D. (2016). *Gold ore processing: project development and operations* (2nd ed., Vol. 15).
- Ali, A., Zhang, N., & Santos, R. M. (2023). Mineral Characterization Using Scanning Electron Microscopy (SEM): A Review of the Fundamentals, Advancements, and Research Directions. *Applied Sciences*, 13(23), 12600. <https://doi.org/10.3390/app132312600>
- Alvarado-Macías, G., Fuentes-Aceituno, J. C., & Nava-Alonso, F. (2016). Study of silver leaching with the thiosulfate–nitrite–copper alternative system: Effect of thiosulfate concentration and leaching temperature. *Minerals Engineering*, 86, 140–148. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2015.12.011>
- Angeles, L., Reyes, M., Perez, M., Palacios, E., Patiño, F., Reyes, I., & Flores, M. (2017). Chemical and Mineralogical Characterization of a Mixed Sulphide Ore at Zimapan, Hidalgo, Mexico. *Minerals, Metals and Materials Series, Part F7*, 607–615. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-51382-9\\_67](https://doi.org/10.1007/978-3-319-51382-9_67)
- Arenas-Blanco, B. A., Arboleda-Lamus, A., Cleveland, M., Balbuena, P. B., & Bullard, J. W. (2025). Dissolution mechanisms of gypsum, bassanite, and anhydrite: A molecular dynamics simulation approach. *Cement and Concrete Research*, 191, 107822. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2025.107822>
- Aylmore, M. G., & Muir, D. M. (2001). Thiosulfate leaching of gold—A review. *Minerals Engineering*, 14(2), 135–174. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(00\)00172-2](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(00)00172-2)

- Bae, M., Kim, S., Sohn, J., Yang, D., & Lee, H. (2020). Leaching behavior of gold and silver from concentrated sulfide ore using ammonium thiosulfate. *Metals*, *10*(8), 1–9. <https://doi.org/10.3390/met10081029>
- Ballester, A., Verdeja, L. F., & Sancho, J. (2000). *Metalurgia extractiva Fundamentos* (Síntesis, S. A., Vol. 1).
- Biagioni, C., George, L. L., Cook, N. J., Makovicky, E., Moëlo, Y., Pasero, M., Sejkora, J., Stanley, C. J., Welch, M. D., & Bosi, F. (2020). The tetrahedrite group: Nomenclature and classification. *American Mineralogist*, *105*(1), 109–122. <https://doi.org/10.2138/am-2020-7128>
- Biesinger, M. C. (2017). Advanced analysis of copper X-ray photoelectron spectra. *Surface and Interface Analysis*, *49*(13), 1325–1334. <https://doi.org/10.1002/sia.6239>
- Blanco-Vino, W., Zamora, G., & Ordóñez, J. I. (2024). Selective Removal of Arsenic and Antimony from Pb-Ag Sulfide Concentrates by Alkaline Leaching: Thermodynamic and Kinetic Studies. *Mining*, *4*(2), 284–301. <https://doi.org/10.3390/mining4020017>
- Briones, R., & Lapidus, G. T. (1998). The leaching of silver sulfide with the thiosulfate–ammonia–cupric ion system. *Hydrometallurgy*, *50*(3), 243–260. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(98\)00056-5](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(98)00056-5)
- Bryce, R. A., Charnock, J. M., Patrick, R. A. D., & Lennie, A. R. (2003). EXAFS and density functional study of gold(I) thiosulfate complex in aqueous solution. *Journal of Physical Chemistry A*, *107*(14), 2516–2523. <https://doi.org/10.1021/jp021403j>
- Buronov, A. B., Yayabu, B. K., Godirilwe, L. L., Altansukh, B., Jeon, S., Haga, K., & Shibayama, A. (2025a). Copper–Ammonia–Thiosulfate Leaching of High-Sulfide Concentrates: Process Optimization and Additive Effects on Gold Extraction. *Metals*, *15*(6), 572. <https://doi.org/10.3390/met15060572>
- Carrasco, C., Keeney, L., & Napier-Munn, T. J. (2016). Methodology to develop a coarse liberation model based on preferential grade by size responses. *Minerals Engineering*, *86*, 149–155. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2015.12.013>

- Chaka, K. J., & Rupprecht, S. M. (2024). Thiosulfate leaching in carbonaceous gold-bearing ores in Ethiopia. *Scientific Reports*, *14*(1), 22952. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-69646-3>
- Chandra, I., & Jeffrey, M. I. (2004). An electrochemical study of the effect of additives and electrolyte on the dissolution of gold in thiosulfate solutions. *Hydrometallurgy*, *73*(3–4), 305–312. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2003.12.002>
- Chen, J. nan, Xie, F., Wang, W., Fu, Y., Wang, J., & Xu, B. (2023). Leaching of silver sulfide with copper sulfate-tartrate-thiosulfate solutions. *Journal of Central South University*, *30*(3), 677–690. <https://doi.org/10.1007/s11771-023-5272-1>
- Chen, J., Xie, F., Wang, W., Fu, Y., & Wang, J. (2022). Leaching of Gold and Silver from a Complex Sulfide Concentrate in Copper-Tartrate-Thiosulfate Solutions. *Metals*, *12*(7). <https://doi.org/10.3390/met12071152>
- Cisneros-Flores, G., Juárez-Tapia, J. C., Reyes-Domínguez, I. A., Toro, N., Urbano-Reyes, G., Muñoz-Hernández, E. J., Martínez-Soto, J. I., & Teja-Ruiz, A. M. (2025). Evaluation of the presence of metallic cations ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ) in silver sulfide leaching with thiosulfate: Thermodynamic and experimental study. *Revista Mexicana de Ingeniera Quimica*, *24*(2). <https://doi.org/10.24275/rmiq/Proc25524>
- Corchado-Albelo, J. L., Locmelis, M., Moats, M. S., & Alagha, L. (2025). Approaches for Coprocessing Tellurides: A Critical Minerals Perspective with Emphasis on Mineralogy and Metallurgy. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, *46*(4), 554–574. <https://doi.org/10.1080/08827508.2024.2352508>
- Crundwell, F. K. (2013). The dissolution and leaching of minerals: Mechanisms, myths and misunderstandings. *Hydrometallurgy*, *139*, 132–148. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.08.003>
- Dai, S., Wu, Y., Miao, Y., Zhang, Y., Zheng, H., Ye, G., & Zhang, G. (2025). Adsorption mechanism of gypsum removal in anglesite reverse flotation: Experimental study and DFT calculation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *726*, 137850. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2025.137850>

- Dai, X., Simons, A., & Breuer, P. (2012). A review of copper cyanide recovery technologies for the cyanidation of copper containing gold ores. In *Minerals Engineering* (Vol. 25, Number 1, pp. 1–13). <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2011.10.002>
- Deng, H., Tian, C., Li, L., Liang, Y., Yan, S., Hu, M., Xu, W., Lin, Z., & Chai, L. (2022). Microinteraction Analysis between Heavy Metals and Coexisting Phases in Heavy Metal Containing Solid Wastes. *ACS ES&T Engineering*, 2(4), 547–563. <https://doi.org/10.1021/acsestengg.1c00343>
- Douvrís, C., Vaughan, T., Bussan, D., Bartzas, G., & Thomas, R. (2023). How ICP-OES changed the face of trace element analysis: Review of the global application landscape. *Science of The Total Environment*, 905, 167242. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.167242>
- Druschel, G. K., Hamers, R. J., & Banfield, J. F. (2003). Kinetics and mechanism of polythionate oxidation to sulfate at low pH by O<sub>2</sub> and Fe<sup>3+</sup>. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(23), 4457–4469. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(03\)00388-0](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(03)00388-0)
- Eftekhari, F., Doulati Ardejani, F., Amini, M., Taherdangkoo, R., & Butscher, C. (2023). Enhancing Tank Leaching Efficiency through Electrokinetic Remediation: A Laboratory and Numerical Modeling Study. *Water (Switzerland)*, 15(22). <https://doi.org/10.3390/w15223923>
- Epp, J. (2016). X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization. In *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods* (pp. 81–124). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100040-3.00004-3>
- Espinosa, E., Armienta, M. A., Cruz, O., Aguayo, A., & Cenicerós, N. (2009). Geochemical distribution of arsenic, cadmium, lead and zinc in river sediments affected by tailings in Zimapán, a historical polymetallic mining zone of México. *Environmental Geology*, 58(7), 1467–1477. <https://doi.org/10.1007/s00254-008-1649-6>
- Faris, N., Pownceby, M. I., Bruckard, W. J., & Chen, M. (2023). The Direct Leaching of Nickel Sulfide Flotation Concentrates – A Historic and State-of-the-Art Review Part I: Piloted Processes and Commercial Operations. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 44(6), 407–435. <https://doi.org/10.1080/08827508.2022.2070617>

- Farrah, H. E., Lawrance, G. A., & Wanless, E. J. (2007). Solubility of calcium sulfate salts in acidic manganese sulfate solutions from 30 to 105 °C. *Hydrometallurgy*, 86(1–2), 13–21. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2006.10.003>
- Feng, D., & Van Deventer, J. S. J. (2002). Leaching behaviour of sulphides in ammoniacal thiosulphate systems. *Hydrometallurgy*, 63(2), 189–200. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(01\)00225-0](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(01)00225-0)
- Fernández, D. (2024). *Copper Overview - From Historical Aspects to Applications* (D. Fernández González, Ed.). IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.1001615>
- Free, M. L., & Moats, M. (2014). Hydrometallurgical Processing. In *Treatise on Process Metallurgy* (Vol. 3, pp. 949–982). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096988-6.00021-3>
- Furcas, F. E., Mundra, S., Lothenbach, B., & Angst, U. M. (2024). Speciation Controls the Kinetics of Iron Hydroxide Precipitation and Transformation at Alkaline pH. *Environmental Science and Technology*, 58(44), 19851–19860. <https://doi.org/10.1021/acs.est.4c06818>
- Gabr, A. A., Ali, M. A., Orabi, A. H., Osman, H. M., & Elyan, S. S. (2023). A novel method has been developed to efficiently recover valuable lead, zinc, and rare earth elements from hazardous waste generated by glass polishing. *Arab Journal of Basic and Applied Sciences*, 30(1), 513–525. <https://doi.org/10.1080/25765299.2023.2254515>
- Geological Survey, U. (2024). *MINERAL COMMODITY SUMMARIES 2024*.
- Glebov, E. M., Pozdnyakov, I. P., Grivin, V. P., Plyusnin, V. F., Isaeva, E. A., & Egorov, N. B. (2022). Photochemistry of sodium thiosulfate in aqueous solutions revisited. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 427, 113818. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2022.113818>
- Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Michael, J. R., Ritchie, N. W. M., Scott, J. H. J., & Joy, D. C. (2018). *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Springer New York. <https://doi.org/10.1007/978-1-4939-6676-9>

- Hadi Banijamali, S., Raygan, S., & Ali Amadeh, A. (2022). Study of silver extraction from Ag<sub>2</sub>S containing concentrate in the presence of copper sulfate, sodium thiosulfate, sodium metabisulfite, and ascorbic acid. *Minerals Engineering*, 183. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107607>
- Han, S., Löhr, S. C., Abbott, A. N., Baldermann, A., Farkaš, J., McMahon, W., Milliken, K. L., Rafiei, M., Wheeler, C., & Owen, M. (2022). Earth system science applications of next-generation SEM-EDS automated mineral mapping. *Frontiers in Earth Science*, 10. <https://doi.org/10.3389/feart.2022.956912>
- Hao, J., Wang, X., Wang, Y., Wu, Y., & Guo, F. (2022). Optimizing the Leaching Parameters and Studying the Kinetics of Copper Recovery from Waste Printed Circuit Boards. *ACS Omega*, 7(4), 3689–3699. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c06173>
- Hernández-Ávila, J., Salinas-Maldonado, R. G., García-Cerón, A., Flores-Badillo, J., Cerecedo-Sáenz, E., Toro, N., Saldana, M., Gálvez, E., Gutiérrez-Amador, M. P., & Salinas-Rodríguez, E. (2025a). A Comparative Study of Cyanide and Thiosulfate for Silver Leaching from Tailings: A Kinetics Approach. *Processes*, 13(5). <https://doi.org/10.3390/pr13051522>
- Hernández-Ávila, J., Salinas-Maldonado, R. G., García-Cerón, A., Flores-Badillo, J., Cerecedo-Sáenz, E., Toro, N., Saldana, M., Gálvez, E., Gutiérrez-Amador, M. P., & Salinas-Rodríguez, E. (2025b). A Comparative Study of Cyanide and Thiosulfate for Silver Leaching from Tailings: A Kinetics Approach. *Processes*, 13(5). <https://doi.org/10.3390/pr13051522>
- Hilson, G., & Monhemius, A. J. (2006). Alternatives to cyanide in the gold mining industry: what prospects for the future? In *Journal of Cleaner Production* (Vol. 14, Numbers 12-13 SPEC. ISS., pp. 1158–1167). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2004.09.005>
- Hou, L., Valdivieso, A. L., Robledo-Cabrera, A., Zainiddinovich, N. Z., Wu, C., Song, S., & Jia, F. (2024). Stepwise oxidation of refractory pyrite using persulfate for efficient leaching of gold and silver by an eco-friendly copper(II)-glycine-thiosulfate system. *Powder Technology*, 448. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2024.120323>

- Huang, Y., & Ruiz, P. (2006). The nature of antimony-enriched surface layer of Fe–Sb mixed oxides. *Applied Surface Science*, 252(22), 7849–7855. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.09.055>
- Huazo Barrios, J. M., Cisneros Flores, G., Juárez Tapia, J. C., Teja Ruíz, A. M., Hernández Ortiz, O. J., & Legorreta García, F. (2024). Efecto sinérgico de tiosulfato de sodio y glicina en la lixiviación de plata, utilizando peróxido de hidrógeno como oxidante y etilenglicol, en una muestra polimetálica de Zimapán: influencia de la temperatura. *Tópicos de Investigación En Ciencias de La Tierra y Materiales*, 11(11), 46–52. <https://doi.org/10.29057/aactm.v11i11.13140>
- Islas, H., Flores, M. U., Juárez, J. C., Reyes, M., Blanco, A., Gutiérrez, E. J., Aguilar, J., Nolasco, M. C., Rodríguez, I., & Reyes, I. A. (2021). Silver leaching from jarosite-type compounds using cyanide and non-cyanide lixiviants: A kinetic approach. *Minerals Engineering*, 174, 107250. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107250>
- Islas, H., Flores, M. U., Reyes, I. A., Juárez, J. C., Reyes, M., Teja, A. M., Palacios, E. G., Pandiyan, T., & Aguilar-Carrillo, J. (2020). Determination of the dissolution rate of hazardous jarosites in different conditions using the shrinking core kinetic model. *Journal of Hazardous Materials*, 386, 121664. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121664>
- Jaime Restrepo Baena Sede Medellín Colección Facultad Minas, O. DE, Jaime Restrepo Baena IMM, O., Alejandra Campos Arango, M., & Escobar Gil, S. (n.d.). [Notas de clase metalurgia extractiva](#) notas de clase de la asignatura: metalurgia extractiva. profesor titular: instituto de minerales cimex facultad de minas escuela de materiales programa curricular ingeniería de minas y metalurgia universidad nacional de colombia.
- Jeffrey, M. I. (2001). Kinetic aspects of gold and silver leaching in ammonia–thiosulfate solutions. *Hydrometallurgy*, 60(1), 7–16. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(00\)00151-1](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(00)00151-1)
- Johnson, C. A. (2015). The fate of cyanide in leach wastes at gold mines: An environmental perspective. In *Applied Geochemistry* (Vol. 57, pp. 194–205). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.05.023>

- Jorjani, E., & Askari Sabzkoohi, H. (2022). Gold leaching from ores using biogenic lixivants – A review. *Current Research in Biotechnology*, 4, 10–20. <https://doi.org/10.1016/j.crbiot.2021.12.003>
- Juárez, J. C., Rivera, I., Patiño, F., & Reyes, M. I. (2012). Efecto de la Temperatura y Concentración de Tiosulfatos sobre la Velocidad de Disolución de Plata contenida en Desechos Mineros usando Soluciones  $S_2O_3(2-)-O_2-Zn^{2+}$ . *Información Tecnológica*, 23(4), 133–138. <https://doi.org/10.4067/S0718-07642012000400015>
- Juárez Tapia, J., Patiño Cardona, F., Roca Vallmajor, A., Teja Ruiz, A., Reyes Domínguez, I., Reyes Pérez, M., Pérez Labra, M., & Flores Guerrero, M. (2018). Determination of Dissolution Rates of Ag Contained in Metallurgical and Mining Residues in the  $S_2O_3^{2-}-O_2-Cu^{2+}$  System: Kinetic Analysis. *Minerals*, 8(7), 309. <https://doi.org/10.3390/min8070309>
- Kadić, A., Palmqvist, B., & Lidén, G. (2014). Effects of agitation on particle-size distribution and enzymatic hydrolysis of pretreated spruce and giant reed. *Biotechnology for Biofuels*, 7(1), 77. <https://doi.org/10.1186/1754-6834-7-77>
- Kaya, M. (2019). *Hydrometallurgical/Aqueous Recovery of Metals* (pp. 221–275). [https://doi.org/10.1007/978-3-030-26593-9\\_10](https://doi.org/10.1007/978-3-030-26593-9_10)
- Keskinen, S. (2013). *Comparison of cyanide and thiosulphate leaching for gold production (A Literature Review)*.
- León, F., Rojas, L., Bazán, V., Martínez, Y., Peña, A., & Garcia, J. (2025). A Systematic Review of Copper Heap Leaching: Key Operational Variables, Green Reagents, and Sustainable Engineering Strategies. *Processes*, 13(5). <https://doi.org/10.3390/pr13051513>
- Levenspiel, O. (2010). *Ingeniería de las Reacciones Químicas* (REVERTÉ).
- Li, J., Kou, J., Sun, C., Zhang, N., & Zhang, H. (2023). A review of environmentally friendly gold lixivants: Fundamentals, applications, and commonalities. *Minerals Engineering*, 197, 108074. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2023.108074>

- Li, W., & Adachi, T. (2019). Evaluation of long-term silver supply shortage for c-Si PV under different technological scenarios. *Natural Resource Modeling*, 32(1). <https://doi.org/10.1111/nrm.12176>
- Liddell, Kn. C. (2005). Shrinking core models in hydrometallurgy: What students are not being told about the pseudo-steady approximation. *Hydrometallurgy*, 79(1–2), 62–68. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2003.07.011>
- Liu, F., Du, Z., Zhu, Q., Guo, X., Shi, H., Lv, P., & Li, H. (2023). Effect of high stirring speed on the agglomerate behaviors for cohesive SiO<sub>2</sub> powders in gas fluidization. *Particuology*, 80, 192–201. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2022.12.007>
- Liu, X., Xu, B., Yang, Y., Li, Q., Jiang, T., Zhang, X., & Zhang, Y. (2017). Effect of galena on thiosulfate leaching of gold. *Hydrometallurgy*, 171, 157–164. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.05.011>
- Liu, Y., Lin, Q., Li, L., Fu, J., Zhu, Z., Wang, C., & Qian, D. (2014). Study on hydrometallurgical process and kinetics of manganese extraction from low-grade manganese carbonate ores. *International Journal of Mining Science and Technology*, 24(4), 567–571. <https://doi.org/10.1016/j.ijmst.2014.05.022>
- Liu, Z. X., Yin, Z. L., Xiong, S. F., Chen, Y. G., & Chen, Q. Y. (2014). Leaching and kinetic modeling of calcareous bornite in ammonia ammonium sulfate solution with sodium persulfate. *Hydrometallurgy*, 144–145, 86–90. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.01.011>
- Luna, R., Lapidus, G., & Purisima sr, M. (2000). Cyanidation kinetics of silver sulfide ' ' '. In *Hydrometallurgy* (Vol. 56). [www.elsevier.nl/locate/hydromet](http://www.elsevier.nl/locate/hydromet)
- Mahmoud, M. H. H., & Awad, H. M. (2019). Improved recovery of gold and silver from thiosulfate solution on activated carbon in presence of ammonium persulfate. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 55(5), 1271–1285. <https://doi.org/10.5277/ppmp19051>
- Makonnen, Y., & Beauchemin, D. (2020). The inductively coupled plasma as a source for optical emission spectrometry and mass spectrometry. In *Sample Introduction Systems in*

*ICPMS and ICPOES* (pp. 1–55). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59482-2.00001-4>

- Marambio-Jones, C., & Hoek, E. M. V. (2010). A review of the antibacterial effects of silver nanomaterials and potential implications for human health and the environment. In *Journal of Nanoparticle Research* (Vol. 12, Number 5, pp. 1531–1551). <https://doi.org/10.1007/s11051-010-9900-y>
- Marín, O. A., Ordóñez, J. I., Gálvez, E. D., & Cisternas, L. A. (2020). Pourbaix diagrams for copper ores processing with seawater. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 56(4), 625–640. <https://doi.org/10.37190/PPMP/123407>
- Muñoz Hernández, E. J., Toro, N., Reyes Pérez, M., Reyes Domínguez, I. A., Teja Ruiz, A. M., Flores Guerrero, M. U., Martínez Soto, J. I., Flores, G. C., & Juárez Tapia, J. C. (2025). Evaluation of Silver Recovery from High-Sulphur Mining Waste Using Thiourea–Oxalate System. *Materials*, 18(2). <https://doi.org/10.3390/ma18020347>
- Nkuna, R., Ijoma, G. N., Matambo, T. S., & Chimwani, N. (2022). Accessing Metals from Low-Grade Ores and the Environmental Impact Considerations: A Review of the Perspectives of Conventional versus Bioleaching Strategies. In *Minerals* (Vol. 12, Number 5). MDPI. <https://doi.org/10.3390/min12050506>
- Nolasco, M. C., Rodríguez, I., Vilasó, J. E., Flores, M. U., Pandiyan, T., Gutiérrez, E. J., Aguilar, J., Reyes, M., & Reyes, I. A. (2025). Selective extraction of silver from jarosite residues produced in the zinc hydrometallurgical process using thiourea under acidic conditions: Kinetic analysis and leaching optimization. *Hydrometallurgy*, 231, 106396. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2024.106396>
- Ntakamutshi, P. T., Kime, M. B., Mwema, M. E., Ngenda, B. R., & Kaniki, T. A. (2017). Agitation and column leaching studies of oxidised copper-cobalt ores under reducing conditions. *Minerals Engineering*, 111, 47–54. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2017.06.001>
- O'Connor, G. M., & Eksteen, J. J. (2020). A critical review of the passivation and semiconductor mechanisms of chalcopyrite leaching. *Minerals Engineering*, 154, 106401. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106401>

- O'gorman, G., Von Michaelis, H., & Olson, G. J. (2004). *Novel In-Situ Metal and Mineral Extraction Technology*.
- Ordoñez, S., Reyes, I. A., Patiño, F., Islas, H., Reyes, M., Pérez, M., Juárez, J. C., & Flores, M. U. (2024). Dissolution of Lithium Contained in Lepidolite Using Ascorbic Acid: Kinetic and Modeling Analysis. *Materials*, *17*(22). <https://doi.org/10.3390/ma17225447>
- Ou, Y., Yang, Y., Wang, L., Gao, W., Li, K., Zhang, Y., Li, Q., & Jiang, T. (2023). Process Mechanism for Production of Green Lixiviant Thiosulfate at Atmospheric Pressure. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, *11*(28), 10471–10481. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.3c01970>
- Ozbek, M. O., Onal, I., & Van Santen, R. A. (2011). Why silver is the unique catalyst for ethylene epoxidation. *Journal of Catalysis*, *284*(2), 230–235. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.08.004>
- Patel, A. M., Nørskov, J. K., Persson, K. A., & Montoya, J. H. (2019). Efficient Pourbaix diagrams of many-element compounds. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *21*(45), 25323–25327. <https://doi.org/10.1039/c9cp04799a>
- Pearson, R. G. (1963). 2. ZVYAGINTSEV and SHUBOCHKINA. In *Russ.J.Inorg.Chem.*, ~ (Vol. 85).
- Pettifer, Z. E. (2020). *New interpretations of pyrrhotite and pentlandite surface electronic structures: A route to the identification of minority species*.
- Pham, A. N., Rose, A. L., Feitz, A. J., & Waite, T. D. (2006). Kinetics of Fe(III) precipitation in aqueous solutions at pH 6.0–9.5 and 25°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *70*(3), 640–650. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.10.018>
- Poliquin, M. J. (2009). *Geology, geochemistry and age of intrusion-related mineralisation in eastern Mexico Submitted by*.
- Pollard, F. H., Nickless, G., & Glover, R. B. (1964). Chromatographic studies on sulphur compounds. *Journal of Chromatography A*, *15*, 518–532. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)82812-0](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)82812-0)

- Puente-Siller, D. M., Fuentes-Aceituno, J. C., & Nava-Alonso, F. (2013). A kinetic-thermodynamic study of silver leaching in thiosulfate-copper- ammonia-EDTA solutions. *Hydrometallurgy*, *134–135*, 124–131. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.02.010>
- Puente-Siller, D. M., Fuentes-Aceituno, J. C., & Nava-Alonso, F. (2014). Study of thiosulfate leaching of silver sulfide in the presence of EDTA and sodium citrate. Effect of NaOH and NH<sub>4</sub>OH. *Hydrometallurgy*, *149*, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.06.004>
- Puente-Siller, D. M., Fuentes-Aceituno, J. C., Nava-Alonso, F., Uribe-Salas, A., Pérez-Garibay, R., & Martínez-Gómez, V. J. (2021). A phenomenological study of the silver sulfide passivation and oxidative degradation of thiosulfate in the thiosulfate-ammonia-copper-citrate leaching system. *Hydrometallurgy*, *200*. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105547>
- Rivera, I., Patiño, F., Roca, A., & Cruells, M. (2015a). Kinetics of metallic silver leaching in the O<sub>2</sub>-thiosulfate system. *Hydrometallurgy*, *156*, 63–70. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.05.009>
- Rivera, I., Patiño, F., Roca, A., & Cruells, M. (2015b). Kinetics of metallic silver leaching in the O<sub>2</sub>-thiosulfate system. *Hydrometallurgy*, *156*, 63–70. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.05.009>
- Rodríguez-Chávez, V. M., Fuentes-Aceituno, J. C., & Nava-Alonso, F. (2024). Oxidative Decomposition of Silver Telluride (Ag<sub>2</sub>Te) Using Hypochlorite in Different Acid Environments. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, *45*(2), 114–129. <https://doi.org/10.1080/08827508.2022.2127704>
- Roldán-contreras, E., Salinas-rodíguez, E., Hernández-ávila, J., Cerecedo-sáenz, E., Rodríguez-lugo, V., Jeldres, R. I., & Toro, N. (2020). Leaching of silver and gold contained in a sedimentary ore, using sodium thiosulfate; a preliminary kinetic study. *Metals*, *10*(2). <https://doi.org/10.3390/met10020159>
- Rout, S., Jana, P., Borra, C. R., & Önal, M. A. R. (2025). Unlocking silver from end-of-life photovoltaic panels: A concise review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *210*, 115205. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2024.115205>

- Ruiz, A. T., Juárez-Tapia, J. C., Cisneros-Flores, G., Martínez-Soto, J. I., Reyes-Pérez, M., Reyes-Domínguez, I. A., Ortiz, H. G., & Guerrero, U. M. F. (2024). *Characterization of Solid Mining Waste in the Urbanized Area of Zimapan, Hidalgo, for the Identification of Economically Valuable Elements and Trace Elements* (pp. 1876–1885). [https://doi.org/10.1007/978-3-031-50349-8\\_163](https://doi.org/10.1007/978-3-031-50349-8_163)
- Salinas-Rodríguez, E., Hernández-ávila, J., Cerecedo-Sáenz, E., Arenas-Flores, A., Veloz-Rodríguez, M. A., Toro, N., Gutiérrez-Amador, M. D. P., & Acevedo-Sandoval, O. A. (2022). Leaching of Copper Contained in Waste Printed Circuit Boards, Using the Thiosulfate—Oxygen System: A Kinetic Approach. *Materials*, *15*(7). <https://doi.org/10.3390/ma15072354>
- Salinas-Rodríguez, E., Hernández-Ávila, J., Rivera-Landero, I., Cerecedo-Sáenz, E., Reyes-Valderrama, M. I., Correa-Cruz, M., & Rubio-Mihi, D. (2016). Leaching of silver contained in mining tailings, using sodium thiosulfate: A kinetic study. *Hydrometallurgy*, *160*, 6–11. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.12.001>
- Senanayake, G. (2004). Analysis of reaction kinetics, speciation and mechanism of gold leaching and thiosulfate oxidation by ammoniacal copper(II) solutions. *Hydrometallurgy*, *75*(1–4), 55–75. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2004.06.004>
- Senila, M. (2024). Recent Advances in the Determination of Major and Trace Elements in Plants Using Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry. *Molecules*, *29*(13), 3169. <https://doi.org/10.3390/molecules29133169>
- Shao, D., Song, J., Du, X., Deng, Y., Xue, Z., Yu, H., & Qi, T. (2023). Leaching characteristics and kinetics of scandium from Sc-concentrate of Bayan Obo rare earth tailings in sulfuric acid solution. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *11*(5), 111037. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.111037>
- Sivkov, D. V., Petrova, O. V., Nekipelov, S. V., Vinogradov, A. S., Skandakov, R. N., Bakina, K. A., Isaenko, S. I., Ob'edkov, A. M., Kaverin, B. S., Vilkov, I. V., & Sivkov, V. N. (2022). Quantitative Characterization of Oxygen-Containing Groups on the Surface of Carbon Materials: XPS and NEXAFS Study. *Applied Sciences*, *12*(15), 7744. <https://doi.org/10.3390/app12157744>

- Sparrow, G. J., & Woodcock, J. T. (1995). Cyanide and Other Lixiviant Leaching Systems for Gold with Some Practical Applications. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 14(3–4), 193–247. <https://doi.org/10.1080/08827509508914125>
- Spatolisano, E., Pellegrini, L. A., Gelosa, S., Broglia, F., Bonoldi, L., de Angelis, A. R., Moscotti, D. G., & Nali, M. (2021). Polythionic Acids in the Wackenroder Reaction. *ACS Omega*, 6(40), 26140–26149. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c03139>
- Stumm, W., & Morgan, J. J. (2013). *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters* (John Wiley & Sons, Ed.; 3rd ed.).
- Teja Ruiz, A., Juárez Tapia, J., Reyes Domínguez, I., Hernández Cruz, L., Pérez, M., Patiño Cardona, F., & Flores Guerrero, M. (2017). Kinetic Study of Ag Leaching from Arsenic Sulfosalts in the S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>-O<sub>2</sub>-NaOH System. *Metals*, 7(10), 411. <https://doi.org/10.3390/met7100411>
- Teja-Ruiz, A. M., Reyes-Domínguez, I. A., Acevedo-Sandoval, O. A., Palacios-Beas, E. G., Flores-Guerrero, M. U., Pérez-Labra, M., & Juárez-Tapia, J. C. (2020). Silver leaching from miargyrite (AgSbS<sub>2</sub>) sulfosalts in the system S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Ca(OH)<sub>2</sub>: Kinetic analysis and experimental design approach. *Hydrometallurgy*, 198. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105456>
- The Silver Institute. (2024). *World silver survey 2024*. The Silver Institute. <https://www.silverinstitute.org>
- Tipre, D. R., & Dave, S. R. (2004). Bioleaching process for Cu–Pb–Zn bulk concentrate at high pulp density. *Hydrometallurgy*, 75(1–4), 37–43. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2004.06.002>
- Trachevskii, V. V., Zimina, S. V., & Rodina, E. P. (2008). Thiosulfate metal complexes. *Russian Journal of Coordination Chemistry/Koordinatsionnaya Khimiya*, 34(9), 664–669. <https://doi.org/10.1134/S1070328408090066>
- Tran, D. T., Tran, N. T. T., Pham, T. P. T., & Yun, Y.-S. (2025). Process development and techno-economic feasibility of thiosulfate-based hydrometallurgical recycling for waste

- printed circuit boards. *Journal of Cleaner Production*, 520, 146094. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2025.146094>
- Urzúa-Abarca, D. A., Fuentes-Aceituno, J. C., Uribe-Salas, A., & Lee, J. chun. (2018). An electrochemical study of silver recovery in thiosulfate solutions. A window towards the development of a simultaneous electroleaching-electrodeposition process. *Hydrometallurgy*, 176, 104–117. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.01.017>
- Varga, D., & Horváth, A. K. (2007). Kinetics and Mechanism of the Decomposition of Tetrathionate Ion in Alkaline Medium. *Inorganic Chemistry*, 46(18), 7654–7661. <https://doi.org/10.1021/ic700992u>
- Vashist, U., Sadri, F., Choi, Y., & Ghahreman, A. (2022). Systematic study of critical parameters on magnesium saturated thiosulfate gold leaching process; part A: Effect of ammonia and lime for pH adjustments and concentration of magnesium and copper(II). *Hydrometallurgy*, 213, 105943. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2022.105943>
- Vignes, A. (2013). *Extractive Metallurgy I Basic Thermodynamics and Kinetics* (John Wiley & Sons.).
- Wadsworth Sec, M. E., & Miller, J. D. (1979). *Hydrometallurgical Processes*.
- Wang, G., Huang, B., Li, Z., Lou, Z., Wang, Z., Dai, Y., & Whangbo, M.-H. (2015). Synthesis and characterization of ZnS with controlled amount of S vacancies for photocatalytic H<sub>2</sub> production under visible light. *Scientific Reports*, 5(1), 8544. <https://doi.org/10.1038/srep08544>
- Wang, L., Yin, S., & Wu, A. (2021). Ore agglomeration behavior and its key controlling factors in heap leaching of low-grade copper minerals. *Journal of Cleaner Production*, 279, 123705. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123705>
- Watling, H. R. (2014). Chalcopyrite hydrometallurgy at atmospheric pressure: 2. Review of acidic chloride process options. *Hydrometallurgy*, 146, 96–110. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.03.013>
- Wejman-Gibas, K., Chmielewski, T., Borowski, K., Gibas, K., Jeziorek, M., & Wodka, J. (2015a). Thiosulfate leaching of silver from a solid residue after pressure leaching of

- industrial copper sulfides flotation concentrates. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 51(2), 601–610. <https://doi.org/10.5277/ppmp150219>
- Wejman-Gibas, K., Chmielewski, T., Borowski, K., Gibas, K., Jeziorek, M., & Wodka, J. (2015b). Thiosulfate leaching of silver from a solid residue after pressure leaching of industrial copper sulfides flotation concentrates. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 51(2), 601–610. <https://doi.org/10.5277/ppmp150219>
- Xia, Chen. (2011). *Associated sulfide minerals in thiosulfate leaching of gold: problems and solutions*. Library and Archives Canada = Bibliothèque et Archives Canada.
- Xiao, L., Han, P., Wang, Y., Fu, G., Sun, Z., & Ye, S. (2019). Silver dissolution in a novel leaching system: Reaction kinetics study. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 26(2), 168–177. <https://doi.org/10.1007/s12613-019-1721-0>
- Xie, F., Chen, J., Wang, J., & Wang, W. (2021). Review of gold leaching in thiosulfate-based solutions. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 31(11), 3506–3529. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(21\)65745-X](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(21)65745-X)
- Xu, B., Kong, W., Li, Q., Yang, Y., Jiang, T., & Liu, X. (2017). A Review of Thiosulfate Leaching of Gold: Focus on Thiosulfate Consumption and Gold Recovery from Pregnant Solution. *Metals*, 7(6), 222. <https://doi.org/10.3390/met7060222>
- Xu, H., Qian, Y., Zhou, Q., Wei, C., Wang, Q., Zhao, W., Zhu, B., Wu, J., Ren, F., & Xu, J. (2022). Kinetics and Mechanisms of Artificial Willemite Leaching in Low-Sulfuric-Acid Solution at Elevated Temperature. *Metals*, 12(12), 2031. <https://doi.org/10.3390/met12122031>
- Yan, H., Chai, L., Peng, B., Li, M., Peng, N., & Hou, D. (2014). A novel method to recover zinc and iron from zinc leaching residue. *Minerals Engineering*, 55, 103–110. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.09.015>
- Yonezu, K., Yokoyama, T., Okaue, Y., Imai, A., & Watanabe, K. (2007). Concentration of gold(I) Thiosulfate complex ions on the surface of alumina gel and their change in chemical state: Preliminary experiment in the elucidation of the formation mechanism of epithermal

gold deposits. *Resource Geology*, 57(4), 400–408. <https://doi.org/10.1111/j.1751-3928.2007.00035.x>

Zarzueta, R. M., Sevillano, C., Guiomar, V., & Delgado, A. (n.d.). *Energy Cost Analysis for Extracting Metals from Low Ore Grade Mines and Exploration of Alternative Sources for Sustainable Metal Extraction / Ricardo Magdalena Zarzueta*. Retrieved <http://zaguan.unizar.es>

Zeng, Z., Chen, Z., & Qi, H. (2021). Two Processes of Anglesite Formation and a Model of Secondary Supergene Enrichment of Bi and Ag in Seafloor Hydrothermal Sulfide Deposits. *Journal of Marine Science and Engineering*, 10(1), 35. <https://doi.org/10.3390/jmse10010035>

Zhang, H., & Dreisinger, D. B. (2002). The kinetics for the decomposition of tetrathionate in alkaline solutions. *Hydrometallurgy*, 66(1–3), 59–65. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(02\)00078-6](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(02)00078-6)

Zhang, Y., Cui, M., Wang, J., Liu, X., & Lyu, X. (2022). A review of gold extraction using alternatives to cyanide: Focus on current status and future prospects of the novel eco-friendly synthetic gold lixivants. *Minerals Engineering*, 176, 107336. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107336>

Zhao, H. fei, Yang, H. ying, Tong, L. lin, Zhang, Q., & Kong, Y. (2020). Biooxidation-thiosulfate leaching of refractory gold concentrate. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 27(8), 1075–1082. <https://doi.org/10.1007/s12613-020-1964-9>

## ANEXO I. Procedimiento de ataque de muestra para análisis químico

Para el análisis químico del concentrado polimetálico de cobre, se pesó 1 g de muestra previamente homogeneizada. La muestra se colocó en un vaso de precipitados y se adicionaron 20 mL de agua desionizada ultrapura, con una resistividad aproximada de 18.0 M $\Omega$ ·cm, para facilitar la humectación del sólido. Posteriormente, se agregaron 20 mL de agua regia fresca. La mezcla se colocó sobre una placa calefactora con superficie cerámica y se sometió a calentamiento suave en un intervalo de temperatura de 50 – 60 °C, con el objetivo de promover la disolución del material sin inducir ebullición ni pérdidas por volatilización. Durante el proceso, el sistema se mantuvo cubierto con un vidrio de reloj y bajo campana de extracción hasta la completa disolución de los sólidos.

Una vez finalizado el ataque químico, la solución se dejó enfriar a temperatura ambiente y posteriormente se filtró hacia un matraz volumétrico de 100 mL, eliminando los posibles residuos insolubles. El volumen final se ajustó con agua destilada. A partir de esta solución madre se prepararon diluciones, según la concentración esperada de cada elemento, para su análisis químico mediante espectrometría de emisión atómica y espectrometría de emisión de plasma acoplado por inducción.

ANEXO II. Resultados del porcentaje de extracción de Ag ( $E_{Ag}$  %) bajo las variables operativas de estudio.

Efecto de la concentración de tiosulfato: 20 g L<sup>-1</sup>, vol. Solución: 0.25 L, [KOH]= 0.002 M, T= 25 °C,  $r_0$ = 44 μm (malla +325),  $\omega$ = 600 min<sup>-1</sup>.

Tabla II.1 Efecto de la concentración de tiosulfato 0.005 M

Tiempo (min)	% de Ag lixiviado	pH	ORP
0	0.00	12.12	-61.2
0.25	8.40	6.92	5.5
0.5	14.38	7.5	19.9
1	15.40	8.36	38.6
1.5	14.20	9.34	62
3	15.02	9.15	85.2
5	15.22	8.92	93
7.5	15.33	8.67	107.3
10	15.75	8.44	120.7
15	15.63	8.2	141.3
20	11.65	8.2	144.5
30	9.82	8.2	126.5
40	11.08	8.15	116.1

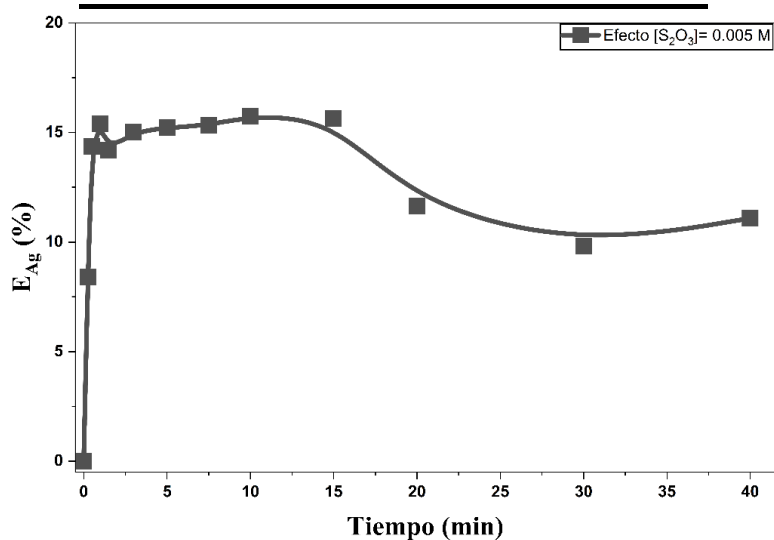
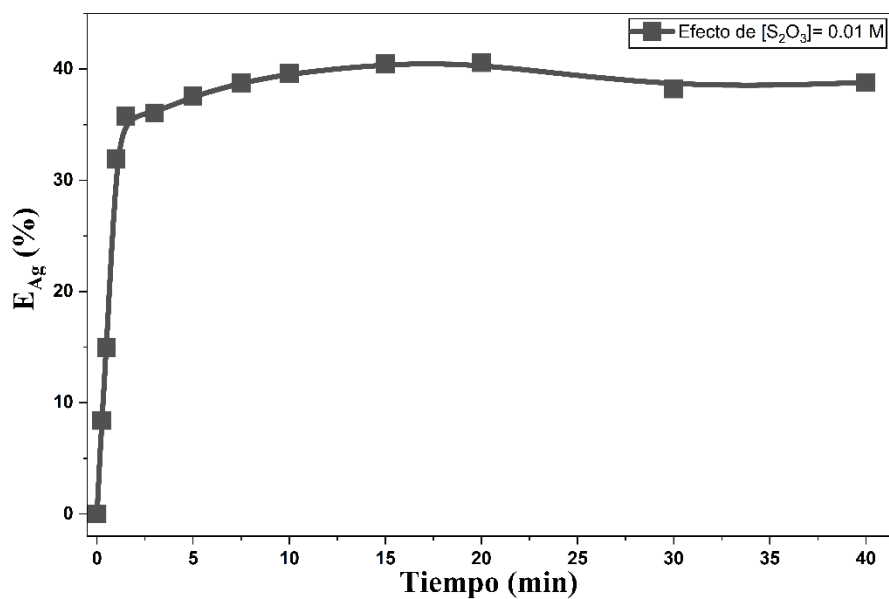


Figura II.1 Curva de disolución, efecto  $[S_2O_3]= 0.005 M$

**Tabla II.2 Efecto de la concentración de tiosulfato 0.01 M**

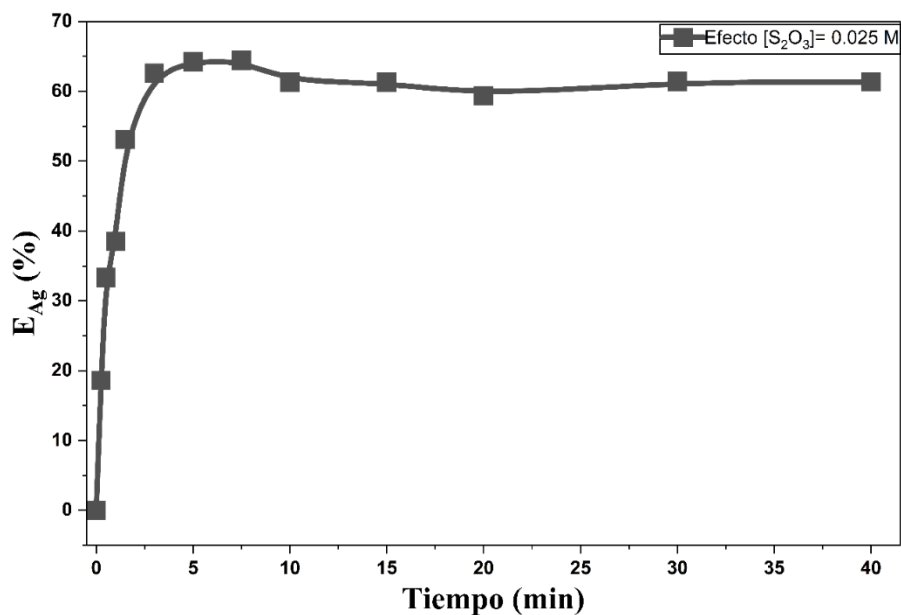
Tiempo (min)	% de Ag lixiviado	pH	ORP
0	0.00	12.83	-55
0.25	8.40	6.5	40.6
0.5	14.95	7.02	42.4
1	31.90	8.68	73.4
1.5	35.75	9.03	102
3	36.05	8.86	110.6
5	37.58	8.7	117.9
7.5	38.76	8.72	118
10	39.59	8.57	125.8
15	40.48	8.56	125.3
20	40.58	8.46	125.5
30	38.23	8.48	132.6
40	38.79	8.01	138



**Figura II.2 Curva de disolución, efecto  $[S_2O_3]= 0.01 M$**

**Tabla II.3 Efecto de la concentración de tiosulfato 0.025 M**

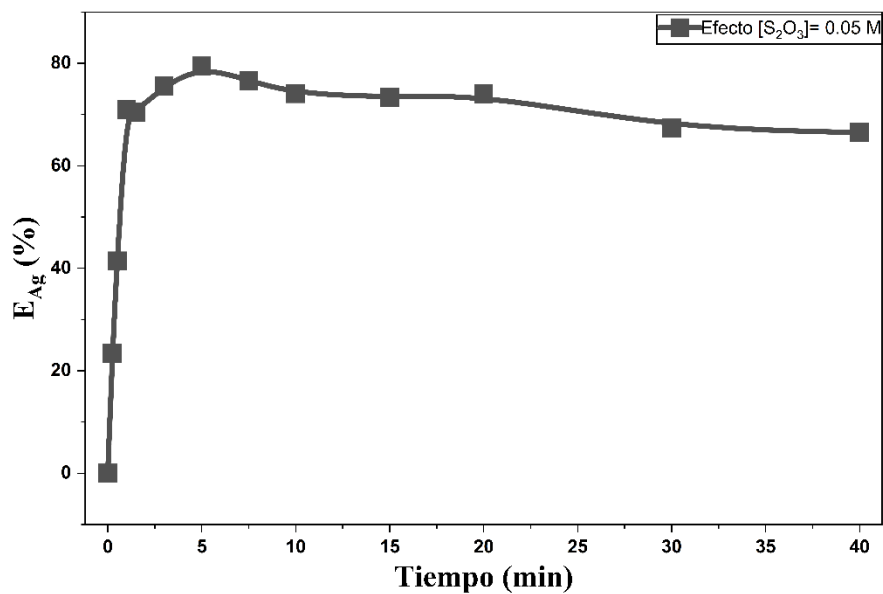
Tiempo (min)	% de Ag lixiviado	pH	ORP
0	0.00	11.53	23
0.25	18.60	6.1	116.4
0.5	33.35	6	105.5
1	38.50	6.5	116.4
1.5	53.10	6.88	134.4
3	62.59	6.72	138.9
5	64.23	6.9	145.6
7.5	64.46	7.01	136.7
10	61.31	7.5	109.4
15	61.31	8.87	114.2
20	59.37	8.39	131.4
30	61.38	8.21	134.46
40	61.35	7.92	131.4



**Figura II.3 Curva de disolución, efecto  $[S_2O_3]= 0.025 M$**

**Tabla II.4 Efecto de la concentración de tiosulfato 0.05 M**

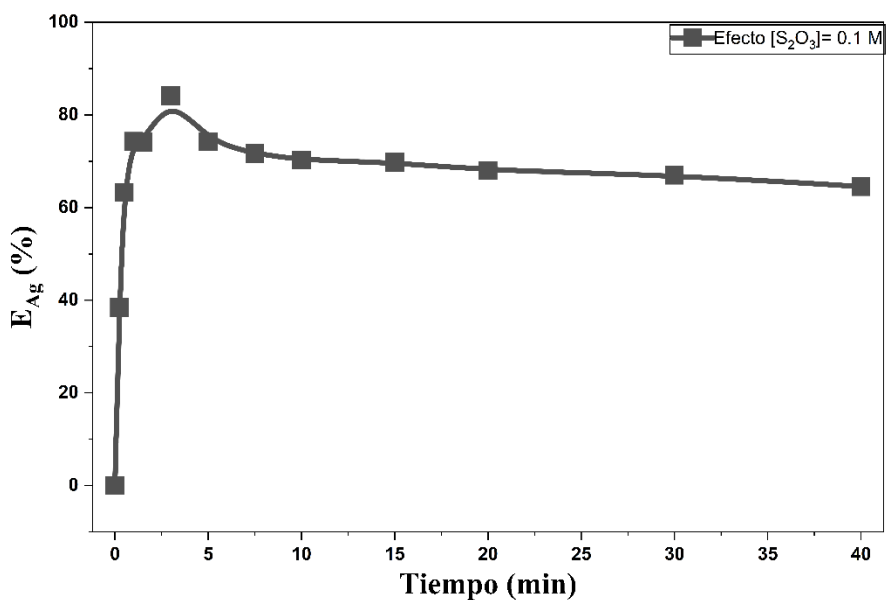
Tiempo (min)	% de Ag lixiviado	pH	ORP
0	0.00	12	-55.4
0.25	23.40	7.1	143.7
0.5	41.40	7.8	136.5
1	70.95	9.02	131.2
1.5	70.45	8.85	121.7
3	75.61	8.99	106.9
5	79.45	8.86	141.2
7.5	76.63	8.23	143.8
10	74.08	8.1	208
15	73.34	7.96	21.2
20	74.02	8.92	21.2
30	67.34	9.93	53.5
40	66.50	8.8	51.7



**Figura II.4 Curva de disolución, efecto  $[S_2O_3] = 0.05 M$**

**Tabla II.5 Efecto de la concentración de tiosulfato 0.1 M**

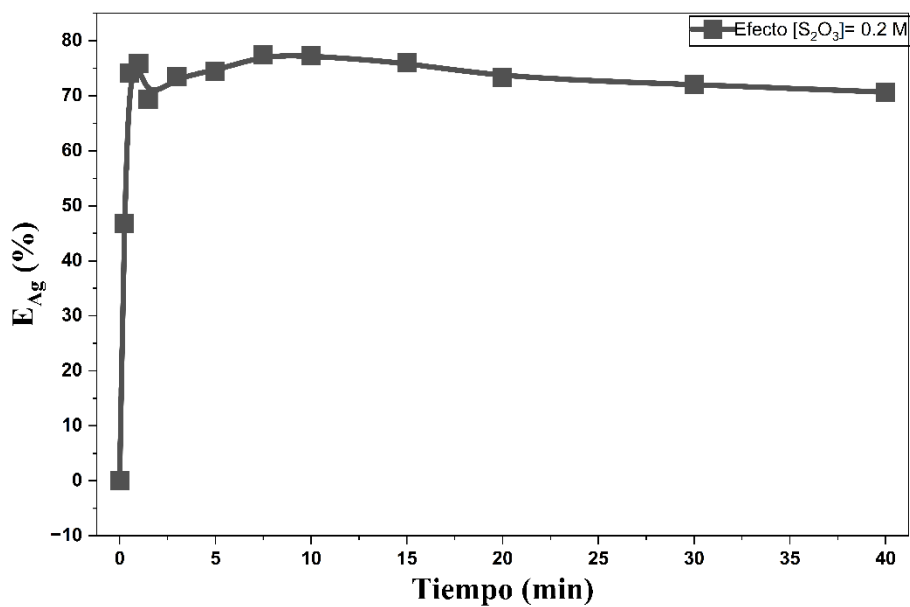
Tiempo (min)	% de Ag lixiviado	pH	ORP
0	0.00	11.03	21.7
0.25	38.40	6.88	206
0.5	63.25	13.81	209.5
1	74.25	13.83	179.7
1.5	74.13	13.85	169.5
3	84.13	13.84	155.8
5	74.22	8.48	180.7
7.5	71.67	8.46	189.9
10	70.25	8.36	187.4
15	69.73	8.2	177.8
20	68.01	8.13	189.7
30	66.99	8	181.8
40	64.55	8.04	182.8



**Figura II.5 Curva de disolución, efecto  $[S_2O_3]= 0.1 M$**

**Tabla II.6 Efecto de la concentración de tiosulfato 0.2 M**

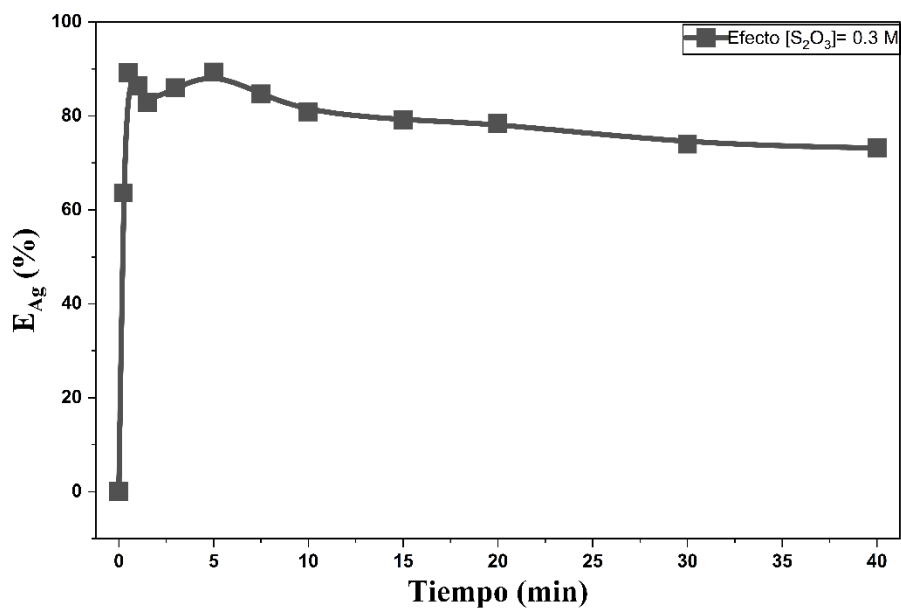
Tiempo (min)	% de Ag lixiviado	pH	ORP
0	0.00	10.11	49.7
0.25	46.80	14.6	216
0.5	74.18	14.6	197
1	75.90	14.6	164
1.5	69.30	6.33	172
3	73.50	7.02	170
5	74.49	7.02	165
7.5	77.44	7.95	166
10	77.28	7.96	159
15	76.06	8.31	158
20	73.30	8.12	170.7
30	72.06	8.1	173.7
40	70.66	8	189.9



**Figura II.6 Curva de disolución, efecto  $[S_2O_3]= 0.2 M$**

**Tabla II.7 Efecto de la concentración de tiosulfato 0.3 M**

Tiempo (min)	% de Ag lixiviado	pH	ORP
0	0.00	9.8	61.9
0.25	63.60	6.8	227
0.5	89.13	7.32	232
1	86.35	8.05	206
1.5	82.95	8.1	184
3	85.93	7.9	174
5	89.28	7.51	177
7.5	84.64	8.34	182
10	80.88	8.36	186
15	79.05	8.25	193
20	78.41	8.13	205
30	74.00	8.2	203.4
40	73.15	8.09	198.8

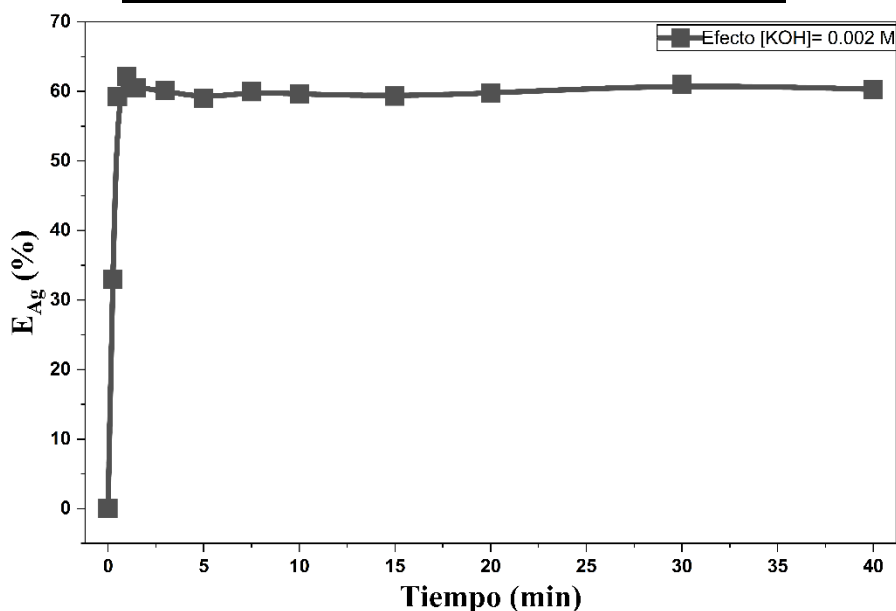


**Figura II.7 Curva de disolución, efecto  $[S_2O_3]= 0.3 M$**

Efecto de la concentración de hidróxido: 20 g L<sup>-1</sup>, vol. Solución: 0.25 L, [S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]= 0.15 M, T= 25 °C, r<sub>0</sub>= 44 μm (malla +325), ω= 600 min<sup>-1</sup>.

**Tabla II.8 Efecto de la concentración de hidróxido 0.002 M**

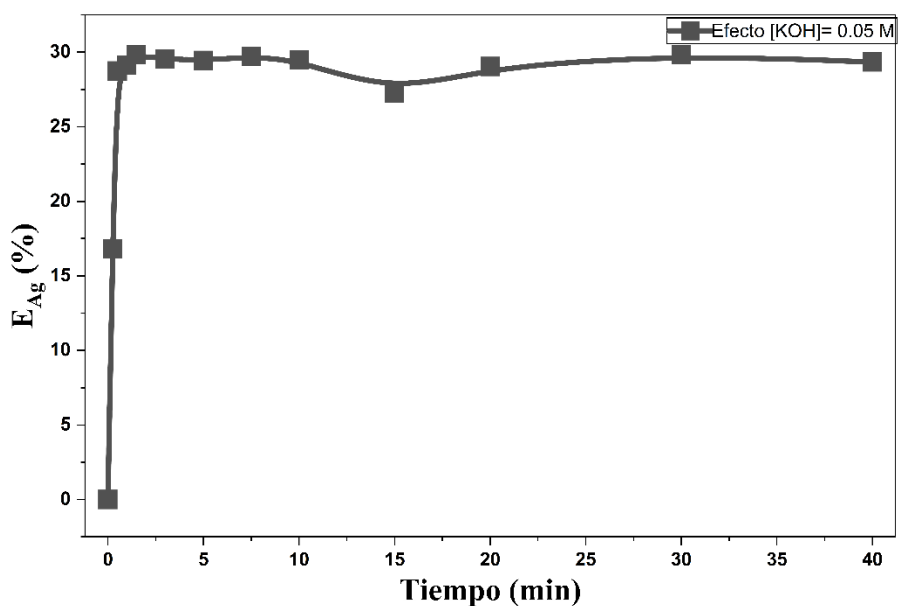
Tiempo (min)	% de Ag lixiviado	pH	ORP
0	0.00	11.78	253.78
0.25	33.00	6.89	248.89
0.5	59.23	7.12	249.12
1	62.15	8.06	250.06
1.5	60.46	9.08	251.08
3	60.09	8.06	250.06
5	58.99	8.55	250.55
7.5	59.95	8.35	250.35
10	59.61	8.21	250.21
15	59.31	8.18	250.18
20	59.74	8.2	250.2
30	61.03	8.2	250.2
40	60.31	8.17	250.17



**Figura II.8 Curva de disolución, efecto [KOH]= 0.002 M**

**Tabla II.9 Efecto de la concentración de hidróxido 0.05 M**

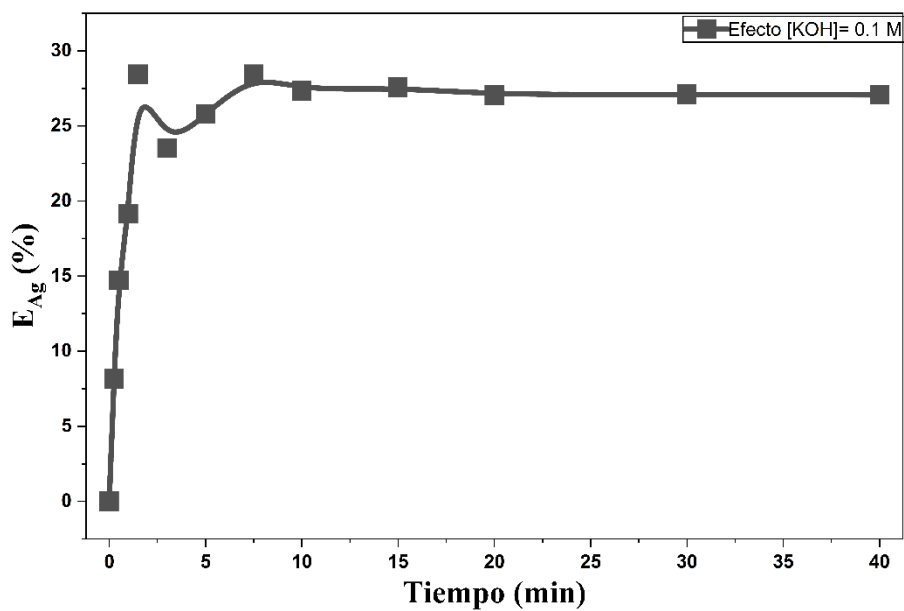
Tiempo (min)	% de Ag lixiviado	pH	ORP
0	0.00	12.83	-87.3
0.25	16.80	12.72	-78.9
0.5	28.75	12.71	-74.9
1	29.15	12.68	-74
1.5	29.81	12.6	-73.1
3	29.54	12.56	-73.5
5	29.45	12.57	-73.6
7.5	29.70	12.5	-69.2
10	29.46	12.51	-69.7
15	27.25	12.49	-69.2
20	29.05	12.47	-68.8
30	29.81	12.46	-67.8
40	29.34	12.46	-68.4



**Figura II.9 Curva de disolución, efecto [KOH]= 0.05 M**

**Tabla II.10 Efecto de la concentración de hidróxido 0.1 M**

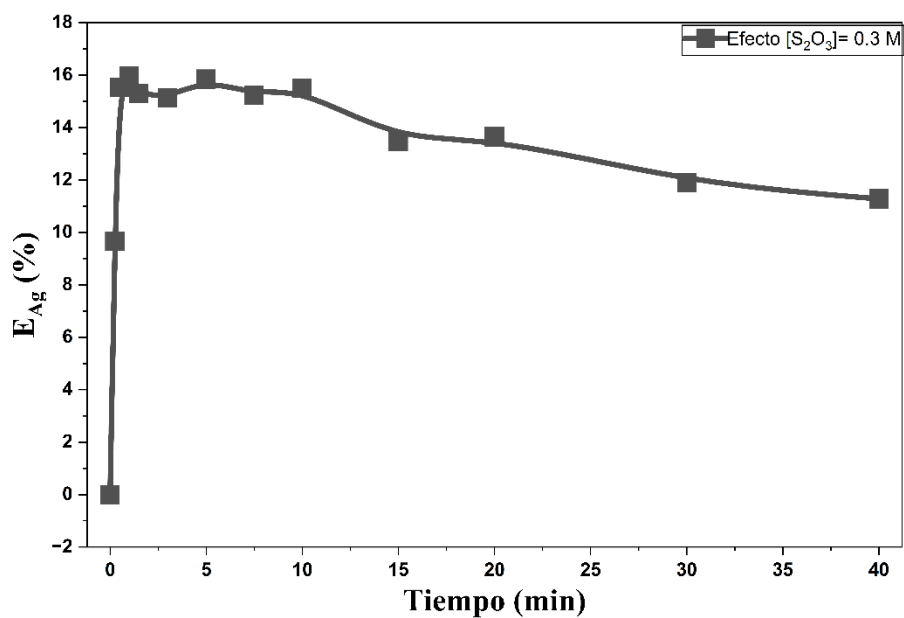
Tiempo (min)	% de Ag lixiviado	pH	ORP
0	0.00	13.11	-92.5
0.25	8.16	12.96	-94.5
0.5	14.72	12.97	-95.1
1	19.14	12.98	-95.4
1.5	28.44	12.99	-95.5
3	23.54	12.97	-95.1
5	25.79	12.94	-95.6
7.5	28.44	12.96	-95.4
10	27.33	12.94	-95.2
15	27.57	12.93	-95.6
20	27.05	12.94	-95.5
30	27.11	12.94	-93.1
40	27.06	12.94	-93.9



**Figura III.10 Curva de disolución, efecto [KOH]= 0.1 M**

**Tabla II.11 Efecto de la concentración de hidróxido 0.3 M**

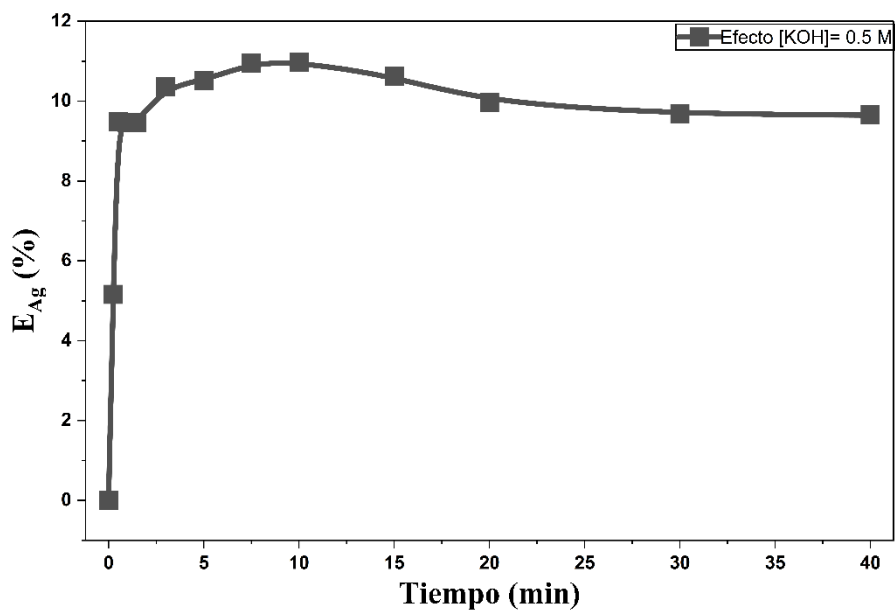
Tiempo (min)	% de Ag lixiviado	pH	ORP
0	0.00	13.68	-133.2
0.25	9.66	13.65	-131.3
0.5	15.53	13.66	-131.8
1	15.95	13.64	-131.5
1.5	15.30	13.66	-132.2
3	15.12	13.64	-131.1
5	15.84	13.64	-130.2
7.5	15.24	13.64	-130.9
10	15.50	13.66	-130.6
15	13.47	13.65	-131.6
20	13.64	13.63	-130.9
30	11.89	13.62	-131.6
40	11.28	13.62	-130.5



**Figura II.11 Curva de disolución, efecto [KOH]= 0.3 M**

**Tabla II.12 Efecto de la concentración de hidróxido 0.5 M**

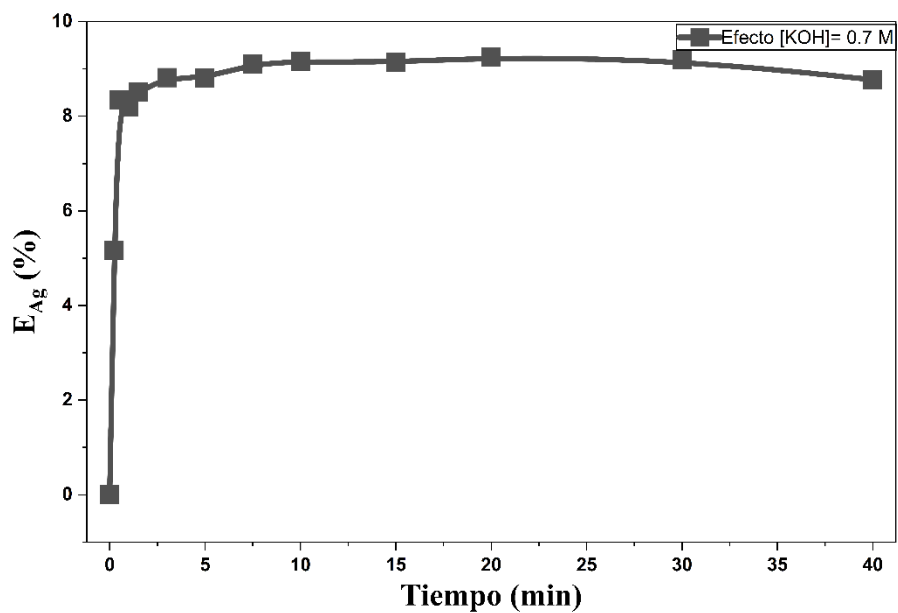
Tiempo (min)	% de Ag lixiviado	pH	ORP
0	0.00	14.1	-142.5
0.25	5.16	13.6	-139.2
0.5	9.49	13.81	-140
1	9.46	13.83	-141.7
1.5	9.46	13.85	-144.2
3	10.37	13.84	-143.1
5	10.51	13.88	-145.6
7.5	10.95	13.86	-139.6
10	10.98	13.81	-144.5
15	10.62	13.79	-139.2
20	9.96	1.81	-142.5
30	9.68	13.81	-144.6
40	9.65	13.6	-142.5



*Figura II.12 Curva de disolución, efecto [KOH]= 0.5 M*

**Tabla II.13 Efecto de la concentración de hidróxido 0.7 M**

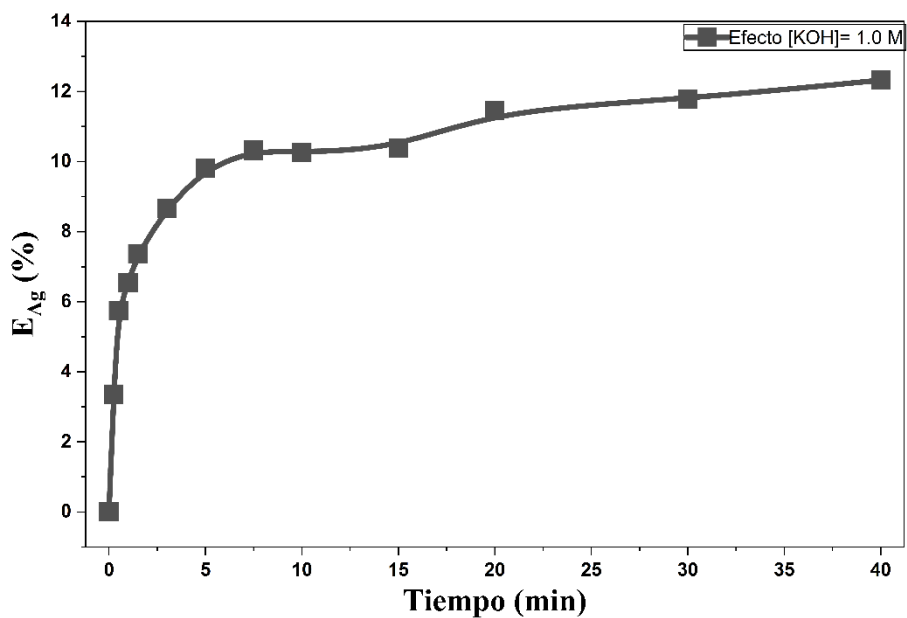
Tiempo (min)	% de Ag lixiviado	pH	ORP
0	0.00	14.29	-149.9
0.25	5.16	14.29	-146.7
0.5	8.34	14.32	-146.8
1	8.20	14.32	-148.1
1.5	8.52	14.33	-148
3	8.81	14.33	-148.2
5	8.80	14.35	-149.8
7.5	9.11	14.35	-148.6
10	9.15	14.35	-149.1
15	9.14	14.35	-148.7
20	9.24	14.3	-148.2
30	9.19	14.3	-148.8
40	8.77	14.3	-146



*Figura II.13 Curva de disolución, efecto [KOH]= 0.7 M*

**Tabla III.14 Efecto de la concentración de hidróxido 1.0 M**

Tiempo (min)	% de Ag lixiviado	pH	ORP
0	0.00	14.64	-163.8
0.25	3.36	14.6	-163
0.5	5.75	14.6	-162.9
1	6.55	14.6	-162.7
1.5	7.36	14.59	-162.7
3	8.66	14.58	-162.6
5	9.80	14.58	-162.5
7.5	10.32	14.58	-162.5
10	10.26	14.58	-162.4
15	10.38	14.58	-162.6
20	11.46	14.58	-162.5
30	11.79	14.57	-162.5
40	12.32	14.54	-162.5

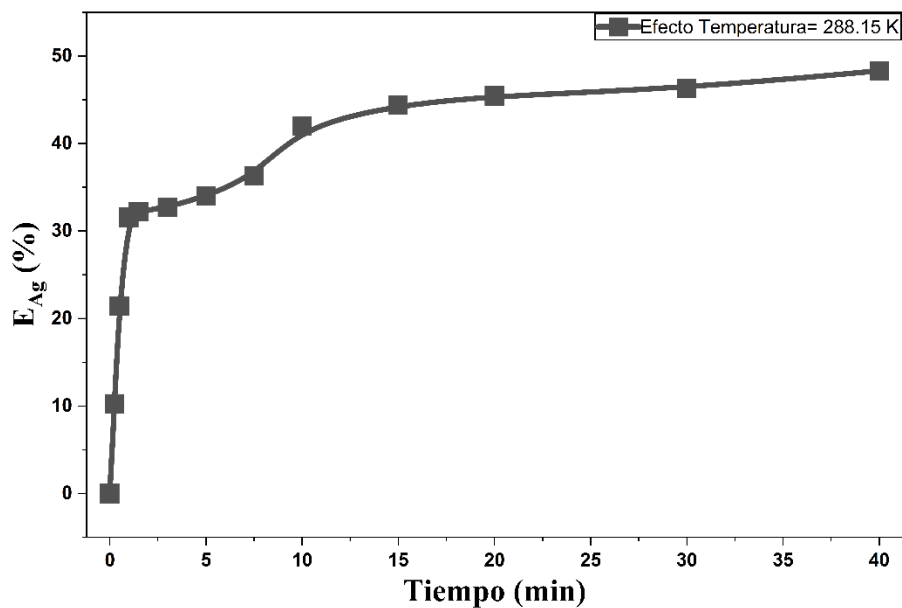


*Figura II.14 Curva de disolución, efecto [KOH]= 1.0 M*

Efecto de la temperatura: 20 g L<sup>-1</sup>, vol. Solución: 0.25 L, [S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]= 0.15 M, [KOH] 0.002 M, r<sub>0</sub>= 44 μm (malla +325), ω= 600 min<sup>-1</sup>.

**Tabla II.15 Efecto de la temperatura 15 °C (288.15 K)**

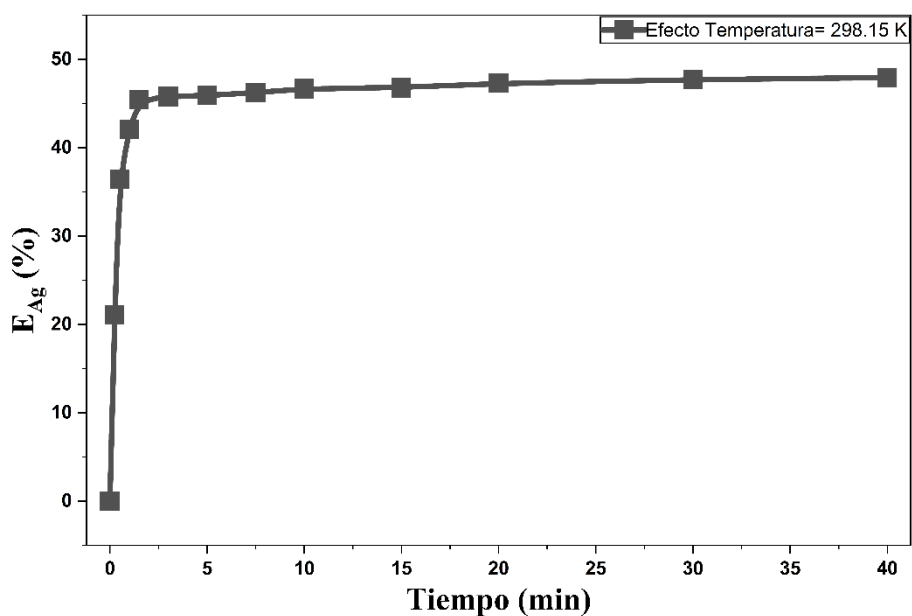
Tiempo (min)	% de Ag lixiviado	pH	ORP
0	0.00	11.51	-69.5
0.25	10.26	7.54	171.8
0.5	21.41	9.01	124.2
1	31.56	8.9	73.7
1.5	32.25	8.6	83.8
3	32.74	8.36	89.4
5	33.99	8.2	108.4
7.5	36.30	8.13	116
10	42.02	8.03	120.8
15	44.41	7.95	126.8
20	45.45	7.85	131
30	46.34	7.92	136.4
40	48.33	8.05	140.7



**Figura II.15 Curva de disolución, efecto Temperatura= 15 °C (288.15 K)**

**Tabla II.16 Efecto de la temperatura 25 °C (298.15 K)**

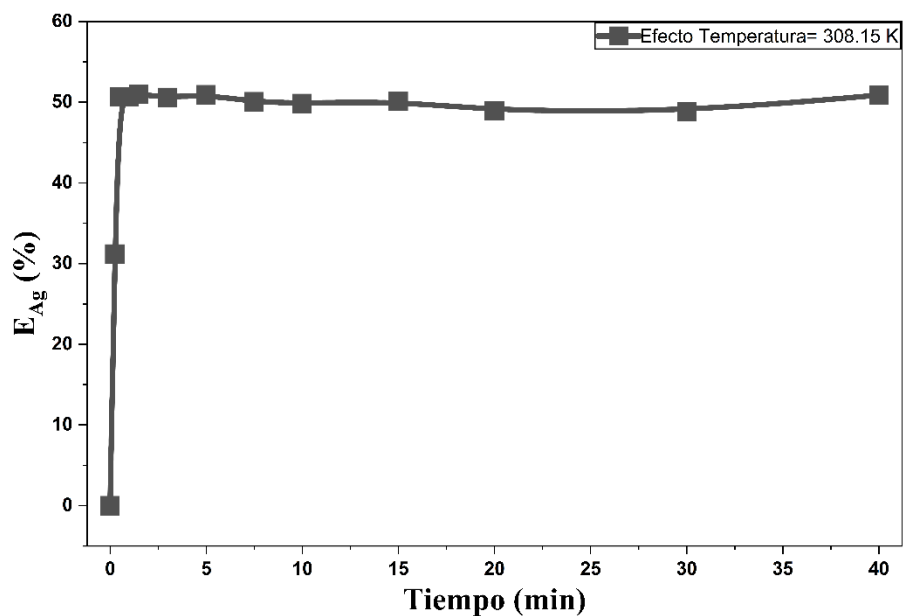
Tiempo (min)	% de Ag lixiviado	pH	ORP
0	0.00	11.19	-3.1
0.25	21.12	7.74	191.7
0.5	36.45	7.29	205.8
1	42.07	6.9	132
1.5	45.45	9.31	145.8
3	45.82	9.11	150.9
5	45.94	8.87	163.6
7.5	46.26	8.65	171.8
10	46.71	8.87	175.6
15	46.81	8.96	180.8
20	47.31	8.34	185
30	47.72	8.15	190.2
40	47.96	8.14	192



**Figura II.16 Curva de disolución, efecto Temperatura= 25 °C (298.15 K)**

**Tabla II.17 Efecto de la temperatura 35 °C (308.15 K)**

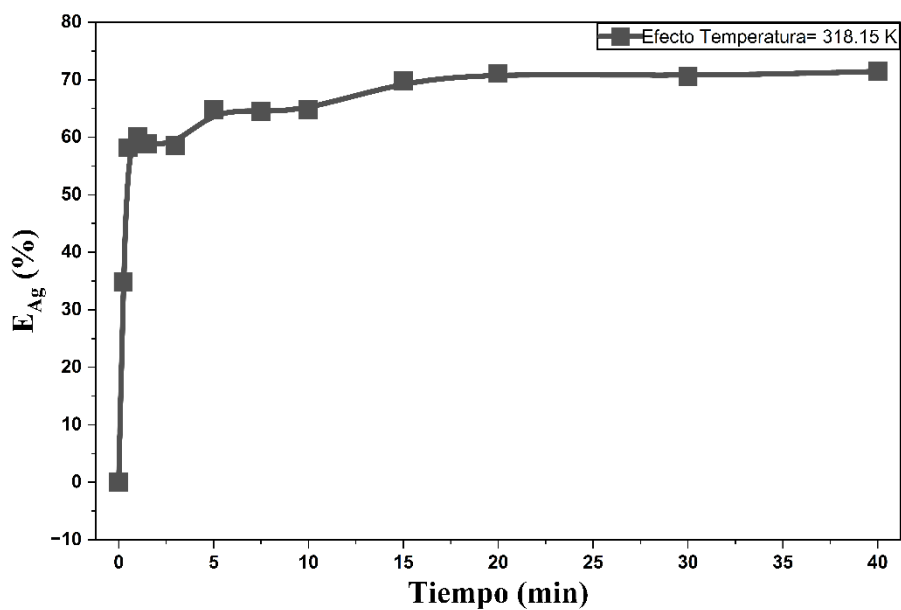
Tiempo (min)	% de Ag lixiviado	pH	ORP
0	0.00	11.19	14
0.25	31.20	7.28	196.3
0.5	50.69	6.9	220.4
1	50.69	9.31	240.8
1.5	51.02	9.11	113.6
3	50.60	8.87	123.8
5	50.93	8.65	136.8
7.5	50.06	8.57	178
10	49.84	8.46	142.1
15	50.16	8.34	158.1
20	48.91	8.13	164.7
30	48.82	8.15	171.9
40	50.90	8.16	175.2



**Figura II.17 Curva de disolución, efecto Temperatura= 35 °C (308.15 K)**

**Tabla II.18 Efecto de la temperatura 45 °C (318.15 K)**

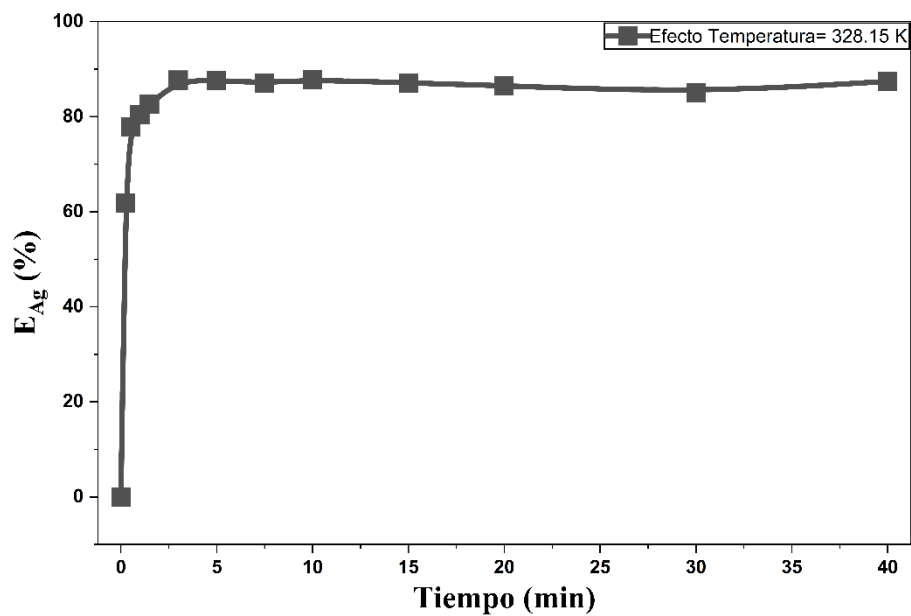
Tiempo (min)	% de Ag lixiviado	pH	ORP
0	0.00	11.02	23
0.25	34.80	7.69	198.5
0.5	58.18	7	235
1	60.06	9.39	109.1
1.5	58.91	9.3	113.9
3	58.62	8.6	151.2
5	64.74	8.56	153.4
7.5	64.49	8.14	175.3
10	64.75	7.98	183.7
15	69.82	7.7	158.1
20	71.11	8.39	161.8
30	70.60	8.13	175.4
40	71.45	8.05	175.8



**Figura II.18 Curva de disolución, efecto Temperatura= 45 °C (318.15 K)**

**Tabla II.19 Efecto de la temperatura 55 °C (328.15 K)**

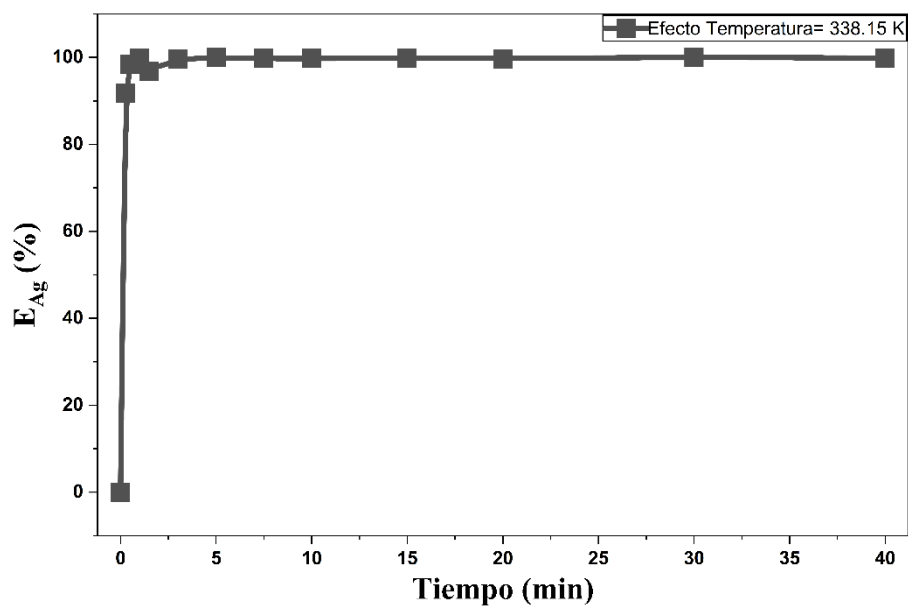
Tiempo (min)	% de Ag lixiviado	pH	ORP
0	0.00	10.85	31.9
0.25	61.80	7.2	224.4
0.5	77.76	6.79	134.8
1	80.45	8.83	154.4
1.5	82.58	7.95	184.8
3	87.68	7.59	204
5	87.63	7.58	205
7.5	87.09	8.23	170.7
10	87.81	8.25	170.1
15	87.07	8.1	177.8
20	86.54	8	182.5
30	85.00	8.2	177
40	87.43	8.1	179



**Figura III.19 Curva de disolución, efecto Temperatura= 55 °C (328.15 K)**

**Tabla II.20 Efecto de la temperatura 65 °C (338.15 K)**

Tiempo (min)	% de Ag lixiviado	pH	ORP
0	0.00	10.74	37.9
0.25	91.80	6.9	240.5
0.5	98.50	6.18	262.1
1	99.73	8.57	152.1
1.5	96.78	8.24	169.6
3	99.70	7.91	187
5	99.96	7.46	210.8
7.5	99.73	8.01	182
10	99.74	8	182.8
15	99.91	7.87	189
20	99.71	7.85	190.3
30	100.11	7.88	188.8
40	99.83	7.89	188

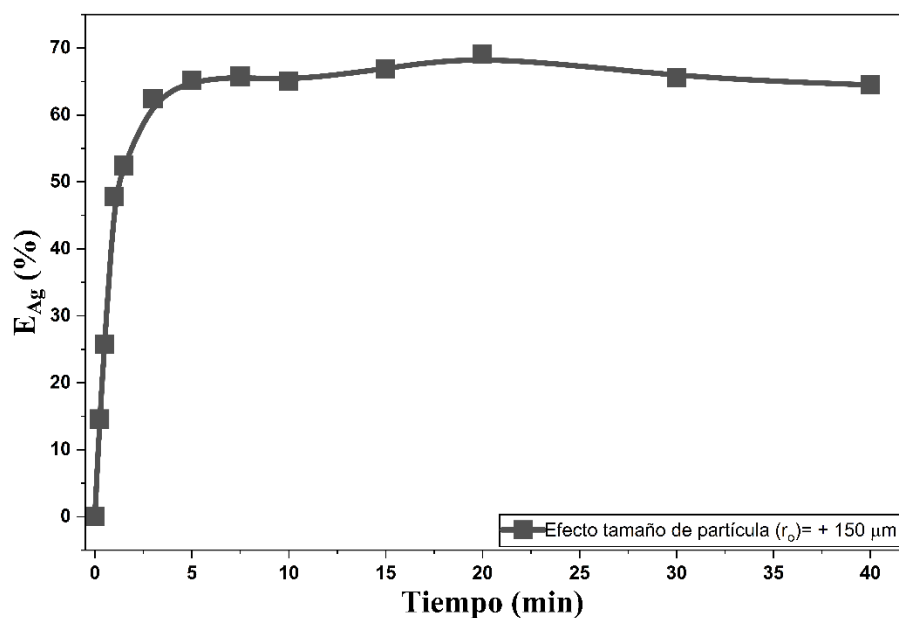


**Figura II.20 Curva de disolución, efecto Temperatura= 65 °C (338.15 K)**

Efecto Del tamaño de partícula: 20 g L<sup>-1</sup>, vol. Solución: 0.25 L, [S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]= 0.15 M, [KOH] 0.002 M, T= 298.15 K, ω= 600 min<sup>-1</sup>.

**Tabla II.21 Efecto de r<sub>0</sub>= +150 μm**

Tiempo (min)	% de Ag lixiviado	pH	ORP
0	0.00	11.75	-21.4
0.25	14.59	8.12	136.4
0.5	25.78	8.43	153
1	47.78	10.71	33.3
1.5	52.44	10.42	48.5
3	62.46	9.23	110.7
5	65.12	8.49	149.6
7.5	65.76	8.39	155.1
10	65.09	8.16	166.8
15	66.89	8.1	170.3
20	69.11	7.9	180.7
30	65.57	7.82	184.7
40	64.48	7.72	190.2



**Figura II.21 Curva de disolución, efecto r<sub>0</sub>= +150 μm**

Tabla II.22 Efecto de  $r_0 = -150+106 \mu m$

Tiempo (min)	% de Ag lixiviado	pH	ORP
0	0.00	11.74	-20.9
0.25	16.11	7.54	191.2
0.5	27.94	7.87	182.2
1	60.50	8.27	108.9
1.5	61.44	9.04	120.9
3	61.08	8.5	149.3
5	63.28	8.16	167.1
7.5	61.77	8.1	170.3
10	60.48	7.92	179.8
15	59.38	7.76	188.2
20	57.19	7.63	195
30	58.32	7.53	200.8
40	55.48	7.44	204.8

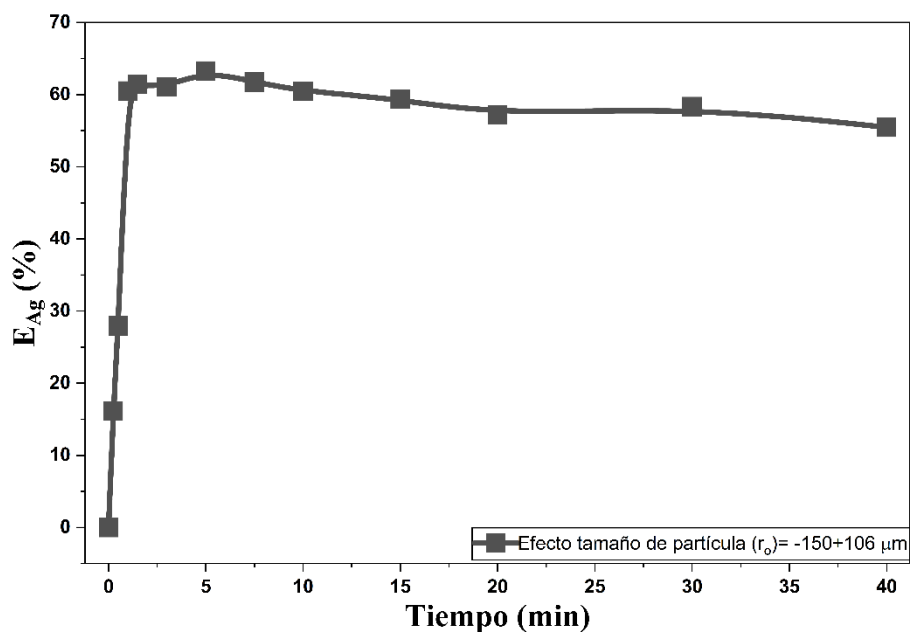


Figura II.22 Curva de disolución, efecto  $r_0 = -150+106 \mu m$

Tabla II.23 Efecto de  $r_0 = -106+74 \mu m$

Tiempo (min)	% de Ag lixiviado	pH	ORP
0	0.00	11.72	-20.2
0.25	20.67	7.63	189.7
0.5	33.06	8.5	149.2
1	38.24	8.33	158
1.5	42.82	8.24	162.9
3	45.29	8.06	172.6
5	46.36	7.95	178.1
7.5	48.89	7.85	183.4
10	45.38	7.75	188.4
15	42.34	7.66	193.7
20	42.72	7.58	197.3
30	43.05	7.47	203.3
40	41.30	7.49	207.4

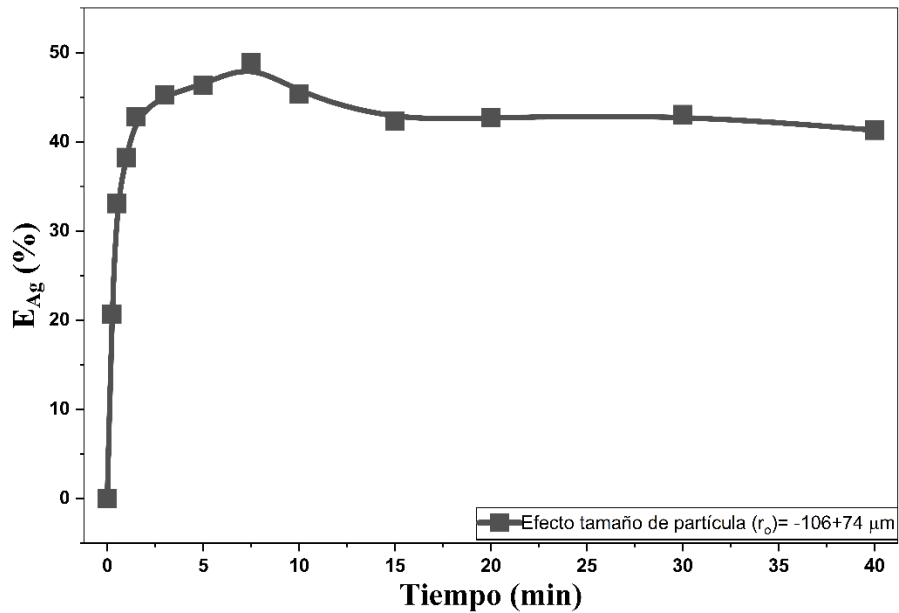


Figura II.23 Curva de disolución, efecto  $r_0 = -106+74 \mu m$

Tabla II.24 Efecto de  $r_0 = -74+53 \mu\text{m}$

Tiempo (min)	% de Ag lixiviado	pH	ORP
0	0.00	11.82	23
0.25	19.14	9.33	198.5
0.5	29.89	9.5	235
1	26.39	8.93	109.1
1.5	25.72	8.78	113.9
3	26.00	8.61	151.2
5	25.19	8.4	153.4
7.5	26.13	8.19	175.3
10	26.39	8.14	183.7
15	25.25	8.06	158.1
20	25.56	7.9	161.8
30	25.63	7.78	175.4
40	24.46	7.69	175.8

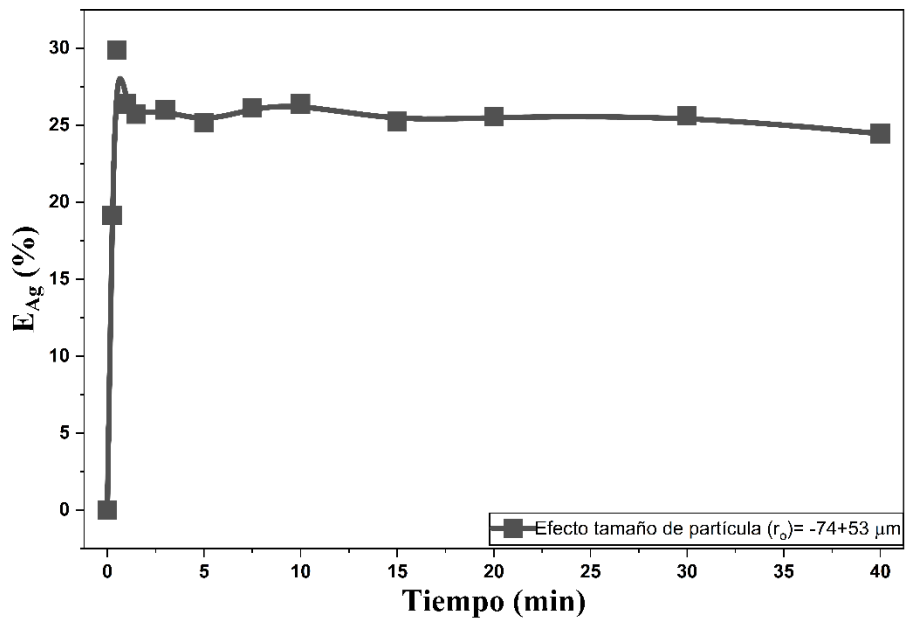


Figura II.24 Curva de disolución, efecto  $r_0 = -74+53 \mu\text{m}$

Tabla II.25 Efecto de  $r_0 = -53+44 \mu\text{m}$

Tiempo (min)	% de Ag lixiviado	pH	ORP
0	0.00	10.85	31.9
0.25	21.64	7.2	224.4
0.5	39.17	8.25	134.8
1	44.08	8.73	154.4
1.5	49.44	7.95	184.8
3	49.15	7.59	204
5	49.08	7.58	205
7.5	49.67	8.23	170.7
10	47.77	8.25	170.1
15	48.58	8.1	177.8
20	47.82	8	182.5
30	45.70	8.2	177
40	43.75	8.1	179

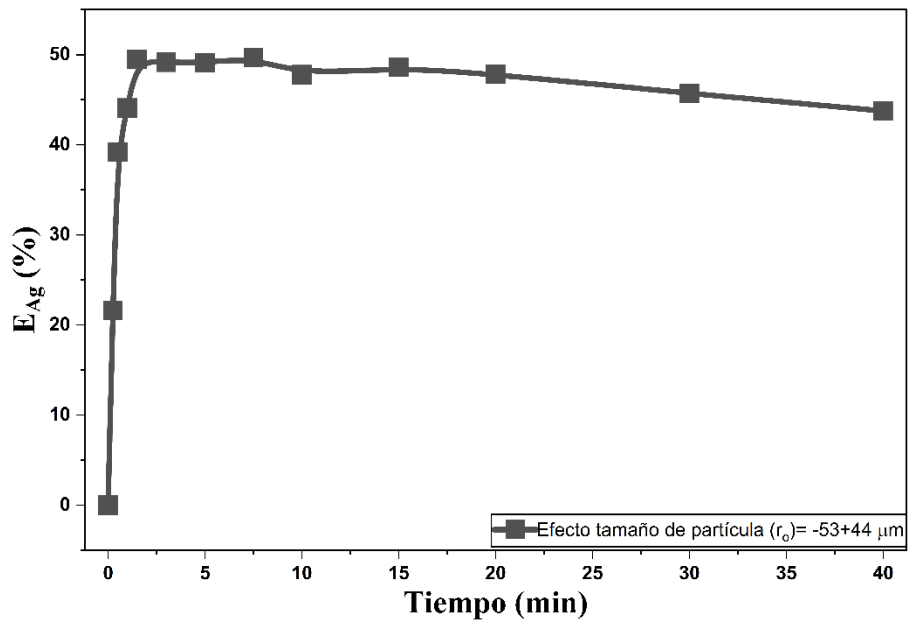


Figura II.25 Curva de disolución, efecto  $r_0 = -53+44 \mu\text{m}$

Tabla II.26 Efecto de  $r_0 = -44+37 \mu\text{m}$

Tiempo (min)	% de Ag lixiviado	pH	ORP
0	0.00	11.82	37.9
0.25	31.25	7.4	240.5
0.5	47.23	7.63	262.1
1	0.00	8.43	152.1
1.5	49.97	8.22	169.6
3	49.65	7.9	187
5	50.03	7.69	210.8
7.5	49.21	7.57	182
10	49.47	7.5	182.8
15	50.99	7.46	189
20	50.83	7.44	190.3
30	49.91	7.48	188.8
40	48.00	7.37	188

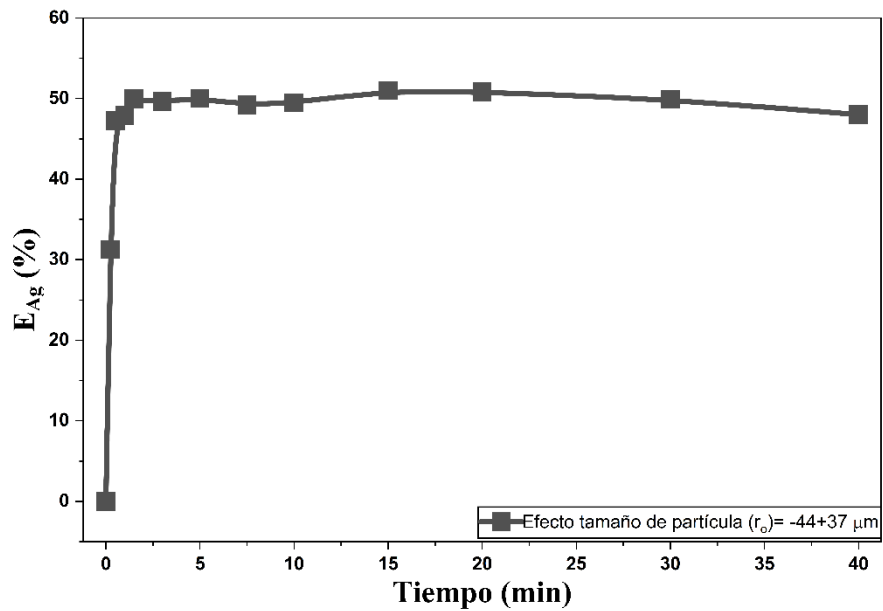
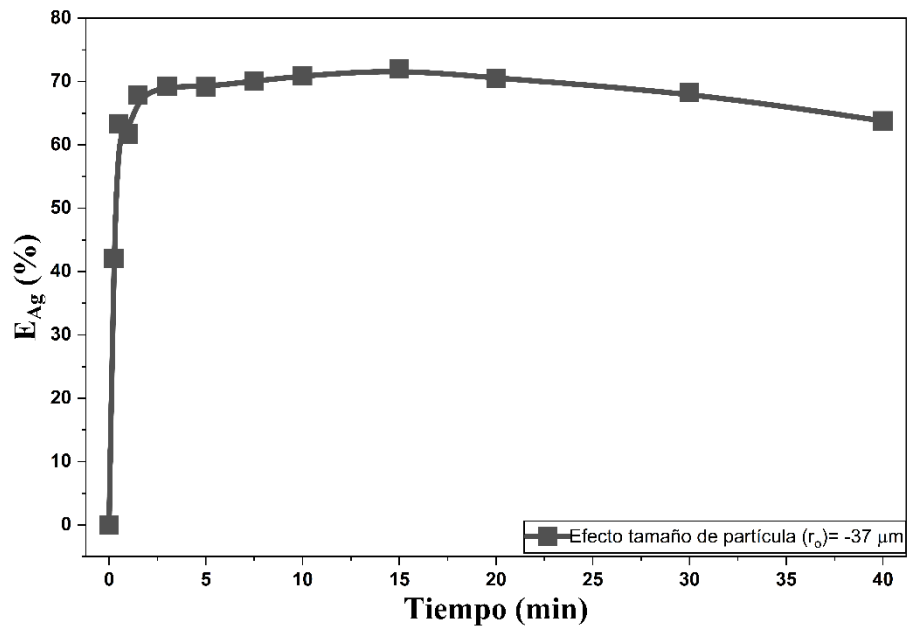


Figura II.26 Curva de disolución, efecto  $r_0 = -44+37 \mu\text{m}$

**Tabla II.27 Efecto de  $r_0 = -37 \mu\text{m}$**

Tiempo (min)	% de Ag lixiviado	pH	ORP
0	0.00	11.8	-23.1
0.25	42.07	6.93	187.7
0.5	63.36	7.45	152.4
1	61.71	8.2	143.4
1.5	67.85	7.1	177.8
3	69.28	8.05	169.4
5	69.17	7.97	173.3
7.5	70.06	7.85	153.8
10	70.88	7.99	189.7
15	71.96	7.87	209.6
20	70.50	8.1	196.5
30	68.29	8.22	193.8
40	63.77	8.2	189.8

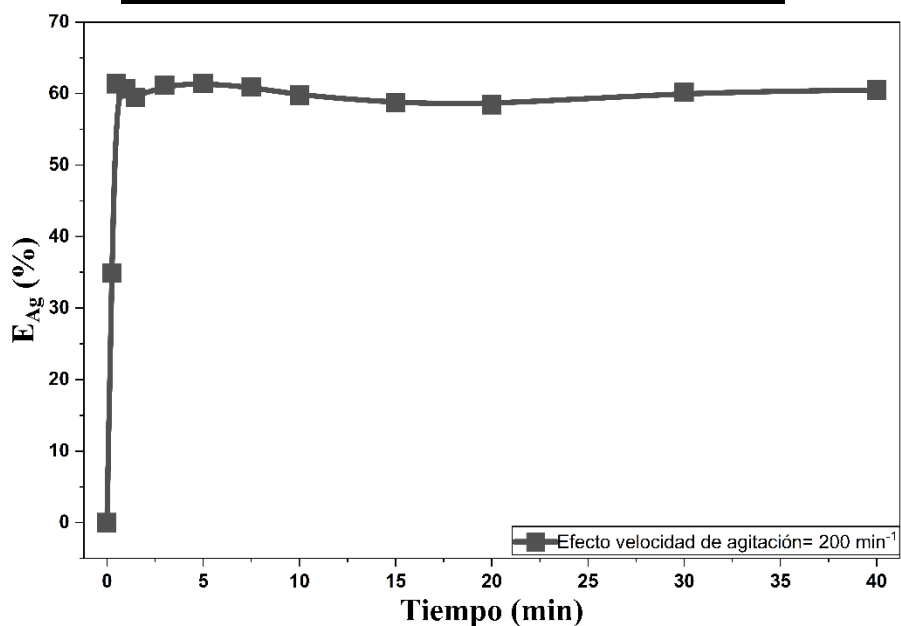


**Figura II.27 Curva de disolución, efecto  $r_0 = -37 \mu\text{m}$**

Efecto de la velocidad de agitación: 20 g L<sup>-1</sup>, vol. Solución: 0.25 L, [S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]= 0.15 M, T= 25 °C, r<sub>0</sub>= 44 μm (malla +325), [KOH]= 0.002 M

**Tabla II.28 Efecto de  $\omega= 200$  rpm**

Tiempo (min)	% de Ag lixiviado	pH	ORP
0	0.00	11.69	23
0.25	34.87	7.62	116.4
0.5	61.37	7.92	105.5
1	60.64	8.18	116.4
1.5	59.47	7.65	134.4
3	61.15	8.23	138.9
5	61.44	8.49	145.6
7.5	60.92	8.39	136.7
10	59.78	8.16	109.4
15	58.69	8.1	114.2
20	58.43	7.9	131.4
30	60.19	7.82	134.46
40	60.49	7.72	131.4



**Figura II.28 Efecto de  $\omega= 200$  rpm**

Tabla II.29 Efecto de  $\omega= 400$  rpm

Tiempo (min)	% de Ag lixiviado	pH	ORP
0	0.00	11.87	-55.4
0.25	40.20	7.84	143.7
0.5	61.53	8.22	136.5
1	68.20	8.83	131.2
1.5	68.78	8.37	121.7
3	69.10	7.81	106.9
5	69.02	8.02	141.2
7.5	68.10	8.1	143.8
10	67.31	8.21	153.1
15	68.21	8.17	138.6
20	65.47	8.15	145.1
30	64.28	8.12	132.5
40	61.99	8.16	134.5

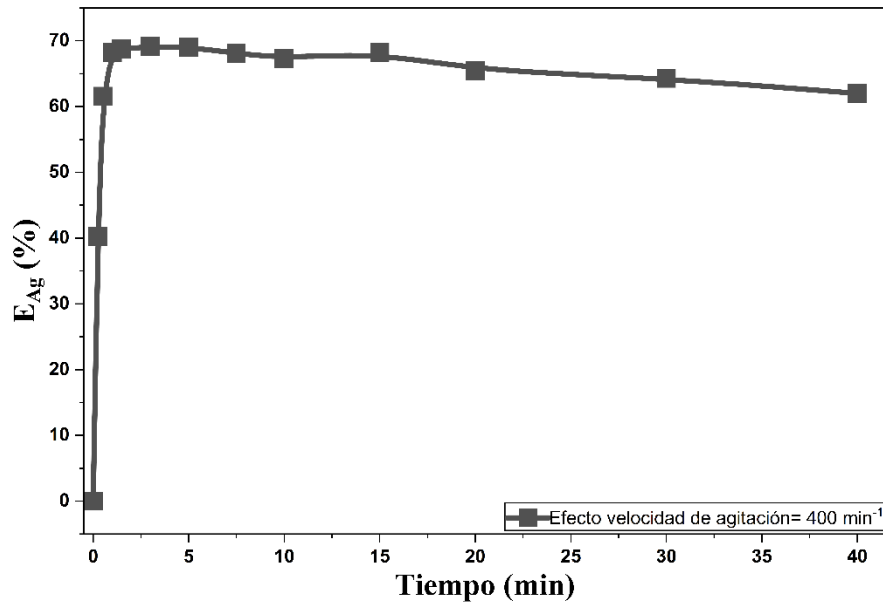


Figura II.29 Efecto de  $\omega= 400$  rpm

Tabla II.30 Efecto de  $\omega= 600$  rpm

Tiempo (min)	% de Ag lixiviado	pH	ORP
0	0.00	11.97	21.7
0.25	43.23	7.98	206
0.5	69.62	7.5	209.5
1	66.99	8.43	179.7
1.5	65.13	8.3	169.5
3	64.72	7.94	155.8
5	66.43	7.95	180.7
7.5	66.80	8.2	189.9
10	63.72	8.15	187.4
15	63.56	8.16	177.8
20	62.60	8.25	189.7
30	64.29	8.36	181.8
40	62.08	8.28	182.8

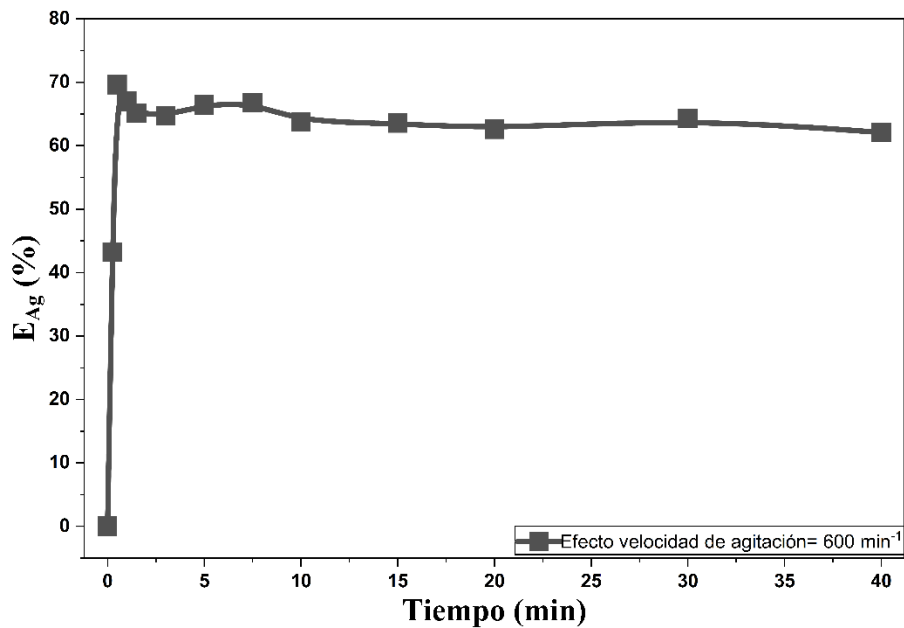


Figura II.30 Efecto de  $\omega= 600$  rpm

Tabla II.31 Efecto de  $\omega= 800$  rpm

Tiempo (min)	% de Ag lixiviado	pH	ORP
0	0.00	11.93	20.76
0.25	46.80	7.86	219.2
0.5	69.58	8.1	216.1
1	70.50	8.49	157.26
1.5	67.89	8.35	148.08
3	68.17	8.05	164.3
5	66.68	7.83	167.96
7.5	66.79	8.19	182.58
10	67.35	8.23	172.22
15	66.61	8.27	179.48
20	66.60	8.12	185.62
30	64.98	8.17	181.6
40	61.33	8.26	182.4

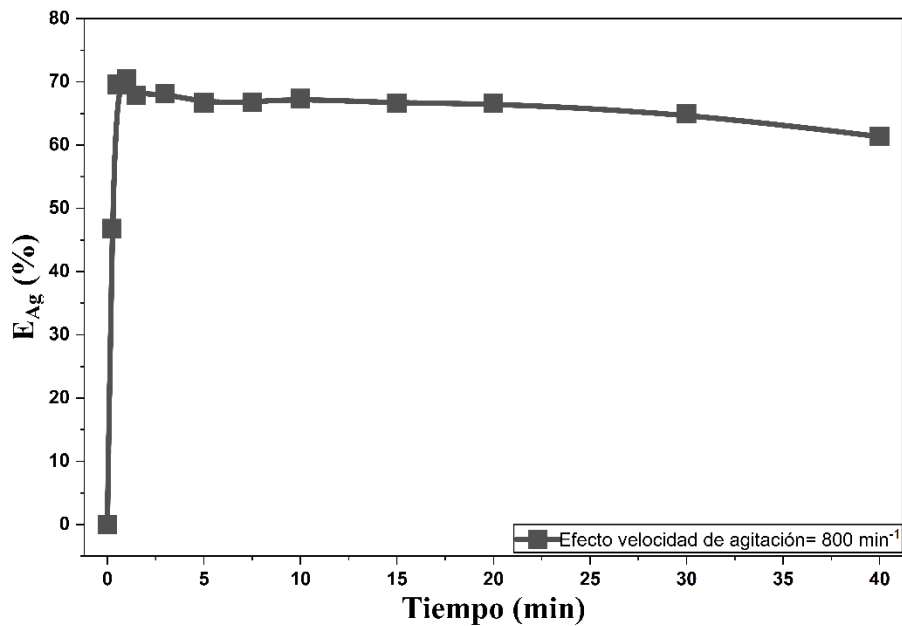


Figura II.31 Efecto de  $\omega= 800$  rpm

Tabla II.32 Efecto de  $\omega = 1000$  rpm

Tiempo (min)	% de Ag lixiviado	pH	ORP
0	0.00	11.84	49.7
0.25	36.09	7.42	216
0.5	69.76	8.45	197
1	76.66	8.29	164
1.5	75.82	8	172
3	74.31	7.88	170
5	72.56	7.79	165
7.5	71.97	8.01	166
10	69.31	8.1	159
15	64.88	8.16	158
20	63.54	8	170.7
30	61.86	8.2	173.7
40	60.48	8.1	189.9

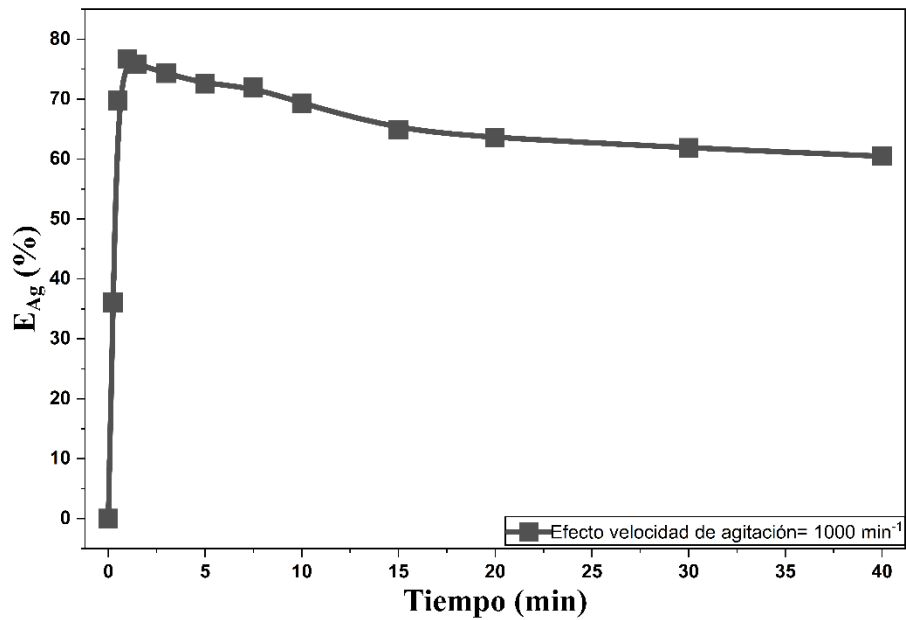


Figura II.32 Efecto de  $\omega = 1000$  rpm

Tabla II.33 Efecto de  $\omega = 1200$  rpm

Tiempo (min)	% de Ag lixiviado	pH	ORP
0	0.00	11.88	61.9
0.25	40.27	7.62	227
0.5	69.70	7.28	232
1	72.73	8.75	206
1.5	71.54	8.22	184
3	70.32	8.42	174
5	69.68	8.19	177
7.5	67.84	8.06	182
10	71.78	7.97	186
15	71.60	7.85	193
20	67.91	7.78	205
30	66.22	7.69	203.4
40	63.16	7.8	198.8

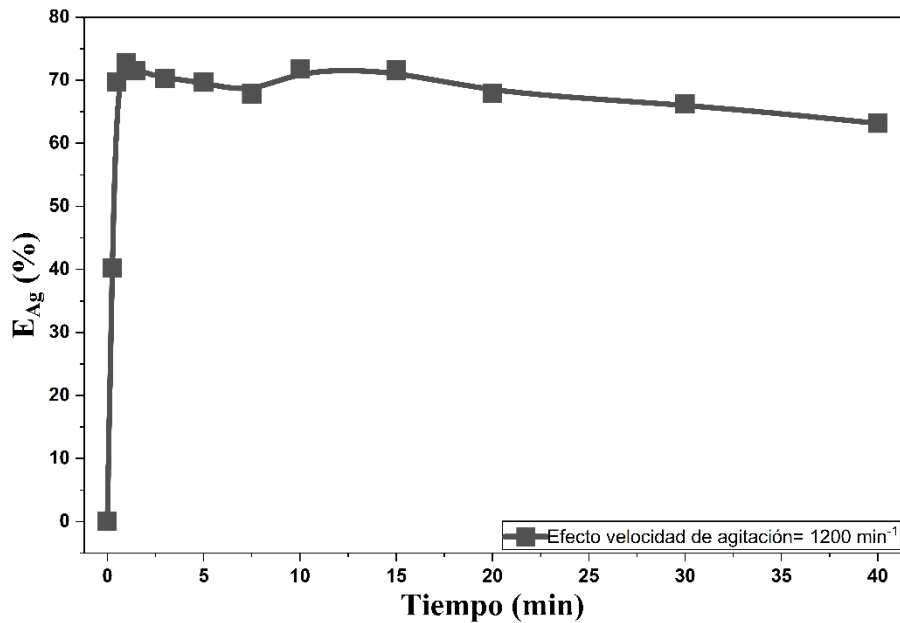
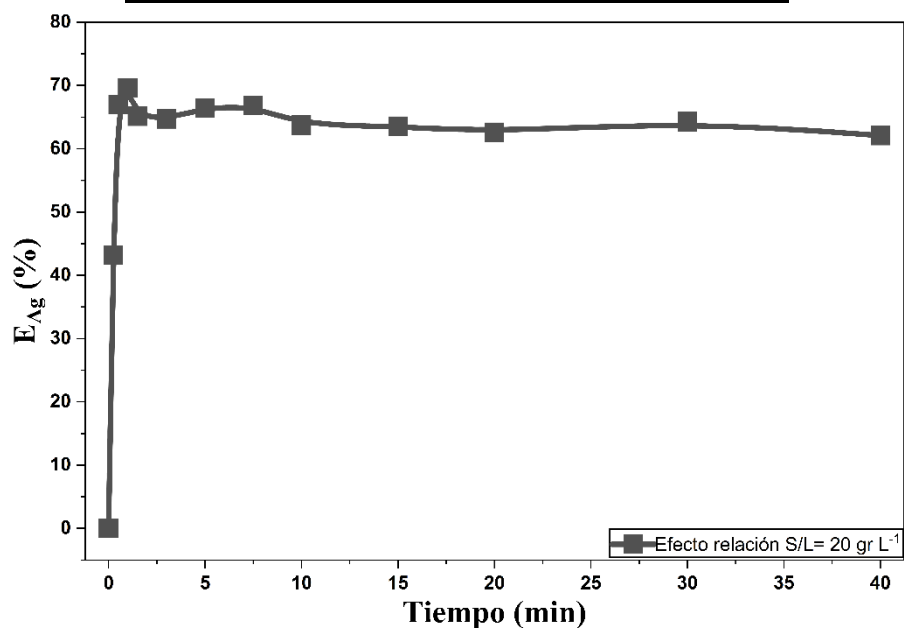


Figura II.33 Efecto de  $\omega = 1200$  rpm

Efecto de la relación sólido - líquido: vol. Solución: 0.25 L,  $[S_2O_3] = 0.15$  M,  $T = 25$  °C,  $r_0 = 44$   $\mu\text{m}$  (malla +325),  $[KOH] = 0.002$  M,  $\omega = 600$   $\text{min}^{-1}$ .

**Tabla III.34 Efecto de  $S/L = 20$   $\text{g L}^{-1}$**

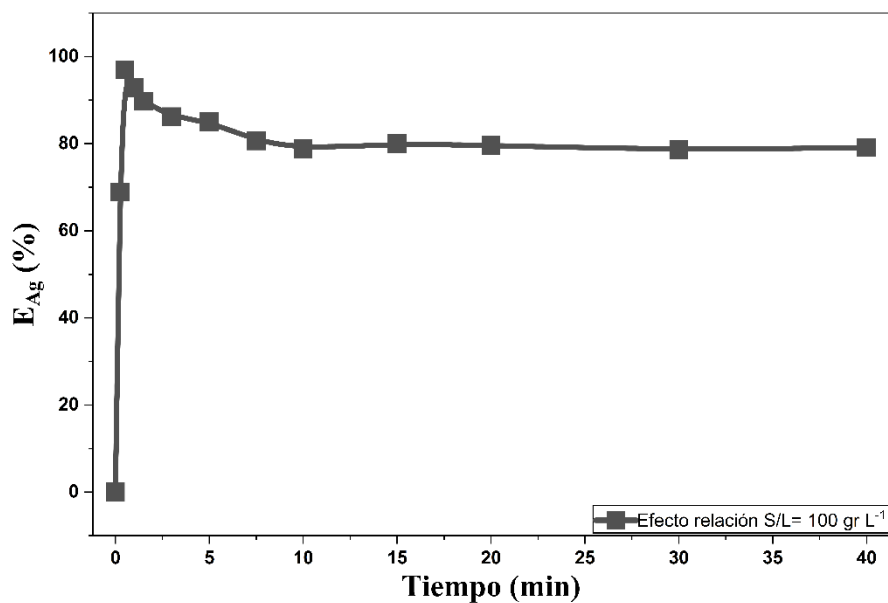
Tiempo (min)	% de Ag lixiviado	pH	ORP
0	0.00	11.19	-3.1
0.25	43.23	7.74	191.7
0.5	67.00	7.29	205.8
1	69.62	6.9	132
1.5	65.13	9.31	145.8
3	64.72	9.11	150.9
5	66.43	8.87	163.6
7.5	66.80	8.65	171.8
10	63.72	8.87	175.6
15	63.56	8.96	180.8
20	62.60	8.34	185
30	64.29	8.15	190.2
40	62.08	8.14	192



**Figura II.34 Efecto de relación  $S/L = 20$   $\text{gr L}^{-1}$**

**Tabla II.35 Efecto de S/L = 100 g L<sup>-1</sup>**

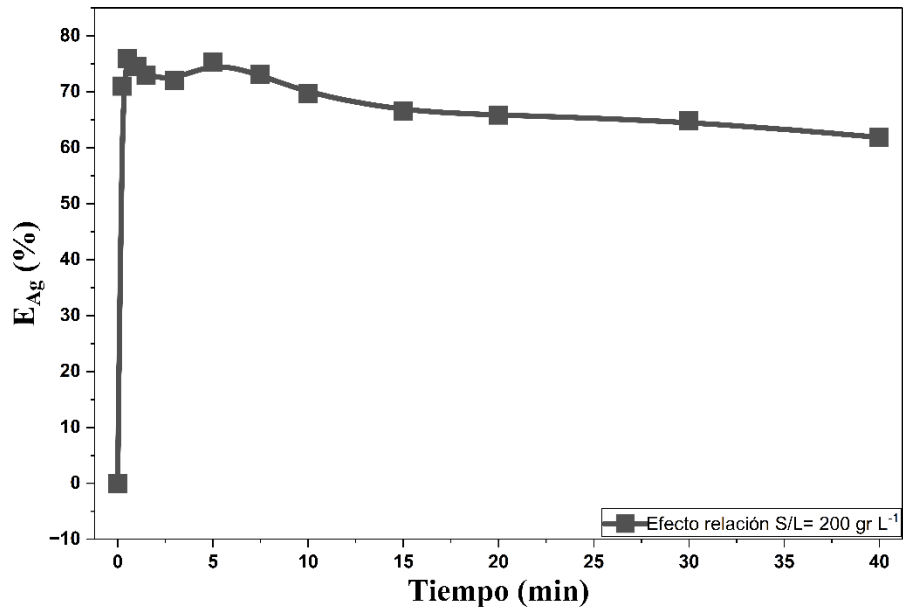
Tiempo (min)	% de Ag lixiviado	pH	ORP
0	0.00	10.65	-20.9
0.25	68.92	6.29	276
0.5	96.93	7.12	224.3
1	92.83	8.06	176.6
1.5	89.71	9.08	124.8
3	86.17	8.6	148.9
5	85.05	8.35	161.9
7.5	80.67	8.3	164.5
10	78.79	8.3	164.2
15	80.03	8.2	169.2
20	79.59	8.22	168.6
30	78.57	8.18	170.7
40	79.11	8.17	171.2



**Figura II.35 Efecto de relación S/L = 100 gr L<sup>-1</sup>**

**Tabla II.36 Efecto de  $S/L = 200 \text{ g L}^{-1}$**

Tiempo (min)	% de Ag lixiviado	pH	ORP
0	0.00	11.78	-7.7
0.25	71.03	4.67	296.1
0.5	75.91	5.78	279.8
1	74.50	6.08	151.3
1.5	73.00	7.36	134.5
3	72.01	8.91	166.9
5	75.41	8.26	179
7.5	73.09	7.95	181.9
10	69.70	8.19	170.3
15	66.54	8.02	178.6
20	65.88	7.96	181.6
30	64.79	8.15	172
40	61.88	8.22	173.4



**Figura II.36 Efecto de relación  $S/L = 200 \text{ gr L}^{-1}$**

## ANEXO III. Datos experimentales y linealizaciones cinéticas para el modelo de núcleo decreciente

Efecto de la concentración de tiosulfato: 20 g L<sup>-1</sup>, vol. Solución: 0.25 L, [KOH]= 0.002 M,  
T= 25 °C, r<sub>0</sub>= 44 μm (malla +325), ω= 600 min<sup>-1</sup>.

**Tabla III.1 Datos del análisis cinético. Efecto [S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]= 0.005 M**

Tiempo (min)	X <sub>Ag</sub>	Difusión a través de la película líquida	Reacción química	Difusión a través de la capa de ceniza
0	0.00	0.0000	0.0000	0.0000
0.25	0.08	0.0568	0.0288	0.0024
0.5	0.14	0.0983	0.0504	0.0074
1	0.15	0.1055	0.0542	0.0085
1.5	0.14	0.0970	0.0498	0.0072
3	0.15	0.1028	0.0528	0.0081
5	0.15	0.1043	0.0536	0.0083
7.5	0.15	0.1050	0.0539	0.0084
10	0.16	0.1080	0.0555	0.0089
15	0.16	0.1071	0.0551	0.0088
20	0.12	0.0792	0.0404	0.0048
30	0.10	0.0666	0.0339	0.0034
40	0.11	0.0753	0.0384	0.0043
	<b>k</b>	<b>0.1966</b>	<b>0.1008</b>	<b>0.0147</b>
	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>0.9960</b>	<b>0.9966</b>	<b>0.9816</b>

**Tabla III.2 Datos del análisis cinético. Efecto  $[S_2O_3] = 0.01 M$**

<b>Tiempo (min)</b>	<b>X<sub>Ag</sub></b>	<b>Difusión a través de la película líquida</b>	<b>Reacción química</b>	<b>Difusión a través de la capa de ceniza</b>
<b>0</b>	<b>0.00</b>	<b>0.0000</b>	<b>0.0000</b>	<b>0.0000</b>
<b>0.25</b>	<b>0.08</b>	<b>0.0568</b>	<b>0.0288</b>	<b>0.0024</b>
<b>0.5</b>	<b>0.15</b>	<b>0.1023</b>	<b>0.0525</b>	<b>0.0080</b>
1	0.32	0.2260	0.1202	0.0399
1.5	0.36	0.2554	0.1371	0.0512
3	0.36	0.2578	0.1385	0.0522
5	0.38	0.2697	0.1454	0.0573
7.5	0.39	0.2789	0.1508	0.0614
10	0.40	0.2854	0.1547	0.0644
15	0.40	0.2924	0.1588	0.0676
20	0.41	0.2932	0.1593	0.0680
30	0.38	0.2747	0.1484	0.0595
40	0.39	0.2791	0.1510	0.0615
	<b>k</b>	<b>0.2047</b>	<b>0.1051</b>	<b>0.0160</b>
	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>0.9980</b>	<b>0.9984</b>	<b>0.9758</b>

**Tabla III.3 Datos del análisis cinético. Efecto  $[S_2O_3] = 0.025 M$**

<b>Tiempo (min)</b>	<b>X<sub>Ag</sub></b>	<b>Difusión a través de la película líquida</b>	<b>Reacción química</b>	<b>Difusión a través de la capa de ceniza</b>
<b>0</b>	<b>0.00</b>	<b>0.0000</b>	<b>0.0000</b>	<b>0.0000</b>
<b>0.25</b>	<b>0.19</b>	<b>0.1282</b>	<b>0.0663</b>	<b>0.0126</b>
<b>0.5</b>	<b>0.33</b>	<b>0.2370</b>	<b>0.1265</b>	<b>0.0440</b>
1	0.39	0.2768	0.1496	0.0604
1.5	0.53	0.3964	0.2231	0.1271
3	0.63	0.4808	0.2795	0.1907
5	0.64	0.4961	0.2901	0.2037
7.5	0.64	0.4982	0.2916	0.2056
10	0.61	0.4690	0.2713	0.1809
15	0.61	0.4691	0.2714	0.1809
20	0.59	0.4514	0.2593	0.1669
30	0.61	0.4697	0.2718	0.1814
40	0.61	0.4694	0.2716	0.1812
	<b>k</b>	<b>0.4740</b>	<b>0.2530</b>	<b>0.0879</b>
	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>0.9989</b>	<b>0.9996</b>	<b>0.9710</b>

**Tabla III.4 Datos del análisis cinético. Efecto  $[S_2O_3]= 0.05 M$**

<b>Tiempo (min)</b>	<b>X<sub>Ag</sub></b>	<b>Difusión a través de la película líquida</b>	<b>Reacción química</b>	<b>Difusión a través de la capa de ceniza</b>
<b>0</b>	<b>0.00</b>	<b>0.0000</b>	<b>0.0000</b>	<b>0.0000</b>
<b>0.25</b>	<b>0.23</b>	<b>0.1628</b>	<b>0.0850</b>	<b>0.0205</b>
<b>0.5</b>	<b>0.41</b>	<b>0.2997</b>	<b>0.1632</b>	<b>0.0712</b>
1	0.71	0.5614	0.3377	0.2651
1.5	0.70	0.5564	0.3339	0.2601
3	0.76	0.6097	0.3752	0.3167
5	0.79	0.6518	0.4099	0.3663
7.5	0.77	0.6206	0.3840	0.3291
10	0.74	0.5935	0.3624	0.2988
15	0.73	0.5857	0.3564	0.2905
20	0.74	0.5929	0.3619	0.2982
30	0.67	0.5258	0.3114	0.2305
40	0.67	0.5177	0.3055	0.2230
	<b>k</b>	<b>0.5995</b>	<b>0.3264</b>	<b>0.1424</b>
	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>0.9988</b>	<b>0.9997</b>	<b>0.9712</b>

**Tabla III.5 Datos del análisis cinético. Efecto  $[S_2O_3] = 0.1 M$**

<b>Tiempo (min)</b>	<b>X<sub>Ag</sub></b>	<b>Difusión a través de la película líquida</b>	<b>Reacción química</b>	<b>Difusión a través de la capa de ceniza</b>
<b>0</b>	<b>0.00</b>	<b>0.0000</b>	<b>0.0000</b>	<b>0.0000</b>
<b>0.25</b>	<b>0.38</b>	<b>0.2760</b>	<b>0.1491</b>	<b>0.0601</b>
<b>0.5</b>	<b>0.63</b>	<b>0.4869</b>	<b>0.2837</b>	<b>0.1958</b>
1	0.74	0.5953	0.3638	0.3008
1.5	0.74	0.5940	0.3628	0.2994
3	0.84	0.7068	0.4585	0.4380
5	0.74	0.5949	0.3635	0.3004
7.5	0.72	0.5686	0.3432	0.2725
10	0.70	0.5543	0.3324	0.2580
15	0.70	0.5492	0.3286	0.2529
20	0.68	0.5323	0.3161	0.2366
30	0.67	0.5224	0.3089	0.2273
40	0.65	0.4991	0.2922	0.2063
	<b>k</b>	<b>0.9739</b>	<b>0.5674</b>	<b>0.3916</b>
	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>0.9970</b>	<b>0.9996</b>	<b>0.9760</b>

**Tabla III.6 Datos del análisis cinético. Efecto  $[S_2O_3] = 0.15 M$**

<b>Tiempo (min)</b>	<b>X<sub>Ag</sub></b>	<b>Difusión a través de la película líquida</b>	<b>Reacción química</b>	<b>Difusión a través de la capa de ceniza</b>
<b>0</b>	<b>0.00</b>	<b>0.0000</b>	<b>0.0000</b>	<b>0.0000</b>
<b>0.25</b>	<b>0.42</b>	<b>0.3045</b>	<b>0.1660</b>	<b>0.0736</b>
<b>0.5</b>	<b>0.68</b>	<b>0.5363</b>	<b>0.3191</b>	<b>0.2404</b>
1	0.65	0.5076	0.2983	0.2139
1.5	0.60	0.4613	0.2660	0.1747
3	0.60	0.4579	0.2637	0.1720
5	0.59	0.4480	0.2571	0.1643
7.5	0.60	0.4567	0.2629	0.1710
10	0.60	0.4535	0.2608	0.1685
15	0.59	0.4509	0.2590	0.1665
20	0.60	0.4548	0.2616	0.1695
30	0.61	0.4665	0.2696	0.1788
40	0.61	0.4659	0.2691	0.1783
	<b>k</b>	<b>1.0726</b>	<b>0.6381</b>	<b>0.4809</b>
	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>0.9969</b>	<b>0.9997</b>	<b>0.9758</b>

**Tabla III.7 Datos del análisis cinético. Efecto  $[S_2O_3]= 0.2 M$**

<b>Tiempo (min)</b>	<b>X<sub>Ag</sub></b>	<b>Difusión a través de la película líquida</b>	<b>Reacción química</b>	<b>Difusión a través de la capa de ceniza</b>
<b>0</b>	<b>0.00</b>	<b>0.0000</b>	<b>0.0000</b>	<b>0.0000</b>
<b>0.25</b>	<b>0.47</b>	<b>0.3434</b>	<b>0.1897</b>	<b>0.0943</b>
<b>0.5</b>	<b>0.74</b>	<b>0.5945</b>	<b>0.3632</b>	<b>0.2999</b>
1	0.76	0.6127	0.3777	0.3202
1.5	0.69	0.5449	0.3254	0.2487
3	0.74	0.5874	0.3577	0.2923
5	0.74	0.5978	0.3658	0.3035
7.5	0.77	0.6294	0.3912	0.3394
10	0.77	0.6277	0.3898	0.3374
15	0.76	0.6145	0.3791	0.3222
20	0.73	0.5853	0.3560	0.2900
30	0.72	0.5727	0.3463	0.2767
40	0.71	0.5585	0.3355	0.2622
	<b>k</b>	1.1889	<b>0.7264</b>	0.5998
	<b>R<sup>2</sup></b>	0.9960	<b>0.9997</b>	0.9778

**Tabla III.8 Datos del análisis cinético. Efecto  $[S_2O_3]= 0.3 M$**

<b>Tiempo (min)</b>	<b>X<sub>Ag</sub></b>	<b>Difusión a través de la película líquida</b>	<b>Reacción química</b>	<b>Difusión a través de la capa de ceniza</b>
<b>0</b>	<b>0.00</b>	<b>0.0000</b>	<b>0.0000</b>	<b>0.0000</b>
<b>0.25</b>	<b>0.64</b>	<b>0.4902</b>	<b>0.2860</b>	<b>0.1986</b>
<b>0.5</b>	<b>0.89</b>	<b>0.7722</b>	<b>0.5227</b>	<b>0.5340</b>
1	0.86	0.7349	0.4851	0.4777
1.5	0.83	0.6925	0.4455	0.4186
3	0.86	0.7295	0.4799	0.4698
5	0.89	0.7743	0.5250	0.5374
7.5	0.85	0.7132	0.4644	0.4467
10	0.81	0.6681	0.4239	0.3867
15	0.79	0.6473	0.4061	0.3608
20	0.78	0.6401	0.4001	0.3522
30	0.74	0.5927	0.3618	0.2979
40	0.73	0.5838	0.3549	0.2884
	<b>k</b>	<b>1.5443</b>	<b>1.0454</b>	<b>1.0680</b>
	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>0.9881</b>	<b>0.9985</b>	<b>0.9892</b>

**Tabla III.9 Datos del análisis cinético. Efecto [OH]= 0.002 M**

<b>Tiempo (min)</b>	<b>X<sub>Ag</sub></b>	<b>Difusión a través de la película líquida</b>	<b>Reacción química</b>	<b>Difusión a través de la capa de ceniza</b>
<b>0</b>	<b>0.00</b>	<b>0.0000</b>	<b>0.0000</b>	<b>0.0000</b>
<b>0.25</b>	<b>0.33</b>	<b>0.2343</b>	<b>0.1250</b>	<b>0.0429</b>
<b>0.5</b>	<b>0.59</b>	<b>0.4501</b>	<b>0.2585</b>	<b>0.1659</b>
1	0.62	0.4767	0.2766	0.1872
1.5	0.60	0.4613	0.2660	0.1747
3	0.60	0.4579	0.2637	0.1720
5	0.59	0.4480	0.2571	0.1643
7.5	0.60	0.4567	0.2629	0.1710
10	0.60	0.4535	0.2608	0.1685
15	0.59	0.4509	0.2590	0.1665
20	0.60	0.4548	0.2616	0.1695
30	0.61	0.4665	0.2696	0.1788
40	0.60	0.4599	0.2651	0.1736
	<b>k</b>	<b>0.9003</b>	<b>0.5169</b>	<b>0.3318</b>
	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>0.9997</b>	<b>0.9998</b>	<b>0.9634</b>

**Tabla III.10 Datos del análisis cinético. Efecto [OH]= 0.05 M**

<b>Tiempo (min)</b>	<b>X<sub>Ag</sub></b>	<b>Difusión a través de la película líquida</b>	<b>Reacción química</b>	<b>Difusión a través de la capa de ceniza</b>
<b>0</b>	<b>0.00</b>	<b>0.0000</b>	<b>0.0000</b>	<b>0.0000</b>
<b>0.25</b>	<b>0.17</b>	<b>0.1154</b>	<b>0.0595</b>	<b>0.0102</b>
<b>0.5</b>	<b>0.29</b>	<b>0.2023</b>	<b>0.1068</b>	<b>0.0318</b>
1	0.29	0.2053	0.1085	0.0328
1.5	0.30	0.2102	0.1113	0.0344
3	0.30	0.2082	0.1102	0.0337
5	0.29	0.2075	0.1098	0.0335
7.5	0.30	0.2094	0.1108	0.0341
10	0.29	0.2076	0.1098	0.0335
15	0.27	0.1911	0.1006	0.0283
20	0.29	0.2045	0.1081	0.0325
30	0.30	0.2102	0.1113	0.0344
40	0.29	0.2067	0.1093	0.0332
	<b>k</b>	<b>0.4045</b>	<b>0.2137</b>	<b>0.0636</b>
	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>0.9967</b>	<b>0.9979</b>	<b>0.9791</b>

**Tabla III.11 Datos del análisis cinético. Efecto [OH]= 0.1 M**

<b>Tiempo (min)</b>	<b>X<sub>Ag</sub></b>	<b>Difusión a través de la película líquida</b>	<b>Reacción química</b>	<b>Difusión a través de la capa de ceniza</b>
<b>0</b>	<b>0.00</b>	<b>0.0000</b>	<b>0.0000</b>	<b>0.0000</b>
<b>0.25</b>	<b>0.08</b>	<b>0.0552</b>	<b>0.0280</b>	<b>0.0023</b>
<b>0.5</b>	<b>0.15</b>	<b>0.1007</b>	<b>0.0517</b>	<b>0.0077</b>
1	0.19	0.1321	0.0684	0.0134
1.5	0.28	0.2000	0.1056	0.0311
3	0.24	0.1638	0.0856	0.0207
5	0.26	0.1803	0.0946	0.0252
7.5	0.28	0.2000	0.1056	0.0311
10	0.27	0.1917	0.1010	0.0285
15	0.28	0.1935	0.1019	0.0291
20	0.27	0.1897	0.0998	0.0279
30	0.27	0.1901	0.1001	0.0280
40	0.27	0.1897	0.0998	0.0279
	<b>k</b>	<b>0.2014</b>	<b>0.1034</b>	<b>0.0155</b>
	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>0.9985</b>	<b>0.9989</b>	<b>0.9738</b>

**Tabla III.12 Datos del análisis cinético. Efecto [OH]= 0.3 M**

<b>Tiempo (min)</b>	<b>X<sub>Ag</sub></b>	<b>Difusión a través de la película líquida</b>	<b>Reacción química</b>	<b>Difusión a través de la capa de ceniza</b>
<b>0</b>	<b>0.00</b>	<b>0.0000</b>	<b>0.0000</b>	<b>0.0000</b>
<b>0.25</b>	<b>0.10</b>	<b>0.0655</b>	<b>0.0333</b>	<b>0.0033</b>
<b>0.5</b>	<b>0.16</b>	<b>0.1064</b>	<b>0.0547</b>	<b>0.0086</b>
1	0.16	0.1094	0.0563	0.0091
1.5	0.15	0.1048	0.0538	0.0084
3	0.15	0.1035	0.0532	0.0082
5	0.16	0.1086	0.0559	0.0090
7.5	0.15	0.1043	0.0536	0.0083
10	0.15	0.1062	0.0546	0.0086
15	0.13	0.0919	0.0471	0.0064
20	0.14	0.0931	0.0477	0.0066
30	0.12	0.0809	0.0413	0.0050
40	0.11	0.0767	0.0391	0.0045
	<b>k</b>	<b>0.2128</b>	<b>0.1094</b>	<b>0.0173</b>
	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>0.9912</b>	<b>0.9922</b>	<b>0.9899</b>

**Tabla III.13 Datos del análisis cinético. Efecto [OH]= 0.5 M**

<b>Tiempo (min)</b>	<b>X<sub>Ag</sub></b>	<b>Difusión a través de la película líquida</b>	<b>Reacción química</b>	<b>Difusión a través de la capa de ceniza</b>
<b>0</b>	<b>0.00</b>	<b>0.0000</b>	<b>0.0000</b>	<b>0.0000</b>
<b>0.25</b>	<b>0.05</b>	<b>0.0347</b>	<b>0.0175</b>	<b>0.0009</b>
<b>0.5</b>	<b>0.09</b>	<b>0.0643</b>	<b>0.0327</b>	<b>0.0031</b>
1	0.09	0.0641	0.0326	0.0031
1.5	0.09	0.0641	0.0326	0.0031
3	0.10	0.0704	0.0358	0.0038
5	0.11	0.0714	0.0364	0.0039
7.5	0.11	0.0744	0.0379	0.0042
10	0.11	0.0746	0.0380	0.0042
15	0.11	0.0721	0.0367	0.0039
20	0.10	0.0675	0.0344	0.0035
30	0.10	0.0656	0.0334	0.0033
40	0.10	0.0654	0.0333	0.0032
	<b>k</b>	<b>0.1286</b>	<b>0.0654</b>	<b>0.0063</b>
	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>0.9989</b>	<b>0.9992</b>	<b>0.9718</b>

**Tabla III.14 Datos del análisis cinético. Efecto [OH]= 0.7 M**

<b>Tiempo (min)</b>	<b>X<sub>Ag</sub></b>	<b>Difusión a través de la película líquida</b>	<b>Reacción química</b>	<b>Difusión a través de la capa de ceniza</b>
<b>0</b>	<b>0.00</b>	<b>0.0000</b>	<b>0.0000</b>	<b>0.0000</b>
<b>0.25</b>	<b>0.05</b>	<b>0.0347</b>	<b>0.0175</b>	<b>0.0009</b>
<b>0.5</b>	<b>0.08</b>	<b>0.0564</b>	<b>0.0286</b>	<b>0.0024</b>
1	0.08	0.0554	0.0281	0.0023
1.5	0.09	0.0576	0.0292	0.0025
3	0.09	0.0597	0.0303	0.0027
5	0.09	0.0596	0.0302	0.0027
7.5	0.09	0.0617	0.0313	0.0029
10	0.09	0.0620	0.0315	0.0029
15	0.09	0.0619	0.0314	0.0029
20	0.09	0.0626	0.0318	0.0030
30	0.09	0.0622	0.0316	0.0029
40	0.09	0.0594	0.0301	0.0027
	<b>k</b>	<b>0.1128</b>	<b>0.0572</b>	<b>0.0048</b>
	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>0.9912</b>	<b>0.9917</b>	<b>0.9901</b>

**Tabla III.15 Datos del análisis cinético. Efecto [OH]= 1.0 M**

<b>Tiempo (min)</b>	<b>X<sub>Ag</sub></b>	<b>Difusión a través de la película líquida</b>	<b>Reacción química</b>	<b>Difusión a través de la capa de ceniza</b>
<b>0</b>	<b>0.00</b>	<b>0.0000</b>	<b>0.0000</b>	<b>0.0000</b>
<b>0.25</b>	<b>0.03</b>	<b>0.0225</b>	<b>0.0113</b>	<b>0.0004</b>
<b>0.5</b>	<b>0.06</b>	<b>0.0387</b>	<b>0.0195</b>	<b>0.0011</b>
1	0.07	0.0441	0.0223	0.0015
1.5	0.07	0.0497	0.0252	0.0019
3	0.09	0.0586	0.0298	0.0026
5	0.10	0.0665	0.0338	0.0033
7.5	0.10	0.0701	0.0357	0.0037
10	0.10	0.0696	0.0354	0.0037
15	0.10	0.0705	0.0359	0.0038
20	0.11	0.0779	0.0398	0.0046
30	0.12	0.0802	0.0409	0.0049
40	0.12	0.0839	0.0429	0.0054
	<b>k</b>	<b>0.0774</b>	<b>0.0391</b>	<b>0.0023</b>
	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>0.9956</b>	<b>0.9958</b>	<b>0.9829</b>

Efecto de la temperatura: 20 g L<sup>-1</sup>, vol. Solución: 0.25 L, [S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]= 0.15 M, [KOH] 0.002 M, r<sub>0</sub>= 44 μm (malla +325), ω= 600 min<sup>-1</sup>.

**Tabla III.16 Datos del análisis cinético. Efecto Temperatura= 15 °C (288.15 K)**

<b>Tiempo (min)</b>	<b>X<sub>Ag</sub></b>	<b>Difusión a través de la película líquida</b>	<b>Reacción química</b>	<b>Difusión a través de la capa de ceniza</b>
<b>0</b>	<b>0.00</b>	<b>0.0000</b>	<b>0.0000</b>	<b>0.0000</b>
<b>0.25</b>	<b>0.10</b>	<b>0.0697</b>	<b>0.0355</b>	<b>0.0037</b>
<b>0.5</b>	<b>0.21</b>	<b>0.1484</b>	<b>0.0772</b>	<b>0.0170</b>
1	0.32	0.2234	0.1188	0.0390
1.5	0.32	0.2286	0.1217	0.0408
3	0.33	0.2324	0.1239	0.0422
5	0.34	0.2419	0.1293	0.0458
7.5	0.36	0.2597	0.1396	0.0530
10	0.42	0.3047	0.1661	0.0736
15	0.44	0.3239	0.1778	0.0836
20	0.45	0.3324	0.1829	0.0881
30	0.46	0.3397	0.1874	0.0922
40	0.48	0.3561	0.1975	0.1016
	<b>k</b>	0.2968	<b>0.1544</b>	0.0339
	<b>R<sup>2</sup></b>	0.9994	<b>0.9978</b>	0.9506

**Tabla III.17 Datos del análisis cinético. Efecto Temperatura= 25 °C (298.15 K)**

<b>Tiempo (min)</b>	<b>X<sub>Ag</sub></b>	<b>Difusión a través de la película líquida</b>	<b>Reacción química</b>	<b>Difusión a través de la capa de ceniza</b>
<b>0</b>	<b>0.00</b>	<b>0.0000</b>	<b>0.0000</b>	<b>0.0000</b>
<b>0.25</b>	<b>0.21</b>	<b>0.1463</b>	<b>0.0760</b>	<b>0.0165</b>
<b>0.5</b>	<b>0.36</b>	<b>0.2608</b>	<b>0.1402</b>	<b>0.0535</b>
1	0.42	0.3050	0.1664	0.0738
1.5	0.45	0.3324	0.1829	0.0881
3	0.46	0.3354	0.1848	0.0898
5	0.46	0.3364	0.1854	0.0903
7.5	0.46	0.3390	0.1870	0.0918
10	0.47	0.3427	0.1892	0.0939
15	0.47	0.3435	0.1897	0.0943
20	0.47	0.3477	0.1923	0.0967
30	0.48	0.3511	0.1944	0.0987
40	0.48	0.3530	0.1957	0.0999
	<b>k</b>	0.5216	<b>0.2805</b>	0.1070
	<b>R<sup>2</sup></b>	0.9975	<b>0.9976</b>	0.9763

**Tabla III.18 Datos del análisis cinético. Efecto Temperatura= 35 °C (308.15 K)**

<b>Tiempo (min)</b>	<b>X<sub>Ag</sub></b>	<b>Difusión a través de la película líquida</b>	<b>Reacción química</b>	<b>Difusión a través de la capa de ceniza</b>
<b>0</b>	<b>0.00</b>	<b>0.0000</b>	<b>0.0000</b>	<b>0.0000</b>
<b>0.25</b>	<b>0.31</b>	<b>0.2207</b>	<b>0.1172</b>	<b>0.0380</b>
<b>0.5</b>	<b>0.51</b>	<b>0.3758</b>	<b>0.2100</b>	<b>0.1137</b>
1	0.51	0.3759	0.2100	0.1138
1.5	0.51	0.3787	0.2117	0.1155
3	0.51	0.3751	0.2095	0.1133
5	0.51	0.3779	0.2113	0.1150
7.5	0.50	0.3706	0.2066	0.1104
10	0.50	0.3687	0.2055	0.1093
15	0.50	0.3714	0.2071	0.1109
20	0.49	0.3609	0.2006	0.1046
30	0.49	0.3602	0.2001	0.1041
40	0.51	0.3776	0.2111	0.1148
	<b>k</b>	<b>0.7517</b>	<b>0.4199</b>	<b>0.2275</b>
	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>0.9950</b>	<b>0.9955</b>	<b>0.9821</b>

**Tabla III.19 Datos del análisis cinético. Efecto Temperatura= 45 °C (318.15 K)**

<b>Tiempo (min)</b>	<b>X<sub>Ag</sub></b>	<b>Difusión a través de la película líquida</b>	<b>Reacción química</b>	<b>Difusión a través de la capa de ceniza</b>
<b>0</b>	<b>0.00</b>	<b>0.0000</b>	<b>0.0000</b>	<b>0.0000</b>
<b>0.25</b>	<b>0.35</b>	<b>0.2481</b>	<b>0.1329</b>	<b>0.0483</b>
<b>0.5</b>	<b>0.58</b>	<b>0.4407</b>	<b>0.2522</b>	<b>0.1587</b>
1	0.60	0.4577	0.2636	0.1718
1.5	0.59	0.4473	0.2566	0.1637
3	0.59	0.4447	0.2548	0.1617
5	0.65	0.5009	0.2935	0.2079
7.5	0.64	0.4986	0.2919	0.2059
10	0.65	0.5010	0.2936	0.2080
15	0.70	0.5500	0.3292	0.2538
20	0.71	0.5630	0.3389	0.2668
30	0.71	0.5579	0.3351	0.2616
40	0.71	0.5664	0.3415	0.2702
	<b>k</b>	0.8815	<b>0.5043</b>	0.3174
	<b>R<sup>2</sup></b>	0.9974	<b>0.9995</b>	0.9754

**Tabla III.20 Datos del análisis cinético. Efecto Temperatura= 55 °C (328.15 K)**

<b>Tiempo (min)</b>	<b>X<sub>Ag</sub></b>	<b>Difusión a través de la película líquida</b>	<b>Reacción química</b>	<b>Difusión a través de la capa de ceniza</b>
0	0.00	0.0000	0.0000	0.0000
0.25	0.62	0.4735	0.2744	0.1846
0.5	0.78	0.6329	0.3941	0.3436
1	0.80	0.6631	0.4196	0.3804
1.5	0.83	0.6881	0.4415	0.4127
3	0.88	0.7523	0.5023	0.5035
5	0.88	0.7517	0.5017	0.5026
7.5	0.87	0.7446	0.4946	0.4919
10	0.88	0.7541	0.5041	0.5062
15	0.87	0.7443	0.4943	0.4915
20	0.87	0.7373	0.4875	0.4812
30	0.85	0.7177	0.4687	0.4531
40	0.87	0.7491	0.4991	0.4987
	<b>k</b>	<b>1.2658</b>	<b>0.7883</b>	<b>0.6871</b>
	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>0.9241</b>	<b>0.9512</b>	<b>0.9982</b>

**Tabla III.21 Datos del análisis cinético. Efecto Temperatura= 65 °C (328.15 K)**

<b>Tiempo (min)</b>	<b>X<sub>Ag</sub></b>	<b>Difusión a través de la película líquida</b>	<b>Reacción química</b>	<b>Difusión a través de la capa de ceniza</b>
<b>0</b>	<b>0.00</b>	<b>0.0000</b>	<b>0.0000</b>	<b>0.0000</b>
<b>0.25</b>	<b>0.92</b>	<b>0.8113</b>	<b>0.5656</b>	<b>0.5978</b>
<b>0.5</b>	<b>0.98</b>	<b>0.9391</b>	<b>0.7532</b>	<b>0.8473</b>
1	1.00	0.9807	0.8609	0.9474
1.5	0.97	0.8989	0.6820	0.7609
3	1.00	0.9792	0.8556	0.9435
5	1.00	0.9946	0.9263	0.9845
7.5	1.00	0.9804	0.8601	0.9468
10	1.00	0.9812	0.8629	0.9488
15	1.00	0.9908	0.9039	0.9741
20	1.00	0.9795	0.8568	0.9443
30	1.00	#¡NUM!	1.1020	#¡NUM!
40	1.00	0.9859	0.8812	0.9610
	<b>k</b>	<b>1.8781</b>	<b>1.5063</b>	<b>1.6946</b>
	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>0.9219</b>	<b>0.9605</b>	<b>0.9730</b>