



# UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

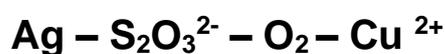
---

---

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

ÁREA ACADÉMICA DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y MATERIALES

CINÉTICA DE LIXIVIACIÓN DE PLATA CONTENIDA  
EN JALES INDUSTRIALES MEDIANTE EL SISTEMA



**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERO EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES

**PRESENTA:**

EDGAR OMAR SERRANO MEJIA

DIRECTORES DE TESIS:

DR. ISAURO RIVERA LANDERO  
DR. JUAN HERNÁNDEZ ÁVILA

PACHUCA, HGO. JUNIO DEL 2010.

# *Agradecimientos*

A dios por darme la vida y la fuerza cuando más lo necesite, por acompañarme en todo momento de mi vida y por su infinita gracia para lograr mi meta mas deseada. Gracias.

A mis padres el Sr. Leonardo Serrano Cervantes y la Sra. Dolores Mejía Rodríguez por su gran apoyo incondicional y su comprensión, por su amor y cariño durante todo este camino pero sobre todo por sus sabios consejos y su fortaleza para guiarme en este camino de la vida.

A mi hermana Griselda por ser una gran amiga que siempre me apoyo y me motivo para la terminación de esta tesis.

A mi cuñado Hugo por su apoyo incondicional que me brindo y por esas largas charlas de convivencia que me dejaron momentos de alegría y me ayudaron a entender la vida de otra manera. Gracias.

A mis sobrinos por la motivación de cariño brindada para la realización de este trabajo.

A Elsa Escamilla León por su apoyo y amor incondicional que con su ejemplo de esfuerzo y superación me ha enseñado que todo se puede con tan solo un poquito esforzarse.

A todos mis profesores del AACTyM por haber contribuido en mi formación profesional y por compartir sus conocimientos y experiencias.

A mis directores de tesis Dr. Isauro Rivera Landero, Dr. Juan Ávila Hernández por su amistad, confianza y profesionalismo para la realización de este trabajo de titulación sobre todo que se tomaron el tiempo y la dedicación para mejorarlo al máximo.

Al Químico Martín Alamilla Medel por todo su apoyo y paciencia para la realización de los análisis por absorción atómica.

A mis sinodales por su apoyo en la revisión de este trabajo de tesis.

Gracias al Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales en la UAEH, por el uso de los laboratorios para la realización del presente trabajo.

A todos mis compañeros de la carrera, Liliana, Paola, Alejandra, Fernando Altamirano, Miguel, Fabián Mata, Marcelino, Edgardo, Noe, Marcos, Stolkin, Salvador, Tena, Roberto, Famari, Miriam, Diana, Martha, Benjamín, Julio Cesar, Yasser, Paulino, Gabriel, Fher, Hugo, Sandra, Lowy, Ishac, Cesar, Harold, Moises, por todo los momentos que compartimos en el aula y en las bienvenidas.

## RESUMEN

A la minería hidalguense corresponde el registro de importantes avances en la historia de la tecnología extractiva que se han significado como aportes universales, basta mencionar la técnica del beneficio de patio que Bartolomé de Medina creó en Hidalgo para la explotación de la plata y permaneció vigente por más de 300 años.

En Hidalgo resulta válido expresar la existencia de una cultura minera, ya que tiene una tradición de más de 453 años, en los que ha producido el 6 % de la plata a nivel mundial, se mantiene el Estado de Hidalgo como de los primeros líderes en la extracción de metales como la plata, plomo, cobre, zinc y cadmio, entre otros, generando así mismo un importante volumen de desechos mineros (escombreras o jal) los cuales representan un problema de tipo ambiental, económico, social y metalúrgico. Por lo cual, en esta investigación se plantea su reaprovechamiento y la recuperación de la plata contenida en ellos. Para ello se realizó la caracterización exhaustiva de las escombreras de Dos Carlos de la ciudad de Pachuca, Estado de Hidalgo, México.

El material utilizado contenía la siguiente composición química: 56 g de Ag /ton., 0.6 g de Au /ton., y de 70.43 % wt de  $\text{SiO}_2$ , 7.032 % wt de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 2.69 % wt de Fe, 0.46 % wt de Mn, 0.04 % wt de Zn y 0.026 % wt de Pb. Las fases mineralógicas determinadas fueron: Cuarzo, Albita, calcopirita – Plata, Berlinita, Ortoclasa, Jarosita de Potasio, Natrojarosita. Por otra parte en la cinética de lixiviación en medio tiosulfatos de la plata contenida en las escombreras se observó que el efecto de la concentración de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  sobre la velocidad de reacción fue notable obteniendo recuperaciones de Ag en solución de 38.5% para una concentración de tiosulfatos de 0.1 M hasta 77.9 % para una concentración de 0.5 M respectivamente y se establece que el orden de la reacción es de  $n=0.93$ , para las temperaturas en un rango de 288 a 328 °K se tuvieron recuperaciones respectivamente de 51 y 93 % de Ag, obteniendo una  $E_a=45.55 \text{ KJ mol}^{-1}$ , lo cual indica que la reacción es controlada por la reacción química. Por su parte, el pH no tiene un marcado efecto para los rangos de 10 a 11. Por su parte, la velocidad de agitación no presenta un efecto

considerable sobre el valor de la velocidad de reacción de la lixiviación, en los rangos estudiados.

Por lo anterior y en base a lo planteado en este proyecto se determino que las escombreras por su composición química y mineralógica es posible volverlas a reprocessar para la recuperación de plata principalmente por métodos no convencionales (tiosulfatos) y que es una alternativa viable obteniendo recuperaciones superiores al 97 % de plata en solución.

# ÍNDICE

	PÁG.
Resumen.....	i
Índice de figuras .....	v
Índice de tablas.....	vii
<b>I INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
Justificación.....	3
Objetivo.....	4
Objetivos específicos.....	4
<b>II ANTECEDENTES.....</b>	<b>5</b>
2.1 Generalidades.....	5
2.2 Fuentes secundarias de metales preciosos.....	8
2.3 Posibles usos de las escombreras como material industrial alternativo.....	10
2.4 Lixiviación.....	11
2.4.1 Factores que influyen en la disolución de oro y plata.....	12
2.4.2 Sistema de lixiviación con tiosulfatos.....	12
2.4.3 El sistema $\text{Ag S}_2\text{O}_3^{2-}$ .....	13
2.4.4 Valorización de plata, aspectos económicos, tecnológicos y ecológicos.....	13
2.4.5 Lixiviación de plata.....	14
2.5 Consideraciones cinéticas.....	15
2.5.1 Reacciones heterogéneas.....	15
2.5.2 Velocidad de reacción en sistemas heterogéneos.....	19
2.5.3 Efecto del área superficial.....	20
2.5.4 Efecto de la concentración.....	21
2.5.5 Conversión X.....	21
2.6 Dependencia de la temperatura según la ecuación de Arrhenius.....	22
2.7 Selección de un modelo.....	23
2.8 Modelo de núcleo sin reaccionar para partículas esféricas de tamaño	

	constante.....	24
<b>III</b>	<b>MATERIAL, EQUIPO Y DESARROLLO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>29</b>
3.1	Caracterización química.....	29
3.2	Lixiviación en medio tiosulfatos (S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	30
	3.2.1. Materiales y equipo.....	30
	3.2.2 Metodología.....	31
	3.2.3 Desarrollo experimental.....	32
<b>IV</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>34</b>
4.1	Análisis por Difracción de Rayos X.....	34
4.2	Análisis Químico Cuantitativo.....	36
4.3	Resultados de la cinética de lixiviación con tiosulfatos.....	38
	4.3.1 Estequiometría de la reacción en medio tiosulfatos.....	38
4.4	Estudio cinético de lixiviación de plata con tiosulfatos.....	39
	4.4.1 Efecto de la concentración de tiosulfatos.....	39
<b>V</b>	<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>90</b>
	<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>92</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA		PÁG.
2.1	Representación de una partícula reactante cuando la difusión a través de la película líquida es la etapa controlante de la reacción.....	26
2.2	Representación de una partícula reactante cuando la reacción química es la etapa controlante.....	28
3.1	Espectrofotómetro de absorción atómica.....	29
3.2	Esquema del equipo empleado para la lixiviación de Ag.....	33
4.1	Difractograma de rayos X de las escombreras.....	36
4.2	Efecto $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 0.1 \text{ M}$ .....	41
4.3	Efecto $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 0.2 \text{ M}$ .....	42
4.4	Efecto $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 0.3 \text{ M}$ .....	43
4.5	Efecto $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 0.4 \text{ M}$ .....	44
4.6	Efecto $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 0.5 \text{ M}$ .....	45
4.7	Efecto $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]$ .....	46
4.8	Dependencia de la $K_{\text{exp}}$ en función a la $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$ . ....	47
4.9	Extracción de Ag en función del tiempo, efecto velocidad de agitación= $200 \text{ min}^{-1}$ .....	50
4.10	Extracción de Ag en función del tiempo, efecto velocidad de agitación= $300 \text{ min}^{-1}$ .....	51
4.11	Extracción de Ag en función del tiempo, efecto velocidad de agitación= $400 \text{ min}^{-1}$ .....	52
4.12	Extracción de Ag en función del tiempo, efecto velocidad de agitación= $600 \text{ min}^{-1}$ .....	53
4.13	Extracción de Ag en función del tiempo, efecto velocidad de agitación= $800 \text{ min}^{-1}$ .....	54
4.14	Extracción de Ag en función del tiempo, efecto velocidad de agitación..	55
4.15	Dependencia de $K_{\text{exp}}$ en función a la velocidad de agitación.....	56
4.16	Extracción de Ag en función del tiempo, efecto temperatura= $288 \text{ }^\circ\text{K}$ ....	59
4.17	Extracción de Ag en función del tiempo, efecto temperatura= $298 \text{ }^\circ\text{K}$ ....	60
4.18	Extracción de Ag en función del tiempo, efecto temperatura= $308 \text{ }^\circ\text{K}$ ....	61
4.19	Extracción de Ag en función del tiempo, efecto temperatura= $318 \text{ }^\circ\text{K}$ ....	62
4.20	Extracción de Ag en función del tiempo, efecto temperatura= $328 \text{ }^\circ\text{K}$ ....	63
4.21	Extracción de Ag en función del tiempo, efecto temperatura.....	65
4.22	Dependencia de $K_{\text{exp}}$ en función de la temperatura, energía de activación $E_a=45.55 \text{ KJ/mol}^{-1}$ .....	66
4.23	Extracción de Ag en función del tiempo, efecto presión parcial de $\text{O}_2 = 0.2 \text{ atm}$ .....	69
4.24	Extracción de Ag en función del tiempo, efecto presión parcial de $\text{O}_2 = 1 \text{ atm}$ .....	70
4.25	Extracción de Ag en función del tiempo, efecto presión parcial de $\text{O}_2$ .....	71
4.26	Extracción de Ag en función del tiempo, efecto $\text{pH} = 4$ .....	73
4.27	Extracción de Ag en función del tiempo, efecto $\text{pH} = 6$ .....	74
4.28	Extracción de Ag en función del tiempo, efecto $\text{pH} = 8$ .....	75
4.29	Extracción de Ag en función del tiempo, efecto $\text{pH} = 10$ .....	76
4.30	Extracción de Ag en función del tiempo, efecto $\text{pH} = 12$ .....	77
4.31	Extracción de Ag en función del tiempo, efecto $\text{pH}$ .....	79

<b>FIGURA</b>		<b>PÁG.</b>
4.32	Dependencia de la $K_{exp}$ en función del pH.....	80
4.33	Extracción de Ag en función del tiempo, efecto $[Cu^{2+}] = 0.05 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ .....	82
4.34	Extracción de Ag en función del tiempo, efecto $[Cu^{2+}] = 0.10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ .....	83
4.35	Extracción de Ag en función del tiempo, efecto $[Cu^{2+}] = 0.15 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ .....	84
4.36	Extracción de Ag en función del tiempo, efecto $[Cu^{2+}] = 0.20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ .....	85
4.37	Extracción de Ag en función del tiempo, efecto $[Cu^{2+}] = 0.25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ .....	86
4.38	Extracción de Ag en función del tiempo, efecto $[Cu^{2+}] = 0.30 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ .....	87
4.39	Extracción de Ag en función del tiempo, efecto $[Cu^{2+}]$ .....	88
4.40	Dependencia de $K_{exp}$ en función de la $[Cu]^{2+}$ . Orden de reacción $n = 0.30$ .....	89

## ÍNDICE DE TABLAS

TABLA		PÁG.
3.1	Reactivos utilizados para la lixiviación en medio tiosulfatos.....	30
3.2	Condiciones experimentales de la cinética de lixiviación en medio tiosulfatos.....	31
4.1	Análisis cualitativo por Difracción de Rayos X.....	34
4.2	Análisis cualitativo por DRX de donde se observo la presencia de jarosita.....	35
4.3	Composición química promedio de las escombreras de dos Carlos.....	37
4.4	Lixiviación de Ag: efecto $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 0.1 \text{ M}$ .....	41
4.5	Lixiviación de Ag: efecto $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 0.2 \text{ M}$ .....	42
4.6	Lixiviación de Ag: efecto $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 0.3 \text{ M}$ .....	43
4.7	Lixiviación de Ag: efecto $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 0.4 \text{ M}$ .....	44
4.8	Lixiviación de Ag: efecto $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 0.5 \text{ M}$ .....	45
4.9	Dependencia de $K_{\text{exp}}$ en función de la concentración de tiosulfatos.....	47
4.10	Recuperación de Ag: efecto velocidad de agitación= $200 \text{ min}^{-1}$ .....	50
4.11	Recuperación de Ag: efecto velocidad de agitación= $300 \text{ min}^{-1}$ .....	51
4.12	Recuperación de Ag: efecto velocidad de agitación= $400 \text{ min}^{-1}$ .....	52
4.13	Recuperación de Ag: efecto velocidad de agitación= $600 \text{ min}^{-1}$ .....	53
4.14	Recuperación de Ag: efecto velocidad de agitación= $800 \text{ min}^{-1}$ .....	54
4.15	Dependencia de $K_{\text{exp}}$ en función de la velocidad de agitación.....	56
4.16	Recuperación de Ag: efecto temperatura= $288 \text{ }^\circ\text{K}$ .....	59
4.17	Recuperación de Ag: efecto temperatura= $298 \text{ }^\circ\text{K}$ .....	60
4.18	Recuperación de Ag: efecto temperatura= $308 \text{ }^\circ\text{K}$ .....	61
4.19	Recuperación de Ag: efecto temperatura= $318 \text{ }^\circ\text{K}$ .....	62
4.20	Recuperación de Ag: efecto temperatura= $328 \text{ }^\circ\text{K}$ .....	63
4.21	Dependencia de $K_{\text{exp}}$ en función con la temperatura.....	66
4.22	Recuperación de Ag: efecto presión parcial de $\text{O}_2 = 0.2 \text{ atm}$ .....	69
4.23	Recuperación de Ag: efecto presión parcial de $\text{O}_2 = 0.1 \text{ atm}$ .....	70
4.24	Recuperación de Ag: efecto $\text{pH} = 4$ .....	73
4.25	Recuperación de Ag: efecto $\text{pH} = 6$ .....	74
4.26	Recuperación de Ag: efecto $\text{pH} = 8$ .....	75
4.27	Recuperación de Ag: efecto $\text{pH} = 10$ .....	76
4.28	Recuperación de Ag: efecto $\text{pH} = 12$ .....	77
4.29	Dependencia de $K_{\text{exp}}$ en función del $\text{pH}$ .....	79
4.30	Recuperación de Ag: efecto $[\text{Cu}^{2+}] = 0.05 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ .....	82
4.31	Recuperación de Ag: efecto $[\text{Cu}^{2+}] = 0.10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ .....	83
4.32	Recuperación de Ag: efecto $[\text{Cu}^{2+}] = 0.15 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ .....	84
4.33	Recuperación de Ag: efecto $[\text{Cu}^{2+}] = 0.20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ .....	85
4.34	Recuperación de Ag: efecto $[\text{Cu}^{2+}] = 0.25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ .....	86
4.35	Recuperación de Ag: efecto $[\text{Cu}^{2+}] = 0.30 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ .....	87
4.36	Dependencia de $K_{\text{exp}}$ en función de $[\text{Cu}]^{2+}$ .....	89
4.37	Parámetros óptimos de lixiviación propuestos para la recuperación de Ag.....	90

## CAPÍTULO I

### INTRODUCCIÓN.

El procesamiento de minerales que contienen plata y oro, han incluido diferentes tecnologías como son: beneficio de patio, los tanques Pachuca, hasta circuitos con tecnologías vigentes en molienda, flotación y cianuración; lo cual ha generado un volumen importante de escombreras de aproximadamente 112 M ton dando como resultado cuatro depósitos de este material con contenidos de Ag y Au que oscilan entre 25 – 120 gton<sup>-1</sup> y de 0.3-1.5 gton<sup>-1</sup> (15,7,34), respectivamente en el Estado de Hidalgo (34).

Debido a la actividad minero metalúrgica que por más de 453 años se ha venido realizando en esta región, podemos encontrar minerales piríticos y cuarcíferos donde los valores de oro y plata vienen encapsulados en partículas de cuarzo, cuyo tamaño porcentualmente mayoritario es del orden de  $-75 \mu\text{m}$  (60-65%) (26), lo cual reduce la extracción de estos tipos de metales por procesos convencionales anteriormente citados, por otro lado la presencia de otros elementos y especies consumidoras de cianuro (cianicidas) no permiten en muchos casos lograr una extracción adecuada de los valores metálicos, así como también, la plata contenida en compuestos refractarios y jarosíticos constituyen un problema metalúrgico de los procesos convencionales (1), y debido a esto la molienda fue la principal operación unitaria a estudiar desde el punto de vista cinético (10,26,82), ya que permitirá la liberación óptima de los contenidos metálicos y con ello permitir la aplicación de procesos no convencionales como la lixiviación con tiosulfatos para optimizar las condiciones de recuperación de Ag y Au a través de estos procesos.

A la fecha se han realizado diferentes trabajos de investigación sobre lixiviación, siendo la extracción con cianuro más estudiada y muy pocos en medio tiosulfato para la recuperación de Ag de las diferentes escombreras esencialmente del Estado de Hidalgo.

El sistema de cianuración es el más utilizado desde hace más de 100 años, debido principalmente a la gran capacidad del ión  $\text{CN}^-$  para formar complejos con la plata. El agente oxidante utilizado es oxígeno o aire. La desventaja de este sistema es la gran aparición de minerales inertes al cianuro conocidas como refractarios y efectos tóxicos por el cianuro muy elevados con cifras alarmantes en cuanto a su impacto sobre la salud humana, por lo que actualmente su uso a nivel mundial tiende a reducirse <sup>(18)</sup>.

Otra razón de interés para buscar alternativas al cianuro como reactivo lixivante es intentar aumentar el grado de disolución de metales preciosos contenidos en minerales refractarios, donde el cianuro es poco selectivo y se obtienen bajas recuperaciones metálicas. Por otra parte, los sistemas basados en la lixiviación con tiosulfato ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) son considerados como una alternativa no tóxica al proceso convencional <sup>(32,40)</sup> ya que una de las ventajas del método con respecto al cianuro es la selectividad en la extracción de plata contenida en fases refractarias, aunque una de las principales desventajas sea la poca estabilidad del ión tiosulfato. Sin embargo, la química y cinética de dicho proceso actualmente representa un reto en el sector metalúrgico ya que pocas investigaciones han sido publicadas al respecto, lo que sugiere que la lixiviación con tiosulfatos parece ser una alternativa real a la cianuración convencional, por lo cual se estudió la cinética de disolución de plata contenida en escombreras minerales mediante el sistema  $\text{O}_2 - \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , así como por el método tradicional de cianuración.

**JUSTIFICACIÓN:**

El problema consiste en aproximadamente 112 millones de toneladas de residuos de la actividad minera total del distrito minero Pachuca Real del Monte, y de 14.3 millones de toneladas en particular de las escombreras de Dos Carlos, con una distribución granulométrica del orden de  $-75\mu\text{m}$  (60-75%) a las que se les denominan escombreras (jales) y que se han venido acumulando a lo largo de 4.5 siglos de actividad minera. Este polvo impalpable cuya composición principal es de 70% de sílice conteniendo valores metálicos, los cuales constituyen el principal problema, ya que son verdaderos focos de contaminación y al mismo tiempo, técnicamente (convencional) difíciles de tratar para la recuperación de la plata contenida en esos depósitos. Sin embargo, las condiciones del mercado de la plata son inmejorables, ya que ha alcanzado sus máximos niveles de los últimos 25 años (19.80 dol./oz troy) y por tanto esta situación representa una magnífica oportunidad para el tratamiento exitoso de esos residuos con tecnología convencional y no convencional; es decir, recuperación de la plata contenida en tales escombreras.

La relevancia de esta propuesta, se puede resumir en el encontrar los parámetros óptimos para lograr la máxima recuperación de plata en menos tiempo, para tal efecto se realizara un exhaustivo estudio cinético de la reacción de lixiviación de plata en el sistema  $\text{Ag} - \text{O}_2 - \text{S}_2\text{O}_3^{2-} - \text{Cu}^{2+}$ .

Por lo anterior y dada la importancia de este tipo de estudios, su justificación es planamente entendible, principalmente en países como el nuestro, que intenta estar a la vanguardia en la investigación y aplicación científica.

## **OBJETIVO GENERAL**

El objetivo general es el lograr las condiciones óptimas de operación y máximas recuperaciones de plata contenida en las escombreras de Dos Carlos, mediante un estudio cinético de lixiviación con tiosulfatos en el sistema  $\text{Ag} - \text{S}_2\text{O}_4^{2-} - \text{Cu}^{2+} - \text{O}_2$ .

## **OBJETIVO PARTICULAR**

1.- Estudiar la cinética de la reacción de lixiviación de plata en el sistema  $\text{Ag} - \text{S}_2\text{O}_3^{2-} - \text{O}_2 - \text{Cu}^{2+}$ , analizando los principales parámetros que intervienen en la reacción, tales como:  $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$ ,  $\text{Po}_2$ ,  $[\text{Cu}^{2+}]$ , temperatura, pH, velocidad de agitación.

2.- determinar la estequiometría y naturaleza de la reacción de plata en el sistema  $\text{Ag} - \text{S}_2\text{O}_3^{2-} - \text{O}_2 - \text{Cu}^{2+}$ .

3.- Obtener recuperaciones de plata, con el sistema estudiado, superiores al 95%.

4.- Proponer un proceso óptimo de recuperación de plata contenida en jales minerales.

## CAPÍTULO II

### ANTECEDENTES

#### 2.1 GENERALIDADES

El Estado de Hidalgo es poseedor de una antigua y rica tradición minera, los primeros ensayos de exploración y reconocimiento de yacimientos en lo que hoy constituye territorio Hidalguense se remontan al período prehispánico: la minería se consolida en estas tierras durante la colonia y más tarde en el México independiente adquiere auge y se establece como importante actividad económica de nuestro país.

La región Pachuca–Real del Monte <sup>(7, 34)</sup>, es rica en minerales metálicos con leyes importantes de plata que llegan hasta 250 g/ton <sup>(16)</sup>, asociada con Pb, Zn, Au y Cu, de tipo hidrotermal <sup>(9)</sup>; y se infiere el periodo geológico del Terciario para esta mineralización. Esta región minera está subdividida en dos distritos: el primero, comprende los municipios de: Pachuca, Mineral del Monte y Mineral del Chico: Ag-Pb-Zn-Au, con extensión aproximada de 130 Km<sup>2</sup> <sup>(16)</sup>; en este distrito existen numerosas obras mineras que produjeron minerales de Ag, Pb y Zn por lo cual en esta zona se encuentran tres de los depósitos más importantes de escombreras del Estado de Hidalgo y el segundo distrito del Arenal-Actopan: Au-Ag <sup>(26)</sup>.

En tanto la región de Zimapán, se localiza a 95 Km. en línea recta al NW de la ciudad de Pachuca, contiene mineralización de tipo Skarn <sup>(9,16)</sup>; y yacimientos hidrotermales; el primero es de tipo cálcico Zn-Pb-Ag (COFOMIN, 1961), con una edad de 62.62 M.a. y el segundo, es epitermal de Ag-Pb -[Zn-Cu] de 30 M.a., además contiene mineralización polimetálica de Pb-Zn y Ag en forma de sulfuros y sulfosales en un área de 45 Km<sup>2</sup> <sup>(9)</sup>, por lo cual en esta región minera se encuentra el cuarto depósito de escombreras en importancia por su contenido en Ag y Au en el Estado <sup>(26)</sup>.

Por otra parte la actividad minero-metalúrgica que se viene realizando sistemáticamente en el Estado de Hidalgo, data desde hace más de 453 años en los

que se ha producido el 6 % de Ag a nivel mundial y se ha centrado preferentemente en la metalurgia extractiva de Ag y Au <sup>(7)</sup>. Esta actividad ha dado por resultado la acumulación de aproximadamente 112 millones de toneladas de escombreras (residuos de la minería), los cuales podemos clasificar en diferentes tipos, dentro de los más comunes se tienen: Aguas de drenaje de mina, aguas de transporte de sólidos <sup>(1)</sup>, montones de minerales abandonados sin procesamiento (terreros) y desechos de minerales procesados conocidos como escombreras (jales) <sup>(26)</sup>, siendo éstos los más abundantes en el Estado <sup>(50)</sup>. Los cuales ocupan una superficie de 1500 hectáreas cuyos contenidos de metales preciosos de Ag y Au oscilan entre los 35 y 71 g/Ton. y de 0.2-0.6 g/Ton <sup>(10, 32, 18, 33)</sup>.

La característica de estas escombreras es que fueron producidos en tres períodos tecnológicamente diferentes: a) por 350 años de explotación en forma rudimentaria, conocida como Beneficio de patio (molienda–amalgamación), b) por 47 años de explotación por medio de molienda–cianuración y c) por 52 años de explotación intensa de molienda–flotación–cianuración. Obviamente los residuos más antiguos son los que se encuentran en la base de los depósitos y son los que presentan mayores contenidos de Ag y Au <sup>(10)</sup>. La mayoría de los minerales de oro y plata de la región del Estado de Hidalgo, se encuentran asociados a diferentes minerales sulfurosos tales como pirita, galena, blenda, etc. determinados por diferentes condiciones tales como afinidad química y mineralógica <sup>(7)</sup>. Dado al tonelaje, las leyes metálicas y precios de estos metales, especialmente plata, convierten a estos residuos en muy atractivos desde el punto de vista económico.

Así mismo, muchos de los minerales de oro y plata son refractarios a los procesos convencionales de extracción, lo cual hace difícil su recuperación. Una situación bastante común que da la refractariedad de tales minerales, es la distribución del Au y Ag en sulfuros de hierro, formados principalmente por las especies de pirita, arsenopirita o ambas a la vez <sup>(32, 40, 18, 33)</sup>.

Para liberar los metales preciosos contenidos en este tipo de minerales, es necesario realizar un tratamiento previo de oxidación de la matriz sulfurosa que permita el contacto directo de los metales con el reactivo de lixiviación <sup>(10, 17, 32, 40, 18, 33)</sup>.

De forma general, el proceso de cianuración es el más ampliamente utilizado para la extracción de Au y Ag a partir de sus minerales. Este proceso convencional utiliza oxígeno que se encuentra en el aire como oxidante y al ión  $CN^-$  como agente complejante <sup>(17)</sup>. Este método se basa en que el oro y la plata se disuelven fácilmente en solución acuosa diluida de cianuro de sodio o de potasio, con relativa facilidad si se mantienen condiciones oxidantes favorables <sup>(2,3)</sup>; sin embargo, debido a la naturaleza de este tipo de minerales que se encuentran asociados a diferentes minerales sulfurosos tales como pirita, pirrotita, marcasita, entre otros, se han encontrado dificultades en el tratamiento de los mismos y por ello son considerados como refractarios.

Muchos de estos minerales son altamente refractarios y no pueden ser satisfactoriamente tratados por cianuración convencional, constituyendo un serio problema, debido a los elevados consumos de cianuro y las recuperaciones limitadas, lo que conduce a investigar nuevos esquemas de pretratamiento que logren disminuir el consumo de cianuro y lograr así un incremento en la recuperación de Au y Ag <sup>(38)</sup>.

## 2.2 FUENTES SECUNDARIAS DE METALES PRECIOSOS

La extracción de metales secundarios es realizado por productores que los obtienen de una serie de fuentes, que pueden clasificarse, según su origen en: escorias, lodos, escombreras, polvos, cenizas, efluentes, etc.; procesos a los que son sometidos para tratar estos residuos: electrometalúrgico o hidrometalúrgico; el estado en que se encuentre el metal en el residuo: disolución o sólido <sup>(23)</sup>.

De tal manera, que las fuentes secundarias de metales podrían clasificarse como:

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

El tratamiento y aprovechamiento de éstos permite contribuir de igual forma a la remediación del impacto ecológico que constituyen por sí mismos <sup>(33)</sup>, ya que estas escombreras contienen elementos que se consideran nocivos <sup>(40)</sup>, y que al mismo tiempo pueden estar en cantidades económicas como el zinc, plomo, cobre, plata y en mínimas cantidades el oro <sup>(16)</sup>.

Por otro lado, la presencia de otros elementos y especies consumidoras de cianuro “cianicidas” <sup>(12)</sup>, no permite en muchos casos lograr una extracción adecuada de los valores metálicos. Todo ello ha originado que en la mayoría de las “escombreras” producidas sistemáticamente desde tiempos remotos (1555 a la fecha), existan contenidos apreciables de plata (y Au en menor medida), debido a que estos metales han quedado atrapados principalmente en las partículas de cuarzo o bien no pudieron ser efectivamente cianurados debido al efecto cianicida por especies

distintas a la Ag y el Au que consumen preferentemente el cianuro. Es por ello la importancia económica de las escombreras de Hidalgo, como fuente atractiva de plata y en menor medida, de oro; por lo que el estudio de la cinética de molienda y otros procesos no convencionales como la hidrometalurgia con tiosulfatos, podrían lograr una mayor recuperación de valores metálicos <sup>(33)</sup>.

Por lo anterior, es necesario realizar la caracterización de dichas escombreras y la utilización de técnicas de lixiviación en medio tiosulfatos y medio cianuro.

Por lo tanto, en este proyecto se plantea la recuperación de tales valores metálicos, los cuales se encuentran en las partículas cuyo tamaño porcentualmente mayoritario es del orden de  $-75 \mu\text{m}$  (60-65%) <sup>(33)</sup>.

Por lo anterior este es el problema principal desde el punto de vista tecnológico ya que desde el punto de vista metalúrgico, es bien sabido que los estudios de caracterización y lixiviación son fundamentales para la viabilidad de la reutilización de estos desechos <sup>(17)</sup>, por lo cual no deben verse solamente como desechos contaminantes, sino como una alternativa de reservas de materiales industriales, por sus contenidos de óxidos de silicio, hierro, aluminio, sodio y potasio principalmente <sup>(49,19,15)</sup>, así como su mineralogía y la distribución de los elementos químicos en sus fases primaria y secundaria <sup>(31)</sup>, y por eso la molienda es la principal operación unitaria a estudiar desde el punto de vista cinético, ya que permitirá la liberación óptima de los contenidos metálicos arriba citados y obtener la configuración óptima de los circuitos de molienda para lograr: a) una molienda superior al 47% de partículas en la malla  $-400+500$  ( $-37+25\mu\text{m}$ ) serie Tyler, b) optimización en el uso del agua en la pulpa, c) corte correcto del tamaño de clasificación mínima y d) estricto control del tamaño de partícula y con ello permitir la aplicación de procesos convencionales como la cianuración y alternativamente realizar estudios cinéticos de procesos no convencionales como la lixiviación con tiosulfatos para establecer las mejores condiciones de recuperación de la plata a través de este proceso no convencional <sup>(33)</sup>.

## **2.3 POSIBLES USOS DE LAS ESCOMBRERAS COMO MATERIAL INDUSTRIAL ALTERNO**

A estos residuos se les considera en forma adicional que pueden ser utilizados para la industria de la construcción, en fabricación de blocks, vidrio, como relleno, etc; después de haberle extraído la plata, ya que la composición química y las propiedades físicas de las escombreras de Pachuca revelaron que pueden ser utilizados como materia prima para la industria cerámica <sup>(49)</sup>, determinándose también que es factible de ser utilizados siempre y cuando se les adicione un aglutinante el cual permitirá tener una buena liga del material; así mismo, pudiesen ser una alternativa para la industria del cemento por su contenido de sílice <sup>(31,39)</sup>, y para la fabricación de materiales de construcción, así como un sustituto de feldespatos mixtos en la industria cerámica <sup>(49,15)</sup>.

Por otra parte, debido a la plusvalía que representan estas superficies urbanas de aproximadamente 1500 hectáreas <sup>(61)</sup> (dentro de la ciudad) libres de esos residuos; entonces esos depósitos y su reciclado son potencialmente atractivos desde el punto de vista urbanístico, social y ambiental, ya que éstos representan las fuentes secundarias de residuos de metales que en la actualidad, algunos de estos residuos ya son tratados para conseguir un beneficio secundario y evitar la pérdida de materiales valiosos, a la vez que se disminuye el costo de almacenamiento y colocación de estos residuos, así como el impacto ambiental que provocan. Además, la gestión de residuos está basada en un alto nivel de protección al medio ambiente, constituyéndose como objetivo prioritario en todo el mundo <sup>(24,30)</sup>.

## 2.4. LIXIVIACIÓN

A la fecha se han realizado trabajos de investigación sobre lixiviación siendo los sistemas más estudiados los de extracción basados en cianuro y muy pocos en medio tiosulfato para la recuperación de plata contenida en escombreras esencialmente del Estado de Hidalgo <sup>(45)</sup>.

El sistema de cianuración es el más utilizado desde hace más de 100 años, debido principalmente a la gran capacidad del ión  $CN^-$  para formar complejos con plata. El agente oxidante utilizado es oxígeno o aire, la desventaja de este sistema es el negativo impacto ambiental debido a su toxicidad y la aparición de minerales inertes a la solución de cianuro conocidos como refractarios <sup>(11)</sup>.

Otro sistema estudiado es el de tiosulfatos, el cual parece ser una buena alternativa para la extracción de plata en los minerales sulfurados y refractarios. Este método es desarrollado en sistemas amoniacales para mantener la solubilidad de los iones de cobre, el cual es parte importante de la disolución de plata. Una de las ventajas del método con respecto al cianuro, es la selectividad en la extracción de plata contenida en fases refractarias, aunque una de las principales desventajas sea la poca estabilidad del ión tiosulfato <sup>(35)</sup>.

Así mismo, en la actualidad los estudios recientes en tiosulfatos no establecen claramente los valores de concentraciones óptimos para la lixiviación de oro y plata contenidos en los concentrados minerales, por lo que en este trabajo se pretende determinar las concentraciones óptimas para la lixiviación con tiosulfatos con el fin de permitir obtener la mayor recuperación de la plata.

### 2.4.1. FACTORES QUE INFLUYEN EN LA DISOLUCIÓN DE ORO Y PLATA

Los factores principales que influyen en la disolución de oro y plata son las concentraciones de cianuro y oxígeno, temperatura, pH, área superficial, velocidad de agitación y la presencia de otros iones en la solución <sup>(26,43)</sup>.

Por otra parte en la actualidad el cianuro es el reactivo químico más ampliamente utilizado para la recuperación de metales preciosos. Sin embargo, es asimismo el más tóxico. La contaminación ambiental por dicho reactivo es muy elevada, con cifras alarmantes en cuanto a su impacto sobre la salud humana, por lo que su uso a nivel mundial, tiende cada vez más a estar prohibido <sup>(25,28)</sup>. Otra razón de interés para buscar alternativas al cianuro como reactivo lixivante es intentar aumentar el grado de disolución de metales preciosos contenidos en minerales refractarios, donde el cianuro es poco selectivo y se obtienen bajas recuperaciones metálicas <sup>(41)</sup>.

### 2.4.2. SISTEMA DE LIXIVIACIÓN CON TIOSULFATOS

Los sistemas basados en la lixiviación con tiosulfatos ( $S_2O_3^{2-}$ ) son considerados como una alternativa no tóxica al proceso convencional <sup>(20,27)</sup> y como medio de disolución de minerales refractarios <sup>(40)</sup>, ya que una de las ventajas del método, con respecto al cianuro, es la selectividad en la extracción de plata contenida en fases refractarias, aunque una de las principales desventajas sea la poca estabilidad del ión tiosulfato. Sin embargo, la química y cinética de dicho proceso actualmente representa un reto en el sector metalúrgico, ya que pocas investigaciones han sido publicadas al respecto. Por lo cual es importante estudiar la cinética de disolución de plata contenida en concentrados provenientes de la flotación–cianuración de las escombreras minerales utilizando una alternativa a la cianuración convencional, es decir, se plantea la disolución de plata mediante el sistema  $O_2-S_2O_3^{2-}$ .

### 2.4.3. El sistema $\text{AgS}_2\text{O}_3^{2-}$

El tiosulfato ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) es ampliamente utilizado para solubilizar los haluros de plata presentes en las emulsiones de los procesos fotográficos. A bajas concentraciones de tiosulfato, la principal especie de plata es  $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ , a altas concentraciones de Tiosulfato, se forman otras especies como  $\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_6^{10-}$ ; ambos complejos son muy solubles en agua y constituyen la base principal de los fijadores fotográficos agotados <sup>(35)</sup>.

No obstante para el caso de minerales sulfurados (Ag) y en lo particular de las escombreras, pocos estudios han sido llevados a cabo con tiosulfatos debido a la mineralogía y a la complejidad de la química de la solución <sup>(5, 21,13)</sup>.

### 2.4.4 Valorización de plata, aspectos económicos, tecnológicos y ecológicos

Es evidente que la recuperación de plata a partir de escombreras juega un papel muy importante en la ocupación tecnológica de cualquier nación, por lo tanto la preocupación por abordar temas encaminados a este objetivo.

El impacto económico es realmente grande ya que actualmente las escombreras del distrito minero Pachuca-Real del Monte contienen alrededor de 180.377 millones de onzas de plata <sup>(14)</sup>, para lo cual existen algunos procesos encaminados a la recuperación de la misma sin el uso tradicional del cianuro, lo cierto es que cada día se desecha una cantidad importante de plata que no es recuperada adecuadamente por medio de procesos convencionales (cianuración).

Referente al impacto ambiental de las escombreras, estas se consideran como residuos peligrosos bajo la normatividad ambiental, estableciendo que cualquier residuo material que contenga más de 4 ppm de plata será considerado como tal <sup>(30)</sup>.

Así mismo, es bien sabido que el cianuro es muy dañino al medio ambiente por su elevada toxicidad y por las grandes cantidades de descargas que son vertidas diariamente y expuestas al ecosistema y representando cifras alarmantes en cuanto a su impacto sobre la salud humana.

Por otra parte, con el desarrollo de este proyecto se tiene el interés para buscar nuevas alternativas al cianuro como reactivo lixivante, por lo cual se proponen los procesos basados en la lixiviación con tiosulfatos ( $S_2O_3^{2-}$ ), ya que son considerados como una alternativa no toxica al proceso de cianuración convencional.

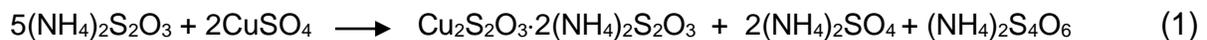
Por lo anterior, se estudiarán los principales parámetros de dicho sistema lixivante, tales como presión parcial de oxígeno, concentración de tiosulfatos, concentración de  $Cu^{2+}$ , concentración de  $OH^-$  y temperatura, a fin de determinar una expresión cinética de velocidad del proceso de disolución de la plata. Por otra parte, la presencia del ión  $Cu^{2+}$  en el sistema teóricamente tendrá un efecto catalizador, esto representaría obtener un aumento en la velocidad de disolución de los metales preciosos, lo que sin duda es altamente atractivo en el sector metalúrgico. Como puede observarse, esta técnica no convencional de disolución de metales preciosos puede llegar a ser una realidad, dado los estudios previos <sup>(35)</sup>, y otros <sup>(40, 20,27)</sup>, que así lo demuestran; por lo que de comprobarse tales resultados, además de obtener un beneficio por la recuperación de oro y plata de escombreras minerales, adicionalmente esta parte del estudio puede generar suficiente conocimiento científico sobre la lixiviación de las mismas en el sistema  $O_2-S_2O_3^{2-}$ .

#### **2.4.5. Lixiviación de plata**

La lixiviación con soluciones de tiosulfatos ha sido estudiada principalmente para minerales refractarios, pero puede ser utilizado para la recuperación de plata a partir de escombreras, donde las investigaciones han sido escasas.

Al respecto, Berozowsky y Sefton (1979), fueron los primeros en realizar las investigaciones de lixiviación de plata, obteniendo recuperaciones hasta del 83 % de Ag, con tiosulfato de amonio de concentrados de cobre, conteniendo oro y plata.

Por otra parte, Briones y Lapidus (1998) estudian la lixiviación de un concentrado de sulfuro de plata (argentita) con soluciones de tiosulfato en presencia de cobre, observando en su investigación que el ión cúprico reacciona con el tiosulfato para formar el ión tetrionato y tiosulfato cúprico, de acuerdo a la reacción (1), después, dentro del mineral, la plata es sustituida por cobre como se representa en la ecuación (2).



## 2.5. CONSIDERACIONES CINÉTICAS

La información termodinámica, permite determinar la posición de equilibrio en una reacción, así como de las energías involucradas para cualquier transformación química. En términos de ingeniería de procesos, esta información suele ser suficiente para las reacciones rápidas tales como muchas de las que se realizan a altas temperaturas. Sin embargo, muchos procesos de importancia, sobre todo en hidrometalurgia se verifican en condiciones de baja o moderada velocidad de reacción. En este caso, la información cinética es esencial para el diseño de los procesos en reacciones heterogéneas <sup>(37, 21,20)</sup>.

### 2.5.1. REACCIONES HETEROGÉNEAS

Como es conocido, la cinética estudia los sistemas lejos del equilibrio y en la coordenada tiempo, por lo cual no sólo es útil en el diseño, sino también en los mecanismos de reacción, ya que conociendo las etapas a través de las cuales se verifica una reacción, se tienen las condiciones para favorecerla o inhibirla <sup>(2,3)</sup>.

En cinética, se distinguen entre reacciones homogéneas y reacciones heterogéneas, donde el primer término se refiere a las reacciones que suceden dentro de una sola fase, por ejemplo, entre moléculas de un gas o de una disolución. Una reacción se denomina heterogénea si hay más de una fase, muchas reacciones que aparentemente son homogéneas, en realidad son heterogéneas, puesto que éstas ocurren en las paredes del reactor o en la superficie de alguna otra fase. Superpuestas a estos dos tipos de reacciones se encuentran las catalíticas y no catalíticas, siendo las primeras alteradas en su velocidad por la presencia en la mezcla reaccionante de materiales que no son reactantes ni productos, denominados catalizadores y actúan acelerando o retardando la reacción <sup>(37, 2,3)</sup>.

Los cambios que se efectúan para extraer valores metálicos a partir de menas minerales ocurren por lo general mediante procesos heterogéneos, en el que una fase se pone en contacto con otra reaccionando con ella y transformándola en producto.

El procedimiento para realizar una reacción heterogénea no catalítica consiste de las siguientes etapas:

- 1.- Suministro de reactivo continuo en la dirección de flujo del fluido.
- 2.- Difusión del reactivo hasta la interfase.
- 3.-Reacción de la interfase (velocidad intrínseca)
  - a) Absorción de reactivos.
  - b) Reacción propiamente dicha.
  - c) Desorción de productos.
- 4.- Difusión de los productos desde la interfase.
- 5.- Eliminación de los productos en la dirección del flujo de fluido.

Las etapas 1 y 5 se encuentran acopladas y pueden tratarse como una sola, lo mismo se aplica a las etapas 2 y 4; la rapidez de la reacción para cada etapa puede

expresarse en términos de concentración y de la actividad química antes y después de cada etapa y de las constantes de reacción para las reacciones reversibles. La constante de velocidad cinética para el equilibrio predominante será la que controle la cinética global.

Cuando las velocidades de una reacción química varían de una reacción a otra y también varían con la temperatura, nos encontramos con que la velocidad de una de las etapas antes mencionada es significativamente menor que la de la otra, y esta etapa será la que controle la cinética.

Con el objeto de estudiar velocidades de reacción intrínseca, es necesario trabajar a velocidades de flujo que hagan que la composición del fluido en la superficie, sea igual a la composición en el seno del fluido; la velocidad de reacción se mide entonces en función de parámetros significativos: composición, área de interfase y temperatura. De igual manera, en el rango en donde la reacción está controlada por la difusión, aquella puede estudiarse como función de la composición.

A continuación, se realiza una breve descripción de los conceptos cinéticos para reacciones que transcurren en sistemas heterogéneos, puesto que las reacciones de lixiviación y precipitación de Ag y Au ocurren de esta manera. La reacción química ocurre en una interfase sólido-líquido y en términos generales puede ser representada por la reacción (3).



Siendo las etapas generales que conforman este sistema:

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

6. Transporte de productos fluidos de reacción a través de la capa Q de los productos sólidos.
7. Transporte de productos fluidos de reacción a través de la película fluida.

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

## 2.5.2. VELOCIDAD DE REACCIÓN EN SISTEMAS HETEROGÉNEOS

La velocidad de una reacción en sistemas heterogéneos puede representarse en forma general de acuerdo a la ecuación (4) <sup>(37)</sup>.

$$\text{Velocidad de reacción} = \frac{\text{Cantidad de sustancia transformada}}{\text{Tiempo de reacción}} \quad (4)$$

De esta manera, la velocidad de reacción respecto a la ecuación general (9), puede ser descrita por las ecuaciones (5) y (6) <sup>(37, 2,3)</sup>.

$$\text{Velocidad de reacción de A} = -\frac{1}{S} \left[ \frac{dN_A}{dt} \right] \quad (5)$$

$$\text{Velocidad de reacción de B} = -\frac{1}{S} \left[ \frac{dN_B}{dt} \right] = -b \frac{1}{S} \left[ \frac{dN_A}{dt} \right] \quad (6)$$

Donde:

S = Área de la superficie del sólido.

t = Tiempo.

N<sub>A</sub> = Número de moles de A.

b = Coeficiente estequiométrico.

N<sub>B</sub> = Número de moles de B.

Las unidades más comunes de la velocidad de una reacción son: mol·cm<sup>-2</sup>·min<sup>-1</sup>, mol·cm<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>, etc., aunque las unidades del Sistema Internacional son mol·m<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>.

Una ecuación cinética experimental es una expresión cuantitativa de las dependencias observadas, al menos en ciertos intervalos de condiciones, pero a temperatura constante estas expresiones toman una forma general como la representada en la ecuación (7).

$$v = -\frac{1}{S} \left[ \frac{dN_A}{dt} \right] = k \Pi c^n \quad (7)$$

Donde:  $v$  = velocidad de la reacción de A

$k$  = Constante de velocidad

$\Pi c$  = Producto de concentraciones de reactantes fluidos

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

En cinética heterogénea una constante de velocidad puede ser:

- a) Una constante química de velocidad. En este caso cuantifica el efecto de la naturaleza de las sustancias así como la naturaleza de la interfase.
- b) Una constante de transporte. En este caso cuantifica el régimen de transporte y depende por tanto de las variables hidrodinámicas.
- c) Una Constante Mixta cuando el transporte y la reacción química tienen lugar a velocidades comparables.

En cualquier caso, la constante de velocidad suele estar afectada por factores tales como temperatura, área superficial, presión y concentración <sup>(24)</sup>.

### 2.5.3. EFECTO DEL ÁREA SUPERFICIAL

El área de la interfase al igual que otros factores, afecta proporcionalmente a la velocidad de reacción ya que un aumento de esta área conlleva a un aumento proporcional del número de sitios activos. Por ello, en las reacciones que intervienen sólidos, una disminución del tamaño de partícula aumenta la velocidad de reacción. Asimismo, la geometría de la interfase es también muy importante en tales reacciones, ya que condicionará la evolución del área durante la reacción. En condiciones constantes las partículas con geometría laminar reaccionarán rápidamente en contraste con las formas isométricas <sup>(24, 42)</sup>.

#### 2.5.4. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN

El efecto de la concentración en las reacciones heterogéneas se ve acentuado en condiciones extremas, es decir, a concentraciones muy bajas se tiene una difusión lenta y por consiguiente el proceso está controlado por la difusión de reactivos y productos. Por otra parte a concentraciones muy elevadas, la difusión se efectúa más rápidamente y la reacción química se convierte en la variable más importante en la velocidad de reacción del proceso siendo esta la etapa controlante <sup>(14, 29)</sup>.

#### 2.5.5. CONVERSIÓN X

Existe una serie de expresiones de velocidad para diferentes tipos de control de procesos. Estas expresiones resultan conceptuales pero no informan directamente de cómo evolucionará la reacción en una partícula sólida en función de las variables cinéticas.

La variable más útil para describir la evolución de un sólido es la conversión X, que es un número adimensional y que se identifica con la fracción de sustancia reaccionada, la expresión matemática se presenta en la ecuación (8).

$$X = \frac{\text{masa reaccionada}}{\text{masa inicial}} = \frac{\text{volumen reaccionado}}{\text{volumen inicial}} \quad (8)$$

De esta manera, la conversión es cero a tiempo cero y es la unidad para un tiempo (t), al cual ha tenido lugar la reacción completa del sólido. Un modelo cinético es en realidad una hipótesis de cómo funcionará una reacción, lo cual permite una formulación matemática basada en dicha hipótesis. En el sistema sólido-fluido, en general, el modelo cinético se describe por una ecuación simple (9), basado en la conversión:

$$x = f(\text{variables cinéticas}) \quad (9)$$

La representación matemática de cada modelo difiere uno de otro. Las condiciones que en la práctica debe cumplir un modelo, son que sea una representación próxima a la realidad y que pueda ser utilizado sin excesiva complicación. Resulta inútil seleccionar un modelo muy próximo a la realidad pero que sea tan complejo que resulte inaplicable <sup>(46, 22)</sup>.

## 2.6. DEPENDENCIA DE LA TEMPERATURA SEGÚN LA ECUACIÓN DE ARRHENIUS

La forma más práctica de evaluar el efecto de la temperatura es a través del cálculo de la energía de activación del sistema de reacción, puesto que las constantes de velocidad aumentan conforme se incrementa la temperatura. El químico sueco Svante Arrhenius, encontró que este incremento puede describirse mediante la ecuación (10) <sup>(2, 3, 24)</sup>.

$$k = k_o \exp\left[-\frac{Ea}{RT}\right] \quad (10)$$

Donde:

- $k$  = Constante de velocidad.
- $k_o$  = Factor de exponencial.
- $Ea$  = Energía de activación de la reacción.
- $R$  = Constante universal de los gases.
- $T$  = Temperatura.

Si la ecuación (7), se representa en forma logarítmica, obtenemos la ecuación (11).

$$\ln k = \ln k_o - \left[\frac{Ea}{R}\right] \left[\frac{1}{T}\right] \quad (11)$$

Donde la representación gráfica de los valores de  $\ln k$  frente a  $1/T$  da una línea recta de pendiente negativa, cuyo valor es  $(-E_a/R)$ . Esto permite determinar la energía de activación del proceso, si se conocen previamente las constantes de velocidad a diferentes temperaturas. Cuando la energía de activación es igual o superior a  $40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  el proceso es controlado por la propia reacción química, por el contrario, cuando se tienen energías de activación inferiores o iguales a  $20 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  se tienen procesos controlados por transporte o difusión y si se tienen energías de activación entre  $20$  y  $40 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  se tienen regímenes de control mixto <sup>(2, 3,24)</sup>.

## 2.7. SELECCIÓN DE UN MODELO

A cualquier esquema conceptual o modelo para representar el transcurso de una reacción, le corresponde una representación matemática (ecuación cinética).

En consecuencia, si elegimos un modelo y si éste se ajusta al comportamiento real, su expresión cinética presidirá y describirá el proceso cinético real, por otro lado si el modelo difiere mucho del comportamiento real su expresión cinética resultará inútil <sup>(2, 3,46)</sup>.

Así que las condiciones que ha de cumplir un modelo desde el punto de vista de ingeniería, son que constituya la representación más aproximada del proceso y pueda emplearse sin excesiva complicación matemática. Por lo anterior, para las reacciones no catalíticas de las partículas sólidas con el fluido que las rodea, se consideran dos modelos <sup>(2, 3,46)</sup>.

- a). Conversión progresiva.
- b). Núcleo sin reaccionar.

## MODELO DE CONVERSIÓN PROGRESIVA

Para establecer que el proceso cumple con el modelo de conversión progresiva se considera que el fluido reaccionante penetra y reacciona simultáneamente en toda la partícula sólida, aunque lo más probable es que las velocidades de reacción sean diferentes en distintos lugares de ella <sup>(46)</sup>.

## MODELO DE NÚCLEO SIN REACCIONAR

Este modelo se aplica cuando la reacción tiene lugar primero en la superficie exterior de la partícula sólida, después la zona de reacción se desplaza hacia el interior del sólido, dejando atrás el material completamente convertido e inerte (cenizas). De este modo durante la reacción a un tiempo  $t$  existirá un núcleo sólido de material sin reaccionar cuyo tamaño irá disminuyendo a medida que transcurra la reacción <sup>(46)</sup>.

La observación experimental de un elevado número de casos indica que la mayoría de las veces, el modelo de núcleo decreciente se ajusta mejor al comportamiento real de una reacción, en comparación con el modelo de conversión progresiva.

## 2.8. MODELO DE NÚCLEO SIN REACCIONAR PARA PARTÍCULAS ESFÉRICAS DE TAMAÑO CONSTANTE

Este modelo fue desarrollado por Yagi y Kunii, considerando que durante la reacción se presentan sucesivamente las cinco etapas previamente citadas. A continuación se da una explicación simplificada de las ecuaciones de conversión tomando como base la siguiente reacción <sup>(46)</sup>:



Las etapas que pueden controlar la velocidad global de reacción son: difusión a través de la película líquida, difusión a través de las cenizas (convertidos en sólidos y material inerte) o la reacción química.

## LA DIFUSIÓN A TRAVÉS DE LA PELÍCULA LÍQUIDA

Cuando la etapa de control de la reacción es la resistencia de la película, el límite de concentración del reactivo A en la fase líquida alrededor de la película puede representarse como se muestra en la figura 2.1 <sup>(46)</sup>.

Se puede observar que no existe reactivo en la superficie; por lo tanto el potencial de concentración  $C_{AL}-C_{AS}$  es constante durante el transcurso de la reacción. La deducción de las ecuaciones cinéticas que se ajustan a este modelo en forma experimental se expresan de la siguiente forma <sup>(46)</sup>:

$$X = \frac{t}{\tau} = 1 - \left( \frac{r_c}{r_o} \right)^3 \quad (13)$$

Donde:

- $t$  = Tiempo a un determinado grado de descomposición.
- $\tau$  = Tiempo para la descomposición completa.
- $r_c$  = Radio del núcleo sin reaccionar.
- $R_0$  = Radio del núcleo reaccionado.

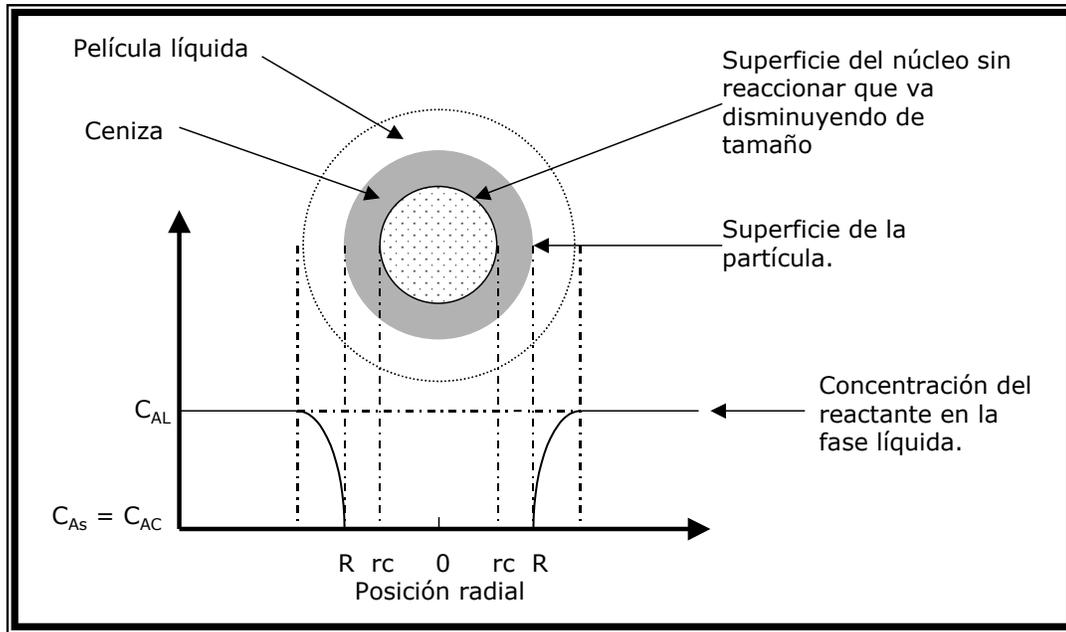


Figura 2.1. Representación de una partícula reactante cuando la difusión a través de la película líquida es la etapa controlante de la reacción <sup>(1,2)</sup>.  $C_{AL}$  = Concentración del reactante A en la fase líquida,  $C_{AS}$  = Concentración del reactante A en la superficie,  $C_{AC}$  = Concentración del reactante A en el núcleo sin reacción.

## LA DIFUSIÓN A TRAVÉS DE LA CAPA DE CENIZA

Considerando una partícula que ha reaccionado parcialmente como se puede observar en la figura 2.2. Tanto el reactante A como la superficie límite del núcleo que no ha reaccionado, se desplazará hacia el centro de la partícula cuando la etapa controlante de la velocidad es la reacción química, por lo que la cantidad de sustancia reaccionante es proporcional a la superficie del núcleo sin reaccionar, por lo tanto la ecuación que se ajusta en forma experimental a este tipo de modelo se expresa de la siguiente manera <sup>(46,24)</sup>:

$$\frac{t}{\tau} = -1 - 3\left(\frac{r_c}{R_o}\right)^2 + 2\left(\frac{r_c}{R_o}\right)^3 \quad (14)$$

Donde:

$t$  = Tiempo transcurrido a un determinado grado de descomposición.

$\tau$  = Tiempo necesario para alcanzar la descomposición completa.

$r_c$  = Radio del núcleo sin reaccionar.

$R_o$  = Radio del núcleo reaccionado.

## LA REACCIÓN QUÍMICA

La figura 2.2 representa los gradientes de concentración dentro de una partícula cuando la etapa controlante de la velocidad es la reacción química, observándose en la figura que el transcurso de la reacción es independiente de la capa de ceniza, por lo que la cantidad de sustancia reactante es proporcional a la superficie del núcleo sin reaccionar <sup>(46)</sup>. Por lo anterior, la ecuación que se ajusta a este tipo de modelo para control químico del proceso es la siguiente:

$$1-(1-X)^{1/3} = K_{\text{exp}}t \quad (15)$$

de donde:

$K_{\text{exp}}$  = Constante experimental de la velocidad de reacción.

$t$  = Tiempo a un determinado grado de descomposición.

$x$  = Fracción de la partícula descompuesta a un tiempo  $t$ .

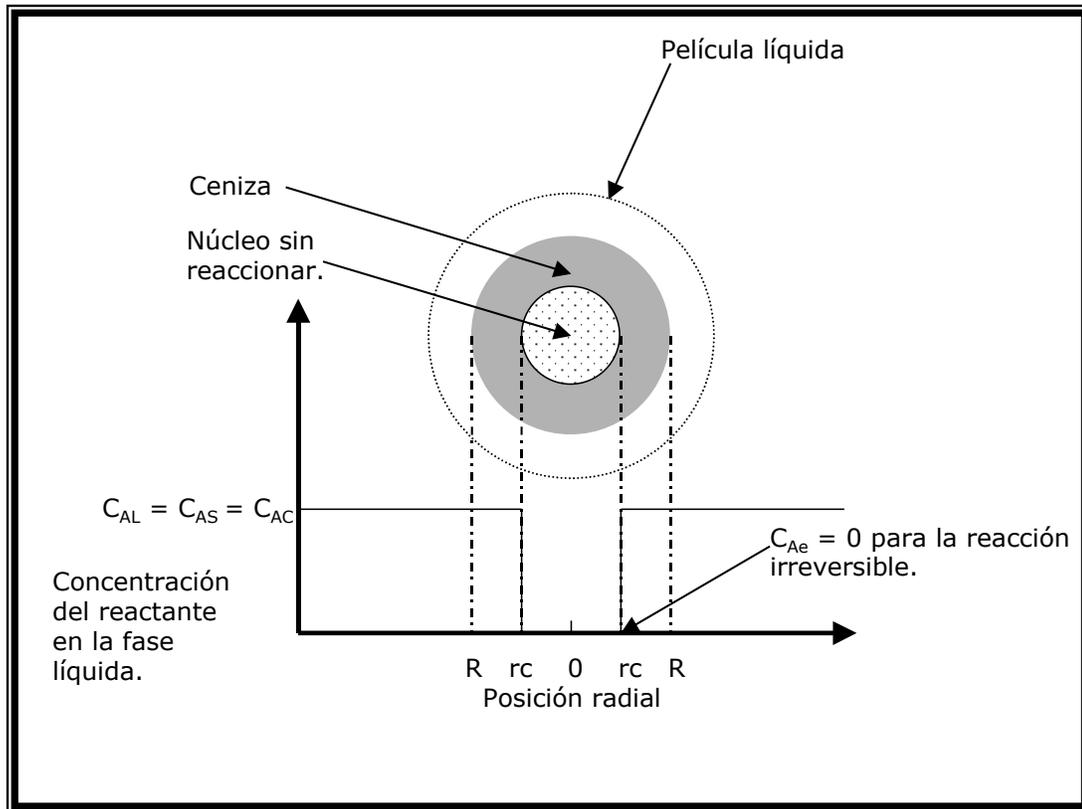


Figura 2.2. Representación de una partícula reactante cuando la reacción química es la etapa controlante <sup>(1,2)</sup>.  $C_{AL}$  = Concentración del reactante A en la fase líquida,  $C_{AS}$  = Concentración del reactante A en la superficie,  $C_{AC}$  = Concentración del reactante A en el núcleo sin reacción,  $C_{Ae}$  = concentración de A en el equilibrio.

## CAPÍTULO III

### MATERIAL, EQUIPO Y DESARROLLO EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se describe la metodología para la realización de la cinética de lixiviación con tiosulfatos adicionando el Ion cobre como catalizador de la reacción, para lo cual el mineral utilizado para la realización de este trabajo fue obtenido de la escombrera de dos Carlos, perteneciente al municipio de Pachuca de Soto, Hidalgo, el cual fue caracterizado y molido previamente a un tiempo de 8 min. Utilizando para la lixiviaron el material todo uno <sup>(51)</sup>.

#### 3.1. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA

Para el análisis de las soluciones de lixiviación se utilizó un Espectrofotómetro de Absorción Atómica, marca Perkin Elmer, modelo 3100, con lámparas de Ag, Au, Fe, Pb, Zn y Cu de cátodo hueco, con una longitud de onda de 328.1, estándares de 5.88 ppm, absorbancia de 656, slit de 0.7 y se utilizo flama de óxido nitroso – acetileno o aire – acetileno según las condiciones requeridas para el elemento a analizar, los flujos de gas fueron de 4.5 l·min<sup>-1</sup> para óxido nitroso o aire y 7.5 l·min<sup>-1</sup> para el acetileno utilizando patrones comerciales certificados para cada elemento a analizar, se calibró el equipo con los estándares y se realizó la lectura del elemento plata contenida en las soluciones obtenidas de la lixiviación y a diferentes tiempos.



**Figura 3.1.** Espectrofotómetro de Absorción Atómica marca Perkin Elmer modelo 2100.

### 3.2. LIXIVIACIÓN EN MEDIO TIOSULFATOS ( $S_2O_3$ )<sup>2-</sup>.

#### 3.2.1. MATERIALES Y EQUIPO

Para el desarrollo del presente trabajo, se utilizó cristalería grado A (material volumétrico) así como también material estándar de laboratorio. Para todas las pruebas se utilizó agua destilada, tanto para la preparación de soluciones como para los análisis químicos. Los reactivos utilizados se enlistan en la tabla 3.1 especificando marca y pureza para medio tiosulfatos.

**Tabla 3.1.** Reactivos utilizados para la lixiviación en medio tiosulfatos.

REACTIVO	FÓRMULA	PUREZA (%)	MARCA
Hidróxido de sodio	NaOH	98.8	J.T. Baker
Tiosulfato de sodio	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99.5	J.T. Baker
		99.6	Química Meyer
Soluciones reguladoras	pH 4, 7, 10	Estándar	J.T. Baker

Para la determinación de los pesos de cada una de las muestras, se utilizó una balanza analítica digital marca OHAUS, modelo Analytical Plus AP210S con precisión de 0.0001 g. La evaluación del pH se realizó con un pH-metro marca Corning, modelo pH/ion analyzer 455, equipado con corrector de temperatura ATC modelo 0627 y un electrodo de pH apto para operar en condiciones extremas de acidez y alcalinidad (rango de pH 0-14). Durante los experimentos de lixiviación para los metales preciosos se utilizó un reactor convencional marca Kimax de 500 mL de capacidad. Para el control de temperatura y la agitación se realizó sobre un modular marca Geprüfte Sicherheit, modelo 4657 – 18 equipado con medidor de velocidad de agitación y controlador de temperatura.

### 3.2.2. METODOLOGÍA

El presente trabajo de investigación comprendió en desarrollar una metodología de operación para la recuperación del metal precioso Ag a partir de escombreras de la industria Minero Metalúrgica del Estado de Hidalgo (escombreras de Dos Carlos), comprendiendo la realización de un amplio estudio de lixiviación de estos metales en el sistema  $\text{Ag} - \text{S}_2\text{O}_3^{2-} - \text{O}_2 - \text{Cu}^{2+}$ .

Para ello se realizó un estudio cinético de dicho sistema, con la finalidad de evaluar los principales parámetros que afectan la lixiviación.

Procediendo a efectuar la lixiviación de las escombreras para determinar el tiempo óptimo y la máxima recuperación de Ag (sistema tiosulfatos).

Para dicha experimentación se trabajó bajo las siguientes condiciones:

- ❖ Temperatura: 298 °K
- ❖ pH: 10
- ❖ Velocidad de agitación: 600  $\text{min}^{-1}$
- ❖ Concentración de tiosulfatos: 0.5 M
- ❖ Tiempo de lixiviación: 0, 2.5, 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 120, 240 min.

Posteriormente se procedió a determinar las condiciones experimentales para la realización de la cinética de lixiviación con tiosulfatos, las cuales se presentan en la tabla 3.2

**Tabla 3.2.** Condiciones experimentales de la cinética de lixiviación en medio tiosulfatos.

PARÁMETROS	CONDICIONES EXPERIMENTALES
[ $\text{S}_2\text{O}_3$ ] (M)	0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5
Velocidad de agitación ( $\text{min}^{-1}$ )	200, 300, 400, 600, 800
Sistema de agitación	Magnético
Temperatura (°K)	288, 298, 308, 318, 328
Presión parcial de $\text{O}_2$ (atm)	0.2, 1

pH	4, 6, 8, 10, 12
Concentración de $\text{Cu}^{2+}$ (M)	0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30

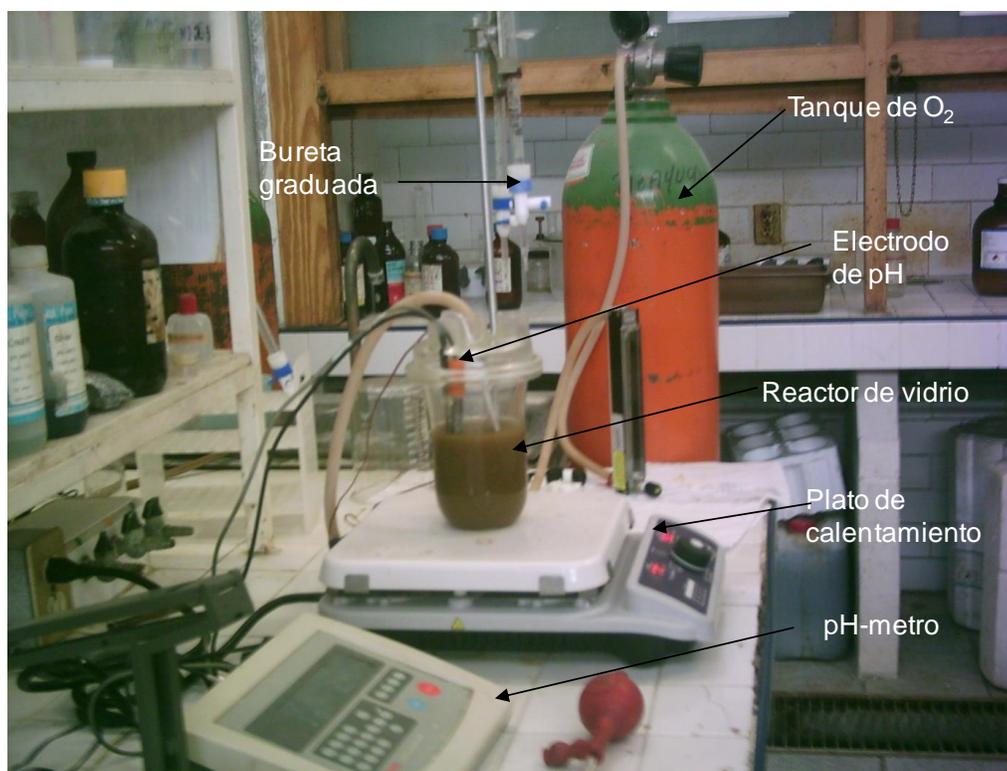
Finalmente, con los resultados obtenidos se determinaron las condiciones óptimas de lixiviación para obtener las máximas recuperaciones de plata contenidas en las escombreras.

### 3.2.3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

El desarrollo del presente trabajo comprende la realización de una serie de experimentos con la finalidad de evaluar los parámetros principales que afectan la lixiviación de plata, los experimentos se efectuaron a 1 y 0.2 atmósfera de presión parcial de oxígeno dentro de un reactor de vidrio convencional de 500 mL de capacidad para tiosulfatos, colocado sobre un modular con plato de calentamiento y agitación magnética, controlando la velocidad de agitación y la temperatura, según sea el caso.

Para el estudio del efecto de agitación magnética, se utilizó un agitador magnético de acero recubierto con teflón de 3 cm de largo. El sistema de medición de pH, se realizó con un pH-metro y electrodo de pH apto para operar en condiciones extremas de acidez y alcalinidad (rango de pH 0-14).

Los ajustes se realizaron adicionando solución acuosa de hidróxido de sodio directamente al reactor por medio de una bureta graduada. La temperatura del sistema se controló a través de un termómetro de contacto y por ATC acoplado al pH-metro, los cuales se sumergen en la solución; para obtener la presión parcial de 1 atm fue necesario inyectar al reactor oxígeno grado industrial a un flujo de 100 mL/seg y 1 kg de presión.



**Figura 3.2.** Esquema del equipo empleado para la lixiviación de Ag.

## CAPÍTULO IV

### RESULTADOS Y DISCUSIONES

Los resultados se presentan de acuerdo a los parámetros evaluados experimentalmente, los cuales son obtenidos de las cinéticas de lixiviación con tiosulfatos.

#### 4.1. Análisis por Difracción de Rayos X

El método de Difracción de Rayos X proporciona un medio adecuado y práctico para la identificación cualitativa de compuestos cristalinos complejos, como es el caso de la escombrera de dos Carlos, constituido de residuos de minerales de Pachuca, que se han integrado principalmente por minerales no metálicos, acompañados en baja porción por minerales metálicos en forma de óxidos y sulfuros, encontrando los valores de Ag y oro principalmente contenidos en los sulfuros minerales.

La tabla 4.1 muestra la identificación por DRX, en orden de abundancia de las especies minerales identificadas.

**Tabla 4.1.** Análisis cualitativo por Difracción de Rayos X.

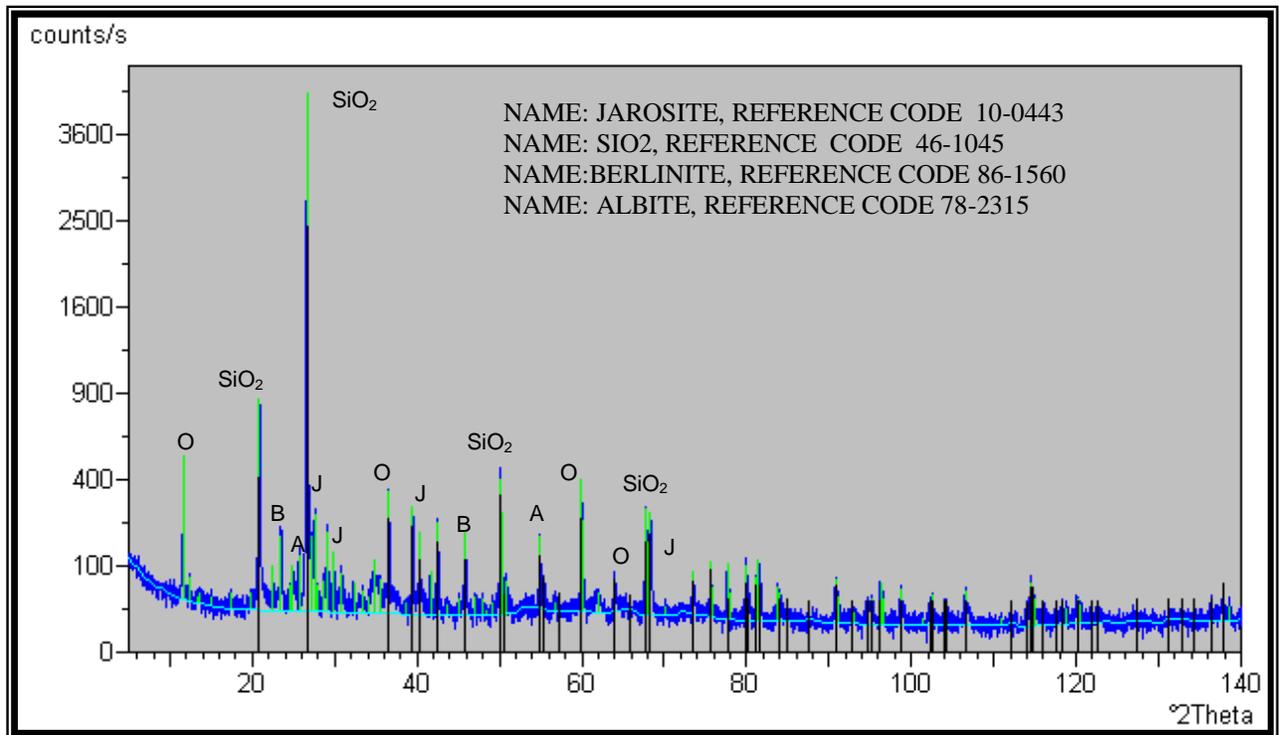
<b>Especie Mineral</b>	
<b>No Metálico</b>	<b>Metálico</b>
Cuarzo	Hematita
Ortoclasa	Magnetita
Berlinita	Pirolusita
Anortoclasa	Pirita
Calcita	Esfalerita
Yeso	Galena
Albita	Calcopirita
	Argentita

Así mismo, se pudieron constatar las especies mineralógicas de jarositas presentes en las escombreras, las cuales se presentan en la tabla 4.2; dichas jarositas se presumía que en el Estado de Hidalgo pudo haber presencia de las mismas en las minas del Paricutín y el Cristo <sup>(16)</sup>, y las cuales mediante este estudio se pudieron encontrar en las escombreras de dos Carlos, por lo que se consideró que estos residuos provienen de la lixiviación del mineral de las minas antes mencionadas, también fue posible identificar la presencia de sulfuro de Ag en estas escombreras.

**Tabla 4.2.** Análisis cualitativo por DRX de donde se observó la presencia de jarosita <sup>(51)</sup>.

PDF No.	Especies minerales identificadas	Fórmula
10-0443	Jarosita de potasio	$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$
30-1203	Jarosita de potasio	$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$
11-0302	Natrojarosita	$NaFe(SO_4)_2(OH)_6$
10-0443	Argentita	$Ag_2S$
31-0650	Hidroniojarosita	$(H_3O)Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$

En la figura 4.1 se presentan los resultados obtenidos por Difracción de Rayos X, en donde se puede observar la presencia de Cuarzo, Albita, Berlinita, Ortoclasa y Jarosita.



**Figura. 4.1.** Difractograma de rayos X de las escombreras, cuyas especies minerales principales son: sílice ( $\text{SiO}_2$ ), Ortoclasa (O) y albita (A), Berlinita (B) y Jarosita (J). Se obtuvo en un difractor PHILIPS, con una radiación de  $\text{Cu K}\alpha_1$  de longitud  $1.50056 \text{ \AA}$ , un voltaje de 40 kv, una intensidad de 30 mA y una velocidad de barrido de  $0.20^\circ \theta/\text{min}$  <sup>(51)</sup>.

## 4.2. Análisis Químico Cuantitativo

En la tabla 4.3 se resumen los resultados obtenidos por ICP y AAS de los elementos de interés metalúrgico de las escombreras, las cuales presentan contenidos promedio de 56.00 g Ag/Ton y de 0.6 g Au/Ton, así mismo se presentan contenidos mayoritarios silicio y aluminio entre otros <sup>(51)</sup>.

**Tabla 4.3.** Composición química promedio de las escombreras de dos Carlos <sup>(51)</sup>.

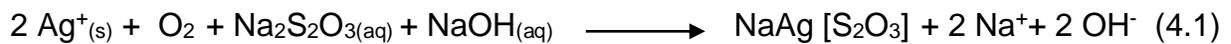
Elemento %	Muestra	Técnica usada	Elemento %	Muestra	Técnica usada
<b>Au g/ton</b>	<b>0.60</b>	ICP	Ca	0.200	ICP
<b>Ag g/ton</b>	<b>56</b>	EAA	<b>Si</b>	<b>56.00</b>	EAA
Cu	0.011	EAA	K	2.32	EAA
Bi	0.0002	EAA	Na	0.30	EAA
Ni	0.005	EAA	Al	6.095	EAA
Mn	0.046	EAA	Ti	0.278	EAA
Fe	2.69	EAA	P	0.14	EAA
Sn	0.0002	EAA	Mg	0.005	EAA
Hg	0.0003	EAA	Ba	0.33	EAA
Cd	0.017	EAA	Sc	0.0004	EAA
Se	0.0065	EAA	Co	0.008	EAA
Te	0.0051	EAA	Cr	0.037	EAA
Zn	0.04	EAA	Be	0.0001	EAA
Pb	0.026	EAA	W	0.0053	EAA
As	0.043	EAA	Sb	0.0007	EAA
Sr	0.4632	EAA	Hg	0.0003	EAA
S	11.45	ICP			

### 4.3. RESULTADOS DE LA CINÉTICA DE LIXIVIACIÓN CON TIOSULFATOS

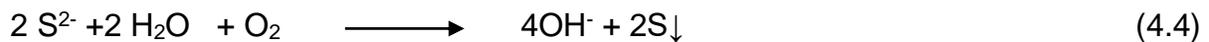
#### 4.3.1. ESTEQUIOMETRIA DE LA REACCIÓN:

Debido a la complejidad que representa la mineralización presente en las escombreras es muy difícil el poder determinar la estequiometría del sistema estudiado por lo cual únicamente se representan las etapas de lixiviación de la Ag en sus tres formas presentes como Ag metálica, sulfuro de Ag y jarosita de potasio <sup>(17)</sup>.

Para el caso de la Ag metálica se muestra en la siguiente ecuación (4.1):

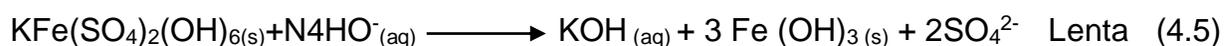


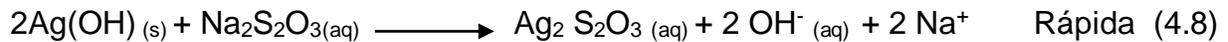
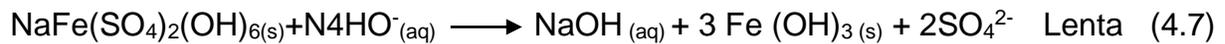
La disolución del sulfuro de Ag en la solución de tiosulfato es gobernada por la siguiente secuencia de reacciones tal como se muestra en las siguientes ecuaciones (4.2, 4.3, 4.4) <sup>(35)</sup>.



El ión sulfuro se oxida a azufre libre, y por este motivo se disuelve por completo el sulfuro de Ag <sup>(35)</sup>.

La lixiviación de la potasiojarosita y la natrojarosita se pueden describir a través de 2 etapas en serie; una etapa de descomposición controlante del proceso global seguida de una etapa rápida de complejación de productos de la reacción como se observa en las ecuaciones (4.5, 4.6, 4.7, 4.8) <sup>(51)</sup>.





Así mismo para todos los casos de la cinética estudiados, se ha comprobado que la lixiviación de los productos previamente sometidos a descomposición presenta velocidades de complejación casi instantáneas.

#### 4.4. Estudio cinético de lixiviación de Ag con tiosulfatos

##### 4.4.1. Efecto de la concentración de tiosulfatos

Para el estudio del efecto de la concentración de tiosulfatos sobre la velocidad de lixiviación de la Ag contenida en las escombreras, se efectuaron una serie de experimentos variando la concentración del tiosulfato, mientras que los demás parámetros se mantuvieron constantes, así mismo, el material utilizado para toda la experimentación con tiosulfatos fue obtenido de la molienda de las escombreras de 8 minutos, las condiciones experimentales se describen a continuación:

Parámetro variable: concentración de Tiosulfatos  $[\text{S}_2\text{O}_3]$  ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 M

Parámetros constantes: Temperatura = 298 °K, mineral = 40  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{Cu}^{2+}]$  = 0.20 g, pH = 10, volumen de solución = 500 mL, velocidad de agitación 600  $\text{min}^{-1}$ , presión parcial de  $\text{O}_2$  = 1 atm.

Durante todo el proceso experimental el pH se mantuvo constante adicionando al reactor solución de NaOH 0.2 M previamente preparada. El avance de la reacción se evaluó igualmente por análisis cuantitativo de Ag a los diferentes tiempos de reacción, previamente establecidos.

Los resultados obtenidos para las diferentes concentraciones de tiosulfatos experimentadas se muestran en las tablas 4.4 a la 4.8, especificando el tiempo de toma de las muestras, la concentración de Ag en la solución  $X_{[Ag]}$ . La representación gráfica de los valores obtenidos se muestra en las figuras 4.2 a la 4.6. Como se puede apreciar, existe una lixiviación instantánea de Ag con tiosulfato de sodio, destacando que no se presenta una etapa de inducción. Observando que al ir incrementando la concentración de tiosulfatos incrementamos considerablemente la lixiviación de Ag siendo la máxima recuperación del 97 % para el caso de la máxima concentración de tiosulfatos  $[S_2O_3^{2-}]$  estudiada de  $39.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ .

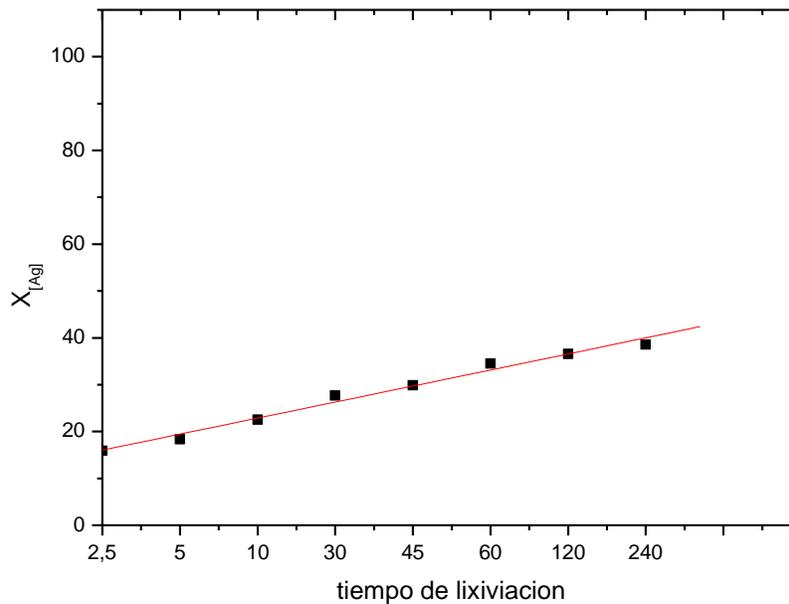
De la etapa de conversión progresiva, se calcularon las respectivas constantes experimentales  $K_{exp}$  de velocidad para cada concentración de tiosulfatos, la cual fue calculada mediante regresión lineal, para ello se tomaron los valores del tiempo contra los valores de la fracción de Ag, obtenida en función de la conversión de  $X_{[Ag]}$ , con lo que la pendiente resultante representa la  $K_{exp}$ , observándose un incremento en la velocidad de lixiviación de la Ag a medida que se incrementa la concentración de tiosulfatos.

Por lo anterior para concentraciones de 0.1 M de tiosulfatos se alcanzan recuperaciones del 38.57 %, la cual se incrementa hasta la máxima liberación de Ag del 77.94 % para concentraciones de 0.5 M de tiosulfato, observando que se duplica la recuperación de la Ag al incrementar la concentración de los tiosulfatos, la cual es alcanzada en tiempos de 240 minutos. Cabe destacar que el valor del coeficiente de regresión lineal  $r$  de las rectas en todos los casos fue superior al 0.99.

**Tabla 4.4.** Lixiviación de Ag: **Efecto  $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 0.1 \text{ M}$** , temperatura= 298 °K; mineral = 40 g·L<sup>-1</sup>,  $[\text{Cu}^{2+}] = 0.20 \text{ g}$ , pH = 10, vol. sol. = 500 mL, velocidad de agitación= 600 min<sup>-1</sup>.

Tiempo( min,)	Ppm [Ag] (lixiviadas)	$X_{[\text{Ag}]}$
0	0.00	0.00
2,5	0.1188	15,911
5	0.1862	18,375
10	0.2328	22,518
15	0.3072	26,571
20	0.3325	27,143
30	0.376	27,696
45	0.3813	29,893
60	0.4508	34,500
120	0.4641	36,563
240	0.522	38,571

K exp. = 3,42504E-4 min<sup>-1</sup>

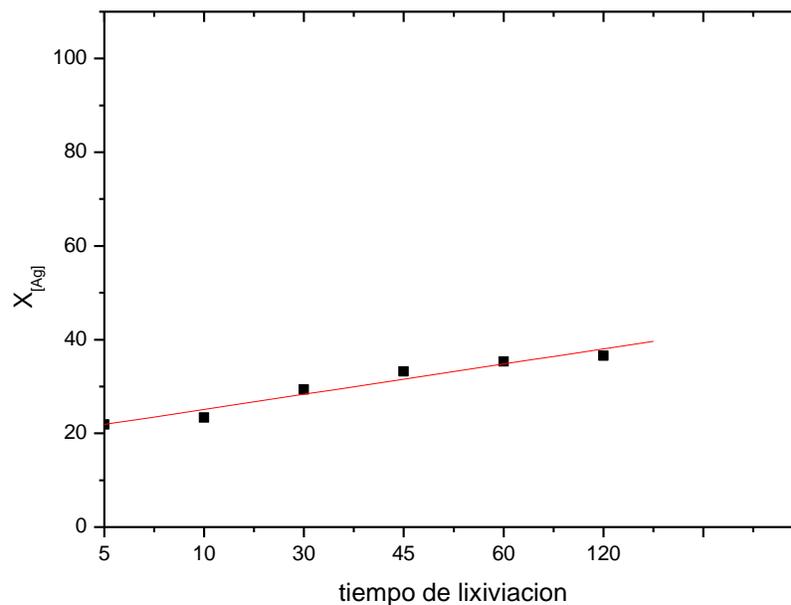


**Figura 4.2.** Extracción de Ag en función del tiempo, **Efecto  $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 0.1 \text{ M}$** , temperatura=298 °K; mineral = 40 g·L<sup>-1</sup>,  $[\text{Cu}^{2+}] = 0.20 \text{ g}$ , pH = 10, vol. sol. = 500 mL, velocidad de agitación= 600 min<sup>-1</sup>.

**Tabla 4.5.** Lixiviación de Ag: **Efecto  $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 0.2 \text{ M}$** , temperatura= 298 °K; mineral = 40  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{Cu}^{2+}] = 0.20 \text{ g}$ , pH = 10, vol. sol. = 500 mL, velocidad de agitación= 600  $\text{min}^{-1}$ .

Tiempo( min.)	Ppm [Ag] (lixiviadas)	$X_{[\text{Ag}]}$
0	0.00	0.00
2,5	0.198	13,259
5	0.2156	21,875
10	0.3395	23,384
15	0.3552	23,143
20	0.361	24,598
30	0.3666	29,375
45	0.3813	33,214
60	0.4048	35,321
120	0.4186	36,563
240	0.522	46,607

$$K \text{ exp.} = 3,23114\text{E-}4 \text{ min}^{-1}$$

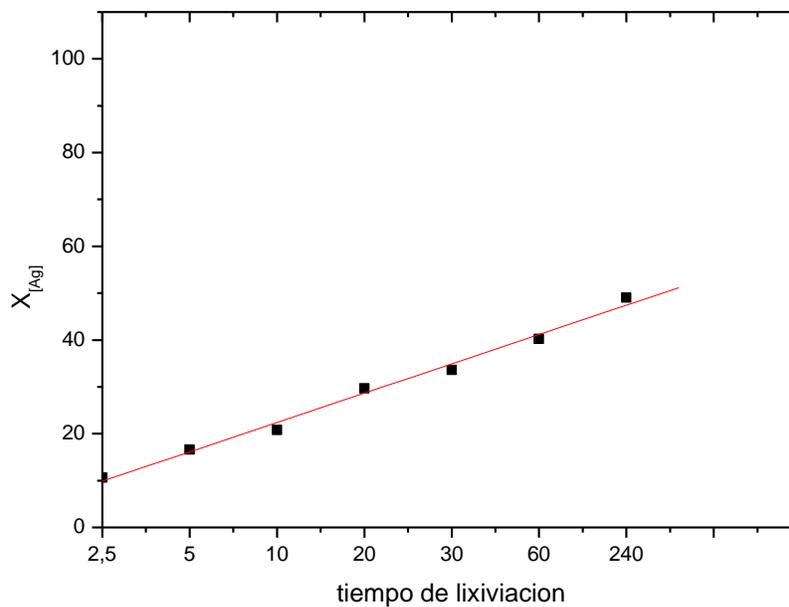


**Figura 4.3.** Extracción de Ag en función del tiempo, **Efecto  $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 0.2 \text{ M}$** , temperatura= 298 °K; mineral = 40  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{Cu}^{2+}] = 0.20 \text{ g}$ , pH = 10, vol. sol. = 500 mL, velocidad de agitación= 600  $\text{min}^{-1}$ .

**Tabla 4.6.** Lixiviación de Ag: **Efecto  $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 0.3 \text{ M}$** , temperatura= 298 °K; mineral = 40  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{Cu}^{2+}] = 0.20 \text{ g}$ , pH = 10, vol. sol. = 500 mL, velocidad de agitación= 600  $\text{min}^{-1}$ .

Tiempo( min,)	Ppm [Ag] (lixiviadas)	$X_{[\text{Ag}]}$
0	0.00	0.00
2,5	0.1485	10,607
5	0.245	16,625
10	0.2619	20,786
15	0.2592	27,429
20	0.2755	29,688
30	0.329	33,571
45	0.372	34,045
60	0.3956	40,250
120	0.4095	41,438
240	0.549	49,018

$K \text{ exp.} = 6,25957\text{E-}4 \text{ min}^{-1}$

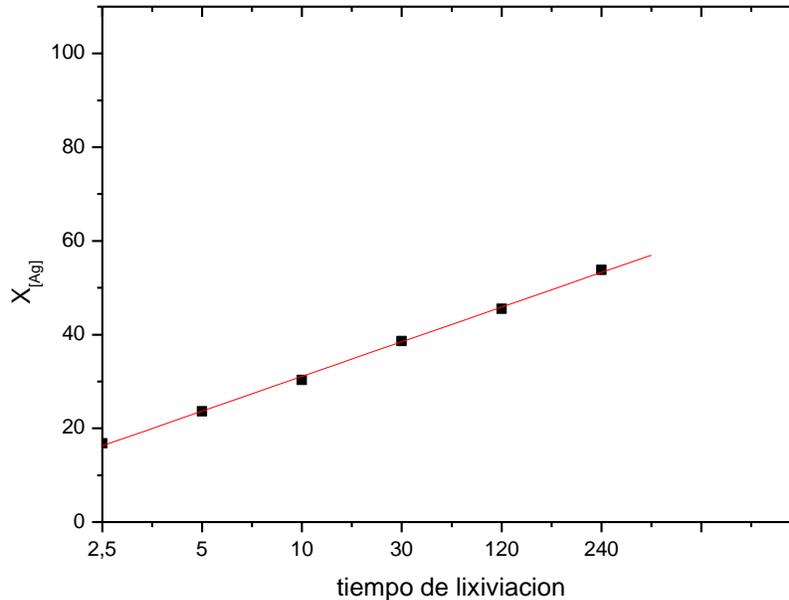


**Figura 4.4.** Extracción de Ag en función del tiempo, **Efecto  $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 0.3 \text{ M}$** , temperatura= 298 °K; mineral = 40  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{Cu}^{2+}] = 0.20 \text{ g}$ , pH = 10, vol. sol. = 500 mL, velocidad de agitación= 600  $\text{min}^{-1}$ .

**Tabla 4.7.** Lixiviación de Ag: **Efecto  $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 0.4 \text{ M}$** , temperatura= 298 °K; mineral = 40  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{Cu}^{2+}] = 0.20 \text{ g}$ , pH = 10, vol. sol. = 500 mL, velocidad de agitación= 600  $\text{min}^{-1}$ .

Tiempo( min.)	Ppm [Ag] (lixiviadas)	$X_{[\text{Ag}]}$
0	0.00	0.00
2,5	0.1782	16,795
5	0.2058	23,625
10	0.2522	30,313
15	0.2976	32,571
20	0.304	32,232
30	0.3102	38,607
45	0.3348	39,857
60	0.3864	41,071
120	0.4095	45,500
240	0.432	53,839

$$K \text{ exp.} = 7,40397\text{E-}4 \text{ min}^{-1}$$

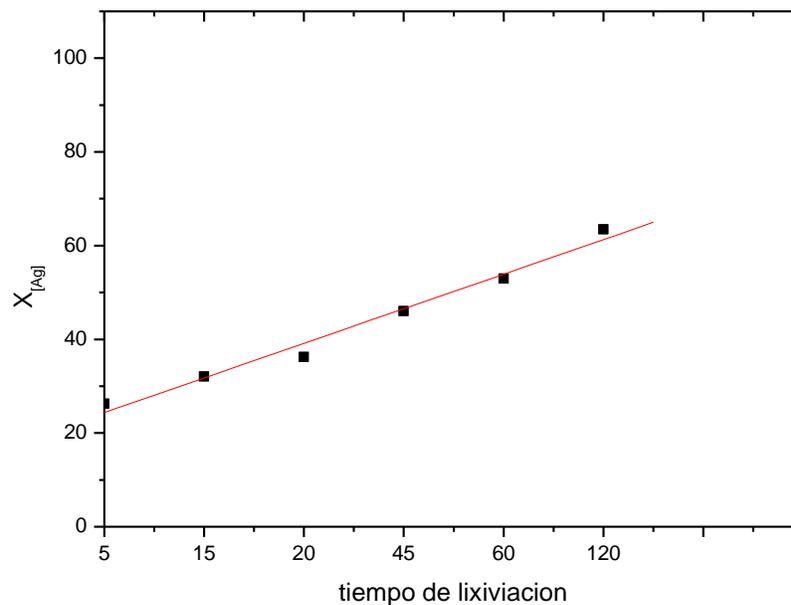


**Figura 4.5.** Extracción de Ag en función del tiempo, **Efecto  $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 0.4 \text{ M}$** , temperatura= 298 °K; mineral = 40  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{Cu}^{2+}] = 0.20 \text{ g}$ , pH = 10, vol. sol. = 500 mL, velocidad de agitación= 600  $\text{min}^{-1}$ .

**Tabla 4.8.** Lixiviación de Ag: **Efecto  $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 0.5 \text{ M}$** , temperatura= 298 °K; mineral = 40  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{Cu}^{2+}] = 0.20 \text{ g}$ , pH = 10, vol. sol. = 500 mL, velocidad de agitación= 600  $\text{min}^{-1}$ .

Tiempo( min.)	Ppm [Ag] (lixiviada)	$X_{[\text{Ag}]}$
0	0.00	0.00
2,5	0.1881	24,750
5	0.2646	26,250
10	0.3395	31,714
15	0.3648	32,045
20	0.361	36,232
30	0.4324	42,732
45	0.4464	46,045
60	0.46	52,964
120	0.5096	63,438
240	0.603	77,946

$$K \text{ exp.} = 7,386\text{E-}4 \text{ min}^{-1}$$

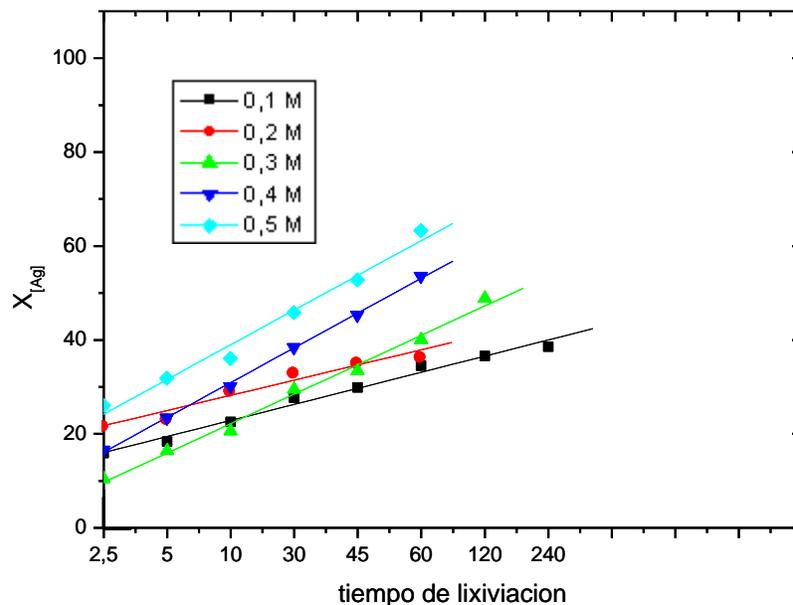


**Figura 4.6.** Extracción de Ag en función del tiempo, **Efecto  $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 0.5 \text{ M}$** , temperatura= 298 °K; mineral = 40  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{Cu}^{2+}] = 0.20 \text{ g}$ , pH = 10, vol. sol. = 500 mL, velocidad de agitación= 600  $\text{min}^{-1}$ .

la figura 4.7 se representan los valores obtenidos de la extracción de Ag en función del tiempo, para todas las concentraciones de tiosulfatos. En la cual se puede observar que para concentraciones de tiosulfatos superiores a 0.5 M la recuperación de Ag se estabiliza por lo cual no es recomendable trabajar con concentraciones mayores.

Por otra parte para concentraciones menores de 0.4 M de tiosulfatos se tienen recuperaciones inferiores del 49 %.

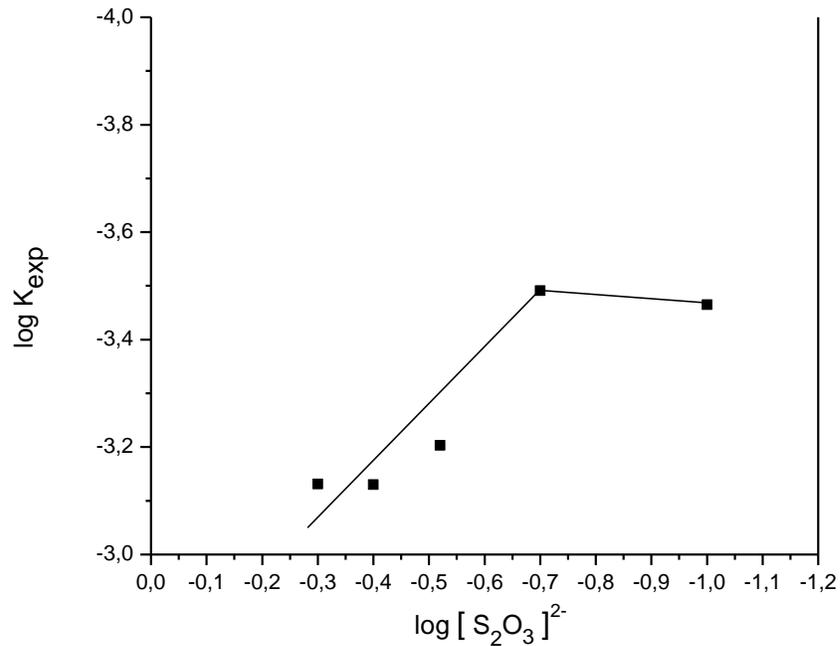
En la tabla 4.9 y en la figura 4.8 se presenta en forma logarítmica la dependencia de  $K_{exp}$  con la concentración, por regresión lineal del  $\log [S_2O_3]$  vs  $\log$  de  $[K_{exp}]$  se establece que el orden de reacción es  $n= 0.92523$ .



**Figura 4.7. Efecto  $[Na_2S_2O_3]$ , temperatura = 298 °K; Mineral = 40  $g \cdot L^{-1}$ ,  $[Cu^{2+}] = 0.20$  g, pH = 10, vol. sol. = 500 mL, velocidad de agitación = 600  $min^{-1}$ .**

**Tabla 4.9.** Dependencia de  $K_{exp}$ . en función a la concentración de tiosulfatos

$[Na_2S_2O_3]$ M	$\log [Na_2S_2O_3]$ M	$K_{exp. min.}^{-1}$ .	$\log K_{exp min.}^{-1}$ .
0.1	-1	3,42504E-4	-3.465
0.2	-0,70	3,23114 E-4	-3.491
0.3	-0,52	6,25957 E-4	-3.203
0.4	-0,40	7,40397 E-4	-3.130
0.5	-0,30	7,386 E-4	-3.131



**Figura 4.8.** Dependencia de la  $K_{exp}$  en función a la  $[S_2O_3^{2-}]$ . Orden de reacción  $n= 0.93$  y  $n=0$

#### 4.5. Efecto de la Velocidad de Agitación

Para el estudio del efecto de la velocidad de agitación sobre la concentración de Ag en solución, se realizó una serie de experimentos a diferentes revoluciones por minuto, manteniendo los demás parámetros constantes. Las condiciones experimentales se muestran a continuación:

Parámetro variable: velocidad de agitación ( $\text{min}^{-1}$ ) = **200, 300, 400, 600, 800**.

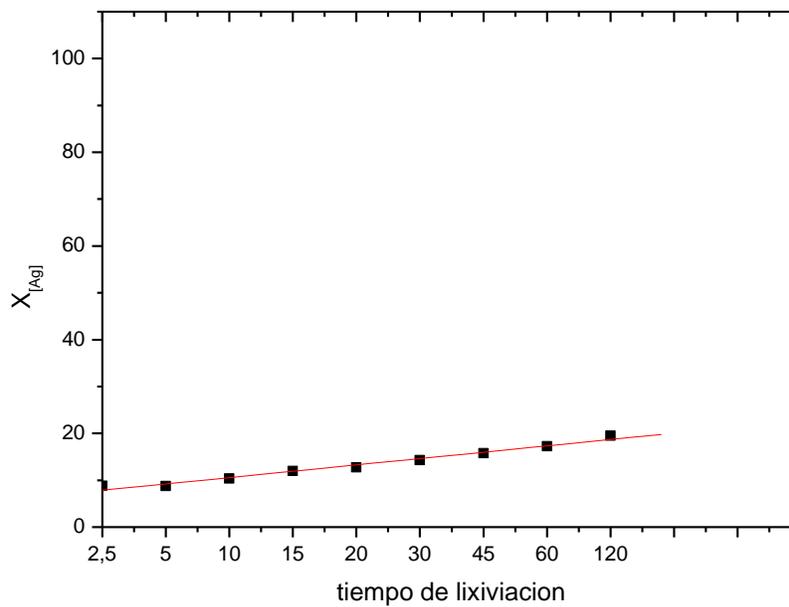
Parámetros constantes: Temperatura = 298 °K;  $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 39.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , Mineral = 40  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{Cu}^{2+}] = 0.20 \text{ g}$ , pH = 10, volumen de solución = 500 mL., presión parcial de  $\text{O}_2 = 1 \text{ atm}$ , de la misma forma durante todo el proceso experimental se mantuvo constante el pH adicionando al reactor solución de NaOH 0.2 M previamente preparada. El avance de la reacción se evaluó igualmente por análisis cuantitativo de Ag a los diferentes tiempos de reacción, previamente establecidos. Los resultados obtenidos para las distintas velocidades de agitación ensayadas, se muestran en las tablas 4.10 a la 4.14 se especifica el tiempo en el que se tomaron las muestras, la concentración de Ag en solución (se da en ppm), la  $X_{[\text{Ag}]}$ , y los valores obtenidos a los tiempos prefijados a partir de los datos de la conversión, así como la representación gráfica de los valores obtenidos en la serie de experimentos, se muestran en las figuras 4.9 a 4.13.

En las gráficas se observan nuevamente que se tiene una lixiviación instantánea de Ag con tiosulfatos de sodio. De la etapa de lixiviación se calcularon las respectivas constantes experimentales de velocidad ( $K_{\text{exp}}$ ) para cada uno de los experimentos efectuados, las cuales fueron calculadas por regresión lineal, tomando los valores de tiempo y el factor de conversión de la Ag contenida en la solución de lixiviación, observando que en el proceso de lixiviación existe una mínima dependencia de la velocidad de agitación, sobre la velocidad global de la reacción, a medida que se incrementa la velocidad de agitación. Con lo cual la pendiente representa la  $K_{\text{exp}}$  para cada uno de ellos. Esto se debe principalmente a que en el proceso de lixiviación de Ag con tiosulfatos no existe dependencia de la velocidad de agitación, sobre la velocidad global de la reacción.

**Tabla 4.10.** Lixiviación de Ag: **Efecto velocidad de agitación = 200 min<sup>-1</sup>**, [Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] = 39.5 g·L<sup>-1</sup>, temperatura = 298 °K; mineral = 40 g·L<sup>-1</sup>, [Cu<sup>2+</sup>] = 0.20 g, pH = 10, vol. sol. = 500 mL.

Tiempo( min,)	Ppm [Ag] (lixiviadas)	X <sub>[Ag]</sub>
0	0.00	0.00
2,5	0.099	8,839
5	0.098	8,750
10	0.1164	10,393
15	0.1344	12,000
20	0.1425	12,723
30	0.1598	14,268
45	0.1767	15,777
60	0.1932	17,250
120	0.2184	19,500
240	0.27	24,107

K exp. = 1,353

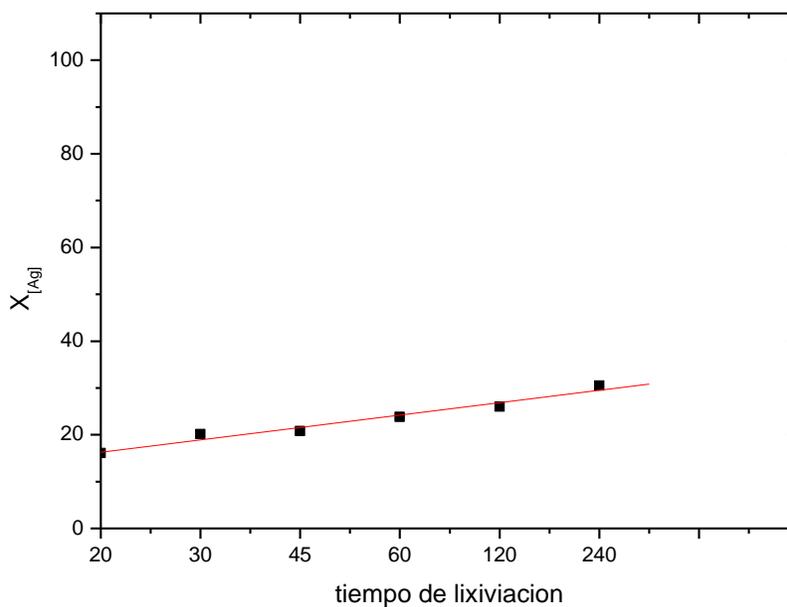


**Figura 4.9.** Extracción de Ag en función del tiempo, **Efecto velocidad de agitación = 200 min<sup>-1</sup>**, [Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] = 39.5 g·L<sup>-1</sup>, temperatura=298 °K, mineral = 40 g·L<sup>-1</sup>, [Cu<sup>2+</sup>] = 0.20 g, pH = 10, vol. sol. = 500 mL.

**Tabla 4.11.** Lixiviación de Ag: **Efecto velocidad de agitación = 300 min<sup>-1</sup>**, [Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] = 39.5 g·L<sup>-1</sup>, temperatura= 298 °K; mineral = 40 g·L<sup>-1</sup>, [Cu<sup>2+</sup>] =0.20 g, pH = 10, vol. sol. = 500 mL.

Tiempo( min,)	Ppm [Ag] (lixiviadas)	X <sub>[Ag]</sub>
0	0.00	0.00
2,5	0.1188	10,607
5	0.1862	16,625
10	0.1843	16,455
15	0.1824	16,286
20	0.1805	16,116
30	0.2256	20,143
45	0.2325	20,759
60	0.2668	23,821
120	0.2912	26,000
240	0.342	30,536

$$K \text{ exp.} = 2,64951$$

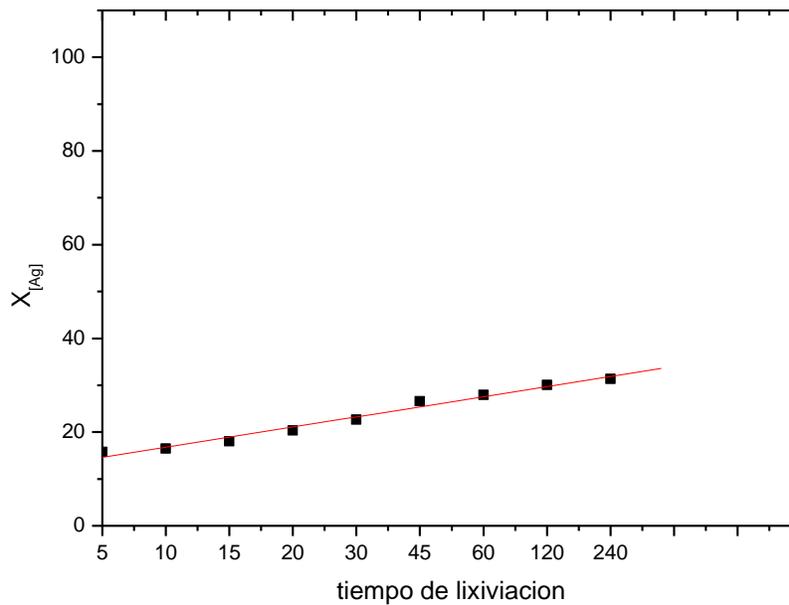


**Figura 4.10.** Extracción de Ag en función del tiempo, **Efecto velocidad de agitación = 300 min<sup>-1</sup>**, [Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] = 39.5 g·L<sup>-1</sup>, temperatura= 298 °K; mineral = 40 g·L<sup>-1</sup>, [Cu<sup>2+</sup>] =0.20 g, pH = 10, vol. sol. = 500 mL.

**Tabla 4.12.** Lixiviación de Ag: **Efecto velocidad de agitación = 400 min<sup>-1</sup>**, [Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] = 39.5 g·L<sup>-1</sup>, temperatura= 298 °K; mineral = 40 g·L<sup>-1</sup>, [Cu<sup>2+</sup>] =0.20 g, pH = 10, vol. sol. = 500 mL.

Tiempo( min.)	Ppm [Ag] (lixiviadas)	X <sub>[Ag]</sub>
0	0.00	0.00
2,5	0.2574	14,143
5	0.3234	15,750
10	0.3298	16,455
15	0.3744	18,000
20	0.3895	20,357
30	0.4136	22,661
45	0.4464	26,571
60	0.4876	27,929
120	0.4914	30,063
240	0.504	31,339

K exp. = 2,1542

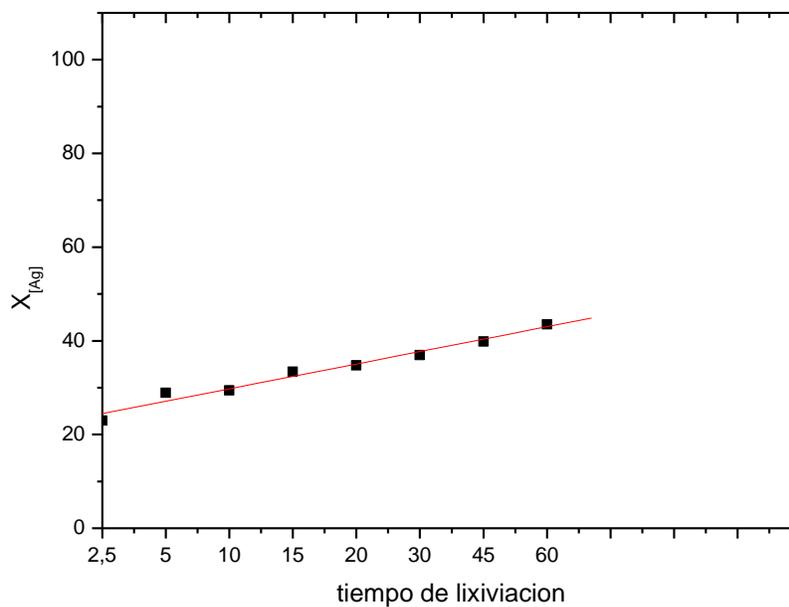


**Figura 4.11.** Extracción de Ag en función del tiempo, **Efecto velocidad de agitación = 400 min<sup>-1</sup>**, [Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] = 39.5 g·L<sup>-1</sup>, temperatura= 298 °K; mineral = 40 g·L<sup>-1</sup>, [Cu<sup>2+</sup>] =0.20 g, pH = 10, vol. sol. = 500 mL.

**Tabla 4.13.** Lixiviación de Ag: **Efecto velocidad de agitación = 600 min<sup>-1</sup>**, [Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] = 39.5 g·L<sup>-1</sup>, temperatura= 298 °K; mineral = 40 g·L<sup>-1</sup>, [Cu<sup>2+</sup>] =0.20 g, pH = 10, vol. sol. = 500 mL.

Tiempo( min.)	PPm [Ag] (lixiviadas)	X <sub>[Ag]</sub>
0	0.00	0.00
2,5	0.2772	22,982
5	0.294	28,875
10	0.3589	29,446
15	0.3552	33,429
20	0.361	34,777
30	0.3666	36,929
45	0.3813	39,857
60	0.414	43,536
120	0.4641	43,875
240	0.873	77,000

K exp. = 2,64982

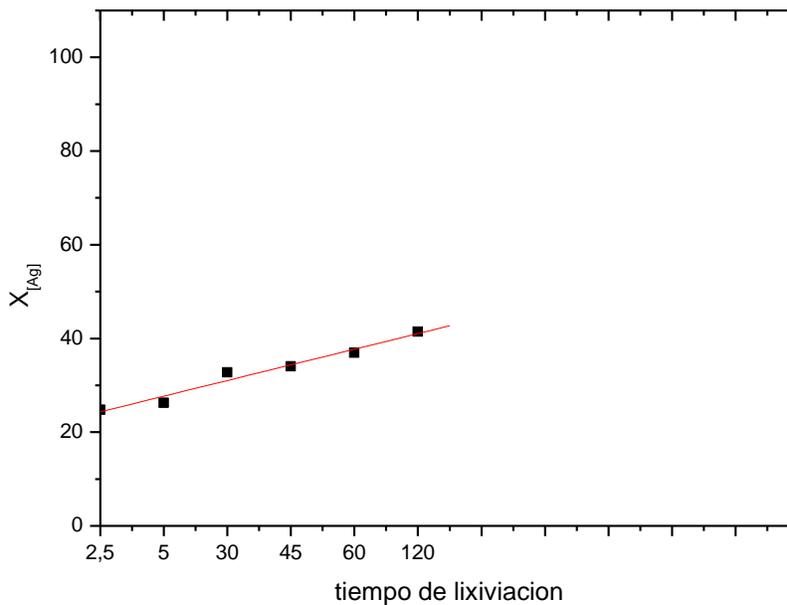


**Figura 4.12.** Extracción de Ag en función del tiempo, **Efecto velocidad de agitación = 600 min<sup>-1</sup>**, [Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] = 39.5 g·L<sup>-1</sup>, temperatura= 298 °K; mineral = 40 g·L<sup>-1</sup>, [Cu<sup>2+</sup>] =0.20 g, pH = 10, vol. sol. = 500 mL.

**Tabla 4.14.** Lixiviación de Ag: **Efecto velocidad de agitación = 800 min<sup>-1</sup>**, [Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] = 39.5 g·L<sup>-1</sup>, temperatura= 298 °K; mineral = 40 g·L<sup>-1</sup>, pH = 10, vol. sol. = 500 mL.

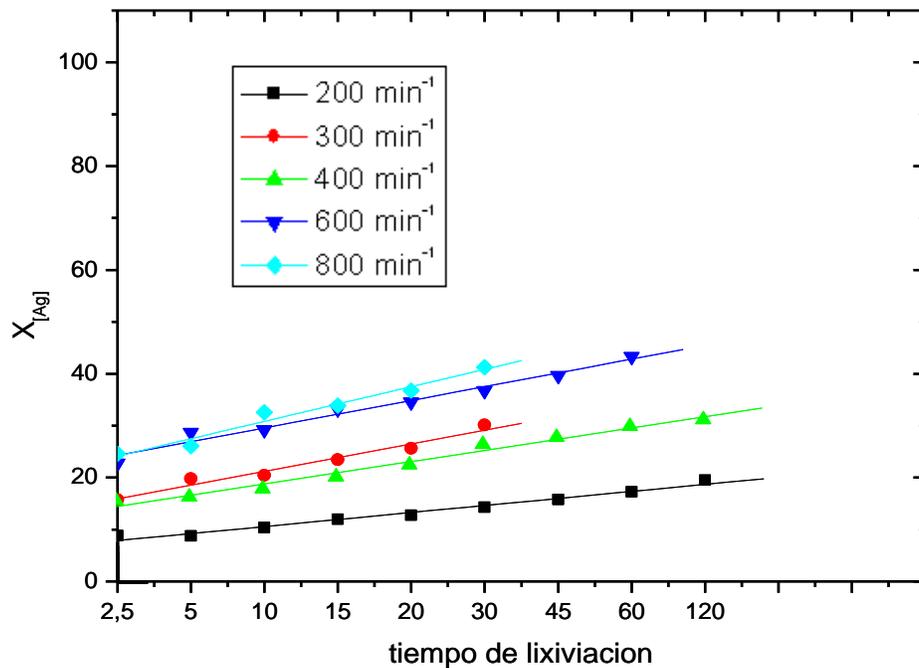
Tiempo( min.)	Ppm [Ag] (lixiviada)	X <sub>[Ag]</sub>
0	0.00	0.00
2,5	0.1584	24,750
5	0.1764	26,250
10	0.1843	32,045
15	0.2016	31,714
20	0.228	32,232
30	0.2538	32,732
45	0.2976	34,045
60	0.3128	36,964
120	0.3367	41,438
240	0.351	77,946

K exp. = 3,33986



**Figura 4.13.** Extracción de Ag en función del tiempo, **Efecto velocidad de agitación = 800 min<sup>-1</sup>**, [Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] = 39.5 g·L<sup>-1</sup>, temperatura= 298 °K; mineral = 40 g·L<sup>-1</sup>, [Cu<sup>2+</sup>] = 0.20 g, pH = 10, vol. sol. = 500 mL.

En la figura 4.14, se representan los valores obtenidos de la extracción de Ag en base a la fracción de plata  $X_{[Ag]}$  en función del tiempo, para todas las velocidades de agitación estudiadas. Como podemos observar que una vez que se alcanza la velocidad crítica de  $400 \text{ min}^{-1}$  la velocidad de agitación no representa variación alguna en la recuperación de Ag en solución del proceso.

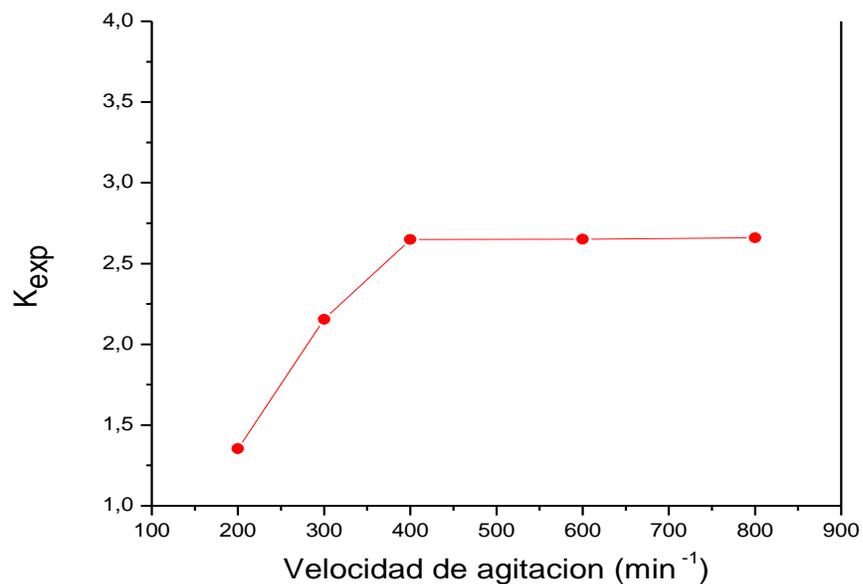


**Figura 4.14.** Extracción de Ag en función del tiempo, **Efecto Velocidad de Agitación**,  $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 39.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , temperatura = 298 K, mineral =  $40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{Cu}^{2+}] = 0.20 \text{ g}$ , pH = 10, vol. sol. = 500 mL.

En la tabla 4.15 y en la figura 4.15 se representa la constante de velocidad experimental en función de la velocidad de agitación para 200,300, 400, 600 y 800  $\text{min}^{-1}$ , respectivamente, confirmando que una vez alcanzada la velocidad crítica necesaria no existe dependencia de la velocidad de agitación, sobre la velocidad global de la reacción, confirmando que la reacción depende principalmente de un control químico.

**Tabla 4.15.** Dependencia de  $K_{\text{exp}}$  en función de la velocidad de agitación.

Velocidad de agitación $\text{min}^{-1}$	$K_{\text{exp. min}^{-1}}$
200	1,35
300	2,15
400	2,65
600	2,65
800	2,66



**Figura 4.15.** Dependencia de  $K_{\text{exp}}$  en función a la velocidad de agitación.

#### 4.6. Efecto de la Temperatura

Para estudiar el efecto de la temperatura sobre la lixiviación de Ag contenida en las escombreras, se efectuaron una serie de experimentos a diferentes temperaturas manteniendo los demás parámetros constantes.

Las condiciones experimentales son las que se muestran a continuación:

Parámetro variable: Temperatura ( $^{\circ}\text{K}$ ): 288, 298, 308, 318 y 328.

Parámetros constantes: velocidad de agitación = 600 ( $\text{min}^{-1}$ ),  $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 39.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , Mineral = 40  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{Cu}^{2+}] = 0.20 \text{ g}$ , pH = 10, volumen de solución = 500 mL, presión parcial de  $\text{O}_2 = 1 \text{ atm}$ .

De igual forma a los efectos estudiados anteriormente el pH se mantuvo constante durante todo el proceso experimental, adicionando al reactor solución previamente preparada de NaOH 0.2 M.

El avance de la reacción se evaluó igualmente por análisis cuantitativo de Ag a los distintos tiempos de la reacción, previamente seleccionados, siendo éstos los mismos para todo el estudio cinético realizado y evaluados por espectrofotometría de absorción atómica.

Los datos obtenidos para las distintas velocidades de agitación ensayadas, se muestran en las tablas 4.16 a la 4.20 se especifica el tiempo de reacción en el que se tomaron las muestras, la concentración de Ag en solución (se da en ppm).

La representación gráfica de los valores obtenidos en la serie de experimentos, se muestran en las figuras 4.16 a la 4.20.

El proceso tiene un comportamiento similar a los descritos anteriormente, donde se puede notar un incremento considerable en la recuperación de la Ag en solución al ir incrementado la temperatura. Así mismo para temperaturas menores de 288  $^{\circ}\text{K}$  la

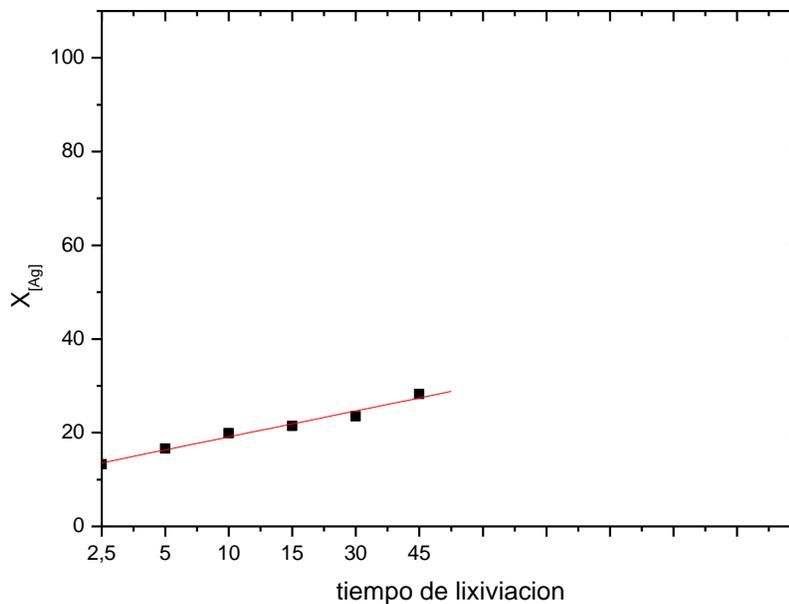
recuperación es de 51.42 %, con una  $K_{exp}$  de  $2.7714E-4 \text{ min.}^{-1}$  y para temperaturas de 328 °K, es del 92.78 % y una  $K_{exp}$   $4.28903E-4 \text{ min.}^{-1}$  en tiempos de 240 minutos, respectivamente, para ambos casos, lo cual representa un poco más del 40 % de recuperación de Ag en solución.

De la etapa de lixiviación se calcularon las constantes experimentales de velocidad ( $K_{exp}$ ), para cada una de las temperaturas estudiadas, en las cuales los valores del coeficiente de regresión lineal en todos los casos fueron superiores a 0.99.

**Tabla 4.16.** Recuperación de Ag: **Efecto Temperatura= 288 °K**, velocidad de agitación=  $600 \text{ min}^{-1}$ ,  $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 39.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , mineral =  $40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{Cu}^{2+}] = 0.20 \text{ g}$ , pH = 10, vol. sol. = 500 mL, presión parcial de  $\text{O}_2 = 1 \text{ atm}$ .

Tiempo( min.)	Ppm [Ag] (lixiviadas)	$X_{[\text{Ag}]}$
0	0.00	0.00
2,5	0.1485	13,259
5	0.1862	16,625
10	0.2231	19,920
15	0.24	21,429
20	0.2375	21,205
30	0.2632	23,500
45	0.3162	28,232
60	0.4324	38,607
120	0.5551	49,563
240	0.576	51,429

$$K \text{ exp.} = 2,7714\text{E-}4 \text{ min}^{-1}$$

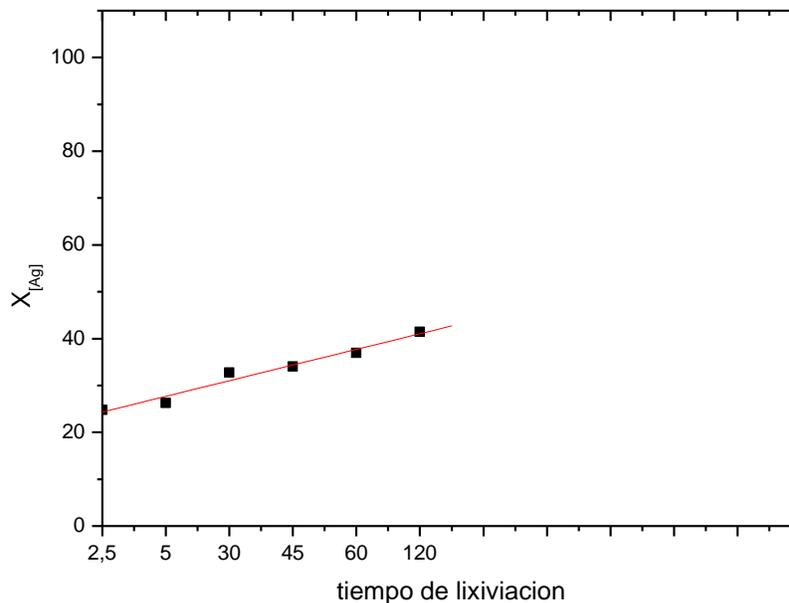


**Figura 4.16.** Extracción de Ag en función del tiempo, **Efecto Temperatura= 288 °K**, velocidad de agitación=  $600 \text{ min}^{-1}$ ,  $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 39.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , mineral =  $40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{Cu}^{2+}] = 0.20 \text{ g}$ , pH = 10, vol. sol. = 500 mL, presión parcial de  $\text{O}_2 = 1 \text{ atm}$ .

**Tabla 4.17.** Recuperación de Ag: **Efecto Temperatura= 298 °K**, velocidad de agitación=  $600 \text{ min}^{-1}$ ,  $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 39.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , mineral =  $40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{Cu}^{2+}] = 0.20 \text{ g}$ , pH = 10, vol. sol. = 500 mL, presión parcial de  $\text{O}_2 = 1 \text{ atm}$ .

Tiempo( min,)	Ppm [Ag] (lixiviadas)	$X_{[\text{Ag}]}$
0	0.00	0
2,5	0.2772	24,750
5	0.294	26,250
10	0.3589	32,045
15	0.3552	31,714
20	0.361	32,232
30	0.3666	32,732
45	0.3813	34,045
60	0.414	36,964
120	0.4641	41,438
240	0.873	77,946

$$K \text{ exp.} = 3,33986\text{E-}4 \text{ min}^{-1}$$

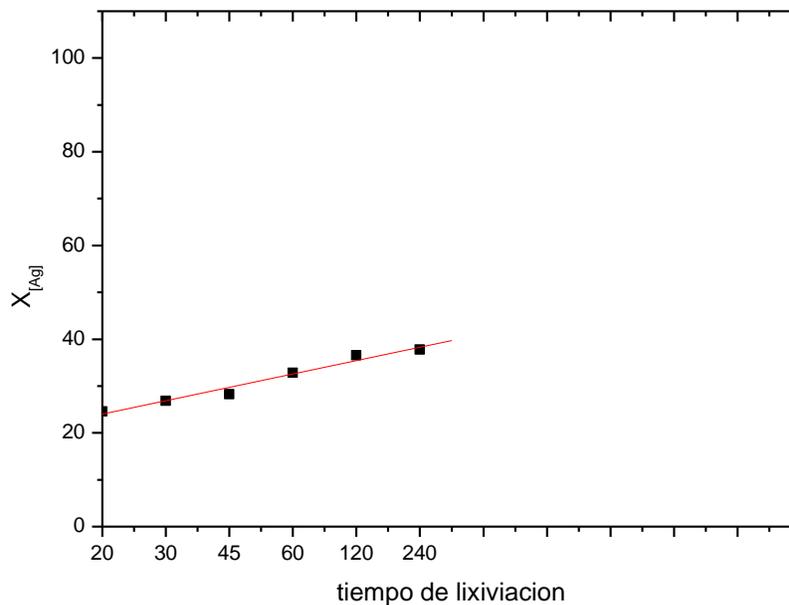


**Figura 4.17.** Extracción de Ag en función del tiempo, **Efecto Temperatura= 298 °K**, velocidad de agitación=  $600 \text{ min}^{-1}$ ,  $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 39.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , mineral =  $40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{Cu}^{2+}] = 0.20 \text{ g}$ , pH = 10, vol. sol. = 500 mL, presión parcial de  $\text{O}_2 = 1 \text{ atm}$ .

**Tabla 4.18.** Recuperación de Ag: **Efecto Temperatura= 308 °K**, velocidad de agitación=  $600 \text{ min}^{-1}$ ,  $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 39.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , mineral =  $40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{Cu}^{2+}] = 0.20 \text{ g}$ , pH = 10, vol. sol. = 500 mL, presión parcial de  $\text{O}_2 = 1 \text{ atm}$ .

Tiempo( min.)	Ppm [Ag] (lixiviadas)	$X_{[\text{Ag}]}$
0	0.00	0.00
2,5	0.2178	19,446
5	0.2646	23,625
10	0.2813	25,116
15	0.2784	24,857
20	0.2755	24,598
30	0.3008	26,857
45	0.3162	28,232
60	0.368	32,857
120	0.4095	36,563
240	0.423	37,768

$$K \text{ exp.} = 2,84551\text{E-}4 \text{ min}^{-1}$$

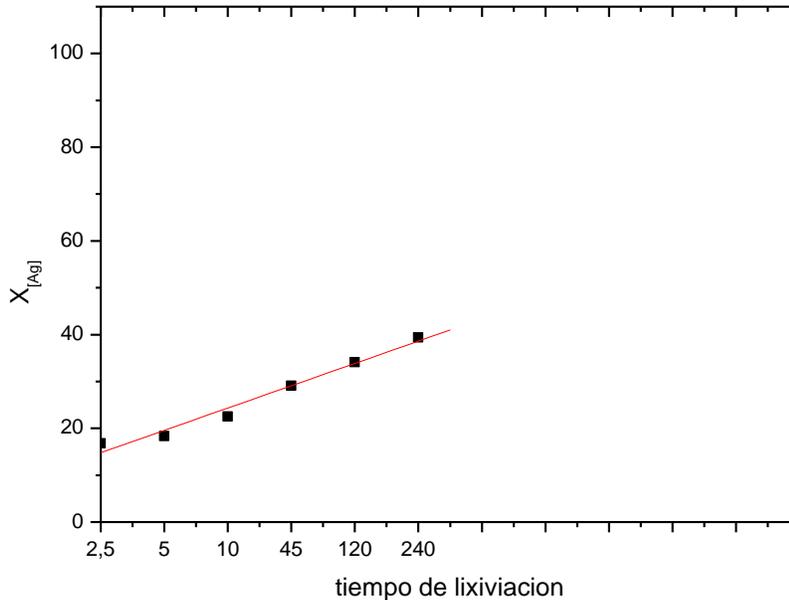


**Figura 4.18.** Extracción de Ag en función del tiempo, **Efecto Temperatura= 308 °K**, velocidad de agitación=  $600 \text{ min}^{-1}$ ,  $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 39.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , mineral =  $40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{Cu}^{2+}] = 0.20 \text{ g}$ , pH = 10, vol. sol. = 500 mL, presión parcial de  $\text{O}_2 = 1 \text{ atm}$ .

**Tabla 4.19.** Recuperación de Ag: **Efecto Temperatura= 318 °K**, velocidad de agitación=  $600 \text{ min}^{-1}$ ,  $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 39.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , mineral =  $40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{Cu}^{2+}] = 0.20 \text{ g}$ , pH = 10, vol. sol. = 500 mL, presión parcial de  $\text{O}_2 = 1 \text{ atm}$ .

Tiempo( min,)	Ppm [Ag] (lixiviadas)	$X_{[\text{Ag}]}$
0	0.06	0.00
2,5	0.1881	16,795
5	0.2058	18,375
10	0.2522	22,518
15	0.2688	24,000
20	0.2755	24,598
30	0.2914	26,018
45	0.3255	29,063
60	0.3864	34,500
120	0.3822	34,125
240	0.441	39,375

$$K \text{ exp.} = 4,76271\text{E-}4 \text{ min}^{-1}$$

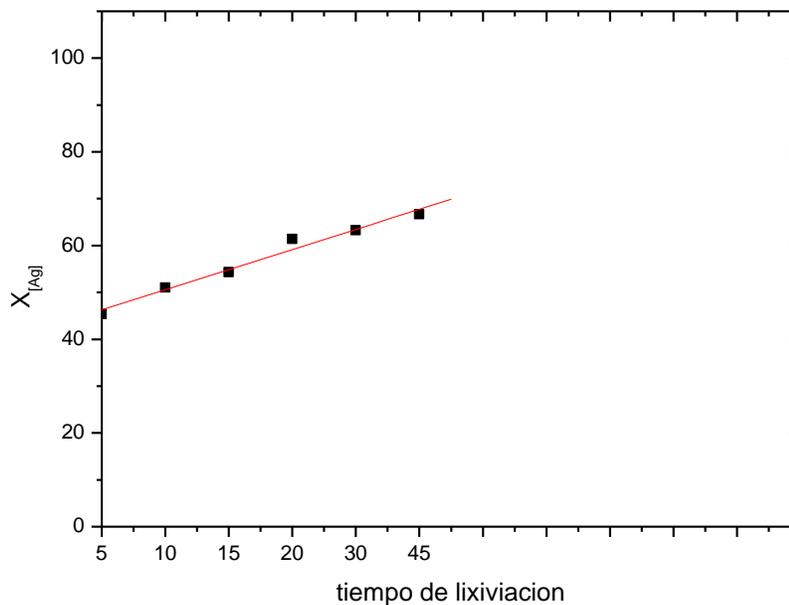


**Figura 4.19.** Extracción de Ag en función del tiempo, **Efecto Temperatura= 318 °K**, velocidad de agitación=  $600 \text{ min}^{-1}$ ,  $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 39.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , mineral =  $40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{Cu}^{2+}] = 0.20 \text{ g}$ , pH = 10, vol. sol. = 500 mL., presión parcial de  $\text{O}_2 = 1 \text{ atm}$ .

**Tabla 4.20.** Recuperación de Ag: **Efecto Temperatura= 328 °K**, velocidad de agitación=  $600 \text{ min}^{-1}$ ,  $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 39.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , mineral =  $40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{Cu}^{2+}] = 0.20 \text{ g}$ , pH = 10, vol. sol. = 500 mL, presión parcial de  $\text{O}_2 = 1 \text{ atm}$ .

Tiempo( min.)	Ppm [Ag] (lixiviada)	$X_{[\text{Ag}]}$
0	0.00	0,00
2,5	0.2772	28,143
5	0.441	45,375
10	0.4947	51,045
15	0.5184	54,313
20	0.5795	61,429
30	0.5922	63,250
45	0.6138	66,652
60	0.7084	77,232
120	0.8008	88,500
240	0.828	92,786

$$K \text{ exp.} = 4,28903\text{E-}4 \text{ min}^{-1}$$



**Figura 4.20.** Extracción de Ag en función del tiempo, **Efecto Temperatura= 328 °K**, velocidad de agitación=  $600 \text{ min}^{-1}$ ,  $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 39.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , mineral =  $40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{Cu}^{2+}] = 0.20 \text{ g}$ , pH = 10, vol. sol. = 500 mL, presión parcial de  $\text{O}_2 = 1 \text{ atm}$ .

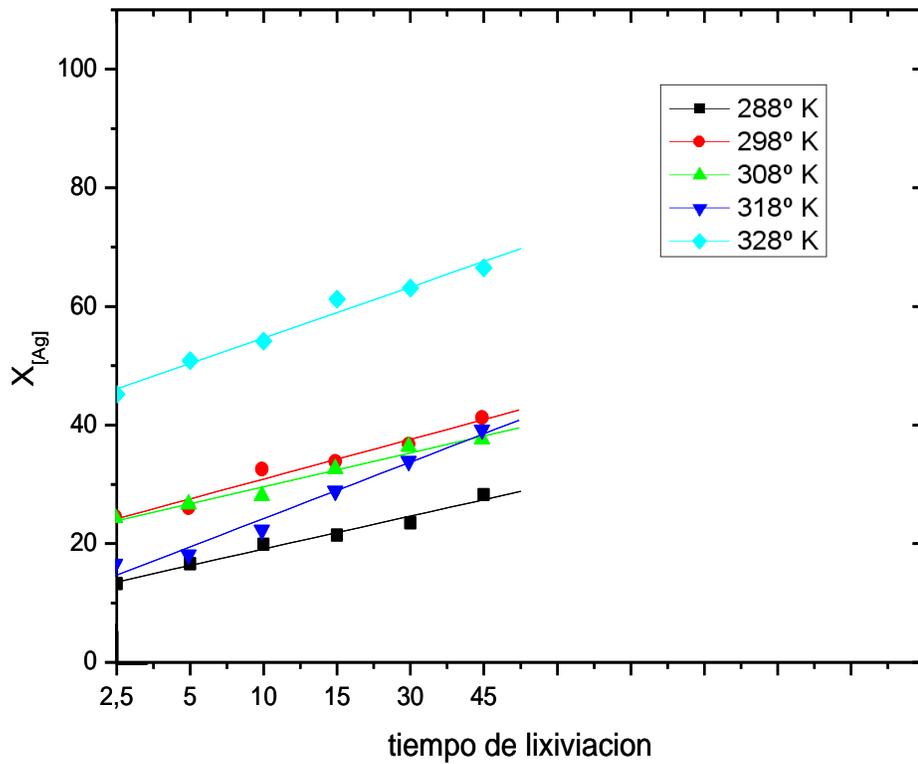
En la figura 4.21 se presentan los valores obtenidos de la extracción de Ag en función del tiempo, para todas las temperaturas estudiadas, representando tiempos de lixiviación de 240 minutos, debido a que las recuperaciones máximas en solución las encontramos en este rango. Así mismo se observa el aumento en la velocidad de recuperación de Ag con el incremento de la temperatura.

Por otra parte, se puede ver que a temperaturas superiores a 328 °K las recuperaciones de Ag en solución son superiores al 90 %, pero para poder llevar a cabo la experimentación lo más apegado a la realidad a nivel industrial y sabiendo que al trabajar a estas temperaturas encarecería el costo del proceso

La energía de activación del sistema fue calculada mediante la ecuación de Arrhenius S. presentada en la expresión 16. El cual es el mejor indicativo para comprobar si una reacción es controlada químicamente o por difusión en las reacciones heterogéneas.

La representación gráfica de los valores del logaritmo neperiano de  $K_{exp}$  frente a  $1/T$  da una línea recta de pendiente negativa cuyo valor es  $(E_a/R)$ , permitiendo calcular con ello la energía de activación del sistema.

En la tabla 4.21 se presenta el valor de las constantes experimentales en función de la temperatura, en la figura 4.22 se muestran las constantes experimentales ( $\ln$  de  $K_{exp}$ ) frente a la variación de temperatura ( $1000/T$ ), donde se obtiene una pendiente negativa la cual nos permite calcular la energía de activación del sistema, que para este caso fue de  $E_a = 45.55 \text{ KJ mol}^{-1}$ , Este valor nos indica que existe un marcado efecto en la temperatura sobre la velocidad de lixiviación de la Ag lo cual confirma que la etapa controlante de la velocidad de reacción es la reacción química.

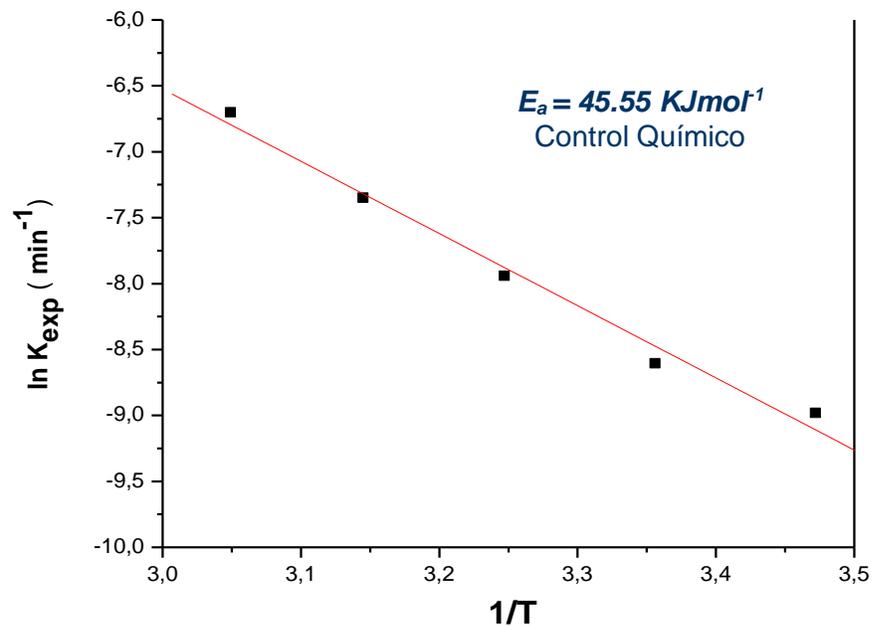


**Figura 4.21.** Extracción de Ag en función del tiempo, **Efecto Temperatura**, velocidad de agitación  $600 \text{ min}^{-1}$ ,  $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 39.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , mineral =  $40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{Cu}^{2+}] = 0.20 \text{ g}$ , pH = 10, vol. sol. = 500 mL, presión parcial de  $\text{O}_2 = 1 \text{ atm}$ .

**Tabla 4.21.** Dependencia de  $K_{exp}$  en función de la temperatura.

T (°K)	1000/T (K <sup>-1</sup> )	$K_{exp}$ (min <sup>-1</sup> )	ln $K_{exp}$ (min <sup>-1</sup> )
288	3,472	2,7714E-4	-8.98
298	3,356	3,33986E-4	-8.604
308	3,247	2,84551E-4	-7.94
318	3,145	4,76271E-4	-7.349
328	3,049	4,28903E-4	-6.7

$E_a = 45.55 \text{ KJmol}^{-1}$  desde  $T = 288 \text{ °K}$  a  $T = 328 \text{ °K}$



**Figura 4.22.** Dependencia de  $K_{exp}$  en función de la Temperatura. Energía de activación  $E_a = 45.55 \text{ KJmol}^{-1}$

#### 4.7. Efecto de la Presión Parcial de O<sub>2</sub>

Para estudiar el efecto de la presión parcial de O<sub>2</sub> sobre la lixiviación de la Ag en medio Tiosulfato, se realizaron dos pruebas a 0.2 y 1 atm, obteniéndolas con la adición de aire y oxígeno respectivamente, manteniendo los demás parámetros constantes

Las condiciones experimentales se muestran a continuación:

Parámetro variable: presión parcial de O<sub>2</sub> = 0.2 y 1 atm.

Parámetros constantes: Temperatura = 298 K; [Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] = 39.5 g·L<sup>-1</sup>, Mineral = 40 g·L<sup>-1</sup>, [Cu<sup>2+</sup>] = 0.20 g, pH = 10, volumen de solución = 500 mL, velocidad de agitación = 600 min<sup>-1</sup>.

De igual forma que en los anteriores estudios, el pH se conservó constante durante todo el proceso experimental, adicionando al reactor solución previamente preparada de NaOH 0.2 M. El avance de la reacción se evaluó de igual forma por análisis cuantitativo de Ag a los distintos tiempos de reacción por medio de espectrofotometría de absorción atómica.

Los resultados obtenidos para las diferentes presiones de O<sub>2</sub> experimentadas se muestran en las tablas 4.22 a la 4.23, especificando el tiempo de toma de las muestras, la concentración de Ag en la solución  $X_{[Ag]}$ , y La representación gráfica de los valores obtenidos se muestra en las figuras 4.23 y 4.24.

De la etapa de lixiviación se calcularon las respectivas constantes experimentales ( $K_{exp}$ ) de velocidad para cada presión parcial de O<sub>2</sub>, la cual fue calculada mediante regresión lineal, para ello se tomaron los valores del tiempo contra los valores de la  $X_{[Ag]}$ , obtenida en función de la conversión de  $X_{[Ag]}$ , con lo que la pendiente representa la  $K_{exp}$ , observándose un incremento en la velocidad de lixiviación de la Ag a medida que se incrementa la presión parcial de O<sub>2</sub>.

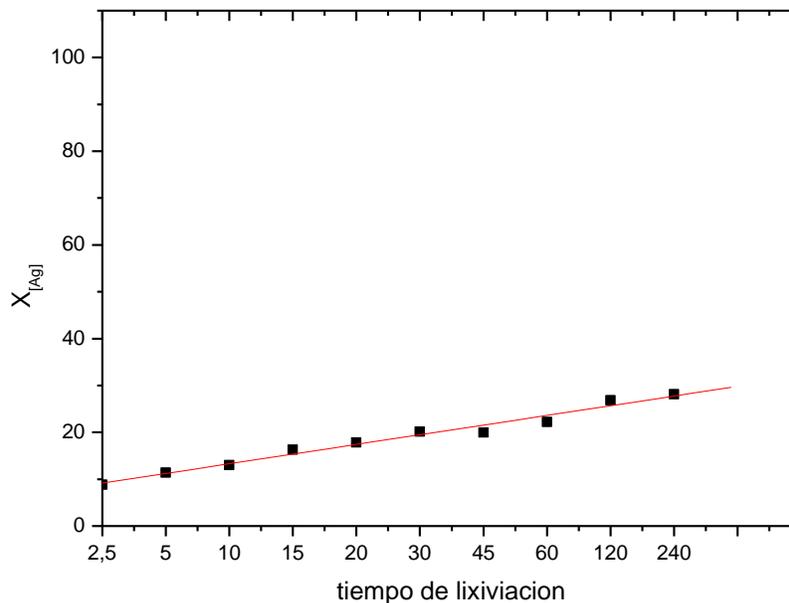
En la figura 4.25 se presentan los valores obtenidos de la extracción de Ag en base a la  $X_{[Ag]}$ , en función del tiempo, para todas las presiones Parciales de  $O_2$  estudiadas, representando tiempos de lixiviación de 240 minutos, debido a que las recuperaciones máximas en solución las encontramos en este rango.

Por otra parte, se observa un notable aumento en la recuperación de Ag en solución al variar la presión ya que para el caso del aire alcanzamos recuperaciones del 28 % y con oxígeno hasta del 78 %, obteniendo aproximadamente el poco más del doble de recuperación de Ag en solución.

**Tabla 4.22.** Recuperación de Ag: **Efecto Presión Parcial de O<sub>2</sub> = 0.2 atm**, [Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]= 79 g·L<sup>-1</sup>, velocidad de agitación= 750 min<sup>-1</sup>, temperatura = 298 °K; mineral = 40 g·L<sup>-1</sup>, [Cu<sup>2+</sup>] =0.20 g, pH = 9, vol. sol. = 500 mL.

Tiempo( min,)	Ppm [Ag] (lixiviadas)	X <sub>[Ag]</sub>
0	0.00	0.00
2,5	0.099	8,839
5	0.1274	11,375
10	0.1455	12,991
15	0.1824	16,286
20	0.1995	17,813
30	0.2256	20,143
45	0.2232	19,929
60	0.2484	22,179
120	0.3003	26,813
240	0.315	28,125

K exp. = 2,06569

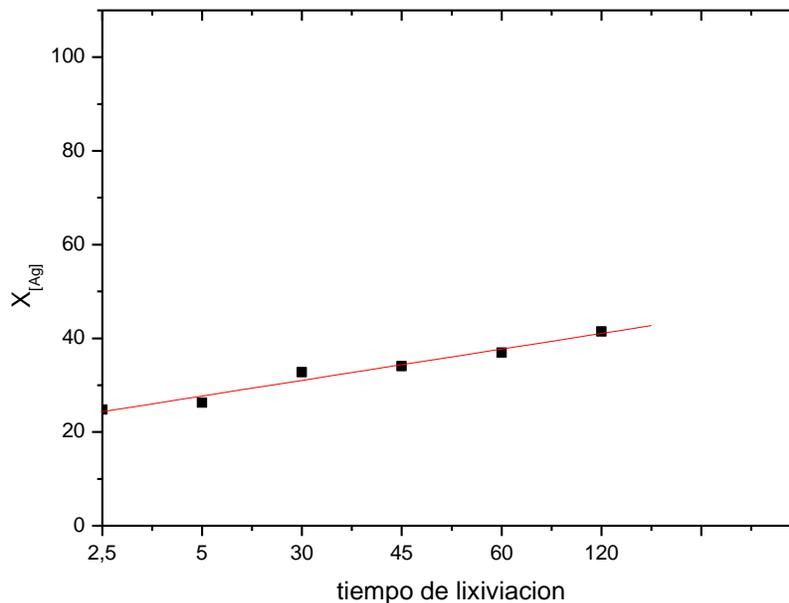


**Figura 4.23.** Extracción de Ag en función del tiempo, **Efecto Presión Parcial de O<sub>2</sub> = 0.2 atm**, [Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]= 79 g·L<sup>-1</sup>, temperatura = 298 °K; mineral = 40 g·L<sup>-1</sup>, [Cu<sup>2+</sup>] =0.20 g, pH = 9, vol. sol. = 500 mL, velocidad de agitación = 750 min<sup>-1</sup>.

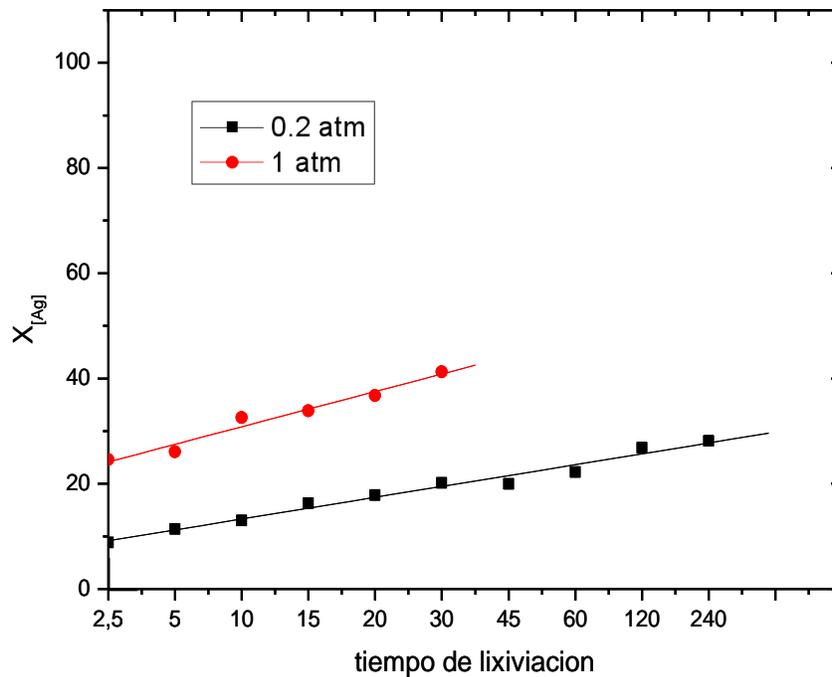
**Tabla 4.23.** Recuperación de Ag: **Efecto Presión Parcial de  $O_2 = 0.1 \text{ atm}$** ,  $[Na_2S_2O_3]= 79 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , velocidad de agitación=  $750 \text{ min}^{-1}$ , temperatura =  $298 \text{ }^\circ\text{K}$ ; mineral =  $40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[Cu^{2+}] = 0.20 \text{ g}$ ,  $\text{pH} = 9$ , vol. sol. =  $500 \text{ mL}$ .

Tiempo( min,)	Ppm [Ag] (lixiviadas)	$X_{[Ag]}$
0	0.00	0.00
2,5	0.2772	24,750
5	0.294	26,250
10	0.3589	32,045
15	0.3552	31,714
20	0.361	32,232
30	0.3666	32,732
45	0.3813	34,045
60	0.414	36,964
120	0.4641	41,438
240	0.873	77,946

$$K \text{ exp.} = 3,33986$$



**Figura 4.24.** Extracción de Ag en función del tiempo, **Efecto Presión Parcial de  $O_2 = 1 \text{ atm}$** ,  $[Na_2S_2O_3]= 79 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , temperatura =  $298 \text{ }^\circ\text{K}$ ; mineral =  $40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[Cu^{2+}] = 0.20 \text{ g}$ ,  $\text{pH} = 9$ , vol. sol. =  $500 \text{ mL}$ , velocidad de agitación =  $750 \text{ min}^{-1}$ .



**Figura 4.25.** Extracción de Ag en función del tiempo, **Efecto Presión Parcial de O<sub>2</sub>**, [Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]= 79 g·L<sup>-1</sup>, temperatura = 298 °K; mineral = 40 g·L<sup>-1</sup>, [Cu<sup>2+</sup>] =0.20 g, pH = 9, vol. sol. = 500 mL, velocidad de agitación = 750 min<sup>-1</sup>.

#### 4.8. Efecto del pH

Para el estudio del pH sobre la velocidad de lixiviación de Ag, se realizaron una serie de experimentos variando el pH y manteniendo los demás parámetros constantes. Las condiciones experimentales se muestran a continuación:

Parámetro Variable: pH = 4, 6, 8,10, 12.

Parámetros constantes: Temperatura = 298 K; [Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] = 39.5 g·L<sup>-1</sup>, Mineral = 40 g·L<sup>-1</sup>, [Cu<sup>2+</sup>] =0.20 g, velocidad de agitación= 600 min<sup>-1</sup>, volumen de solución = 500 mL, presión parcial de O<sub>2</sub> = 1 atm.

El pH se mantuvo constante durante toda la reacción, utilizando solución de NaOH 0.2 M. El avance de la reacción al igual que los efectos vistos anteriormente fueron evaluados y analizados cuantitativamente por [Ag] a los distintos tiempos de la reacción en solución por medio de espectrofotometría de absorción atómica.

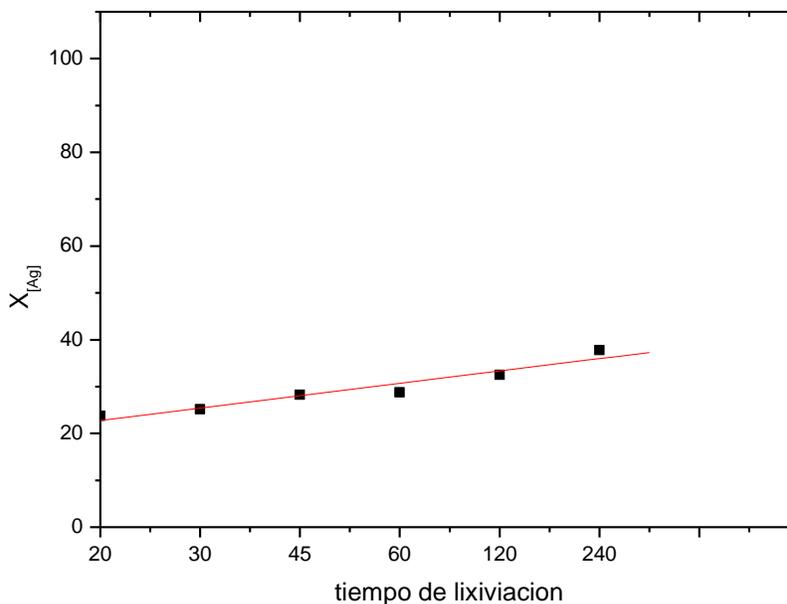
Los resultados obtenidos durante los diferentes experimentos, para los valores de pH analizados se muestran en las tablas 4.24 a la 4.28 especificando el tiempo de reacción y la concentración de [Ag] en solución.

Las figuras 4.26 a la 4.30 muestran el comportamiento de los valores obtenidos en esta experimentación, observando que prácticamente no hay efecto sobre la velocidad de lixiviación de Ag frente al pH.

**Tabla 4.24.** Recuperación de Ag: **Efecto pH = 4**, temperatura = 298 °K, velocidad de agitación= 750 min<sup>-1</sup>, [Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] = 79. g·L<sup>-1</sup>, mineral = 40 g·L<sup>-1</sup>, [Cu<sup>2+</sup>] =0.20 g, vol. sol. = 500 mL., presión parcial de O<sub>2</sub> = 1 atm.

Tiempo( min,)	Ppm [Ag] (lixiviadas)	X <sub>[Ag]</sub>
0	0.00	0.00
2,5	0.2673	15,911
5	0.3136	21,000
10	0.3589	21,652
15	0.3648	22,286
20	0.4275	23,750
30	0.4888	25,179
45	0.5022	28,232
60	0.5152	28,750
120	0.5369	32,500
240	0.54	37,768

K exp. = 2,64489

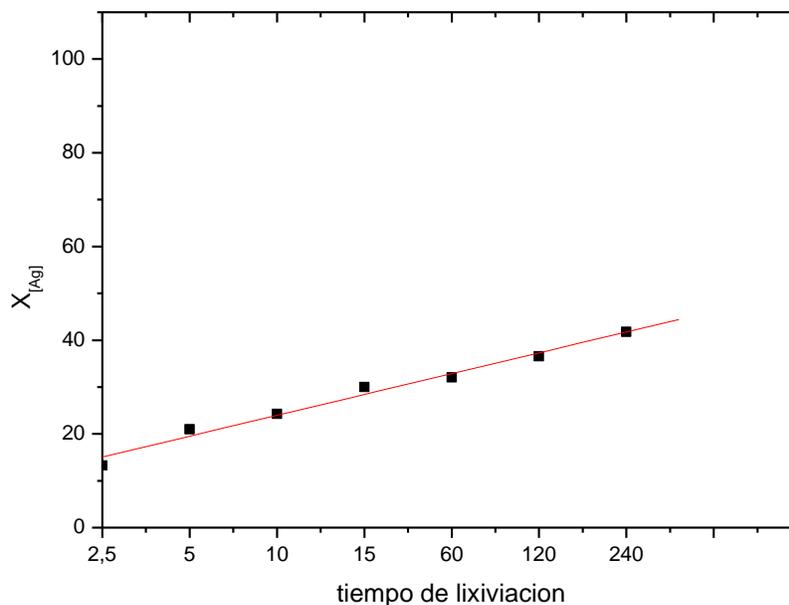


**Figura 4.26.** Extracción de Ag en función del tiempo, **Efecto pH = 4**, temperatura = 298 °K, velocidad de agitación= 750 min<sup>-1</sup>, [Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] = 79 g·L<sup>-1</sup>, mineral = 40 g·L<sup>-1</sup>, [Cu<sup>2+</sup>] =0.20 g, vol. sol.= 500 mL., presión parcial de O<sub>2</sub> = 1 atm.

**Tabla 4.25.** Recuperación de Ag: **Efecto pH = 6**, temperatura = 298 °K, velocidad de agitación= 750 min<sup>-1</sup>, [Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] = 79 g·L<sup>-1</sup>, mineral = 40 g·L<sup>-1</sup>, [Cu<sup>2+</sup>] = 0.20 g, vol. sol. = 500 mL., presión parcial de O<sub>2</sub> = 1 atm.

Tiempo( min,)	Ppm [Ag] (lixiviadas)	X <sub>[Ag]</sub>
0	0.00	0.00
2,5	0.1782	13,259
5	0.2352	21,000
10	0.2425	24,250
15	0.2496	30,000
20	0.266	29,688
30	0.282	30,214
45	0.3162	29,893
60	0.322	32,036
120	0.364	36,563
240	0.423	41,786

K exp. = 4,44618

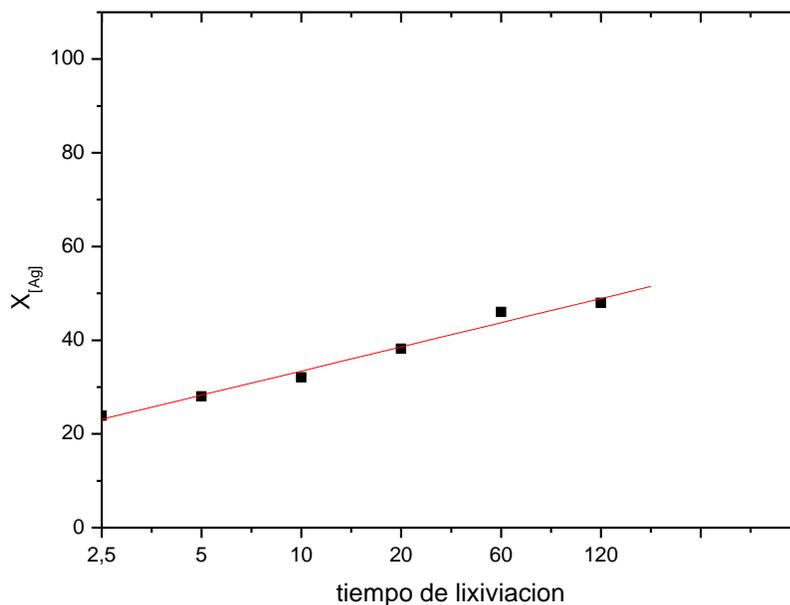


**Figura 4.27.** Extracción de Ag en función del tiempo, **Efecto pH = 6**, temperatura = 298 °K, velocidad de agitación= 750 min<sup>-1</sup>, [Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] = 79 g·L<sup>-1</sup>, mineral = 40 g·L<sup>-1</sup>, [Cu<sup>2+</sup>] = 0.20 g, vol. sol.= 500 mL., presión parcial de O<sub>2</sub> = 1 atm.

**Tabla 4.26.** Recuperación de Ag: **Efecto pH = 8**, temperatura = 298 °K, velocidad de agitación= 750 min<sup>-1</sup>, [Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] = 79 g·L<sup>-1</sup>, mineral = 40 g·L<sup>-1</sup>, [Cu<sup>2+</sup>] =0.20 g, vol. sol. = 500 mL., presión parcial de O<sub>2</sub> = 1 atm.

Tiempo( min.)	Ppm [Ag] (lixiviadas)	X <sub>[Ag]</sub>
0	0.00	0.00
2,5	0.1485	23,866
5	0.2352	28,000
10	0.2716	32,045
15	0.336	32,571
20	0.3325	38,170
30	0.3384	43,643
45	0.3348	44,839
60	0.3588	46,000
120	0.4095	47,938
240	0.468	48,214

K exp. = 5,15671

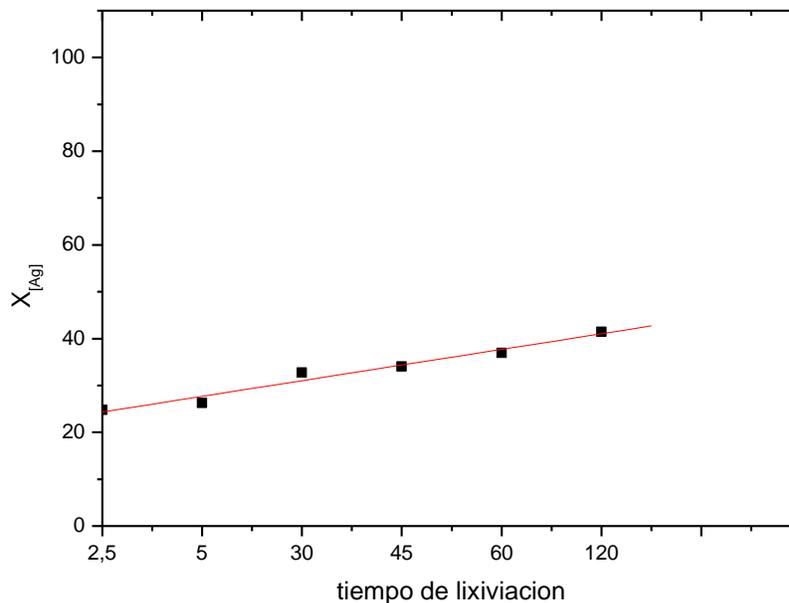


**Figura 4.28.** Extracción de Ag en función del tiempo, **Efecto pH = 8**, temperatura = 298 °K, velocidad de agitación= 750 min<sup>-1</sup>, [Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] = 79 g·L<sup>-1</sup>, mineral = 40 g·L<sup>-1</sup>, [Cu<sup>2+</sup>] =0.20 g, vol. sol.= 500 mL., presión parcial de O<sub>2</sub> = 1 atm.

**Tabla 4.27.** Recuperación de Ag: **Efecto pH = 10**, temperatura = 298 °K, velocidad de agitación= 750 min<sup>-1</sup>, [Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] = 79 g·L<sup>-1</sup>, mineral = 40 g·L<sup>-1</sup>, [Cu<sup>2+</sup>] = 0.20 g, vol. sol. = 500 mL., presión parcial de O<sub>2</sub> = 1 atm.

Tiempo( min.)	Ppm [Ag] (lixiviadas)	X <sub>[Ag]</sub>
0	0.00	0.00
2,5	0.2772	24,750
5	0.294	26,250
10	0.3589	32,045
15	0.3552	31,714
20	0.361	32,232
30	0.3666	32,732
45	0.3813	34,045
60	0.414	36,964
120	0.4641	41,438
240	0.873	77,946

K exp. = 3,33986

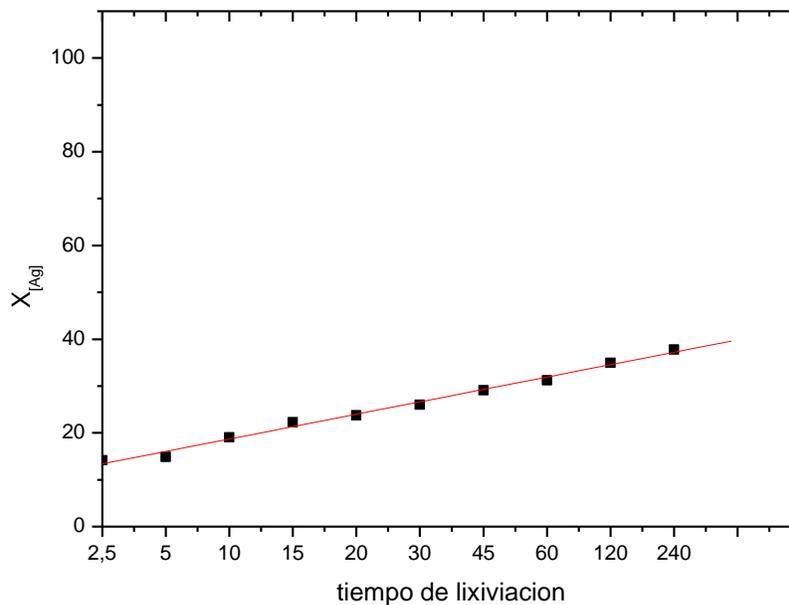


**Figura 4.29.** Extracción de Ag en función del tiempo, **Efecto pH = 10**, temperatura = 298 °K, velocidad de agitación= 750 min<sup>-1</sup>, [Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] = 79 g·L<sup>-1</sup>, mineral = 40 g·L<sup>-1</sup>, [Cu<sup>2+</sup>] = 0.20 g, vol. sol.= 500 mL., presión parcial de O<sub>2</sub> = 1 atm.

**Tabla 4.28.** Recuperación de Ag: **Efecto pH = 12**, temperatura= 298 °K, velocidad de agitación= 750 min<sup>-1</sup>, [Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] = 79 g·L<sup>-1</sup>, mineral = 40 g·L<sup>-1</sup>, [Cu<sup>2+</sup>] =0.20 g, vol. sol. = 500 mL., presión parcial de O<sub>2</sub> = 1 atm.

Tiempo( min,)	Ppm [Ag] (lixiviada)	X <sub>[Ag]</sub>
0	0.00	0.00
2,5	0.1584	14,143
5	0.1666	14,875
10	0.2134	19,054
15	0.2496	22,286
20	0.266	23,750
30	0.2914	26,018
45	0.3255	29,063
60	0.3496	31,214
120	0.3913	34,938
240	0.423	37,768

K exp. = 2,64524



**Figura 4.30.** Extracción de Ag en función del tiempo, **Efecto pH = 12**, temperatura = 298 °K, velocidad de agitación= 750 min<sup>-1</sup>, [Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] = 79 g·L<sup>-1</sup>, mineral = 40 g·L<sup>-1</sup>, [Cu<sup>2+</sup>] =0.20 g, vol. sol.= 500 mL., presión parcial de O<sub>2</sub> = 1 atm.

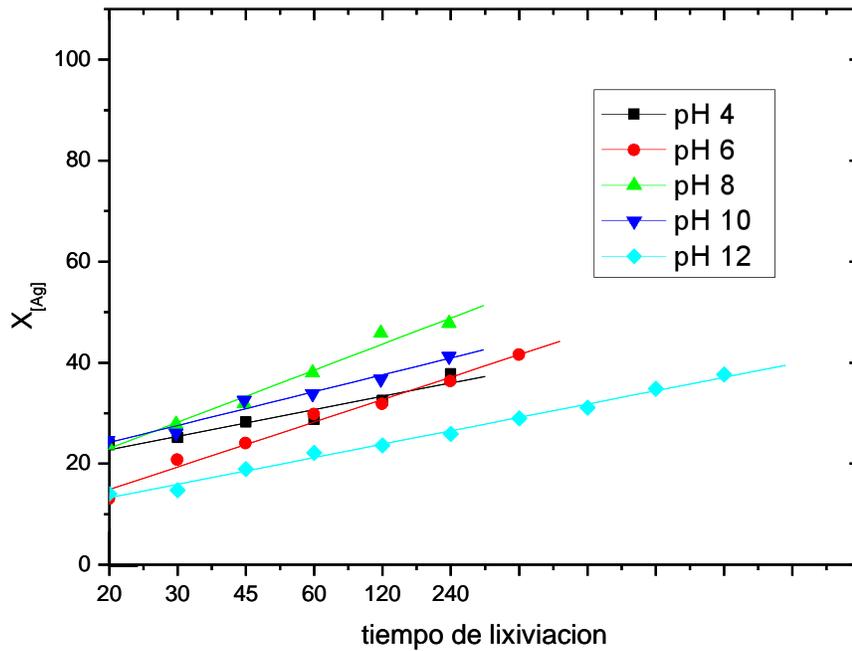
Por regresión lineal de  $X_{[Ag]}$  vs.  $t$ , se obtiene la constante experimental ( $K_{exp}$ ) y el tiempo de inducción  $\theta$ ; así mismo, en las figuras anteriormente citadas se observa que la constante de la velocidad no presenta cambio en la medida en que el pH aumenta.

En la figura 4.31 se presentan los valores obtenidos de la extracción de Ag en base a  $X_{[Ag]}$  en función del tiempo, para todos los valores de pH estudiados, representando tiempos de lixiviación de hasta 240 minutos.

Así mismo, podemos observar en esta figura que para los valores de pH de 4, 8 y 12 se alcanzan valores en la solución lixivante al 40% y para los valores de pH 10 y 11, tanto la velocidad de lixiviación así como la recuperación son superiores del 70 %.

Por otra parte, podemos concluir que los valores de trabajo de pH ideal para obtener las máximas recuperaciones de Ag en solución en tiempos de 240 minutos son de pH entre 10 y 11.

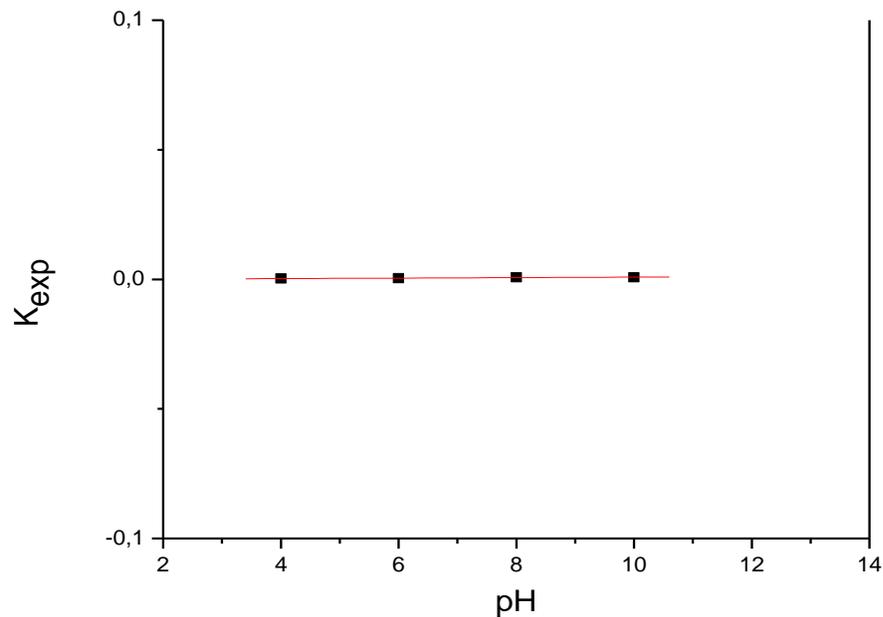
En la tabla 4.29 y en la figura 4.32 se presenta la dependencia de la  $K_{exp}$  frente al pH como se puede observar en la gráfica, el pH no tiene influencia sobre la velocidad total de la reacción.



**Figura 4.31.** Extracción de Ag en función del tiempo, **Efecto pH**, temperatura= 298 °K, velocidad de agitación= 600 min<sup>-1</sup>, [Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] = 39.5 g·L<sup>-1</sup>, mineral = 40 g·L<sup>-1</sup>, [Cu<sup>2+</sup>] =0.20 g, pH = 10, vol. sol. = 500 mL., presión parcial de O<sub>2</sub> = 1 atm.

**Tabla 4.29.** Dependencia de  $K_{exp}$  en función del pH.

pH	$K_{exp.} (min.^{-1})$
4	2,46E-4
6	4,45E-4
8	7,5E-4
10	7,7 E-4



**Figura 4.32.** Dependencia de la  $K_{exp}$  en función del pH.

#### 4.9. Efecto de la Concentración de $Cu^{2+}$

Para estudiar el efecto de la  $[Cu]^{2+}$  sobre la velocidad de lixiviación de la Ag contenida en las escombreras y su máxima liberación, se realizaron una serie de experimentos a diferentes concentraciones.

Las condiciones experimentales se muestran a continuación:

Parámetro variable:  $[Cu^{2+}]$  ( $g \cdot L^{-1}$ ) = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30.

Parámetros constantes: Temperatura = 298 °K;  $[Na_2S_2O_3]$  = 39.5  $g \cdot L^{-1}$ , Mineral = 40  $g \cdot L^{-1}$ , velocidad de agitación 600  $min^{-1}$ , volumen de solución = 500 mL, pH = 10, presión parcial de  $O_2$  = 1 atm.

El pH fue evaluado durante todo el estudio experimental, utilizando solución de NaOH 0.2 M, para mantener constante el pH durante el transcurso del desarrollo de

la experimentación. El avance de la reacción al igual que los efectos vistos anteriormente fueron evaluados y analizados cuantitativamente por la  $[Ag]$  a los distintos tiempos de la reacción.

Los datos obtenidos para los diferentes experimentos realizados se muestran en las tablas 4.30 a la 4.35 especificando el tiempo de reacción en el que se tomaron las muestras, concentración de Ag en solución, conversión  $X_{[Ag]}$ , y los valores obtenidos a los tiempos prefijados a partir de los datos de la conversión. La representación grafica de los valores obtenidos en la serie de experimentos, se muestran en las figuras 4.33 a la 4.30.

La constante experimental de velocidad ( $K_{exp}$ ) fue calculada mediante regresión lineal de  $X_{[Ag]}$  vs t, con lo que la pendiente representa  $K_{exp}$ .

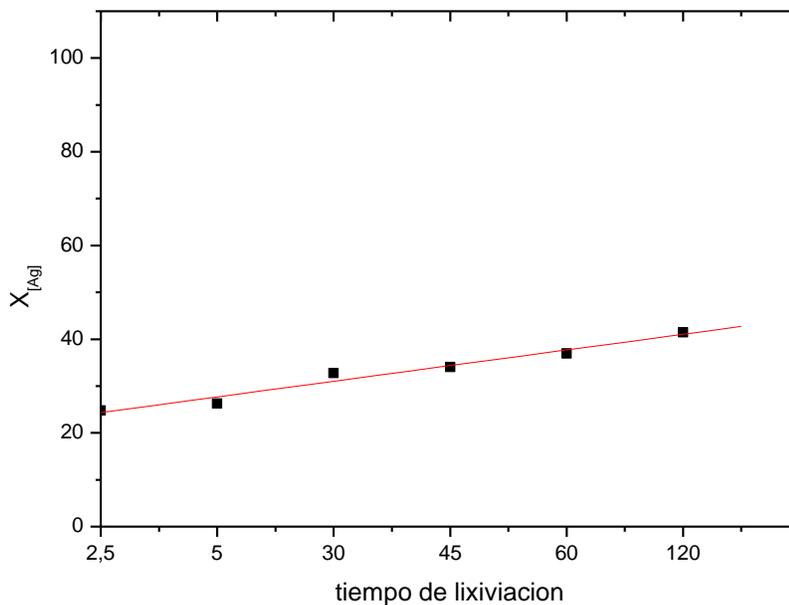
Por otra parte se puede observar que con la adición de  $[Cu^{2+}]$  se incrementa la recuperación de la Ag en solución ya que en ausencia del  $Cu^{2+}$  se tiene una recuperación mínima del 77.94% a 298 °K y con la adición del 0.20 (g·L<sup>-1</sup>) de  $Cu^{2+}$  a la misma temperatura obtenemos una recuperación del 96.43% de Ag en solución y siendo esta la máxima concentración y al incrementar la concentración después de esta presenta una estabilización en la recuperación de la Ag. Por lo tanto, el incremento de la velocidad de lixiviación en presencia de  $Cu^{2+}$  se debe probablemente a una reacción en paralelo a la oxidación de la Ag por el oxígeno. Es decir, en el presente trabajo se ha observado como la reacción de lixiviación de la Ag en el sistema  $O_2 - S_2O_3^{2-}$  sin catalizadores, depende básicamente del oxígeno disuelto en el sistema, por lo tanto, la velocidad de la reacción esta controlada principalmente por el transporte de oxígeno a la interfase sólido – líquido; sin embargo, en presencia del catión de cobre la reacción de reducción del  $Cu^{2+}$  a  $Cu^+$  provoca la oxidación de la  $Ag^0$  a  $Ag^+$  según Rivera (2003):



**Tabla 4.30.** Recuperación de Ag: **Efecto  $[Cu^{2+}] = 0.05 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$** , pH = 10, temperatura = 298 °K, velocidad de agitación=  $600 \text{ min}^{-1}$ ,  $[Na_2S_2O_3] = 39.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , mineral =  $40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , vol. sol. = 500 mL, presión parcial de  $O_2 = 1 \text{ atm}$ .

Tiempo( min.)	Ppm [Ag] (lixiviadas)	$X_{[Ag]}$
0	0.00	0.00
2,5	0.4455	24,750
5	0.49	26,250
10	0.5238	32,045
15	0.5472	31,714
20	0.5415	32,232
30	0.5734	32,732
45	0.5859	34,045
60	0.5888	36,964
120	0.7371	41,438
240	0.846	56,946

$K_{exp} = 3,33986$

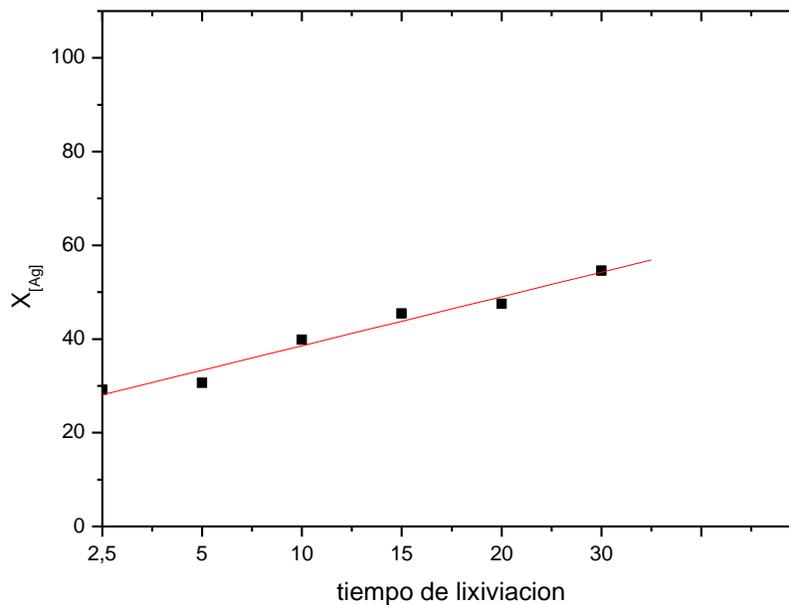


**Figura 4.33.** Extracción de Ag en función del tiempo, **Efecto  $[Cu^{2+}] = 0.05 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$** , pH = 10, temperatura = 298 °K, velocidad de agitación=  $600 \text{ min}^{-1}$ ,  $[Na_2S_2O_3] = 39.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , mineral =  $40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , vol. sol. = 500 mL, presión parcial de  $O_2 = 1 \text{ atm}$ .

**Tabla 4.31.** Recuperación de Ag: **Efecto  $[\text{Cu}^{2+}] = 0.10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$** , pH = 10, temperatura = 298 °K, velocidad de agitación=  $600 \text{ min}^{-1}$ ,  $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 39.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , mineral =  $40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , vol. sol. = 500 mL, presión parcial de  $\text{O}_2 = 1 \text{ atm}$ .

Tiempo( min.)	Ppm [Ag] (lixiviadas)	$X_{[\text{Ag}]}$
0	0.00	0.00
2,5	0.3267	29,170
5	0.343	30,625
10	0.4462	39,839
15	0.5088	45,429
20	0.532	47,500
30	0.611	54,554
45	0.6138	54,804
60	0.6164	55,036
120	0.6097	54,438
240	0.63	75,250

$$K \text{ exp} = 5,23243$$

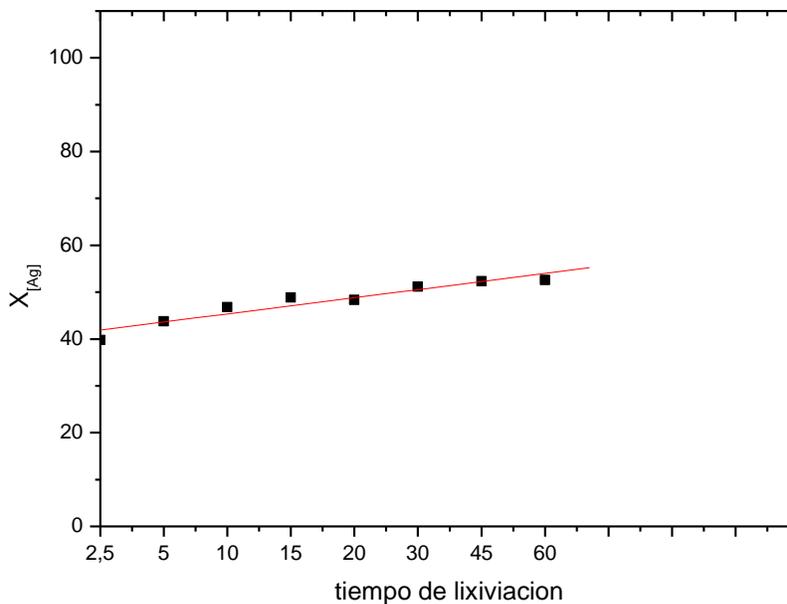


**Figura 4.34.** Extracción de Ag en función del tiempo, **Efecto  $[\text{Cu}^{2+}] = 0.10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$** , pH = 10, temperatura = 298 °K, velocidad de agitación=  $600 \text{ min}^{-1}$ ,  $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 39.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , mineral =  $40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , vol. sol. = 500 mL, presión parcial de  $\text{O}_2 = 1 \text{ atm}$ .

**Tabla 4.32.** Recuperación de Ag: **Efecto  $[Cu^{2+}] = 0.15 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$** , pH = 10, temperatura = 298 °K, velocidad de agitación=  $600 \text{ min}^{-1}$ ,  $[Na_2S_2O_3] = 39.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , mineral =  $40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , vol. sol. = 500 mL, presión parcial de  $O_2 = 1 \text{ atm}$ .

Tiempo( min,)	Ppm [Ag] (lixiviadas)	$X_{[Ag]}$
0	0.00	0.00
2,5	0.3762	39,777
5	0.4214	43,750
10	0.5044	46,768
15	0.5184	48,857
20	0.513	48,348
30	0.517	51,196
45	0.5394	52,313
60	0.5336	58,571
120	0.5278	65,813
240	0.567	77,536

$K \text{ exp.} = 1,72795$

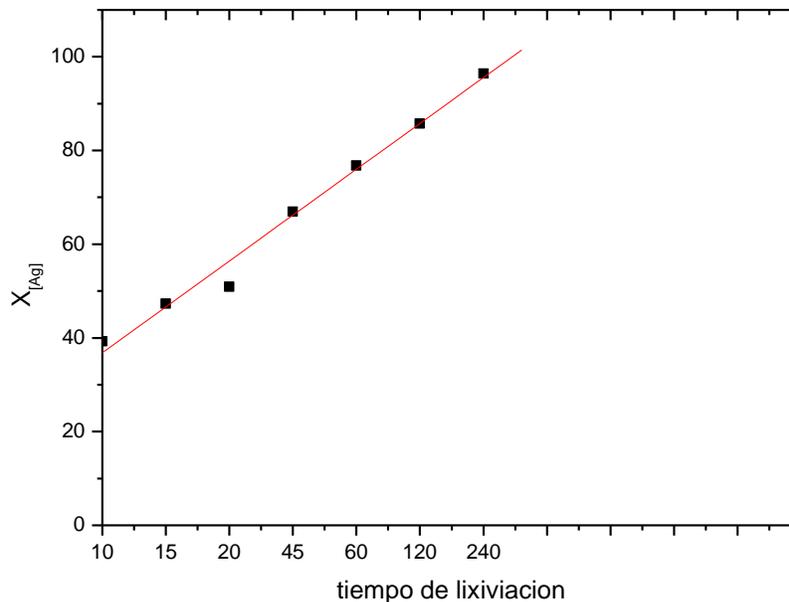


**Figura 4.35.** Extracción de Ag en función del tiempo, **Efecto  $[Cu^{2+}] = 0.15 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$** , pH = 10, temperatura = 298 °K, velocidad de agitación=  $600 \text{ min}^{-1}$ ,  $[Na_2S_2O_3] = 39.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , mineral =  $40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , vol. sol. = 500 mL, presión parcial de  $O_2 = 1 \text{ atm}$ .

**Tabla 4.33.** Recuperación de Ag: **Efecto  $[Cu^{2+}] = 0.20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$** , pH = 10, temperatura = 298 °K, velocidad de agitación=  $600 \text{ min}^{-1}$ ,  $[Na_2S_2O_3] = 39.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , mineral =  $40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , vol. sol. = 500 mL, presión parcial de  $O_2 = 1 \text{ atm}$ .

Timepo( min,)	Ppm [Ag] (lixiviadas)	$X_{[Ag]}$
0	0.00	0.00
2,5	0.2772	33,93
5	0.294	37,50
10	0.3589	39,29
15	0.3552	47,32
20	0.361	50,89
30	0.3666	55,36
45	0.3813	66,96
60	0.414	76,79
120	0.4641	85,71
240	0.873	96,43

K exp. = 9,78929

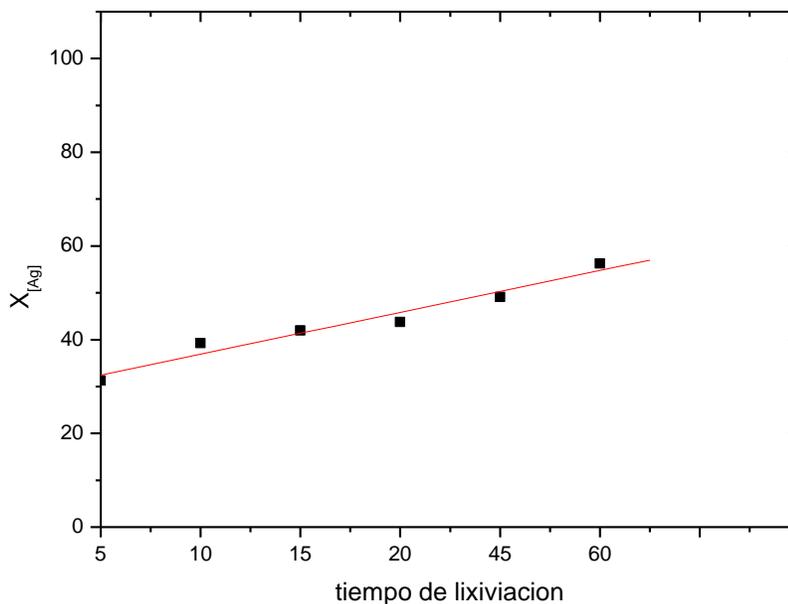


**Figura 4.36.** Extracción de Ag en función del tiempo, **Efecto  $[Cu^{2+}] = 0.20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$** , pH = 10, temperatura = 298 °K, velocidad de agitación=  $600 \text{ min}^{-1}$ ,  $[Na_2S_2O_3] = 39.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , mineral =  $40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , vol. sol. = 500 mL, presión parcial de  $O_2 = 1 \text{ atm}$ .

**Tabla 4.34.** Recuperación de Ag: **Efecto  $[\text{Cu}^{2+}] = 0.25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$** , pH = 10, temperatura = 298 °K, velocidad de agitación=  $600 \text{ min}^{-1}$ ,  $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 39.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , mineral =  $40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , vol. sol. = 500 mL, presión parcial de  $\text{O}_2 = 1 \text{ atm}$ .

Tiempo( min,)	Ppm [Ag] (lixiviada)	$X_{[\text{Ag}]}$
0	0.00	0.00
2,5	0.2475	31,25
5	0.3136	31,25
10	0.3492	39,29
15	0.3456	41,96
20	0.342	43,75
30	0.3666	43,75
45	0.3906	49,11
60	0.4324	56,25
120	0.4732	72,32
240	0.621	94,64

$K \text{ exp.} = 4,46429$

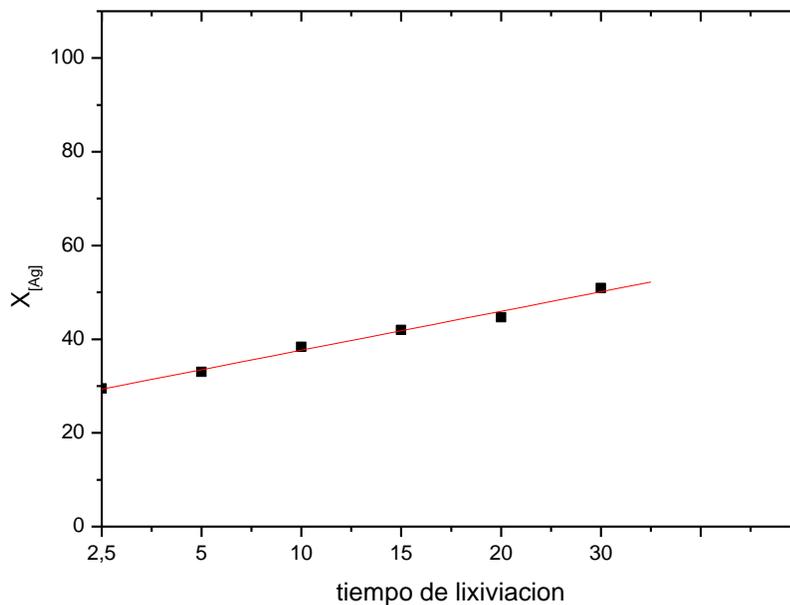


**Figura 4.37.** Extracción de Ag en función del tiempo, **Efecto  $[\text{Cu}^{2+}] = 0.25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$** , pH = 10, temperatura = 298 °K, velocidad de agitación=  $600 \text{ min}^{-1}$ ,  $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 39.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , mineral =  $40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , vol. sol. = 500 mL, presión parcial de  $\text{O}_2 = 1 \text{ atm}$ .

**Tabla 4.35.** Recuperación de Ag: **Efecto**  $[\text{Cu}^{2+}] = 0.30 \text{ gL}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 10$ , temperatura = 298 °K, velocidad de agitación=  $600 \text{ min}^{-1}$ ,  $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 39.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , mineral =  $40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , vol. sol. = 500 mL., presión parcial de  $\text{O}_2 = 1 \text{ atm}$ .

Tiempo( min,)	Ppm [Ag] (lixiviada)	$X_{[\text{Ag}]}$
0	0.00	0.00
2,5	0.1782	29,46
5	0.2254	33,04
10	0.2522	38,39
15	0.2592	41,96
20	0.266	44,64
30	0.2632	50,89
45	0.372	51,79
60	0.368	64,29
120	0.3822	83,04
240	0.513	95,54

K exp. = 4,15771

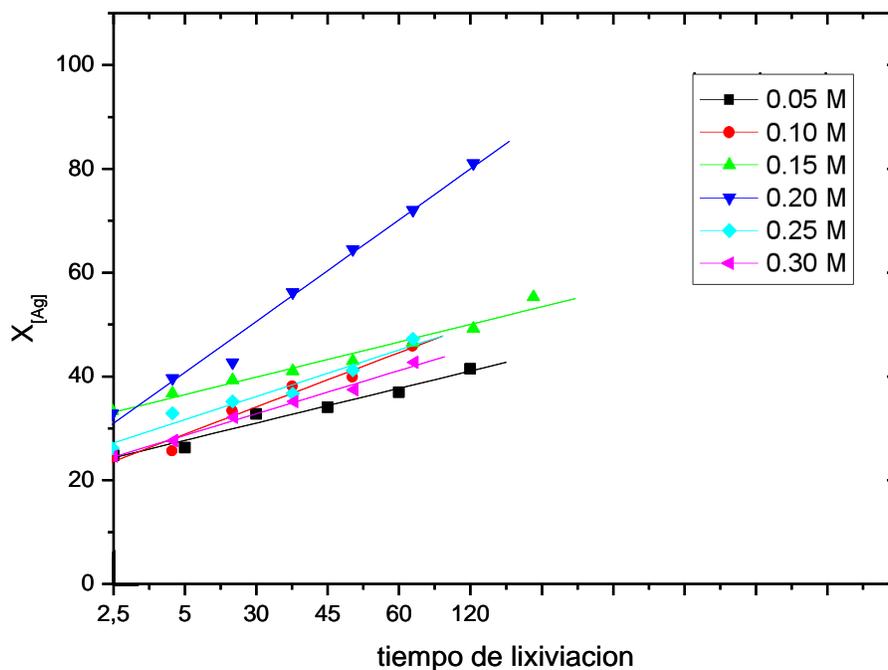


**Figura 4.38.** Extracción de Ag en función del tiempo, **Efecto**  $[\text{Cu}^{2+}] = 0.30 \text{ gL}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 10$ , temperatura = 298 °K, velocidad de agitación=  $600 \text{ min}^{-1}$ ,  $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 39.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , mineral =  $40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , vol. sol. = 500 mL, presión parcial de  $\text{O}_2 = 1 \text{ atm}$ .

En la figura 4.39 se presentan los valores obtenidos de la extracción de Ag en base a la  $X_{[Ag]}$  en función del tiempo, para todas las concentraciones de sulfato de cobre estudiadas, presentando tiempos de lixiviación de hasta 240 minutos debido a que es el tiempo en que sucede la máxima recuperación de Ag en solución.

Observándose que la constante de velocidad se incrementa considerablemente en la medida en que la concentración de  $Cu^{2+}$  aumenta.

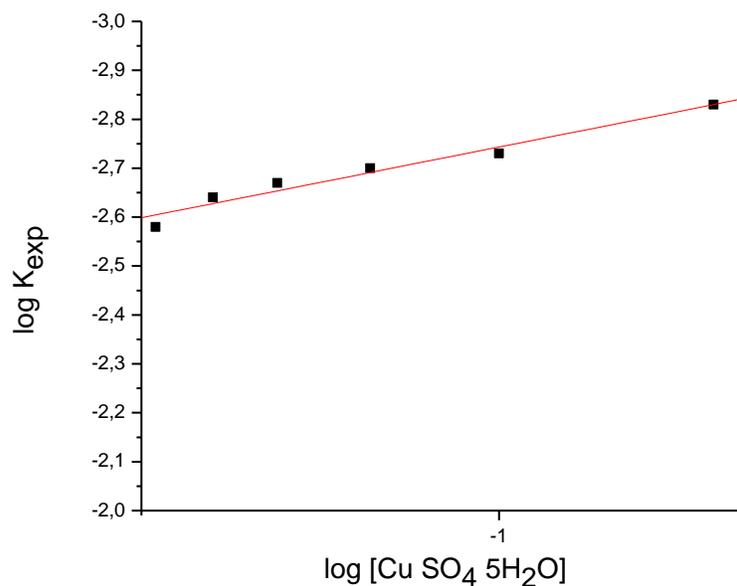
En la tabla 4.36 y en la figura 4.40 se representa en forma logarítmica la dependencia de  $K_{exp}$  frente a la concentración de  $Cu^{2+}$ , por regresión lineal del  $\log Cu^{2+}$  vs  $\log$  de  $[K_{exp}]$  se establece que el orden de reacción es  $n = 0.30$  indicativo del carácter catalizador del cobre.



**Figura 4.39.** Extracción de Ag en función del tiempo, **Efecto  $[Cu^{2+}]$** , temperatura= 298 °K, velocidad de agitación= 600  $min^{-1}$ ,  $[Na_2S_2O_3] = 39.5 g \cdot L^{-1}$ , mineral = 40  $g \cdot L^{-1}$ , pH = 10, vol. sol. = 500 mL, presión parcial de  $O_2 = 1 atm$ .

**Tabla 4.36.** Dependencia de  $K_{exp}$  en función de  $[Cu]^{2+}$ .

$Cu SO_4 5H_2O \text{ g L}^{-1}$	$\log Cu SO_4 5H_2O \text{ g L}^{-1}$	$K \text{ exp. min.}^{-1}$	$\text{Log } K \text{ exp.}$
0.05	-1,30	0,00148	-2,83
0.10	-1	0,00186	-2,73
0.15	-0.82	0,00201	-2,70
0.20	-0,69	0,00212	-2,67
0.25	-0.60	0,00227	-2,64
0.30	-0,52	0,00260	-2,58

**Figura 4.40.** Dependencia de  $K_{exp}$  en función de  $[Cu]^{2+}$ . Orden de reacción  $n = 0.30$ .

Como resultado del presente estudio cinético de lixiviación para la recuperación de la Ag contenida en las escombreras de dos Carlos con tiosulfato de sodio, se han determinado una serie de condiciones experimentales los cuales se describen a continuación (tabla 4.37).

**Tabla 4.37.** Parámetros óptimos de lixiviación propuestos para la recuperación de Ag

[Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ] (g·L <sup>-1</sup> )	39.5
pH	10
Temperatura (°K)	298
Velocidad de Agitación (min <sup>-1</sup> )	600
Tiempo de Lixiviación (min)	0 - 240
Presión parcial de O <sub>2</sub> (atm)	1
[Cu <sup>2+</sup> ] (g·L <sup>-1</sup> )	0.20
Peso de mineral (g·L <sup>-1</sup> )	40
Volumen de solución (mL)	500

## CAPITULO V

### CONCLUSIONES

1. En base a la presente investigación se determinó que las escombreras por su composición química (56 g de Ag ton<sup>-1</sup>, 0.6 g de Au ton<sup>-1</sup> y % en peso de 70.43 de SiO<sub>2</sub>, 7.032 de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2.69 de Fe, 0.46 de Mn, 0.04 de Zn y 0.026 de Pb) y mineralógica (cuarzo, albita, sulfuro de cobre – plata, berlinita, ortoclasa, jarosita de potasio, natrojarosita), es posible volverlas a reprocessar para la recuperación de plata principalmente.
2. La presencia de jarositas en este tipo de escombreras permite la posibilidad de recuperar los metales preciosos a través de la utilización de procesos no convencionales.
3. Las condiciones óptimas para la lixiviación de la plata contenida en las escombreras determinadas para tiosulfatos fueron: velocidad de agitación de 600 min<sup>-1</sup>, presión parcial de O<sub>2</sub>= 1 atm, pH = 10, concentración de tiosulfato de sodio [Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] = 0.5 M, tiempo de lixiviación 240 min, [Cu SO<sub>4</sub> .5H<sub>2</sub>O] = 0.20 gL<sup>-1</sup> y temperatura de 298 °K.
4. La concentración optima de tiosulfatos fue de 0.5 M en donde se obtuvo la máxima liberación de plata del 77.94 %, la cual se logra en tiempos de 240 minutos y se establece que el orden de reacción es n= 0.93.
5. En el proceso de lixiviación de plata con tiosulfatos no existe dependencia de la velocidad de agitación, sobre la velocidad global de la reacción.
6. La temperatura tiene fuerte influencia sobre la lixiviación de la plata ya que al incrementar la temperatura de 288 hasta 333 K se obtienen recuperaciones del 51 al 92% respectivamente de la plata en solución contenida en las

escombreras y teniendo una energía de activación del sistema  $E_a = 45.55 \text{ KJ mol}^{-1}$ . lo que indica que la reacción esta controlada químicamente y aunado también a que no existe dependencia de la velocidad de agitación, sobre la velocidad global de la reacción.

7. La presión parcial de  $O_2$  tiene un notable aumento en la recuperación de plata en solución al variarla ya que para una presión de 0.2 atm. se alcanzan recuperaciones máximas de 28.12 % de plata y para una presión parcial de  $O_2$  de 1 atm. hasta 77.94 %, obteniendo aproximadamente el 50% mas de recuperación de plata en solución.
8. El pH prácticamente no tiene influencia sobre la velocidad de lixiviación de la plata para los rangos estudiados.
9. El método de lixiviación con tiosulfatos es una buena alternativa para la recuperación de la plata contenida en las escombreras, ya que bajo ciertas condiciones experimentales se tienen recuperaciones superiores al 97% de plata.

**BIBLIOGRAFÍA:**

- 1.- Apha, **Standard methods for the examination of water and waste water** publicado por la APHA. 1995, 25-35.
- 2.- Ballester A, Verdeja L. & Sancho J., **Metalurgia Extractiva Vol. I Procesos de Obtención**, Ed. Síntesis, España 2000.
- 3.- Ballester A., Verdeja L. & Sancho, J., **Metalurgia Extractiva Vol. II Procesos de Obtención**. Ed. Síntesis, España, 2000.
- 4.- Berozowky R. M. & Sefton V. B., **Recovery of gold an silver from oxidation leach residues by ammoniacal thiosulfate leaching**, 108 th AIME Annual Meeting, New Orleans, 1979.
- 5.- Breuer P. L. & Jeffrey M. I., **Thiosulfate Leaching kinetics of gold in the presence of cupper an ammonia**, Hydrometallurgy, 2000, 442-452.
- 6.- Briones R. & Lapidus G. T., **The leaching of silver sulphide whit the thiosulfate - ammonia – cupric ion system**, Hydrometallurgy, 52, 1998, 243-260.
- 7.- Carrera S. M., **Bartolomé de Medina y el beneficio de patio**, Revista de la Cámara Minera de México, 1(12), México, Nov-Dic. 1973, 12-31.
- 8.- CIMMGMAC, **Curso internacional de capacitación en procesamiento y tecnología analítica de minerales, hidrometalurgia en oro y Plata**, México, 1989, 26-67, 81.
- 9.- Comisión de Fomento Minero, **Experimentación Metalúrgica preliminar corrida sobre muestras de colas de la planta de flotación de Santa Julia de la Comisión de Fomento Minero en Pachuca, Hgo., para la concentración de cuarzo**, 1961, 1-2.

10.- Comisión de Fomento Minero, **Experimentación Metalúrgica preliminar corrida sobre muestra de colas de la planta de flotación de Santa Julia, Comisión de Fomento Minero en Pachuca, Hgo.**, Código 406021, Biblioteca de la Comisión de Fomento Minero-Unidad Tecamachalco, Unpublished report, México, agosto de 1960, 2-11.

11.- Dai X., Jeffrey M. I. & Breuer P. L., **The development of floe injection analysis method for the quantification of free cyanide and cooper cyanide complexes in gold leaching solutions**, Hydrometallurgy, 76, 2005, 97-96.

12.- Espinosa de L., **Estudio de Ingeniería Conceptual para la instalación de una planta de beneficio con capacidad nominal de 12,500 ton/día, Compañía Real del Monte y Pachuca, S.A. de C.V.**, Unpublished report, México, abril 1984, 1-154.

13.- Feng D. & Van Deventer J. S., **The role of oxygen in thiosulphate leaching of gold**, Hydrometallurgy, 85, 2007, 193-202.

14.- Feng, D. & Van Deventer J. S., **Thiosulfate leaching of silver, gold and bismuth from complex sulphide concentrates**. Hydrometallurgy, 77, 2005, 35-39.

15.- García, E. y Suárez, M., **Las Arcillas Propiedades y Usos**, Universidad Complutense de Madrid, 2001, 10 – 58.

16.- Geyne A. R. Fries C., Jr. Segerstrom K., Black R. F. & Wilson I. F., **Geology and Mineral Deposits of the Pachuca-Real del Monte District, State of Hidalgo, México**, Consejo de Recursos Naturales no Renovables, 1963, 96.

17.- Habashi, **Principles of Extractive Metallurgy**, Gorgon and Breach Science Publisher, 3, Pirometallurgy, 1986.

18.- Hernández A. J., Salinas R. E., Patiño C. F., Rivera L. I., Yta M. & Pérez L. M., **Caracterización de los jales del distrito Pachuca - Real del Monte, en el estado de Hidalgo y su posible aplicación como material industrial alternativo**, Boletín de Mineralogía, 17(1), México, 2006, 29-134.

19.- Herrera I., **Mitigación del impacto ecológico con el reciclado de jales del distrito minero de Pachuca- Real del Monte, Hgo., Memoria La ecología y su relación con la minería**, COREMI, 2000, 12-13.

20.- Jeffrey M. I., Breuer P. L. & Choo W. L., **A kinetic study that compares the leaching of gold in the cyanide, thiosulfate and chloride systems**, Metallurgical and Materials Transactions B, 32B, 2002, 979-986.

21.- Jeffrey M.I., **Kinetic aspects of gold and silver leaching in ammonia-thiosulfate solutions**. Hydrometallurgy, 60, 2001, 7-16.

22.- Jiang T., Chen J. & Xu S., **A kinetic study of gold leaching with thiosulfate**, Hydrometallurgy fundamentals, technology and innovations, AIME, (7), 2003, 119-126.

23.- Juárez L. G., **Cinética de Precipitación de Plata y Oro en Sistemas Ag-CN-S<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>-O<sub>2</sub> y Au-S<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>-O<sub>2</sub>, aplicabilidad en efluentes industriales**, Tesis Doctoral, 2007, 6-12.

24.- Levenspiel, O., **Ingeniería de las Reacciones Químicas**, ediciones Repla, 1997.

Lorenz W., **Minerals for the protection of the environment (Environmental Mineral)**, en Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. Denver, Colorado, 1995, 95-75.

25.- Luna R. M. and Lepidus G. T., **Cyanidation Kinetics of silver Sulphide**, Hydrometallurgy, 56, 2000, 172-183.

26.- Moreno T. R., **Caracterización Mineralógica y Química de desechos mineros (jales), aplicada a la recuperación de valores económicos en Zimapán y Pachuca, Estado de Hidalgo**, Tesis de Maestro en Ciencias en la especialidad de Geología, ESlyA-Unidad Ticomán, I.P.N., México, noviembre de 1998, 1-83.

27.- Muir D. M. & Aylmore M. G., **Thiosulfate as an alternative to cyanide for gold processing-Issues and impediments**, Miner. Process. 15, Elsevier, Sydney, 2005, 113.

28.- N. W. **liberated 0 -10 µm particles from sulphide ores, their production a separation-recent developments and future needs**, minerals engineering, 19, 2006, 666-674.

29.- Navarro P., Vargas C., Villaroel A. & Alguacil F. J., **On the use of ammoniacal/ammonium tiosulphate for gold extraction from a concentrate**. Hydrometallurgy, 65, 2002, 37-42.

30.- NOM-141-SEMARNAT-2003, **Procedimiento para caracterizar los jales, así como las especificaciones y criterios para la caracterización y preparación del sitio, proyecto, construcción, operación y postoperación de presas de jales**, septiembre 2004.

31.- **Norma Oficial Mexicana NMX C-414-ONNCCE-1999.**

32.- Patiño F. & Ramírez J., **Grinding of the Jales de Santa Julia de la Compañía Real del Monte y Pachuca, S.A. de C.V. México**, EMC'91: Non-

ferrous Metallurgy – Present and future, Elsevier Applied Science, London and New York, julio 1991.

33.- Patiño F., Hernández J., Rivera I., Salinas R. E., Longoría G. L. C. & Gonzalez J. M., **Characterization and kinetics of the grinding of the Dos Carlos burrows in the state of Hidalgo**, International Precious Metals Institute, EU, 2007.

34.- Reyes – Salazar M. A., **Características mineralógicas y texturales de los yacimientos tipo skarn e hidrotermal en el Distrito de Zimapán, Estado de Hidalgo**, México; Tesis de Maestría, ESIA, Instituto Politécnico Nacional, México, 1998, 136.

35.- Rivera I., **Estudio cinético de la precipitación/lixiviación de plata en el sistema  $O_2$  -  $S_2O_3^{2-}$  -  $S_2O_4^{2-}$** , PhD Thesis, Universitat de Barcelona, 2003.

36.- Rivera I., **síntesis, caracterización y reactividad alcalina de compuestos jarosíticos argentíferos jarosita de potasio - natrojarosita**, Tesis, Universidad autónoma del Estado de Hidalgo, 1994.

37.- Rosenquist T., **Fundamentos de metalurgia extractiva, capítulo 5, cinética de la reacción**, Limusa, México, 2° edición, 1987, 127-160.

38.- Salinas R. E., Patiño C. F., Hernández A. J., Hernández C. L. E. & Rivera L. I., **La problemática de los jales en el estado de Hidalgo**, Memoria del IV Congreso Nacional de Metalurgia y Materiales, México, septiembre 2006, 327- 328.

39.- Salisbury, D. E., **Tratado de Minera Logn, S.A.** Edición John Willey & Sons Inc., 1985, 905-912.

- 40.- Schmitz P. A., Duyvesteyn S., Johnson W. P., Enloe L. & McMullen J., **Ammoniacal thiosulfate and sodium cyanide leaching of preg-robbing Gold strike ore carbonaceous matter**, Hydrometallurgy, 60, 2001, 25-40.
- 41.- Senanayake G., **Kinetics and reaction mechanism of gold cyanidation: surface reaction model via Au(I)-OH-CN complexes**, Hydrometallurgy, 80, 2005, 12.
- 42.- Senanayake G., **Review of rate constants for tiosulphate leaching of gold from ores, concentrates and flat surfaces: Effect of host minerals and pH**, Minerals Engineering, Elsevier, 20, 2006, 5-10.
- 43.- Senanayake G., **The cyanidation of silver metal: Review of kinetics and reaction mechanism**, Hydrometallurgy, 81, 2006, 75-83.
- 44.- Skoog D. A., Holler F. J. & Nieman T. A., **Principios de Análisis Instrumental**, McGraw-Hill, Madrid, 2001.
- 45.- Vargas S. B., **Estudio de la factibilidad de lixiviación por tiosulfatos del sulfuro de plata contenida en jales**; Tesis de Maestría, UAM, México, 2006, 110.
- 46.- Viñals J., **Cinética de las reacciones heterogéneas en metalurgia extractiva**, síntesis, España, 1ª edición, 1(7), 2000, 169-198.
- 47.- Vogel, **Química Analítica Cuantitativa** (Vol. II) Ed. Kapelusz, 5.<sup>a</sup> ed. 1989.
- 48.- Xie F. & Dreisinger D. V., **Leaching of silver sulfide with ferricyanide-cyanide solution**, Hidromatallurgy 88, 2007, 98-108.

49.- Young R. S., **Chemical Analysis in extractive Metallurgy**, Charles Griffin & Co. London, 1971.

50.- Yta M., Moreno T. R., Hernández A. J. & Ezquivel V. C., **Sistema de Información Geográfica de Residuos Mineros: Valorización, Inventario y Caracterización en el Estado de Hidalgo**. COREMI, 2003,14-16.

51.- Hernández A. J. Tesis Doctoral; **Cinética de Molienda y Recuperación de Ag Mediante Procesos Convencionales y No Convencionales de las Escombreras de la Industria Minero – Metalúrgica del Estado de Hidalgo.**, Pachuca, 2009,63-69, 82-83.