



Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo
Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería

Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales

Estudio Cinético de la lixiviación de plata en medio
tiosulfatos, con la adición de catalizadores de las
escombreras de dos Carlos del Estado de Hidalgo

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES

Presenta:

M. en C. Julio Cesar Juárez Tapia

Directores de Tesis:

Dr. Isauro Rivera Landero

Dr. Francisco Patiño Cardona

Pachuca, Hgo., Julio de 2012.





UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería

Dirección

M. en A. Julio César Leines Medécigo

Director de Administración Escolar

P R E S E N T E

Por este conducto le comunico que el jurado asignado al pasante del Doctorado en Ciencia de los Materiales, **C. Julio Cesar Juárez Tapia**, quien presenta el trabajo de tesis titulado **Estudio cinético de lixiviación de plata en medio tiosulfatos, con la adición de catalizadores, de las escombreras de Dos Carlos del Estado de Hidalgo**, después de revisar el trabajo en reunión de sinodales, ha decidido autorizar la impresión del mismo una vez realizadas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación se anotan las firmas de conformidad de los integrantes del jurado.

PRESIDENTE: Dr. Francisco Patiño Cardona

SECRETARIO: Dr. Eleazar Salinas Rodríguez

VOCAL: Dr. Isauro Rivera Landero

SUPLENTE: Dr. Juan Hernández Ávila

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

ATENTAMENTE

"Amor, Orden y Progreso"

Mineral de la Reforma, Hgo., a 4 de junio de 2012

Dr. Orlando Avila Pozos

Director del ICBI



Ciudad Universitaria Carretera Pachuca – Tulancingo

Km. 4.5. s/n Col. Carboneras C.P. 42184

Mineral de la Reforma, Hidalgo. México.

Tel: (771)7172000 ext. 2230, 2231



“DEDICATORIAS”

A Dios

Por darme la vida, la fe, la salud y la fortaleza para concluir este proyecto de vida.

A mis Padres

Ángel Juárez Rosales y Joaquina Tapia Arriaga, por su inmenso amor y por enseñarme los valores para ser perseverante y conducirme con humildad y honestidad.

A mi Esposa

Claudia Silvia Echavarría Perches, a ti muñequita, de manera muy especial te dedicó este trabajo, consiente de que sin tu amor, comprensión y apoyo incondicional lo hubiera logrado satisfactoriamente. TE AMO, gracias mil.

A mis Hijos

Julio Cesar y Raúl Juárez Echavarría porque son mi motivación para luchar en la vida y alcanzar nuevas metas.

A mi Hermana Sabina

Porque siempre estuviste cerca de mí en este proyecto, te agradezco tus oraciones y apoyo incondicional. Te quiero mucho.

A mis Hermanos

Guadalupe, Leonardo, Ángel, Guillermina, Héctor y Roció, gracias por su amor y apoyo para realizar este proyecto, los quiero mucho.

“AGRADECIMIENTOS”

A la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo

Por brindarme la oportunidad para realizar mis estudios de postgrado, especialmente al Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales.

Al Dr. Isauro rivera Landero

Primeramente por su confianza para realizar este proyecto, gracias por tu amistad, conocimientos y apoyo incondicional para realizar este postgrado.

Al Dr. Francisco Patiño Cardona

Por su amistad, apoyo y colaboración para fortalecer este trabajo con su experiencia y conocimientos.

A Todos Mis Profesores

Porque cada uno de ustedes aportó conocimientos y consejos valiosos, para mi formación durante este proyecto doctoral.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología

Por la beca otorgada para la manutención de mis estudios de Doctorado.

Al Dr. Antonio Roca Valmajor

Por su amistad y apoyo brindado para realizar la Estancia de Investigación en la facultad de química de la Universidad de Barcelona, España.

“AGRADECIMIENTOS”

A los Servicios Científico-Técnicos de la Universitat de Barcelona

Por su colaboración para realizar la caracterización de las escombreras por las técnicas de Copelación, FRX, DRX, MEB-EDS, e ICP.

Al Químico Martín Alamilla Medel

Por su incondicional apoyo para realizar el análisis de las muestras por Espectrofotometría de Absorción Atómica.

A Mis Compañeros

Juan, Armando, Gilgamesh, Iván y Uriel, por brindarme su amistad, compañía y apoyo durante este postgrado.

RESUMEN

La industria minera, en particular la asociada a la explotación de metales preciosos, indiscutiblemente ha tenido un peso importante en el desarrollo de la economía mundial, a lo largo de la historia. En México se han explotado minas que contienen metales preciosos desde antes de la llegada de los españoles, pero fue durante el periodo colonial que se estableció como una de las industrias más importantes del país, principalmente en cuanto a la extracción de plata.

En el Estado de Hidalgo la minería ha sido una de las actividades más antiguas y preponderantes practicadas en la región de Pachuca-Real del Monte desde mediados del siglo XVI, la cual ha sido parte fundamental en la economía de esta región y de México.

Sin embargo, tantos años de actividad minera ha dejado la acumulación de varios millones de desechos mineros conocidos como escombreras o jales; los cuales actualmente representan un gran problema de tipo ecológico, social, y económico, debido a que estos grandes depósitos se encuentran en la zona urbana conteniendo cantidades económicamente rentables de metales preciosos tales como la plata.

Por esta razón, el presente trabajo se enfocó a realizar un estudio cinético de lixiviación de plata contenida en las escombreras de dos Carlos del Estado de Hidalgo en medio $S_2O_3^{2-}$ - O_2 - Cu^{2+} y $S_2O_3^{2-}$ - O_2 - Zn^{2+} .

El estudio se dividió en tres etapas, primeramente se llevó a cabo la caracterización de las escombreras empleando diferentes técnicas como: Fluorescencia de rayos X (FRX), Análisis químico por Espectrometría de Plasma de Inducción Acoplada, (ICP), Análisis de Ag y Au por Fusión en Crisol (Copelación), Difracción de Rayos X (DRX), Microscopia Óptica de Reflexión, Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), Microanálisis de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS) y Análisis Granulométrico, con la finalidad de identificar y cuantificar las fases

y elementos presentes incluyendo los minoritarios y trazas, así como también para determinar la ley total de plata.

De esta caracterización se confirma que las escombreras de dos Carlos, tienen la siguiente composición química: SiO_2 (75 %), Al_2O_3 (8 %), Fe_2O_3 (5 %), SO_3 (5 %), K_2O (3.4 %), CaO (1.5 %), Na_2O (0.4 %), MgO (0.4 %) TiO_2 (0.3 %), MnO (0.15 %) y P_2O_5 (0.1 %), y que la concentración de la plata es de 71 g ton^{-1} , la cual se obtuvo por copelación.

La segunda etapa consistió en iniciar el estudio cinético de lixiviación de plata en medio oxígeno, con el uso de tiosulfatos como agente complejante y agregando Cu^{2+} como catalizador. La $[\text{Cu}^{2+}]$ tiene un efecto catalítico sobre la velocidad de lixiviación de la plata, presentando un $n=0.4$. El incremento de la temperatura influye favorablemente la reacción de lixiviación de la plata, obteniendo una energía de activación (E_a) de $= 41 \text{ kJ mol}^{-1}$, indicando que la reacción de disolución está controlada por la reacción química. En el rango de 5 a 15 g L^{-1} de $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$, se obtuvo un $n=0.4$ cambiando a $n=0$ a mayores concentraciones del agente complejante. En las condiciones estudiadas la velocidad de agitación y la $[\text{OH}^-]$ no afectan la velocidad global de lixiviación de la plata. La máxima disolución de plata fue de 96.8%.

Continuando con el estudio cinético, como tercera etapa se llevaron a cabo experimentos de lixiviación de la plata, en el sistema $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}\text{-O}_2\text{-Zn}^{2+}$, evaluando los siguientes efectos: $[\text{Zn}^{2+}]$, $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$, $[\text{OH}^-]$, temperatura y velocidad de agitación. La temperatura influye drásticamente sobre la velocidad de lixiviación de la Ag, presentando una $E_a= 55.85 \text{ kJ mol}^{-1}$, indicando que la reacción de disolución está controlada por la reacción química. La concentración de tiosulfatos presenta una considerable influencia sobre la velocidad de disolución del metal precioso, encontrando un $n= 0.39$, en el rango de 5 a 20 g L^{-1} ; la máxima disolución de plata fue del 97.13 % a $45 \text{ }^\circ\text{C}$ y 40 g L^{-1} de $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$. El ión Zn^{2+} afecta significativamente a la constante experimental de la velocidad de la reacción del sistema presentando un orden de reacción de $n=0.56$, confirmando su carácter catalítico en la reacción.

Al igual que en el sistema $S_2O_3^{2-}-O_2-Cu^{2+}$, en éste sistema, se observó que la $[OH^-]$ y velocidad de agitación no afectan la velocidad global de lixiviación de la plata.

De acuerdo a los resultados y bajo ciertas condiciones utilizadas, los procesos estudiados pueden ser una buena alternativa para la recuperación de plata, debido a que las recuperaciones de plata obtenidas superan las alcanzadas por procesos convencionales y en tiempos más cortos.

SUMMARY

The mining industry, especially associated with the exploitation of precious metals, with not doubt has had an important influence in the development of the world economy, along the history. In México mines that contain precious metals have been exploited even before the arrival of the Spaniards, but it was until the colonial period that it was established as one of the most important industries of the country, mainly as for the extraction of silver.

In Hidalgo State the mining has been one of the oldest and preponderant activities practiced in the Pachuca-Real del Monte region since around the middle of the XVI century, which has been fundamental part in the economy of this region and México itself.

However, so many years of mining activity have left, the accumulation of several millions of mining waste well-known as tailing or mine dumps. At the moment it represents a great ecological, social, and economic problem, because these huge deposits are located whit the urban area, containing economically profitable quantities of precious metals mainly as the silver

For this reason, this work was focused to carry out a kinetics study of leaching of the silver contained in the Dos Carlos tailings of the Hidalgo State, in $S_2O_3^{2-}$ - O_2 - Cu^{2+} and $S_2O_3^{2-}$ - O_2 - Zn^{2+} media.

The study was divided into three stages; firstly a characterization of the tailing was carried out, using several techniques such as: X Ray Fluorescence (XRF), Chemical analysis by Inductively Coupled Plasma by Mass Spectroscopy (ICP-MS), Analysis of Ag and Au by fire assay (Cupellation), X Rays Diffraction (XRD), Optical Microscopy, Scanning Electron Microscopy (SEM), Microanalysis by Energy Dispersive Spectrometry (EDS) and Granolometric Analysis, with the purpose of to identify and to quantify the phases and present elements including the minority ones and trace, as well as to determine the total silver law.

The characterization confirms that dos Carlos tailings, has the following chemical composition: SiO₂ (75%), Al₂O₃ (8%), Fe₂O₃ (5%), SO₃ (5%), K₂O (3.4%), CaO (1.5%), Na₂O (0.4%), MgO (0.4%) TiO₂ (0.3%), MnO (0.15%) and P₂O₅ (0.1%), with a silver concentration of 75 gton⁻¹, which was obtained by cupellation.

The second stage consisted on the kinetics study of silver by leaching in oxygen presence, using thiosulfates as complexing agent and adding Cu²⁺ as catalyst. The [Cu²⁺] has a catalytic effect on the silver leaching rate, showing a n=0.4. The increment of temperature influences the silver leaching reaction favorably, getting an activation energy (Ea) of = 41kJ mol⁻¹, indicating that the dissolution reaction is controlled by the chemical reaction. In the range of 5 to 15 gL⁻¹ of [S₂O₃²⁻], a n=0.4 was obtained changing to n=0 to higher concentrations of the complexing agent. Under the studied conditions the stirring rate and the [OH⁻] do not affect the global silver leaching rate. The maximum silver dissolution was of 96.8%.

Continuing with the kinetics study, as third stage of experiments for silver leaching were carried out, but now in the system S₂O₃²⁻-O₂-Zn²⁺, evaluating the following effects: [Zn²⁺], [S₂O₃²⁻], [OH⁻], temperature, stirring rate and oxygen partial pressure. The temperature influences drastically on the Ag leaching rate, presenting an Ea = 55.85 kJ mol⁻¹, indicating that the dissolution reaction is controlled by the chemical reaction. The thiosulfates concentration presents a considerable influence on the dissolution rate of the precious metal, finding a n = 0.39, in the range of 5 to 20 gL⁻¹, the maximum silver dissolution of from 97.13% at 45 °C and 40 gL⁻¹ of [S₂O₃²⁻], The ion Zn²⁺ affects the reaction rate of the experimental constant of the system, showing an order of reaction of n=0.56, confirming its catalytic character in the reaction. As in the system S₂O₃²⁻-O₂-Cu²⁺, where it, was observed that the [OH⁻] and stirring rate do not affect the global silver leaching rate.

According to the obtained results and under certain conditions used, the studied processes can be a good alternative for silver recovery, because the amounts silver recoveries overcome those obtained by conventional processes in shorter of reaction times.

CONTENIDO

| | Pág. |
|--|------|
| AGRADECIMIENTOS | |
| ÍNDICE DE TABLAS | i |
| ÍNDICE DE FIGURAS | viii |
| RESUMEN | xvii |
| SUMMARY | xx |
| | |
| CAPITULO I. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS | 1 |
| Objetivo General | 3 |
| Objetivos Específicos | 3 |
| | |
| CAPITULO II. ANTECEDENTES | 5 |
| 2.1 Generalidades | 5 |
| 2.2 Fuentes Secundarias de Metales Preciosos | 7 |
| 2.3 Lixiviación | 8 |
| 2.3.1 Lixiviación con Cianuro | 8 |
| 2.3.2 Lixiviación de Metales Preciosos con Tiosulfatos | 10 |
| 2.3.2.1 Sistema $\text{Ag-S}_2\text{O}_3^{2-}$ | 11 |
| 2.3.2.2 Aspectos ecológico, económico, y tecnológico en la extracción de plata contenida en desechos mineros | 11 |
| 2.3.2.3 Lixiviación de plata | 12 |
| 2.4 Aspectos cinéticos | 14 |
| 2.4.1 Reacciones heterogéneas | 15 |

| | | |
|--|---|-----------|
| 2.4.2 | Velocidad de reacción en sistemas heterogéneos | 16 |
| 2.4.2.1 | Efecto del tamaño de partícula (área superficial) | 18 |
| 2.4.2.2 | Efecto de la concentración de reactivos | 18 |
| 2.4.2.3 | Conversión X | 19 |
| 2.5 | Dependencia de la temperatura según ecuación de Arrhenius | 19 |
| 2.6 | Selección de un modelo cinético | 20 |
| | Modelo de conversión progresiva | 21 |
| | Modelo de núcleo sin reaccionar | 22 |
| | La difusión a través de la capa líquida | 22 |
| | La difusión a través de la capa de ceniza | 23 |
| | La reacción química | 24 |
| CAPITULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL | | 26 |
| 3.1 | Localización del área de estudio | 26 |
| 3.2 | Muestreo | 27 |
| 3.3 | Cuarteo | 29 |
| 3.4 | Caracterización Química | 30 |
| 3.4.1 | Análisis por Fluorescencia de Rayos X (FRX) | 30 |
| 3.4.2 | Análisis Químico por Espectrometría de plasma de inducción acoplada (ICP) | 30 |
| 3.4.3 | Análisis de oro y plata por fusión en crisol | 31 |
| 3.4.3.1 | Fusión del mineral con la liga fundente en horno eléctrico | 32 |
| 3.4.3.2 | Copelación | 32 |
| 3.4.3.3 | Separación de los metales preciosos del botón de plomo | 33 |

| | | |
|--|--|----|
| 3.5 | Caracterización Mineralógica | 33 |
| 3.5.1 | Difracción de Rayos X (DRX) | 33 |
| 3.5.2 | Microscopia Óptica de Reflexión | 34 |
| 3.5.3 | Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y Microanálisis de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS) | 34 |
| 3.5.4 | Análisis Granulométrico | 35 |
| 3.6 | Equipo y Reactivos | 36 |
| 3.6.1 | Equipo | 36 |
| 3.6.2 | Reactivos | 36 |
| 3.6.3 | Metodología | 37 |
| 3.7 | Pruebas Experimentales | 38 |
| CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN | | 41 |
| 4.1 | Caracterización Química | 41 |
| 4.1.1 | Caracterización por Fluorescencia de Rayos X (FRX) | 41 |
| 4.1.2 | Caracterización por Espectrometría de Plasma de Inducción Acoplada (ICP) | 43 |
| 4.1.3 | Análisis de oro y plata por fusión en crisol | 44 |
| 4.2 | Caracterización Mineralógica | 45 |
| 4.2.1 | Caracterización por Difracción de Rayos X (DRX) | 45 |
| 4.2.2 | Caracterización por Microscopia Óptica de Reflexión | 47 |
| 4.2.3 | Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y Microanálisis de Energía Dispersiva de rayos X (EDS) | 49 |

| | | |
|---------------------------------|---|------------|
| 4.3 | Análisis Granulométrico | 56 |
| 4.4 | Estudio Cinético de la lixiviación de plata en medio tiosulfatos con la adición de catalizadores de las escombreras de dos Carlos del Estado de Hidalgo | 58 |
| 4.4.1 | Estequiometria de la Reacción | 58 |
| 4.4.2 | Sistema $\text{Ag-S}_2\text{O}_3^{2-} - \text{O}_2 - \text{Cu}^{2+}$ | 58 |
| 4.4.2.1 | Efecto del Tamaño de Partícula | 59 |
| 4.4.2.2 | Efecto de la Concentración de Tiosulfatos | 69 |
| 4.4.2.3 | Efecto de la Concentración de Cu^{2+} | 78 |
| 4.4.2.4 | Efecto de la Concentración de OH^- | 87 |
| 4.4.2.5 | Efecto de la Presión Parcial de Oxígeno | 96 |
| 4.4.2.6 | Efecto de la Temperatura | 100 |
| 4.4.2.7 | Efecto de la Velocidad de Agitación | 110 |
| 4.4.3 | Sistema $\text{Ag-S}_2\text{O}_3^{2-} - \text{O}_2 - \text{Zn}^{2+}$ | 120 |
| 4.4.3.1 | Estequiometria de la Reacción | 120 |
| 4.4.3.2 | Efecto de la Concentración de Tiosulfatos | 120 |
| 4.4.3.3 | Efecto de la Concentración de Zn^{2+} | 130 |
| 4.4.3.4 | Efecto de la Concentración de iones OH^- | 142 |
| 4.4.3.5 | Efecto de la Temperatura | 151 |
| 4.4.3.6 | Efecto de la Velocidad de Agitación | 162 |
| CAPITULO V. CONCLUSIONES | | 170 |
| 5.1 | Caracterización de las Escombreras | 170 |

| | | |
|-----|---|------------|
| 5.2 | Estudio cinético de la lixiviación de plata sistema $S_2O_3^{2-}-O_2 - Cu^{2+}$ | 170 |
| 5.3 | Estudio cinético de la lixiviación de plata sistema $S_2O_3^{2-}-O_2 - Zn^{2+}$ | 171 |
| | REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 173 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| Figura | Nombre | Página |
|---------------|---|---------------|
| 2.1 | Representación de una partícula reactante cuando la difusión a través de la película líquida es la etapa controlante de la reacción. | 23 |
| 2.2 | Representación de una partícula reactante cuando la reacción química es la etapa controlante. | 25 |
| 3.1 | Fotografía de localización de las escombreras de dos Carlos, ubicadas en el Municipio de Pachuca, Estado de Hidalgo, México. | 27 |
| 3.2 | Imágenes que muestran los puntos de extracción de muestras de las escombreras de dos Carlos. | 28 |
| 3.3 | Imagen de localización de sitios de muestreo de las escombreras de dos Carlos. | 29 |
| 3.4 | Esquema del equipo utilizado en las pruebas de lixiviación de plata. | 40 |
| 4.1 | Difractograma de rayos X de las escombreras de dos Carlos, en el cual se observan las especies mineralógicas presentes. | 46 |
| 4.2 | Difractograma de rayos X de los residuos obtenidos después del ataque de las escombreras con ácidos. | 47 |
| 4.3 | Micrografías ópticas a) y b) de las escombreras, se observa la presencia de inclusiones metálicas de pirita en matriz de cuarzo. | 48 |
| 4.4 | Micrografías ópticas de las escombreras, mostrando la presencia de partículas irregulares rugosas de coloración rojiza correspondientes a óxidos de hierro. | 48 |
| 4.5 | Micrografía obtenida con electrones secundarios mostrando la presencia de silicatos con inclusiones de óxidos de titanio. | 50 |
| 4.6 | Partícula mixta de cuarzo, silicato y jarosita. | 51 |

| | | |
|------|--|----|
| 4.7 | Espectro de energías dispersivas de rayos X mostrando la presencia de jarosita de potasio. | 51 |
| 4.8 | Micrografía y espectro de rayos X mostrando la presencia de sulfuro de plata ocluido en una matriz de cuarzo. | 52 |
| 4.9 | Micrografía y espectro de rayos X mostrando la presencia de sulfuro de plata asociado al sulfuro de hierro. | 53 |
| 4.10 | Micrografía y espectro de rayos X mostrando la presencia de cloruro de plata, asociado al sulfuro de zinc. | 53 |
| 4.11 | Espectro y morfología de una partícula esferoidal identificada como sulfosal de plata. | 54 |
| 4.12 | Micrografías obtenidas con electrones retrodispersados (a) y secundarios (b), mostrando la inclusión de galena en una matriz piritica. | 55 |
| 4.13 | Micrografía obtenida con electrones retrodispersados, mostrando la presencia de Zr. | 55 |
| 4.14 | Distribuciones de gruesos y finos por malla. | 57 |
| 4.15 | Análisis químico granulométrico de plata. | 57 |

Sistema Ag-S₂O₃⁻² - O₂ - Cu²⁺

| | | |
|------|---|----|
| 4.16 | Representación gráfica del Efecto Tamaño de Partícula = 149 micras. | 61 |
| 4.17 | Representación gráfica del Efecto Tamaño de Partícula = 106 micras. | 62 |
| 4.18 | Representación gráfica del Efecto Tamaño de Partícula = 75 micras. | 63 |
| 4.19 | Representación gráfica del Efecto Tamaño de Partícula = 56 micras. | 64 |
| 4.20 | Representación gráfica del Efecto Tamaño de Partícula = 44 micras. | 65 |

| | | |
|------|---|----|
| 4.21 | Representación gráfica del Efecto Tamaño de Partícula = 37 micras. | 66 |
| 4.22 | Representación gráfica del Efecto Tamaño de Partícula = 25 micras. | 67 |
| 4.23 | Dependencia de K_{exp} en función del inverso del diámetro de partícula. | 68 |
| 4.24 | Representación gráfica del Efecto $[S_2O_3^{2-}] = 5 \text{ gL}^{-1}$ | 71 |
| 4.25 | Representación gráfica del Efecto $[S_2O_3^{2-}] = 10 \text{ gL}^{-1}$ | 72 |
| 4.26 | Representación gráfica del Efecto $[S_2O_3^{2-}] = 15 \text{ gL}^{-1}$ | 73 |
| 4.27 | Representación gráfica del Efecto $[S_2O_3^{2-}] = 20 \text{ gL}^{-1}$ | 74 |
| 4.28 | Representación gráfica del Efecto $[S_2O_3^{2-}] = 40 \text{ gL}^{-1}$ | 75 |
| 4.29 | Representación gráfica del Efecto $[S_2O_3^{2-}] = 100 \text{ gL}^{-1}$ | 76 |
| 4.30 | Extracción de Ag en función del tiempo, representación gráfica del Efecto $[S_2O_3^{2-}]$. | 77 |
| 4.31 | Dependencia de la K_{exp} . Frente a la $[S_2O_3^{2-}]$. Orden de reacción $n = 0.4$, en el rango de 5 a 15 gL^{-1} . | 78 |
| 4.32 | Representación gráfica del Efecto $[Cu^{2+}] = 0.25 \text{ gL}^{-1}$ | 81 |
| 4.33 | Representación gráfica del Efecto $[Cu^{2+}] = 0.50 \text{ gL}^{-1}$ | 82 |
| 4.34 | Representación gráfica del Efecto $[Cu^{2+}] = 0.75 \text{ gL}^{-1}$ | 83 |

| | | |
|------|---|----|
| 4.35 | Representación gráfica del Efecto $[\text{Cu}^{2+}] = 1.0 \text{ gL}^{-1}$ | 84 |
| 4.36 | Representación gráfica del Efecto $[\text{Cu}^{2+}] = 1.5 \text{ gL}^{-1}$ | 85 |
| 4.37 | Extracción de Ag en función del tiempo, Representación gráfica del Efecto $[\text{Cu}^{2+}]$. | 86 |
| 4.38 | Dependencia de K_{exp} en función de $[\text{Cu}^{2+}]$. Orden de reacción $n=0.4$. | 87 |
| 4.39 | Representación gráfica del Efecto $[\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ | 89 |
| 4.40 | Representación gráfica del Efecto $[\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ | 90 |
| 4.41 | Representación gráfica del Efecto $[\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ | 91 |
| 4.42 | Representación gráfica del Efecto $[\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ | 92 |
| 4.43 | Representación gráfica del Efecto $[\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ | 93 |
| 4.44 | Representación gráfica del Efecto $[\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ | 94 |
| 4.45 | Extracción de Ag en función del tiempo, Representación gráfica del Efecto $[\text{OH}^-]$. | 95 |
| 4.46 | Dependencia del Log K_{exp} en función del Log $[\text{OH}^-]$. Orden de reacción $n=0$. | 96 |
| 4.47 | Representación gráfica del Efecto Presión Parcial de Oxígeno 0.2 atm | 98 |

| | | |
|------|---|-----|
| 4.48 | Representación gráfica del Efecto Presión Parcial de Oxígeno 1 atm | 99 |
| 4.49 | Extracción de Ag en función del tiempo, Representación gráfica del Efecto Presión Parcial de Oxígeno. | 100 |
| 4.50 | Representación gráfica del Efecto Temperatura = 288 K | 103 |
| 4.51 | Representación gráfica del Efecto Temperatura = 298 K | 104 |
| 4.52 | Representación gráfica del Efecto Temperatura = 308 K | 105 |
| 4.53 | Representación gráfica del Efecto Temperatura = 318 K | 106 |
| 4.54 | Representación gráfica del Efecto Temperatura = 328 K | 107 |
| 4.55 | Extracción de Ag en función del tiempo, Representación gráfica del Efecto Temperatura. | 108 |
| 4.56 | Dependencia de la K_{exp} . Frente a la temperatura: Energía de activación $E_a = 41 \text{ kJmol}^{-1}$. | 109 |
| 4.57 | Representación gráfica del Efecto Velocidad de agitación = 250 min^{-1} | 112 |
| 4.58 | Representación gráfica del Efecto Velocidad de agitación = 350 min^{-1} | 113 |
| 4.59 | Representación gráfica del Efecto Velocidad de agitación = 450 min^{-1} | 114 |

| | | |
|------|--|-----|
| 4.60 | Representación gráfica del Efecto Velocidad de agitación = 550 min ⁻¹ | 115 |
| 4.61 | Representación gráfica del Efecto Velocidad de agitación = 650 min ⁻¹ | 116 |
| 4.62 | Representación gráfica del Efecto Velocidad de agitación = 750 min ⁻¹ | 117 |
| 4.63 | Extracción de Ag en función del tiempo, Representación gráfica del Efecto Velocidad de agitación. | 118 |
| 4.64 | Dependencia de la K _{exp} en función de la Velocidad de Agitación. | 119 |

Sistema Ag-S₂O₃⁻² - O₂ - Zn²⁺

| | | |
|------|--|-----|
| 4.65 | Representación gráfica del Efecto [S ₂ O ₃ ²⁻]= 5 gL ⁻¹ | 123 |
| 4.66 | Representación gráfica del Efecto [S ₂ O ₃ ²⁻]= 10 gL ⁻¹ | 124 |
| 4.67 | Representación gráfica del Efecto [S ₂ O ₃ ²⁻]= 20 gL ⁻¹ | 125 |
| 4.68 | Representación gráfica del Efecto [S ₂ O ₃ ²⁻]= 40 gL ⁻¹ | 126 |
| 4.69 | Representación gráfica del Efecto [S ₂ O ₃ ²⁻]= 80 gL ⁻¹ | 127 |
| 4.70 | Representación gráfica del Efecto [S ₂ O ₃ ²⁻]= 100 gL ⁻¹ | 128 |
| 4.71 | Extracción de Ag en función del tiempo, Representación gráfica del Efecto [S ₂ O ₃ ²⁻]. | 129 |

| | | |
|------|---|-----|
| 4.72 | Dependencia de la $K_{exp.}$ frente a la $[S_2O_3^{2-}]$ Orden de reacción $n=0.39$, en el rango de 5 a 20 gL^{-1} . | 130 |
| 4.73 | Representación gráfica del Efecto $[Zn^{2+}] = 0.55 \text{ gL}^{-1}$ | 133 |
| 4.74 | Representación gráfica del Efecto $[Zn^{2+}] = 1.1 \text{ gL}^{-1}$ | 134 |
| 4.75 | Representación gráfica del Efecto $[Zn^{2+}] = 1.65 \text{ gL}^{-1}$ | 135 |
| 4.76 | Representación gráfica del Efecto $[Zn^{2+}] = 2.2 \text{ gL}^{-1}$ | 136 |
| 4.77 | Representación gráfica del Efecto $[Zn^{2+}] = 3.3 \text{ gL}^{-1}$ | 137 |
| 4.78 | Representación gráfica del Efecto $[Zn^{2+}] = 4.4 \text{ gL}^{-1}$ | 138 |
| 4.79 | Representación gráfica del Efecto $[Zn^{2+}] = 8.8 \text{ gL}^{-1}$ | 139 |
| 4.80 | Representación gráfica del Efecto $[Zn^{2+}] = 13.2 \text{ gL}^{-1}$ | 140 |
| 4.81 | Extracción de Ag en función del tiempo, Representación gráfica del Efecto $[Zn^{2+}]$. | 141 |
| 4.82 | Dependencia de $K_{exp.}$ en función de $[Zn^{2+}]$, orden de reacción $n = 0.6$ en el rango de 0.55 a 4.4 gL^{-1} . | 142 |
| 4.83 | Representación gráfica del Efecto $[OH^-] = 1 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$ | 144 |
| 4.84 | Representación gráfica del Efecto $[OH^-] = 1 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ | 145 |
| 4.85 | Representación gráfica del Efecto $[OH^-] = 1 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ | 146 |

| | | |
|------|---|-----|
| 4.86 | Representación gráfica del Efecto $[\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ | 147 |
| 4.87 | Representación gráfica del Efecto $[\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ | 148 |
| 4.88 | Representación gráfica del Efecto $[\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ | 149 |
| 4.89 | Extracción de Ag en función del tiempo, Representación gráfica del Efecto $[\text{OH}^-]$. | 150 |
| 4.90 | Dependencia del Log K_{exp} en función del Log $[\text{OH}^-]$. Orden de reacción $n=0$. | 151 |
| 4.91 | Representación gráfica del Efecto Temperatura = 293 K | 154 |
| 4.92 | Representación gráfica del Efecto Temperatura = 298 K | 155 |
| 4.93 | Representación gráfica del Efecto Temperatura = 303 K | 156 |
| 4.94 | Representación gráfica del Efecto Temperatura = 308 K | 157 |
| 4.95 | Representación gráfica del Efecto Temperatura = 313 K | 158 |
| 4.96 | Representación gráfica del Efecto Temperatura = 318 K | 159 |
| 4.97 | Extracción de Ag en función del tiempo, Representación gráfica del Efecto Temperatura. | 160 |
| 4.98 | Dependencia de la K_{exp} . Frente a la Temperatura: Energía de activación $E_a = 58 \text{ kJmol}^{-1}$. | 161 |

| | | |
|-------|--|-----|
| 4.99 | Representación gráfica del Efecto Velocidad de Agitación= 450 min ⁻¹ | 164 |
| 4.100 | Representación gráfica del Efecto Velocidad de Agitación= 550 min ⁻¹ | 165 |
| 4.101 | Representación gráfica del Efecto Velocidad de Agitación= 750 min ⁻¹ | 166 |
| 4.102 | Representación gráfica del Efecto Velocidad de Agitación= 850 min ⁻¹ | 167 |
| 4.103 | Extracción de Ag en función del tiempo, Representación gráfica del Efecto Velocidad de agitación. | 168 |
| 4.104 | Dependencia de la K _{exp} en función de la Velocidad de Agitación. | 169 |

ÍNDICE DE TABLAS

| Tabla | Nombre | Página |
|--|--|---------------|
| 3.1 | Ubicación de los puntos de muestreo de las escombreras de dos Carlos | 28 |
| 3.2 | Especificaciones de las materias primas | 37 |
| 3.3 | Condiciones experimentales Sistema $S_2O_3^{2-}-O_2-Cu^{2+}$ | 38 |
| 3.4 | Condiciones experimentales Sistema $S_2O_3^{2-}-O_2-Zn^{2+}$ | 38 |
| 4.1 | Óxidos mayoritarios y minoritarios presentes en las escombreras de dos Carlos | 41 |
| 4.2 | Elementos minoritarios y traza presentes en las escombreras de dos Carlos | 42 |
| 4.3 | Elementos presentes en los residuos sólidos de la muestra de jales atacada con ácidos | 42 |
| 4.4 | Muestra la composición química de las escombreras de dos Carlos del Estado de Hidalgo | 43 |
| 4.5 | Leyes de oro y plata contenidos en las escombreras de dos Carlos del Estado de Hidalgo | 45 |
| 4.6 | Análisis granulométrico de las escombreras de dos Carlos, sin remolienda | 56 |
| Sistema $Ag-S_2O_3^{2-}-O_2-Cu^{2+}$ | | |
| 4.7 | Lixiviación de Ag: Efecto Tamaño de Partícula 149 micras | 61 |
| 4.8 | Lixiviación de Ag: Efecto Tamaño de Partícula 106 micras | 62 |
| 4.9 | Lixiviación de Ag: Efecto Tamaño de Partícula 75 micras | 63 |

| | | |
|------|--|----|
| 4.10 | Lixiviación de Ag: Efecto Tamaño de Partícula 56 micras | 64 |
| 4.11 | Lixiviación de Ag: Efecto Tamaño de Partícula 44 micras | 65 |
| 4.12 | Lixiviación de Ag: Efecto Tamaño de Partícula 37 micras | 66 |
| 4.13 | Lixiviación de Ag: Efecto Tamaño de Partícula 25 micras | 67 |
| 4.14 | Dependencia de K_{exp} en función de la Velocidad de Agitación | 68 |
| 4.15 | Lixiviación de Ag: Efecto $[S_2O_3^{2-}] = 5 \text{ gL}^{-1}$ | 71 |
| 4.16 | Lixiviación de Ag: Efecto $[S_2O_3^{2-}] = 10 \text{ gL}^{-1}$ | 72 |
| 4.17 | Lixiviación de Ag: Efecto $[S_2O_3^{2-}] = 15 \text{ gL}^{-1}$ | 73 |
| 4.18 | Lixiviación de Ag: Efecto $[S_2O_3^{2-}] = 20 \text{ gL}^{-1}$ | 74 |
| 4.19 | Lixiviación de Ag: Efecto $[S_2O_3^{2-}] = 40 \text{ gL}^{-1}$ | 75 |
| 4.20 | Lixiviación de Ag: Efecto $[S_2O_3^{2-}] = 100 \text{ gL}^{-1}$ | 76 |
| 4.21 | Dependencia de la K_{exp} en función a la concentración de tiosulfatos | 77 |
| 4.22 | Lixiviación de Ag: Efecto $[Cu^{2+}] = 0.25 \text{ gL}^{-1}$ | 81 |
| 4.23 | Lixiviación de Ag: Efecto $[Cu^{2+}] = 0.50 \text{ gL}^{-1}$ | 82 |
| 4.24 | Lixiviación de Ag: Efecto $[Cu^{2+}] = 0.75 \text{ gL}^{-1}$ | 83 |

| | | |
|------|---|-----|
| 4.25 | Lixiviación de Ag: Efecto $[Cu^{2+}] = 1.0 \text{ gL}^{-1}$ | 84 |
| 4.26 | Lixiviación de Ag: Efecto $[Cu^{2+}] = 1.5 \text{ gL}^{-1}$ | 85 |
| 4.27 | Dependencia de K_{exp} en función de $[Cu^{2+}]$ | 87 |
| 4.28 | Lixiviación de Ag: Efecto $[OH^-] 1 \times 10^{-9}$ | 89 |
| 4.29 | Lixiviación de Ag: Efecto $[OH^-] 1 \times 10^{-7}$ | 90 |
| 4.30 | Lixiviación de Ag: Efecto $[OH^-] 1 \times 10^{-5}$ | 91 |
| 4.31 | Lixiviación de Ag: Efecto $[OH^-] 1 \times 10^{-4}$ | 92 |
| 4.32 | Lixiviación de Ag: Efecto $[OH^-] 1 \times 10^{-3}$ | 93 |
| 4.33 | Lixiviación de Ag: Efecto $[OH^-] 1 \times 10^{-2}$ | 94 |
| 4.34 | Dependencia de la K_{exp} en función a la concentración de iones OH^- | 96 |
| 4.35 | Lixiviación de Ag: Efecto Presión parcial de oxígeno 0.2 atm | 98 |
| 4.36 | Lixiviación de Ag: Efecto Presión parcial de oxígeno 1 atm | 99 |
| 4.37 | Lixiviación de Ag: Efecto Temperatura = 288 K | 103 |
| 4.38 | Lixiviación de Ag: Efecto Temperatura = 298 K | 104 |
| 4.39 | Lixiviación de Ag: Efecto Temperatura = 308 K | 105 |

| | | |
|------|--|-----|
| 4.40 | Lixiviación de Ag: Efecto Temperatura = 318 K | 106 |
| 4.41 | Lixiviación de Ag: Efecto Temperatura = 328 K | 107 |
| 4.42 | Dependencia de K_{exp} en función de la Temperatura | 109 |
| 4.43 | Lixiviación de Ag: Efecto velocidad de agitación = 250 min ⁻¹ | 112 |
| 4.44 | Lixiviación de Ag: Efecto velocidad de agitación = 350 min ⁻¹ | 113 |
| 4.45 | Lixiviación de Ag: Efecto velocidad de agitación = 450 min ⁻¹ | 114 |
| 4.46 | Lixiviación de Ag: Efecto velocidad de agitación = 550 min ⁻¹ | 115 |
| 4.47 | Lixiviación de Ag: Efecto velocidad de agitación = 650 min ⁻¹ | 116 |
| 4.48 | Lixiviación de Ag: Efecto velocidad de agitación = 750 min ⁻¹ | 117 |
| 4.49 | Dependencia de K_{exp} en función de la Velocidad de Agitación | 119 |

Sistema Ag-S₂O₃²⁻ - O₂ - Zn²⁺

| | | |
|------|--|-----|
| 4.50 | Lixiviación de Ag: Efecto [S ₂ O ₃ ²⁻] = 5 gL ⁻¹ | 123 |
| 4.51 | Lixiviación de Ag: Efecto [S ₂ O ₃ ²⁻] = 10 gL ⁻¹ | 124 |
| 4.52 | Lixiviación de Ag: Efecto [S ₂ O ₃ ²⁻] = 20 gL ⁻¹ | 125 |
| 4.53 | Lixiviación de Ag: Efecto [S ₂ O ₃ ²⁻] = 40 gL ⁻¹ | 126 |

| | | |
|------|--|-----|
| 4.54 | Lixiviación de Ag: Efecto $[S_2O_3^{2-}] = 80 \text{ gL}^{-1}$ | 127 |
| 4.55 | Lixiviación de Ag: Efecto $[S_2O_3^{2-}] = 100 \text{ gL}^{-1}$ | 129 |
| 4.56 | Dependencia de la K_{exp} en función a la concentración de tiosulfatos. | 130 |
| 4.57 | Lixiviación de Ag: Efecto $[Zn^{2+}] = 0.55 \text{ gL}^{-1}$ | 133 |
| 4.58 | Lixiviación de Ag: Efecto $[Zn^{2+}] = 0.11 \text{ gL}^{-1}$ | 134 |
| 4.59 | Lixiviación de Ag: Efecto $[Zn^{2+}] = 1.65 \text{ gL}^{-1}$ | 135 |
| 4.60 | Lixiviación de Ag: Efecto $[Zn^{2+}] = 2.2 \text{ gL}^{-1}$ | 136 |
| 4.61 | Lixiviación de Ag: Efecto $[Zn^{2+}] = 3.3 \text{ gL}^{-1}$ | 137 |
| 4.62 | Lixiviación de Ag: Efecto $[Zn^{2+}] = 4.4 \text{ gL}^{-1}$ | 138 |
| 4.63 | Lixiviación de Ag: Efecto $[Zn^{2+}] = 8.8 \text{ gL}^{-1}$ | 139 |
| 4.64 | Lixiviación de Ag: Efecto $[Zn^{2+}] = 13.2 \text{ gL}^{-1}$ | 140 |
| 4.65 | Dependencia de K_{exp} en función de $[Zn^{2+}]$ | 142 |
| 4.66 | Lixiviación de Ag: Efecto $[OH^-] = 1 \times 10^{-10}$ | 144 |
| 4.67 | Lixiviación de Ag: Efecto $[OH^-] = 1 \times 10^{-9}$ | 145 |

| | | |
|------|---|-----|
| 4.68 | Lixiviación de Ag: Efecto $[\text{OH}^-]= 1 \times 10^{-8}$ | 146 |
| 4.69 | Lixiviación de Ag: Efecto $[\text{OH}^-]= 1 \times 10^{-7}$ | 147 |
| 4.70 | Lixiviación de Ag: Efecto $[\text{OH}^-]= 1 \times 10^{-6}$ | 148 |
| 4.71 | Lixiviación de Ag: Efecto $[\text{OH}^-]= 1 \times 10^{-4}$ | 149 |
| 4.72 | Dependencia de la K_{exp} en función a la concentración de iones OH^- | 151 |
| 4.73 | Lixiviación de Ag: Efecto Temperatura 293 K | 154 |
| 4.74 | Lixiviación de Ag: Efecto Temperatura 298 K | 155 |
| 4.75 | Lixiviación de Ag: Efecto Temperatura 303 K | 156 |
| 4.76 | Lixiviación de Ag: Efecto Temperatura 308 K | 157 |
| 4.77 | Lixiviación de Ag: Efecto Temperatura 313 K | 158 |
| 4.78 | Lixiviación de Ag: Efecto Temperatura 318 K | 159 |
| 4.79 | Dependencia de K_{exp} en función de la Temperatura | 161 |
| 4.80 | Lixiviación de Ag: Efecto Velocidad de Agitación= 450 min^{-1} | 164 |
| 4.81 | Lixiviación de Ag: Efecto Velocidad de Agitación= 550 min^{-1} | 165 |

| | | |
|------|---|-----|
| 4.82 | Lixiviación de Ag: Efecto Velocidad de Agitación= 750 min ⁻¹ | 166 |
| 4.83 | Lixiviación de Ag: Efecto Velocidad de Agitación= 850 min ⁻¹ | 167 |
| 4.84 | Dependencia de K _{exp} en función de la Velocidad de Agitación | 169 |

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN y OBJETIVOS

La plata forma parte importante en la economía de México, debido a que es uno de los principales productores de este metal precioso a nivel mundial, el Estado de Hidalgo se ha caracterizado por ser una entidad minera, con un historial de 460 años de minería, el territorio Hidalguense es una de las entidades federativas más importantes en el desarrollo minero de México. El distrito Pachuca-Real del Monte ha producido a la fecha, 40,000 toneladas de plata y 231 toneladas de oro, lo que representa el 16 % de la producción nacional y 6 % de la producción mundial de plata.

Sin embargo; ésta actividad conlleva un problema de actualidad, la acumulación de 110 millones de toneladas de residuos mineros, conocidos como escombreras o jales producidos en el Estado de Hidalgo, correspondientes al distrito minero Pachuca-Real del Monte, los cuales han sido producidos en tres periodos tecnológicamente diferentes, primeramente por molienda-amalgamación, seguido por la molienda-cianuración y finalmente por molienda-flotación-cianuración. Estos desechos mineros actualmente son muy atractivos para su estudio debido al tonelaje, la ley y el precio actual del metal precioso que ha alcanzado los más altos índices de los últimos años. Además debido a la gran variedad de usos y aplicaciones que tiene la plata la demanda de este metal se ha incrementado en un 22 % en el año 2012.

La mayoría de los minerales de oro y plata del Estado de Hidalgo se encuentran asociados a diferentes minerales sulfurosos tales como pirita, galena y blenda. El proceso de cianuración ha sido utilizado por más de cien años, para la extracción de valores metálicos de oro y plata a partir de sus minerales.

Sin embargo, una de las desventajas que tiene este proceso es su alto grado de toxicidad, además que los minerales refractarios no pueden ser tratados por este proceso convencional debido a que se requieren altos consumos de cianuro y las recuperaciones son muy limitadas, está es una de las razones principales para buscar alternativas de reactivos lixiviantes.

El sistema basado en la lixiviación con tiosulfatos ($S_2O_3^{2-}$) es considerado en la actualidad, como una alternativa no tóxica al proceso de cianuración (Jeffrey et al., 2002 & Muir et al. 2005) y como medio de disolución de minerales refractarios (Schmitz et al., 2001) ya que una de las ventajas del proceso con respecto al cianuro es la selectividad en la extracción de plata y que se han tenido buenos resultados en el tratamiento de minerales refractarios, además que aumentan la velocidad de disolución. El interés de buscar alternativas al cianuro como reactivo lixivante es principalmente, intentar aumentar el grado de disolución de metales preciosos contenidos en minerales refractarios.

Una de las primeras investigaciones que se tienen reportadas es la que realizaron (Zipperian et al., 1988) quienes estudiaron la disolución de oro y plata de minerales de riolita, alcanzando una extracción de plata del 60% aproximadamente para tiempos de lixiviación de 3 horas y utilizando concentraciones de tiosulfatos del 42%, (Jeffrey et al., 2000), llevaron a cabo la lixiviación de oro y plata utilizando una microbalanza rotatoria electroquímica de cristal de cuarzo; en el estudio, se menciona que la velocidad de disolución esta limitada por la difusión del ion cúprico. Se calcula, asimismo, el coeficiente de difusión de acuerdo a la ley de Levich, encontrando que la reacción está controlada por difusión en película.

Rivera I. (Tesis Doctoral) Estudia la cinética de lixiviación de plata, utilizando una placa de alta pureza (99.9%) de sección 19.8 cm^2 en el sistema O_2 - $S_2O_3^{2-}$, alcanzando a disolver $71.6 \text{ moles de Ag/cm}^2 \times 10^6$, a temperatura ambiente, utilizando una $[S_2O_3^{2-}]$ de 0.2M y 1 atm de PpO_2 a 1000 min^{-1} .

Encontrando que el mecanismo que gobierna la velocidad de lixiviación de la plata es el transporte de oxígeno a la interface sólido-líquido.

Recientemente, (Hernández, 2009), estudia la recuperación de Ag contenida en escombreras previamente remolidas en medio tiosulfatos, sin el uso de catalizadores de reacción, alcanzando recuperaciones del 66% a 25°C, en un tiempo de 4 hrs.

Sin embargo, la química y cinética de dicho proceso actualmente representa un reto en el sector metalúrgico ya que se ha mencionado que existen pocas investigaciones al respecto.

Por esta razón, en el presente trabajo, se realiza un estudio cinético tratando de optimizar el proceso de lixiviación de plata contenida en escombreras metalúrgicas, en medio $S_2O_3^{2-}-O_2-Cu^{2+}$ y $S_2O_3^{2-}-O_2-Zn^{2+}$ en un rango de temperaturas establecido, para alcanzar las máximas disoluciones de plata en tiempos más cortos con respecto al proceso de cianuración convencional.

Objetivo General:

Determinar mediante un estudio cinético las mejores condiciones de operación para obtener las máximas recuperaciones de Ag^+ contenidas en las escombreras de dos Carlos del Estado de Hidalgo a través del proceso de lixiviación con tiosulfatos en medio oxígeno y la adición de Cu^{2+} y Zn^{2+} como catalizadores.

Objetivos Específicos:

1.- Caracterización de los jales minerales de dos Carlos del Estado de Hidalgo, por las técnicas de DRX, FRX, ICP, Copelación, Microscopia Óptica y MEB-EDS.

2.- Estudiar la cinética de lixiviación de iones de plata en el sistema $\text{Ag-S}_2\text{O}_3^{2-}\text{-Cu}^{2+}$ mediante el estudio de los efectos $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$, $[\text{Cu}^{2+}]$, temperatura, tamaño de partícula, velocidad de agitación y presión parcial de oxígeno, para determinar los ordenes de reacción y energía de activación del sistema y conocer el mecanismo bajo el cual está controlado el proceso.

3.- Estudiar la cinética de lixiviación de iones de plata en el sistema $\text{Ag-S}_2\text{O}_3^{2-}\text{-Zn}^{2+}$ mediante el estudio de los efectos $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$, $[\text{Zn}^{2+}]$, temperatura y velocidad de agitación, para determinar los ordenes de reacción y energía de activación del sistema y conocer el mecanismo bajo el cual está controlado el proceso.

4.- Determinar la ecuación general de la velocidad global de la reacción, mediante el modelado de los datos experimentales para tener la certeza que se ajustan al modelo de núcleo decreciente y/o al de núcleo sin reaccionar.

CAPÍTULO II

ANTECEDENTES

2.1 GENERALIDADES

Debido a la existencia de un subsuelo rico en minerales metálicos y no metálicos en el Estado de Hidalgo, éste se ha caracterizado por ser una entidad minera, con un historial de casi cinco siglos de explotación de éstos recursos naturales, enfocándose principalmente a los metales preciosos como la plata.

Debido a la elevada explotación de minerales, en la actualidad se tiene la acumulación de decenas de millones de toneladas de residuos mineros, conocidos como escombreras o jales con contenidos de valores metálicos económicamente rentables, debido al tonelaje, la ley y el precio actual de la plata.

El reciclaje de desperdicios industriales en los últimos años ha venido en ascenso, la plata es un ejemplo de un material industrial que puede ser reciclado. De hecho la industria de este metal ha existido desde aproximadamente tres décadas. Sin embargo, las técnicas existentes de recuperación de éste metal actualmente son inciertas debido principalmente a que estos procesos muestran serias dificultades técnicas; por el bajo grado de recuperación obtenido; económicas, por ser procesos caros los cuales se hacen incosteables para pequeños y medianos empresarios y; ambientales, principalmente por la generación de residuos tóxicos.

Es importante mencionar que esta actividad se ha beneficiado con la evolución tecnológica en el beneficio y la recuperación de metales, desde los procesos antiguos de beneficio por amalgamación, cianuración, flotación, hasta los procesos actuales como la lixiviación.

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 de Au y Ag en sulfuros de hierro, formados principalmente por las especies de pirita, arsenopirita o ambas a la vez (Patiño et al., 1991; Schimitz et al., 2001; Hernández et al. 2007).

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 (COFOMIN 1960; Habashi 1986, Patiño et al., 1991; Schimitz et al., 2001; Patiño et al., 2007.)

La lixiviación es un procedimiento especialmente adecuado para el tratamiento de menas de baja ley. La ganga silíceo no suele alterarse con los agentes lixiviantes, lo cual resulta en un bajo consumo de estos últimos (F. Habashi, 1970). En cualquier procedimiento hidrometalúrgico hay tres factores importantes: poner el disolvente en contacto con el material que se ha de lixiviar, con el fin de permitir la disolución del metal; separar la solución formada del residuo sólido y precipitar el metal de la solución. Una solución lixivante consiste en agentes químicos disueltos en agua, los cuales tienen la función de disolver al elemento metálico (oxidación), y de mantenerlo complejado en la misma solución en forma de ion. Posteriormente, los iones metálicos son recuperados.

La metodología convencional para la lixiviación de minerales de oro y plata se basa comúnmente en el proceso de cianuración, el cual ha prevalecido durante más de 100 años gracias a su gran versatilidad (F. Habashi, 1970). Sin embargo, debido a la naturaleza de estos minerales que se encuentran asociados a diferentes minerales sulfurosos tales como pirita, pirrotita y marcasita, entre otros, se han encontrado dificultades en el tratamiento de los mismos y por ello se han considerado como refractarios.

Esta característica en los minerales no permite que sean tratados por cianuración convencional, constituyendo un serio problema debido a los elevados consumos de cianuro. Es por ello, la necesidad de la industria metalúrgica de desarrollar nuevas investigaciones que propongan una alternativa real a los procesos convencionales.

Con base en las consideraciones antes mencionadas, el presente trabajo pretende mostrar un método alternativo al de cianuración de plata con soluciones de tiosulfato en presencia de oxígeno y con el uso de catalizadores.

2.2 FUENTES SECUNDARIAS DE METALES PRECIOSOS

Las escorias, lodos, escombreras, polvos, cenizas, efluentes, etc. Son considerados como residuos o fuentes secundarias de productos consumidos.

Estas fuentes secundarias de metales pueden ser clasificadas de la siguiente manera:

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

La reutilización de las materias primas secundarias, permiten reducir el consumo de energía y materiales primarios, además de que el aprovechamiento de estos residuos tiene un fuerte impacto ecológico ya que éstos contienen elementos que se consideran nocivos y que al mismo tiempo otros metales pueden estar en cantidades económicamente rentables.

2.3 LIXIVIACIÓN

Una operación importante dentro de un proceso hidrometalúrgico es la lixiviación, cuyo objetivo es extraer un constituyente soluble de un sólido.

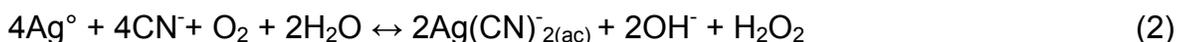
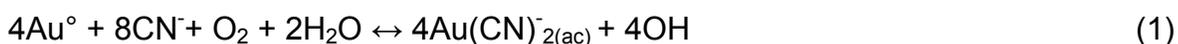
El proceso de lixiviación de plata consiste por una parte, en oxidar el metal, a un estado iónico con un agente oxidante determinado, y por otra, de extraerlo a la solución lixivante mediante un agente complejante que solubilice perfectamente al ion.

Las investigaciones que se han realizado sobre lixiviación han sido principalmente basadas en cianuro y muy pocas en medio tiosulfatos para la recuperación de plata contenida en escombreras particularmente del Estado de Hidalgo.

El interés de esta investigación es solubilizar selectivamente mediante lixiviación, el metal precioso plata contenido en las escombreras de Dos Carlos del Estado de Hidalgo. Sustituyendo el cianuro por la utilización de tiosulfatos como agente complejante y oxígeno como agente oxidante, en presencia de catalizadores de la reacción.

2.3.1 LIXIVIACIÓN CON CIANURO

Desde su invención el proceso de cianuración ha sido el método estándar para la recuperación de oro y plata. Las reacciones generales que se presentan en la recuperación de dichos metales preciosos son las siguientes:



Debido a su alto grado de complejación con la plata, el ión cianuro es muy eficiente en la extracción de este metal (Smith y Martell, 1976). Las condiciones de operación establecen que la solución lixivante deberá mantenerse a un valor de pH alrededor de 10, con adiciones de cal o sosa, con el objeto de evitar la formación de ácido cianhídrico (HCN). La lixiviación se efectúa de 24 a 72 horas a temperatura ambiente. Aunque el proceso de cianuración se aplica industrialmente éste presenta algunos inconvenientes importantes:

La velocidad de lixiviación es muy baja, debido a las mismas condiciones de operación dictadas por la toxicidad del cianuro, en las cuales no es posible utilizar agentes oxidantes más fuertes. Asimismo, el oxígeno no tiene la capacidad necesaria para atacar la estructura cristalina que tiene la plata en los minerales refractarios y/o arcillosos, por lo que la cianuración resulta incosteable para el uso directo de estos minerales. En minerales con elevados porcentajes de óxidos y carbonatos, la cianuración tiene poca eficiencia al descomponerse el ion cianuro en presencia de estos. El ion cianuro tiene una baja selectividad como agente complejante, actuando sobre otros iones producidos en la oxidación (metales cianicidas) tales como el hierro, cobre, plomo y arsénico que provocan consumos excesivos de cianuro.

Debido a esto en los minerales que se someten a un proceso de flotación, la extracción de plata a veces es poco rentable al concentrarse los metales cianicidas (Charley 1983). En el caso particular del plomo este pasiva la superficie de la plata formando un complejo sólido con el cianuro (Habashi 1970). La elevada toxicidad del cianuro ocasiona problemas operacionales, con severas restricciones ambientales y elevados costos en el tratamiento de la solución lixivante para la descarga de desechos al ambiente. Actualmente se siguen investigando alternativas para recuperar metales preciosos como el oro y la plata buscando agentes complejantes que reducen los inconvenientes del cianuro y que permiten el empleo de agentes oxidantes más agresivos ante los minerales.

2.3.2 LIXIVIACIÓN DE METALES PRECIOSOS CON TIOSULFATOS

El cianuro es el reactivo químico más ampliamente utilizado para la recuperación de metales preciosos, debido principalmente a su bajo costo, una metalurgia bien conocida y por presentar eficientes extracciones de plata y oro. Sin embargo, desde la década de los ochentas se ha prestado una considerable atención a buscar lixiviantes alternativos al cianuro.

La principal motivación es la muy elevada toxicidad del cianuro, es decir, no obstante las regulaciones aplicadas en plantas donde se usa el cianuro, la contaminación ambiental sobre este reactivo es muy elevado, con cifras muy alarmantes en cuanto a impacto sobre la salud humana.

Otra razón de interés para buscar alternativas al cianuro como reactivo lixivante, es intentar aumentar la velocidad de disolución de metales preciosos, rápidas velocidades de disolución requieren pequeños tanques, por lo que, los costos de capital y consumo de energía se minimizan. No obstante hoy en día y a nivel industrial, muy pocos reactivos químicos distintos al cianuro, han sido usados para la recuperación de oro y plata; sin embargo, es necesario buscar alternativas para cuando las leyes ambientales no permitan ya a nivel mundial, el uso de la cianuración.

Los procesos basados en la lixiviación con tiosulfatos ($S_2O_3^{2-}$) son considerados como una alternativa no tóxica al proceso de cianuración convencional. Soluciones de tiosulfato de amonio solubilizan al oro en forma de un aurocomplejo aniónico estable en un rango determinado de pH. La presencia de iones amonio impide la disolución de óxidos de hierro, sílice carbonatos y silicatos, las gangas más comúnmente presentes en minerales auríferos.

Los primeros informes sobre el uso de tiosulfatos para recuperar metales preciosos datan de principios de los años veinte, en el método conocido como procesos patera, donde minerales

de oro y plata se tuestan en medios clorurantes y después se lixivian con tiosulfato de sodio. Después de muchas décadas, el interés del uso de tiosulfatos fue revivido por Berozowsky , R.M. y Sefton, V.B. Ellos desarrollaron un proceso de lixiviación a presión atmosférica usando tiosulfato de amonio para recuperar oro y plata de residuos generados durante la lixiviación amoniaca de concentrados de sulfuro de cobre. Estos autores afirman que con el sistema de lixiviación con tiosulfatos, se obtienen altas extracciones de metales preciosos (92-94% Au, 83-87% Ag).

2.3.2.1 Sistema $\text{Ag-S}_2\text{O}_3^{2-}$

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 tiosulfatos, la principal especie de plata es $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$, a altas concentraciones de tiosulfatos, 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 (Rivera 2003).

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 (Breuer et al., 2000; Jeffrey, 2001 & Feng et al., 2007).

2.3.2.2 Aspectos ecológicos, económicos y tecnológicos en la extracción de plata contenida en desechos mineros.

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

El impacto económico es realmente importante ya que actualmente las escombreras del distrito minero Pachuca-Real del Monte contienen alrededor de 180.377 millones de onzas de plata (CRMyP, 2005), 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.

Referente al impacto ambiental de las escombreras, estas se consideran como residuos peligrosos bajo la normatividad ambiental, estableciendo que cualquier residuo material que contenga mas de 4 ppm de plata será considerado como tal (NOM, 2004).

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, representando cifras alarmantes en cuanto a su impacto sobre la salud humana.

2.3.2.3 Lixiviación de Plata

El tema de lixiviación con tiosulfatos ha sido abordado principalmente para minerales refractarios, pero puede ser estudiado para otras menas de oro y de otros metales, como la plata por ejemplo donde las investigaciones han sido escasas y los aspectos cinéticos no han sido abordados para el metal puro.

De las primeras investigaciones que se tienen reportadas es la que realizaron (Zipperian et al., 1988) quienes estudiaron la disolución de oro y plata de minerales de riolita, alcanzando una extracción de plata del 60 % aproximadamente en tiempos de lixiviación de 3 horas y concentraciones de tiosulfatos del 42 %, la temperatura influye dramáticamente en la extracción de plata, incrementándose desde 18 % a 60 % para temperaturas de 25°C y 60 °C respectivamente.

Flett, D.S. Derry, R., y Wilson, J.C., Discuten la química de la lixiviación de sulfuro de plata con soluciones de tiosulfato en presencia de sulfato de cobre. Ellos concluyen que el sulfuro de cobre (Cu_2S en ausencia de aire y CuS en presencia de aire) es un producto inevitable de reacción durante la lixiviación del Ag_2S .

Li., J., Destaca el papel catalítico del cobre en la lixiviación de concentrados de cobre conteniendo oro y plata. Asumiendo que es necesario un equilibrio entre la solución y los iones cúprico y cuproso para que la extracción se lleve a cabo, sugiere que la disolución se produce por la reducción del ión cúprico y que la reoxidación del ion cuproso se lleva a cabo solo en presencia de aire.

Jeffrey, M.I., estudia la lixiviación de oro y plata utilizando una microbalanza rotatoria electroquímica de cristal de cuarzo; en el estudio, se reporta que la velocidad de disolución está limitada por la difusión del ión cúprico. Se calcula, también, el coeficiente de difusión de acuerdo a la ley de Levich, encontrando que la reacción está controlada por la difusión en la película.

Todos los estudios mencionados hasta ahora, han sido realizados para oro puro y/o concentrados sulfurosos conteniendo oro y plata.

Sin embargo, aunque escasas, también se han desarrollado investigaciones referentes a la lixiviación de minerales propios de plata, tipo argentita. Al respecto (Briones y Lapidus, 1998), estudian la lixiviación de un concentrado de sulfuro de plata (argentita) con soluciones de tiosulfatos en presencia de cobre y tiosulfato cuproso, de acuerdo a la reacción (4) después, dentro del mineral, la plata es sustituida por cobre, como se representa en la ecuación (5).



Las diferencias de la lixiviación de sulfuro de plata respecto a la lixiviación de oro y plata, probablemente se deben a un mecanismo complejo de la relación amonio/tiosulfato. Además, no se reportan datos de la cinética de disolución del concentrado. En el estudio se sugiere usar 0.1 M $(S_2O_3)^{2-}$, 1M NH_3 , 0.015 M Cu(II), y pH 9.0 para obtener recuperaciones de plata de alrededor del 70% en 8 horas.

Como puede observarse, la cinética de lixiviación de plata con tiosulfatos y catalizadores, no ha sido abordada. Además, serias discrepancias referentes al efecto de la temperatura, concentración óptima de tiosulfatos, efecto de catalizadores y atmósfera de disolución han sido publicadas. Por lo anterior, se estudiarán los principales parámetros de dicho sistema lixivante, tales como presión parcial de oxígeno, concentraciones OH^- , concentración de tiosulfatos, concentración de catalizadores (Cu^{2+} y Zn^{2+}), velocidad de agitación, tamaño de partícula y temperatura, a fin de determinar una expresión cinética de velocidad del proceso de disolución de plata.

Por otra parte, la presencia del ión Cu^{2+} ó del ión Zn^{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, (Schmitz et al., 2001); (Jeffrey et al., 2002), (Rivera 2003), (Muir et al., 2005) y (Hernández 2009); por lo que se pretenden alcanzar resultados, donde además de obtener un beneficio por la recuperación de plata de escombreras minerales, también se genere suficiente conocimiento científico sobre la lixiviación de jales minerales en el sistema oxígeno-tiosulfatos-en presencia de Cu^{2+} y/o Zn^{2+} .

2.4 ASPECTOS CINÉTICOS

La información termodinámica, permite determinar la posición de equilibrio en una reacción, así como de las energías involucradas para cualquier transformación química.

La cinética química se ocupa del estudio dinámico de las reacciones químicas tomando en cuenta el mecanismo a nivel molecular de tales transformaciones. El concepto de **velocidad de reacción** indica la rapidez con la cual se produce una transformación química en un sistema. La reacción química global se lleva a cabo en etapas las cuales en su conjunto constituyen el **mecanismo de reacción**. La velocidad se define en términos de parámetros que pueden ser medidos durante la transformación; así, podemos definirla como la variación de uno de los reactivos que desaparece, o uno de los productos que aparece, en el sistema respecto del tiempo. En este caso, la información cinética es esencial para el diseño de los procesos en reacciones heterogéneas.

2.4.1 Reacciones Heterogéneas

Como es conocido, las reacciones heterogéneas son numerosas y juegan un papel muy importante en la industria metalúrgica, principalmente en procesos de lixiviación, fusión, tostación y reducción de minerales entre otros.

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 de la mezcla reaccionante de materiales que no son reactantes ni productos, denominados catalizadores y actúan acelerando o retardando la reacción (Ballester et al., 2000).

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.

De manera habitual, las reacciones heterogéneas sólido-líquido se verifican de acuerdo a las siguientes etapas:

- 1.- Difusión del reactivo hasta la interface sólido-líquido.
- 2.- Adsorción de los reactivos sobre la superficie del sólido.
- 3.- Reacción sobre la superficie.
- 4.- Desorción de los productos.
- 5.- Difusión de los productos desorbidos hacia el seno del fluido.

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

Las etapas 1 y 5 están controladas por las velocidades de difusión de las especies solutas, por lo que cuando estas velocidades son lentas, el proceso estará controlado por la difusión. Por otro lado, cuando los pasos 2, 3 y 4 ocurren lentamente, el proceso se lleva a cabo por control químico. Resumiendo, existen dos casos extremos para las reacciones heterogéneas no catalíticas, el primero para cuando la reacción se encuentra enteramente controlada por el transporte y el aumento crítico de las energías es equivalente a la energía de activación del orden de 0 a 20 kJ mol⁻¹ y el segundo cuando la reacción se lleva a cabo por control químico y el valor de la energía de activación es igual o mayor a 40 kJ mol⁻¹. Valores intermedios entre 20 y 40 kJ mol⁻¹, indican control mixto.

2.4.2 Velocidad de Reacción en Sistemas Heterogéneos

La velocidad de una reacción heterogénea cualquiera, depende de factores tales como concentración de los reactivos, área superficial, temperatura etc. En forma general la velocidad de una reacción puede representarse de acuerdo a la ecuación (6).

$$\text{Velocidad de reacción} = \frac{\text{Cantidad de sustancia transformada}}{\text{Tiempo de reacción}} \quad (6)$$

De esta manera, la velocidad de reacción, puede ser descrita de la forma (7) y (8).

Capítulo II

Antecedentes

$$\text{Velocidad de Reacción de A} = -\frac{1}{S} \left[\frac{dN_A}{dt} \right] \quad (7)$$

$$\text{Velocidad de Reacción de B} = -\frac{1}{S} \left[\frac{dN_B}{dt} \right] = -b \frac{1}{S} \left[\frac{dN_A}{dt} \right] \quad (8)$$

Donde:

S= Área de la superficie del sólido.

N_A = Número de moles de A.

N_B = Número de moles de B

b= Coeficiente estequiométrico

t= Tiempo.

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

Una ecuación cinética experimental es una expresión cuantitativa de las dependencias observadas, al menos en ciertos intervalos de condiciones, pero a temperatura constante, estas expresiones toman una forma general como la representada en la ecuación (9).

$$v = -\frac{1}{S} \left[\frac{dN_A}{dt} \right] = k \Pi c^n \quad (9)$$

Donde:

v = Velocidad de la reacción de A

K = Constante experimental de velocidad.

Πc = Producto de las concentraciones de los reactantes fluidos.

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

En cinética heterogénea una constante de velocidad puede ser:

- Una constante química de velocidad. En este caso cuantifica el efecto de la naturaleza de las sustancias así como la naturaleza de la interfase.

- Una constante de transporte. En este caso cuantifica el régimen de transporte y depende por tanto de las variables hidrodinámicas.
- 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 como temperatura, área superficial, presión y concentración.

2.4.2.1. Efecto del Tamaño de Partícula (Área Superficial)

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

2.4.2.2. Efecto de la concentración de reactivos

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 (Feng et al., 2005 & Navarro et al., 2002).

2.4.2.3. 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 (10).

$$X = \frac{\text{Masa reaccionada}}{\text{Masa inicial}} = \frac{\text{Volumen reaccionado}}{\text{Volumen inicial}} \quad (10)$$

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 (11), basado en la conversión:

$$X = f(\text{variables cinéticas}) \quad (11)$$

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 (Viñals, 2000 & Jiang et al., 2003).

2.5. DEPENDENCIA DE LA TEMPERATURA SEGÚN LA ECUACIÓN DE ARRHENIUS

Se ha observado que las constantes de velocidad dependen exponencialmente de la temperatura siguiendo la denominada ecuación de Arrhenius (12).

$$K = A \exp \left[-\frac{E_a}{RT} \right] \quad (12)$$

Donde:

A = Factor pre exponencial ó factor de frecuencia.

E_a = Energía de activación de la reacción.

R = Constante universal de los gases.

T = Temperatura.

Si la ecuación (12), se representa en forma logarítmica, obtenemos la ecuación (13) de la siguiente manera:

$$\ln K = \ln A - \left[\frac{E_a}{R} \right] \left[\frac{1}{T} \right] \quad (13)$$

Al representar los valores de $\ln k$ frente a $1/T$ se obtiene 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. Debe tenerse en cuenta que el valor de energía de activación es especialmente importante para dilucidar el tipo de control de una reacción heterogénea.

En procesos sólido-fluido cuando la energía de activación es igual o superior a 40 kJ mol^{-1} el proceso es controlado por la reacción química, por el contrario, cuando se tienen energías de activación inferiores o iguales a 20 kJ mol^{-1} se tienen procesos controlados por transporte o difusión y si se tienen energías de activación entre 20 y 40 kJ mol^{-1} se tienen regímenes de control mixto (Ballester et al., 2000).

2.6 SELECCIÓN DE UN MODELO CINÉTICO

En las reacciones heterogéneas en las que un cuerpo sólido se pone en contacto con un líquido, los productos de reacción pueden ser diferentes de acuerdo a la siguiente representación.

| Capítulo II | | Antecedentes |
|---------------------------|-------------------------------|--------------|
| A (fluidos) + bB(sólidos) | → Productos fluidos | (14) |
| | → Productos sólidos | (15) |
| | → Productos fluidos y sólidos | (16) |

Los diferentes comportamientos de las partículas reactantes ponen de manifiesto la cinética que siguen estas reacciones. Para poder efectuar un análisis correcto de las mismas, es indispensable representarlas mediante un modelo o esquema conceptual al cual le corresponderá una representación matemática, su ecuación cinética.

El modelo cinético deberá escogerse correctamente, ya que si difiere mucho del comportamiento real del proceso, la expresión cinética elegida será inútil. Las condiciones indispensables que deberá cumplir un modelo elegido son:

- Que constituya la representación más fiel del proceso real.
- Que pueda utilizarse sin excesiva complicación matemática.

Para el caso general de las reacciones mencionadas se han considerado dos modelos, principalmente:

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

Modelo de conversión progresiva

En el modelo de la conversión progresiva se considera que el fluido penetra y reacciona simultáneamente en toda la partícula sólida, convirtiéndola continua y progresivamente.

Modelo de núcleo sin reacción

Este modelo se aplica cuando la reacción tiene lugar primero en la superficie exterior de la partícula sólida, después de 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 (Viñals, 2000).

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.

La difusión a través de la capa 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. (Viñals, 2000).

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 (Viñals, 2000):

$$X = \frac{t}{\tau} = 1 - \left(\frac{r_c}{r_o}\right)^3 \quad (17)$$

Donde:

t = Tiempo a un determinado grado de descomposición.

τ = Tiempo para la descomposición completa.

r_c = Radio del núcleo sin reaccionar.

r_o = Radio del núcleo reaccionado.

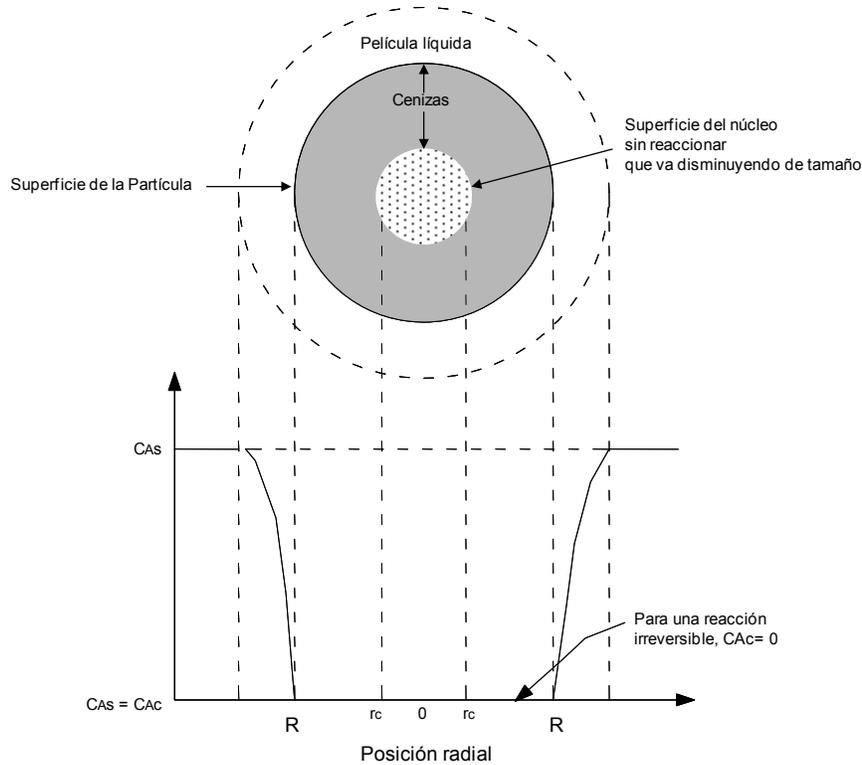


Figura 2.1 Representación de una partícula reactante cuando la difusión a través de la película líquida es la etapa controlante de la reacción.

La difusión a través de la capa de cenizas.

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:

$$\frac{t}{\tau} = -1 - 3 \left[\frac{r_c}{R_o} \right]^2 + 2 \left[\frac{r_c}{R_o} \right]^3 \quad (18)$$

Donde:

t = Tiempo transcurrido a un determinado grado de descomposición.

τ = 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. Por lo anterior, la ecuación que se ajusta a este tipo de modelo es la siguiente:

$$1 - (1 - X)^{1/3} = k_{exp} t \quad (19)$$

$$X = \frac{[A]}{[A]_F} \quad (20)$$

Donde

K_{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 .

$[A]$ = Concentración de A al tiempo t .

$[A]_F$ = Concentración de A alcanzada cuando todo el contenido de la partícula ha reaccionado.

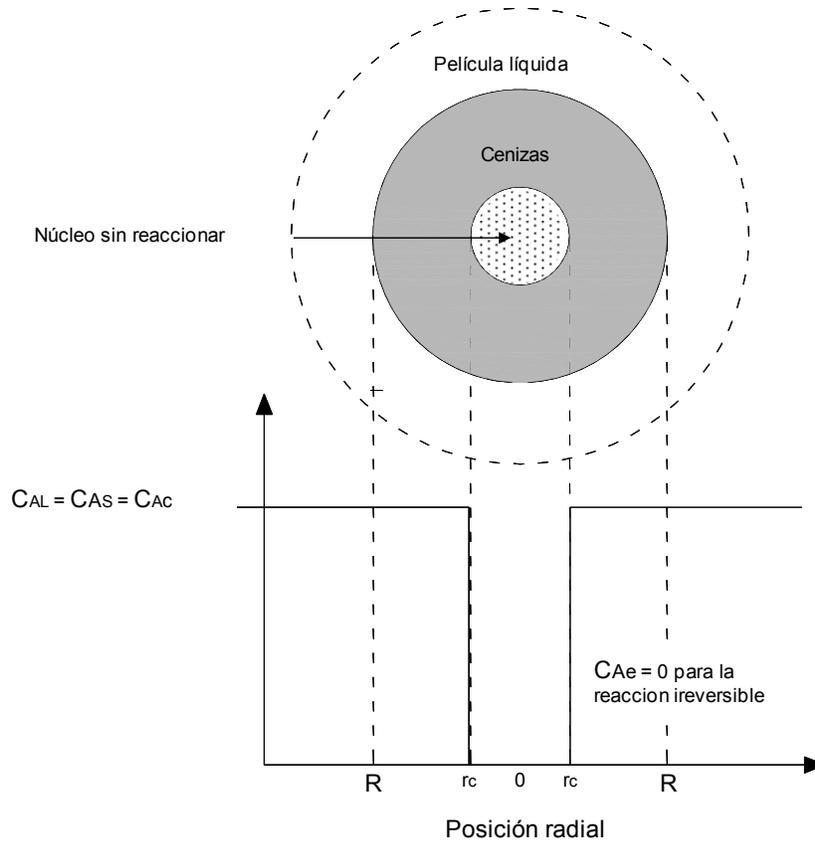


Figura 2.2. Representación de una partícula reactante cuando la reacción química es la etapa controlante.

CAPÍTULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL

El trabajo experimental consiste en describir las características generales del mineral utilizado, su ubicación, muestreo y el procedimiento realizado para caracterizarlo química, mineralógica y granulométricamente.

Por otra parte, también se incluye la descripción del equipo, reactivos y metodología utilizada en el desarrollo del estudio cinético, de la lixiviación de plata en medio tiosulfatos-oxígeno y la adición de catalizadores de la reacción.

3.1. LOCALIZACIÓN DEL ÁREA DE ESTUDIO

La zona de estudio se encuentra ubicada en el municipio de Pachuca, Hidalgo, México, al N 20° 06' W y con una elevación de 2423 msnm.

La razón principal por la que se decidió estudiar la presa de dos Carlos, es que corresponde a una área de las más antiguas, pero menos estudiadas; sin embargo, otro factor importante que también se consideró, es que estos depósitos (presa de dos Carlos), actualmente cuentan con un volumen aproximado de 14.3 millones de toneladas (CRMyP, 2005).

El acceso se logra por medio de un trayecto de aproximadamente 3.5 Km. (medido desde el centro de la ciudad de Pachuca) por la carretera federal No. 130 Pachuca-Tulancingo, hasta la altura del libramiento 11 de Julio, en ese punto, se entronca con la carretera federal No. 105 México-Tampico y aproximadamente a 100 metros a la derecha, sobre esta carretera se llega a las escombreras de estudio. En la Figura 3.1, se muestra la fotografía del área de localización de las escombreras, motivo de estudio en este trabajo de investigación.



Figura 3.1. Fotografía de localización de las escombreras de dos Carlos, ubicadas en el Municipio de Pachuca, Estado de Hidalgo, México.

3.2. MUESTREO

El mineral utilizado para la realización de este trabajo fue obtenido de las escombreras de dos Carlos, perteneciente al Municipio de Pachuca de Soto, Hidalgo, el cual se obtuvo de forma selectiva, tomando muestras representativas de la parte inferior, media y superior de cada punto de muestreo de la escombreras, en la Figura 3.2, se presentan dos de los tres puntos muestreados, los cuales son representativos de toda la escombrera, es importante hacer mención que en cada punto se extrajeron aproximadamente 50 Kg de muestra.



Figura 3.2. Imágenes que muestran los puntos de extracción de muestras de las escombreras de dos Carlos.

La Figura 3.3, es una imagen que muestra la ubicación de los puntos registrados en la Tabla 3.1 en la cual se presentan las coordenadas y altitud de los puntos en donde se tomaron las muestras, los cuales fueron registrados con la ayuda de un GPS (sistema de un posicionamiento global).

Tabla 3.1. Ubicación de los puntos de muestreo de las escombreras de dos Carlos.

| Muestra | Coordenadas | Altitud |
|---------|-----------------|--------------------------|
| 1 | N 20° 21' 9" | 2435 msnm parte inferior |
| | W 98° 42' 685" | 2446 msnm parte superior |
| 2 | N 20° 06' 220" | 2430 msnm parte inferior |
| | W 98° 42' 937" | 2448 msnm parte superior |
| 3 | N 20° 42' 9277" | 2422 msnm parte inferior |
| | W 98° 42' 957" | 2448 msnm parte superior |



Figura 3.3. Imagen de localización de sitios de muestreo de las escombreras de dos Carlos.

3.3.- CUARTEO

El objetivo de cuartear las muestras recolectadas en campo, fue principalmente homogeneizarlas y de esta manera obtener muestras representativas de las escombreras para el análisis químico, mineralógico y granulométrico. Es importante mencionar que las tres muestras de (50 kg c/u) fueron mezcladas.

3.4 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA

3.4.1. Análisis por Fluorescencia de Rayos X (FRX)

Para llevar a cabo el análisis por fluorescencia de rayos X, las muestras fueron preparadas en perlas y pastillas.

Estas muestras fueron expuestas a un haz primario de rayos X con el objeto de generar un haz secundario de rayos X fluorescentes, que son característicos de los elementos presentes en la muestra. El estudio se realizó de manera cualitativa y cuantitativa para conocer la clasificación y concentración de cada elemento como, mayoritario, minoritario o traza en función de la intensidad de sus picos.

El equipo utilizado, fue un espectrofotómetro secuencial de rayos X por dispersión de longitudes de onda (WDXRF), marca Philips, modelo PW2400 bajo las siguientes condiciones analíticas:

- Tubo de rayos X de Rh (KV:60, mA:125, W:3000)
- Filtros: Aluminio 0.2 mm, plomo 1.0 mm, y aluminio 0.75 mm.
- Mascaras: 48 mm, 37mm, 25mm, 30mm,
- Colimadores: 0.30mm, 0.15mm, 0.70mm
- Detectores: Flujo, Sellado, Centelleo, Doble, (flujo + sellado)
- Cristales: LiF220 (0.2848 nm), LiF200 (0.4027 nm), Ge (0.6532 nm), PE (0.8742 nm),
- Resolución del goniómetro: 0.0001° 2theta
- Cargador de muestras automático de 102 posiciones.

3.4.2. Análisis Químico por Espectrometría de Plasma de Inducción Acoplada (ICP)

La cuantificación de los elementos contenidos en las escombreras de dos Carlos del Estado de Hidalgo, se realizó por Espectroscopia de emisión por plasma acoplado por inducción

(ICP), debido a que esta técnica determina de forma multielemental, simultánea o secuencial los elementos presentes en la muestra.

Primeramente se calculó el porcentaje de humedad de los jales, pesando 5 g de muestra, la cual posteriormente se colocó en una mufla a 110 °C durante 2 horas.

El análisis de las muestras se realizó por triplicado, pesando 1 g de las mismas en una microbalanza. Después se depositaron en vasos de precipitados y se añadieron 10 mL de agua desionizada, 5 mL de HCl concentrado y fueron colocadas en baño de arena durante 30 minutos a una temperatura de 110 °C aproximadamente; en seguida se agregó 1 mL de HNO₃ concentrado durante el mismo tiempo y a la misma temperatura, a continuación las muestras se extrajeron del baño de arena, se dejaron enfriar y se decantaron. Finalmente las muestras se filtraron en matraces aforados lavando los residuos varias veces con agua desionizada.

Posteriormente las muestras se enrasaron a 25 mL para su posterior análisis y los residuos se introdujeron en una estufa a 75 °C durante dos horas, para posteriormente analizarlos por Difracción de rayos X.

El equipo que se utilizó para analizar las muestras líquidas es marca Perkin Elmer modelo Optima 3200LR.

3.4.3. Análisis de oro y plata por fusión en crisol

Los metales nobles se determinan por vía seca. Para esto se pueden emplear dos métodos. Uno conocido como fusión en crisol, en el cual se disgrega la sustancia en un crisol con un fundente reductor, para recuperar el metal precioso dentro de una pepita de plomo.

En el otro método, conocido como ensayo de escorificación, la muestra se trata, en un escorificador de arcilla, con plomo y bórax, hasta que se pasan a la escoria las impurezas y el metal precioso queda en la pepita de plomo. El método utilizado para determinar los metales preciosos de oro y plata, contenidos en las escombreras de dos Carlos, fue el de fusión en crisol bajo el procedimiento experimental que a continuación se describe.

3.4.3.1. Fusión del mineral con la liga fundente en horno eléctrico

La mezcla del mineral con la liga fundente fueron colocados en un crisol de chamota. Posteriormente el crisol fue introducido en un horno eléctrico, el cual se calentó inicialmente a 500 °C, para posteriormente elevar la temperatura gradualmente hasta 850 °C con incrementos de 100°C, con la finalidad de llevar a cabo la fusión del mineral, en forma lenta y evitar el derrame del material fundido. Posteriormente para completar la fusión del mineral, se incrementó la temperatura del horno hasta 1000 °C y se mantuvo constante por 30 minutos, en seguida se apagó el horno y se dejó enfriar el material fundido en el interior del mismo hasta temperatura ambiente.

Finalmente se rompió el crisol con la mayor precaución posible para separar la escoria y obtener el botón de plomo limpio.

3.4.3.2. Copelación

El botón de plomo se colocó en una copela de magnesita y se introdujo en un horno eléctrico, el cual se calentó hasta 1000 °C de manera gradual, al inicio se elevó la temperatura hasta 500°C y posteriormente a 900°C, con incrementos de 200°C, en seguida a 950 °C y finalmente hasta 1000°C, debido a que a esta temperatura se elimina todo el plomo, el cual es absorbido por la copela en forma de óxido, dejando en la superficie de ésta, únicamente el botón de plata y oro. Posteriormente se dejó enfriar la copela en el interior del horno hasta temperatura ambiente.

3.4.3.3. Separación de los metales preciosos del botón de plomo

Para determinar por separado las leyes de los metales preciosos en los botones de plata y oro, fue necesario disolverlos en ácido nítrico y clorhídrico de la siguiente manera.

Los botones se colocaron en vasos de precipitados de 100 mL de capacidad, se calentaron hasta casi ebullición con 1 mL de ácido nítrico concentrado, para disolver la plata.

Posteriormente se agregó ácido clorhídrico concentrado (2 mL) y se llevó a ebullición hasta la disolución del oro; acabada la disolución y desaparecidos los vapores nitrosos, se agregaron 5 mL de HCl concentrado para redissolver los precipitados de cloruro de plata, se calentaron las muestras sin llegar a ebullición, posteriormente se pasaron a matraces aforados de 25 mL enjuagando los vasos con un poco de agua desionizada y se agregaron 5 mL más de HCl concentrado, para asegurar que la plata estuviera completamente complejada, enseguida se enrasaron las muestras con agua desionizada a 25 mL y finalmente las soluciones fueron analizadas por la técnica de espectroscopia de emisión por plasma acoplado por inducción.

3.5. CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA

3.5.1. Difracción de Rayos X (DRX)

Aunque existen diversos equipos para producir espectros de difracción, el más adecuado para la identificación y cuantificación de fases es el difractómetro de polvo. El equipo utilizado fue un difractómetro de polvo marca Philips, modelo X'Pert. El difractograma obtenido del barrido $I/2\theta$ es comparado con datos archivados de muestras estandares, en el archivo del *Joint Committee on Powder Diffraction Standard* (JCPDS) para identificar las fases presentes en la muestra.

La muestra fue tamizada a malla 100 para realizar este estudio, bajo las siguientes condiciones de análisis:

Radiación: Cu ($K\alpha_1$)

Longitud de Onda: 1.540598 (Å)

Monocromador: Germanio

Voltaje: 45 (kV)

Intensidad: 40 (mA)

Rango de barrido: 4,0090 – 99.9996 (°)

Tiempo de barrido: 39 minutos

3.5.2. Microscopia Óptica de Reflexión

La mayoría de los minerales metálicos son opacos y por ello las muestras fueron analizadas mediante microscopia óptica de luz reflejada, esta técnica permite la identificación total o parcial de los constituyentes mineralógicos, sus tamaños de grano y sus texturas. Las muestras fueron embutidas en frío en resina epóxica, se desbastaron en papel abrasivo de 1200 micras y se pulieron con pasta de diamante de 6 y 1 μm , hasta obtener una superficie plana y pulida. El equipo que se utilizó fue un microscopio óptico marca Zeiss, modelo Axiovert 405 M, a 5, 10, 20 y 50X.

3.5.3 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y Microanálisis de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS)

La microscopia electrónica de barrido (MEB) permite observar las muestras a niveles de aumentos muy superiores con respecto a la microscopia óptica, además la profundidad de campo es excelente lo que la convierte en una técnica fundamental para la caracterización de la morfología y la superficie de las partículas.

Por otra parte, los dispositivos de microanálisis de rayos X (EDS) acoplados permiten identificar la composición de las fases en la muestra. La preparación de la muestra se realizó en resina epóxica, la cual fue desbastada con lija fina (1200 micras) y pulida con pasta de diamante de 6 y 1 μm , finalmente fueron recubiertas con una capa de carbono para hacerlas conductoras y poderlas observar al microscopio electrónico.

El equipo que se utilizó, es marca JEOL Modelo JSM-840, el cual tiene acoplado un espectrómetro de energías dispersivas marca Oxford.

Las condiciones de análisis fueron Voltaje: 20 KV, Profundidad de campo 15 mm a diferentes aumentos.

Las muestras fueron observadas con electrones secundarios y retrodispersados, los análisis cualitativos y cuantitativos de las especies presentes en la muestra se realizaron por medio del microanálisis de rayos X utilizando un patrón de cobalto.

3.5.4. Análisis Granulométrico

Con la finalidad de obtener la distribución por tamaños de las partículas presentes en las escombreras, se realizó un análisis granulométrico por vía húmeda, se pesaron 500 gramos de muestra de mineral en una balanza analítica, la muestra pesada se depositó en el tamiz de mayor abertura de malla para este estudio, posteriormente se lavó a presión moderada con agua del grifo hasta observarse que no pasaban más partículas de mineral.

El mineral tamizado se recibió en un recipiente junto con el agua de lavado; posteriormente se dejó decantar, se extrajo la mayor cantidad de agua y se transportó a los siguientes tamices dispuestos en forma decreciente, para realizar el mismo procedimiento, hasta completar la serie de tamices seleccionados. La serie de tamices utilizados corresponden a la siguiente numeración de malla: 100, 140, 200, 270, 325, 400 y -400.

3.6 EQUIPO Y REACTIVOS

3.6.1 Equipo

Para llevar a cabo los experimentos de lixiviación de plata en el sistema tiosulfatos –oxígeno-catalizador ($S_2O_3^{2-}-O_2-Cu^{2+}$ y $S_2O_3^{2-}-O_2-Zn^{2+}$), se utilizó un reactor de vidrio convencional de 500 mL de capacidad, un modular con plato de calentamiento y agitación magnética equipado con medidor de la velocidad de agitación y controlador de temperatura. El agitador que se utilizó fue de acero recubierto con teflón de 3 cm de largo. Se implementó un sistema de medición continuo de pH basado en un pH-metro, equipado con un electrodo de pH apto para operar en condiciones extremas de acidez y alcalinidad (rango de pH de 0-14).

Los ajustes de pH se realizaron adicionando directamente al reactor por medio de una bureta graduada, soluciones de NaOH al 0.2 M y H_2SO_4 al 1% para ambos sistemas, dependiendo el valor de pH que se requería ajustar ácido ó básico.

La temperatura del sistema fue controlada por medio de un termómetro acoplado al plato de calentamiento, el agua que se utilizó para la preparación de las soluciones y los experimentos fue desionizada.

3.6.2 Reactivos

Los reactivos que se utilizaron en los experimentos de lixiviación de plata en los sistemas $S_2O_3^{2-}-O_2-Cu^{2+}$ y $S_2O_3^{2-}-O_2-Zn^{2+}$, fueron de pureza igual o superior al 98.5 % como se observa en la Tabla 3.2

Tabla 3.2. Especificaciones de las materias primas.

| Reactivo | Formula | Pureza |
|------------------------------------|---|------------|
| Tiosulfato de sodio pentahidratado | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 99.8 % |
| Sulfato de cobre pentahidratado | $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 98.5% |
| Sulfato de Zinc pentahidratado | $\text{ZnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 99.6% |
| Hidróxido de Sodio | NaOH | 98.8% |
| Acido Sulfúrico | H_2SO_4 | 98.5% |
| Oxígeno | O_2 | Industrial |

3.6.3. Metodología

En este apartado se describe la metodología de operación utilizada para la recuperación de iones de Ag^+ contenida en los jales históricos del Estado de Hidalgo (Escombreras de dos Carlos).

Se realizó un estudio cinético de la lixiviación del metal precioso, en los sistemas $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}\text{-O}_2\text{-Cu}^{2+}$ y $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}\text{-O}_2\text{-Zn}^{2+}$, evaluando los efectos: Tamaño de partícula, $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$, $[\text{Cu}^{2+}]$, $[\text{Zn}^{2+}]$ velocidad de agitación, temperatura, pH y presión parcial de oxígeno. Las condiciones experimentales utilizadas en el estudio cinético de los sistemas antes mencionados se describen en la Tabla 3.3 y 3.4.

Tabla 3.3. Condiciones experimentales Sistema $S_2O_3^{2-}-O_2-Cu^{2+}$.

| Parámetros | Condiciones Experimentales |
|---|-------------------------------|
| Tamaño de Partícula (micras) | 149, 106, 75, 56, 44, 37 y 25 |
| $[Cu^{2+}]$ (gL ⁻¹) | 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1 y 1.5 |
| $[S_2O_3^{2-}]$ (gL ⁻¹) | 2.5, 5, 7.5, 10, 20 40, 80 |
| Temperatura (K) | 288, 298, 308, 318 y 328 |
| Velocidad de Agitación (min ⁻¹) | 250, 350, 450, 550, 650 y 750 |
| Sistema de agitación | Magnético |
| Presión Parcial de O ₂ (atm) | 0.2 y 1.0 |
| pH | 5, 7, 9, 10, 11 y 12 |

Tabla 3.4. Condiciones experimentales Sistema $S_2O_3^{2-}-O_2-Zn^{2+}$

| Parámetros | Condiciones Experimentales |
|---|--|
| $[Zn^{2+}]$ (gL ⁻¹) | 0.55, 1.1, 1.65, 2.2, 3.3,4.4,6.6 , 8.8 y 13.2 |
| $[S_2O_3^{2-}]$ (gL ⁻¹) | 5, 10, 20, 40, 80 y 100. |
| Temperatura (K) | 298, 303, 308, 313y 318 |
| Velocidad de Agitación (min ⁻¹) | 450, 550, 650,750 y 850 |
| Tamaño de Partícula (micras) | 149 |
| Sistema de agitación | Magnético |
| pH | 4, 5, 6, 7, 8 y 10 |

3.7 PRUEBAS EXPERIMENTALES

El procedimiento experimental de lixiviación de plata en ambos sistemas, consistió en montar el reactor de vidrio y sus accesorios sobre el modular de calentamiento, proporcionando una agitación determinada a 500 mL de agua desionizada previamente introducida al reactor. El oxígeno fue inyectado a través de un difusor ($P_{O_2}=1$ atm), posteriormente se adicionó la concentración de tiosulfato de sodio, seguido del sulfato de cobre ó zinc, según sea el caso.

Se ajustó el valor de pH a un valor determinado con adiciones controladas de una solución de NaOH de concentración 0.2 M; se tomó una muestra antes de iniciar la lixiviación del metal; ese tiempo se considera como tiempo cero.

Después de tomar la muestra cero, inmediatamente se procedió a introducir el polvo de jal mineral. El tiempo de inicio de la reacción se tomó como aquel instante en el cual el polvo entra en contacto con la solución lixivante. El pH y la temperatura fueron monitoreados y controlados durante la reacción. Una vez iniciada la reacción se procedió a tomar muestras de 5 mL de la solución a diferentes intervalos de tiempo, t , para dar seguimiento al avance de la reacción, mediante la concentración de plata lixiviada.

Las soluciones de muestras tomadas fueron analizadas por Espectrofotometría de Absorción Atómica (EAA) para determinar la concentración de plata en solución al tiempo t .

La fracción de la plata se calcula de acuerdo con la siguiente expresión:

$$X_s = \frac{[Ag]_{sol}}{[Ag]_T} \quad 21$$

Donde: X = fracción de Ag en solución, $[Ag]_{sol}$ = Concentración de plata al tiempo t , y $[Ag]_T$ = Concentración de plata total.

En la Figura.3.4 se muestra una representación del equipo utilizado en los experimentos de lixiviación de plata.

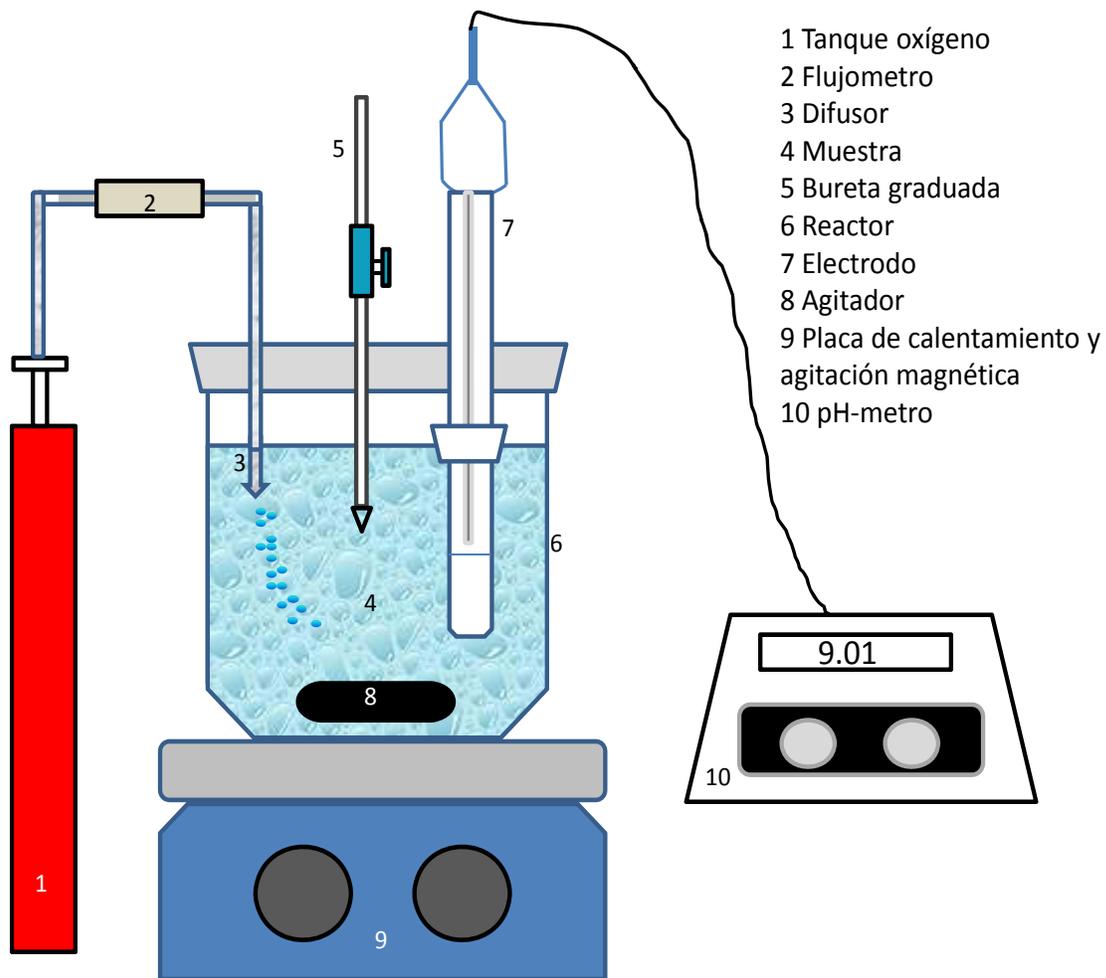


Fig.3.4. Esquema del equipo utilizado en las pruebas de lixiviación de plata.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Bajo las condiciones descritas en el procedimiento experimental a continuación se presenta la información generada de la caracterización y el estudio de lixiviación de plata contenida en las escombreras de dos Carlos del Estado de Hidalgo, México.

4.1 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA

4.1.1 Caracterización por Fluorescencia de Rayos X (FRX)

En la Tabla 3.1 se presentan los resultados cualitativos y cuantitativos obtenidos de los estudios realizados por Fluorescencia de Rayos X (FRX), de las escombreras de dos Carlos, en donde se aprecian los óxidos presentes dispuestos de mayor a menor concentración y que por esta característica se pueden clasificar de la siguiente manera:

Óxidos mayores: sílice, alúmina, hematita, trióxido de azufre, óxido de potasio y calcio, mientras que las especies minoritarias corresponden a óxidos de sodio, magnesio, titanio, manganeso y fósforo.

Tabla 4.1 Óxidos mayoritarios y minoritarios presentes en las escombreras de dos Carlos.

| Elementos Mayores | Porcentaje |
|--------------------------------|------------|
| SiO ₂ | 75 |
| Al ₂ O ₃ | 8 |
| Fe ₂ O ₃ | 5 |
| SO ₃ | 5 |
| K ₂ O | 3.4 |
| CaO | 1.5 |
| Na ₂ O | 0.4 |
| MgO | 0.4 |
| TiO ₂ | 0.3 |
| MnO | 0.15 |
| P ₂ O ₅ | 0.10 |

La técnica de Fluorescencia de Rayos X también permite la identificación y cuantificación de manera confiable de elementos de baja concentración, como se demuestra en la Tabla 3.2.

En la cual podemos observar que los elementos metálicos con mayor concentración son manganeso, bario, plomo zinc, cromo y cobre, además se observa también que la concentración de la plata es del orden de las 75 ppm y que estas escombreras contienen algunas tierras raras como es el caso de, Sr, Rb y Zr principalmente.

Tabla 4.2. Elementos minoritarios y trazas presentes en las escombreras de dos Carlos.

| Elemento | ppm | Elemento | ppm | Elemento | ppm |
|-----------|-----------|----------|-----|----------|-----|
| Mn | 800 | Ce | 15 | Cs | 3 |
| Ba | 600 | Sb | 14 | Yb | 2.5 |
| Pb | 550 | Hg | 11 | Sn | 2.5 |
| Zn | 300 | Nd | 9 | Co | 2 |
| Cr | 200 | Sc | 8 | Hf | 2 |
| Cu | 110 | Ga | 8 | Cd | 2 |
| Sr | 90 | Y | 7 | Bi | 0.7 |
| Rb | 85 | Ni | 6 | Th | 0.7 |
| Zr | 80 | Nb | 6 | Ge | 0.5 |
| Ag | 75 | La | 6 | Br | 0.3 |
| V | 45 | W | 4 | Se | 0.2 |
| As | 20 | Tl | 3 | | |
| Mo | 15 | I | 3 | | |

Los residuos sólidos obtenidos de la digestión de la muestra de las escombreras para el ensaye químico, también fueron analizados por Fluorescencia de rayos X, como era de esperarse el mayor contenido de estos sólidos corresponde a la sílice y a la alúmina; sin embargo, también se tiene una concentración importante de óxido de potasio y magnesio. Los resultados completos se presentan en la Tabla 3.3.

Tabla 4.3 Elementos presentes en los residuos sólidos de la muestra de jales atacada con ácidos.

| Elementos | Porcentaje |
|--------------------------------|------------|
| SiO ₂ | 89 |
| Al ₂ O ₃ | 5 |
| MgO | 0.23 |
| K ₂ O | 3 |
| CaO | 0.01 |

4.1.2 Caracterización Por Espectrometría de Plasma de Inducción Acoplada (ICP)

El análisis químico cuantitativo de las escombreras (Jales), se realizó por espectrometría de plasma de inducción acoplada (ICP), previa digestión de la muestra en ácidos. La Tabla 3.4 muestra los elementos presentes en orden de abundancia en las escombreras de estudio. Se observan como elementos mayoritarios al, Fe, S, Ca y Al, menos abundantes Mg, K, Mn, Pb, Na, Zn y Ba, y muy escasos Se, Ni, Co, Cd, Li y Be. Los contenidos de plata son de 61 g/ton.

Tabla 4.4 Muestra la composición química de las escombreras de dos Carlos del Estado de Hidalgo.

| Elemento | Porcentaje |
|----------|-----------------------|
| Fe | 2.40 |
| S | 0.87 |
| Ca | 0.60 |
| Al | 0.22 |
| Mg | 0.087 |
| K | 0.064 |
| Mn | 0.054 |
| Pb | 0.047 |
| Si | 0.044 |
| Na | 0.043 |
| Zn | 0.028 |
| P | 0.025 |
| Ba | 0.011 |
| Cu | 0.0097 |
| Ti | 0.0058 |
| V | 0.0019 |
| Sr | 0.0018 |
| Sb | 0.0016 |
| As | 0.0013 |
| Mo | 0.0012 |
| Cr | 0.0011 |
| Se | 0.00074 |
| Ni | 0.00052 |
| Co | 0.00031 |
| Cd | 0.00019 |
| Li | 0.00019 |
| Be | 0.49X10 ⁻⁵ |
| Elemento | ppm |
| Ag | 61 |

Al comparar los resultados de este análisis con los obtenidos por fluorescencia de Rayos X se observa la mayor discrepancia específicamente en el aluminio, la razón de esto se debe a que este elemento se encuentra en forma de silicatos y alúmina, especies que no fueron atacadas por la mezcla de ácidos utilizados en la digestión de los jales, como lo demuestran los resultados obtenidos de los residuos sólidos analizados por Fluorescencia y Difracción de Rayos X, Tabla 3.3 y Figura 3.2 respectivamente. En las mismas se puede observar que las especies mayoritarias aparte de la sílice son la alúmina y los silicatos.

El azufre reportado por ICP también es inferior al obtenido por FRX, la razón de esto puede deberse a que el mayor porcentaje de sulfuros de Ag, Fe, Pb y Zn se encuentran alojados en la matriz de cuarzo, lo cual no permite que puedan ser disueltos durante el ataque con ácidos.

4.1.3 Análisis de oro y plata por fusión en crisol

Con la finalidad de conocer las leyes de oro y plata totales en las escombreras de dos Carlos, se realizó un análisis cuantitativo, utilizando la técnica de ensayo al fuego.

Por este método los metales preciosos, fueron captados por plomo fundido y los no metales se reunieron en una escoria de litargirio, ya que la oxidación desprende los metales básicos a la escoria en forma de óxidos. El método consistió en introducir la muestra con una mezcla homogénea de óxido de plomo, carbón y fundentes, en un crisol, este se calentó a 1000°C y una vez fundida la carga, se recogió el plomo decantado y solidificado en el fondo del crisol. El plomo se sometió a copelación en una copela de magnesia porosa en la que el plomo y los metales no nobles se oxidan entre 800 y 900°C, absorbiéndose el plomo en la superficie de la copela hasta que finalmente aparece el botón de plata y oro. Posteriormente se hace una digestión del botón de Au y Ag con ácidos que permiten la solubilidad selectiva de los metales para posteriormente ser analizados por espectrometría de emisión por plasma acoplada por inducción y conocer las leyes de los metales preciosos.

Los resultados de los elementos de interés para este estudio, se presentan en la Tabla 4.5, la cual nos indica los contenidos de los metales preciosos.

Tabla 4.5 Leyes de oro y plata contenidos en las escombreras de dos Carlos del Estado de Hidalgo.

| Elemento | g/ton |
|----------|-------|
| Ag | 71 |
| Au | 0.34 |

Como se puede observar el contenido de plata obtenido por esta técnica es superior al reportado por ICP cuando la muestra fue digerida en ácido clorhídrico (HCl) y nítrico (HNO₃). La razón de esto obedece a que una gran parte de los metales preciosos se encuentran encapsulados en una matriz silicosa la cual no es soluble en los ácidos utilizados para la digestión de la muestra.

4.2 CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA

4.2.1 Caracterización por Difracción de Rayos X (DRX)

La identificación del difractograma obtenido del análisis por difracción de rayos X, se presenta en la Figura 3.1. En este difractograma se demuestra que la fase mineral mayoritaria es cuarzo (SiO₂) (JCPDS No. 01-074-3485), el cual representa la matriz de la mineralización de estas escombreras. Otra especie que también se identificó en una proporción importante es el silicato conocido como ortoclase (JCPDS No. 01-089-8572), el cual probablemente ha sido formado por la combinación de la sílice con los óxidos metálicos, especialmente los que tienen en sus moléculas la alúmina y óxidos alcalinos, mientras que las especies mineralógicas minoritarias corresponden a fases metálicas en forma de óxidos y sulfuros.

La ausencia en este difractograma de las especies que contienen plata se debe principalmente a que estas especies se encuentran en concentraciones por debajo del límite de detección de la técnica de DRX.

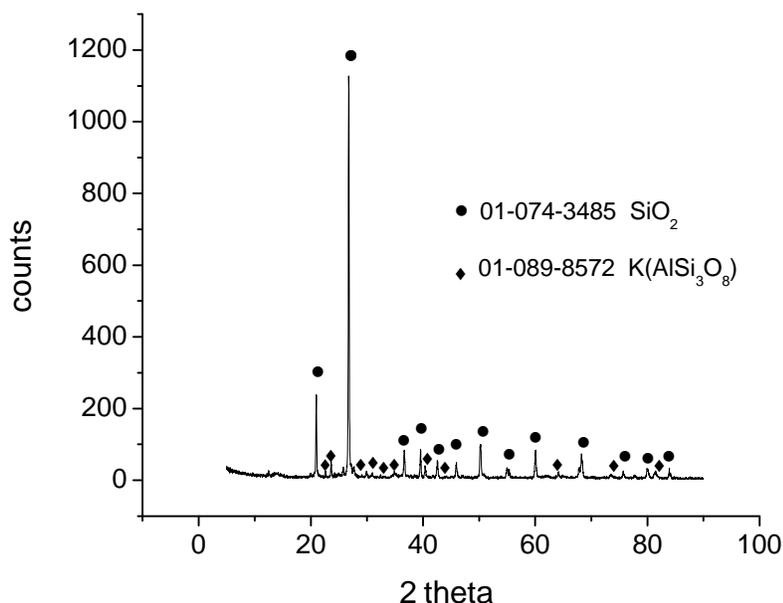


Fig. 4.1 Difractograma de Rayos X de las escombreras de dos Carlos. Muestra las especies mineralógicas mayoritarias.

Los productos sólidos obtenidos después de la digestión de la muestra de jales para su análisis químico, también fueron caracterizados por Difracción de Rayos X. En la Figura 4.2 se puede observar que las líneas de mayor intensidad corresponden al cuarzo (SiO_2) (JCPDS No. 00-005-0490), pero también se identificaron reflexiones correspondientes a silicatos como ortoclasa ($\text{K(AlSi}_3\text{O}_8)$) (JCPDS No. 01-089-8572), albita $\text{Na(AlSi}_3\text{O}_8)$ (JCPDS No. 01-080-1094), y anortita $\text{Ca(Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$ (JCPDS No. 01-075-1587), así como también se identificaron algunos óxidos de hierro en forma de magnetita (Fe_2O_3) (JCPDS No. 01-089-6466), y de titanio (TiO_2).

La presencia de silicatos y óxidos de Fe y Ti en los residuos, indica la poca solubilidad de estas especies en ácidos HCl y HNO_3 utilizados en la digestión de los jales en relación 3:1 respectivamente.

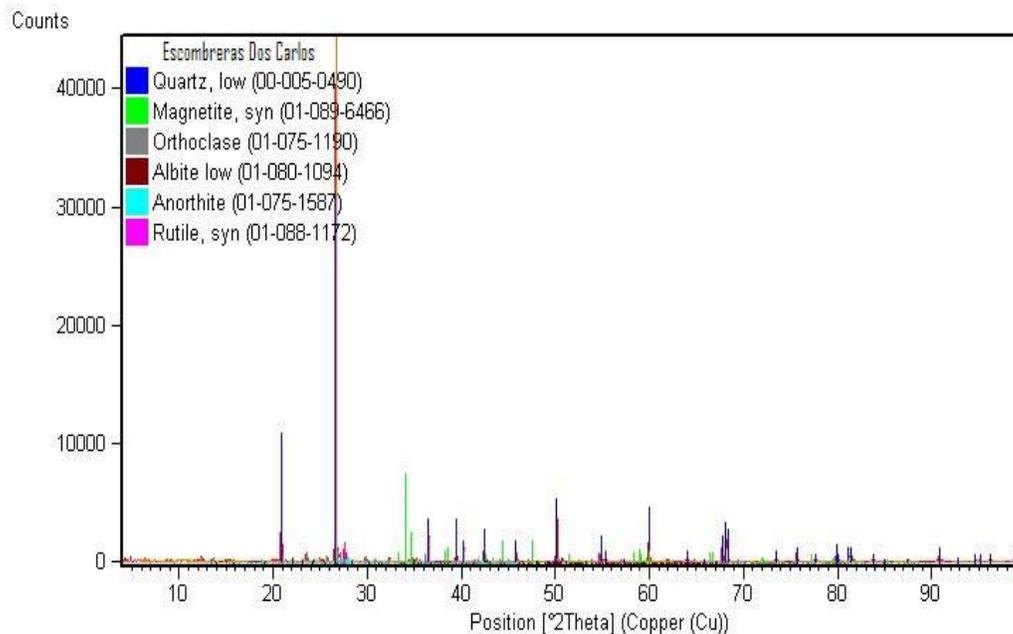


Fig.4. 2 Difractograma de Rayos X de los residuos obtenidos después del ataque de las escombreras con ácidos.

4.2.2 Caracterización por Microscopía Óptica de Reflexión

Después de realizar el estudio de microscopía óptica de luz reflejada, de las escombreras de dos Carlos, se logró identificar en las muestras observadas abundantes fragmentos de cristales de cuarzo, silicatos y escasa mineralización metálica. Dicha mineralización está constituida principalmente por pirita (FeS_2) asociada al cuarzo (SiO_2), como se puede observar en las micrografías a y b de la Figura 4.3.

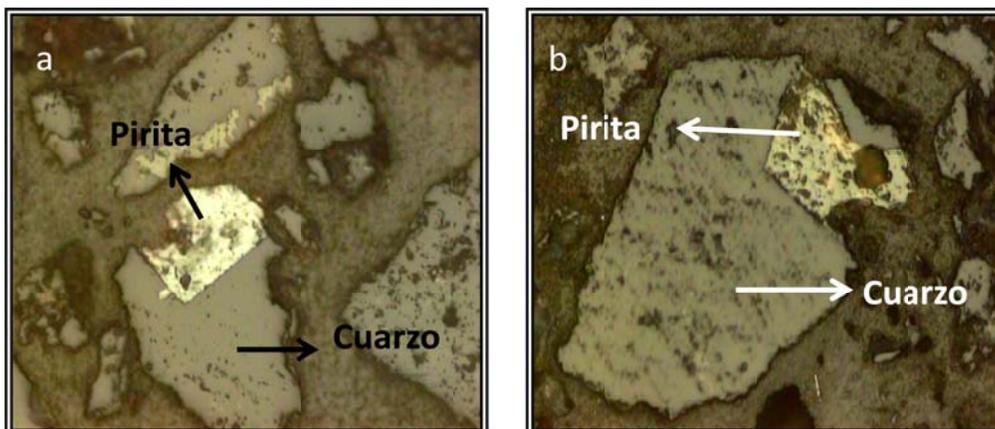


Fig.4.3 Micrográficas ópticas a) y b) de las escombreras, se observa la presencia de inclusiones metálicas de pirita en matriz de cuarzo.

Se observaron también partículas de pirita liberadas que probablemente fueron arrancadas de la matriz de cuarzo debido al desbaste y pulido de la muestra; estas partículas de morfología irregular, en ocasiones presentan fracturas, y en sus bordes y superficie alteraciones a óxidos de hierro, como se muestra en la Figura 4.4 inciso c y d.

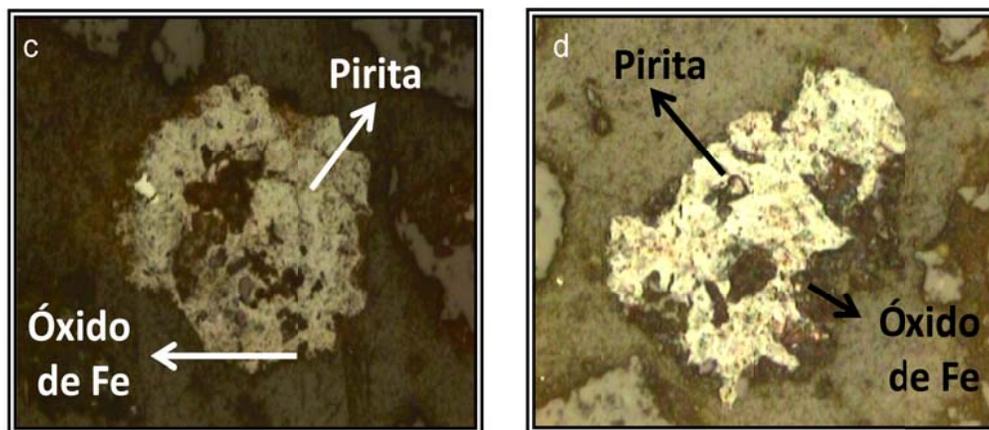


Fig.4.4 Micrográficas ópticas de las escombreras, mostrando la presencia de partículas irregulares rugosas de coloración rojiza correspondientes a óxidos de hierro.

4.2.3 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y Microanálisis de Energía Dispersiva de rayos X (EDS).

Como parte complementaria de este estudio de caracterización, el mineral fue analizado mediante Microscopia Electrónica de Barrido y por Espectrometría de Dispersión de Energías de rayos X acoplado al mismo microscopio.

Los resultados obtenidos muestran que el mineral tiene una morfología irregular donde predominan partículas de cuarzo, observándose además otras especies no metálicas menos abundantes en forma de silicatos.

Algunas especies mineralógicas metálicas identificadas por esta técnica en las escombreras, se encuentran en forma de sulfuros, correspondientes a galena (PbS), esfalerita (ZnS) y pirita (FeS₂), siendo esta última la más abundante.

En la Figura 4.5 se muestra una micrografía obtenida con electrones secundarios, en la cual se observa una morfología irregular de la partícula con varios huecos que pudieran corresponder a pequeñas partículas metálicas que fueron arrancadas mediante el desbaste y pulido de la muestra; en esta micrografía se identificaron las dos especies mayoritarias no metálicas (cuarzo y silicato), con inclusiones metálicas correspondientes al óxido de titanio.

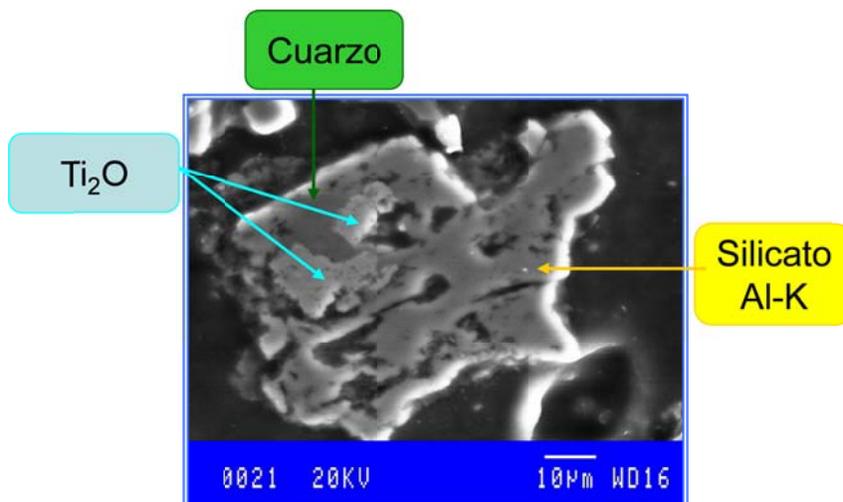


Fig. 4.5 Micrografía obtenida con electrones secundarios mostrando la presencia de silicato con inclusiones de óxido de titanio.

Los microanálisis realizados en partículas con aspecto rugoso mostraron una composición heterogénea, como se muestra en la Figura 4.6, en la cual se pueden resaltar las micropartículas de minerales característicos de alteración como la Jarosita, la cual ha sido identificada también, en los estudios realizados por difracción de rayos X, además de las especies mayoritarias de cuarzo y silicatos.

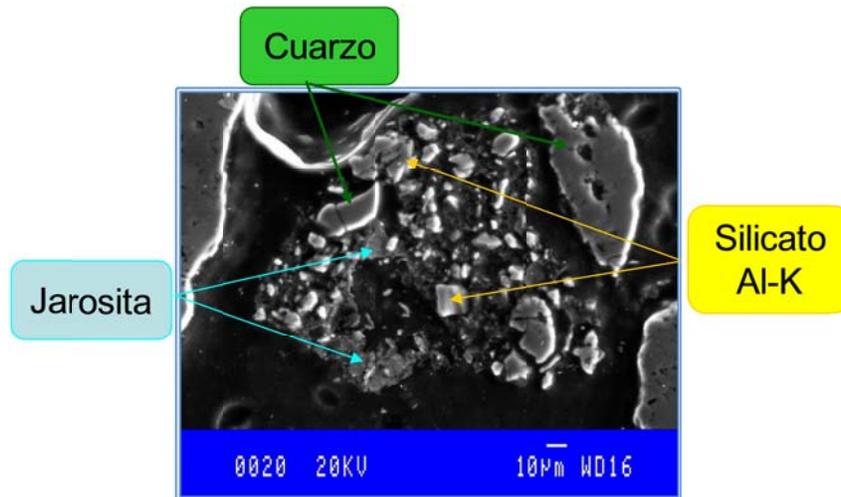


Fig. 4.6 Partícula mixta de cuarzo, silicato y jarosita.

En la Figura 4.7 se presenta el espectro obtenido por microanálisis de rayos X identificado con los elementos característicos de una jarosita de potasio.

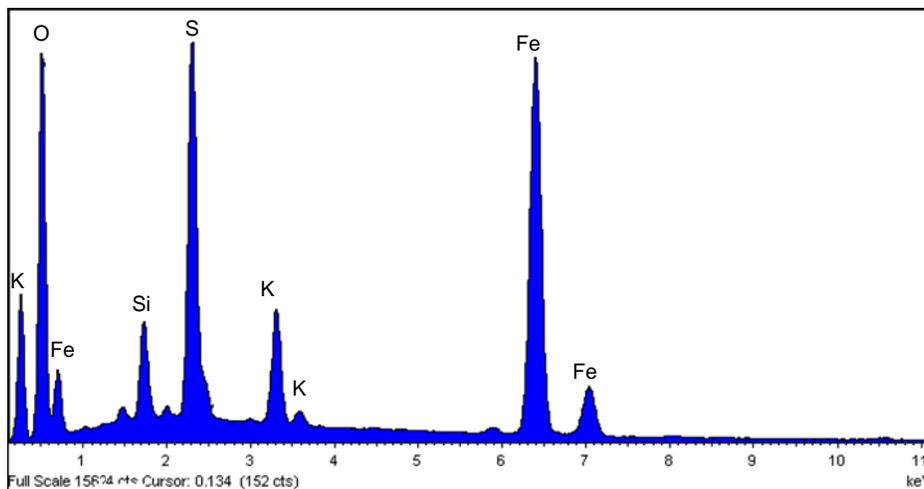


Fig. 4.7 Espectro de energías dispersivas de rayos X mostrando la presencia de jarosita de potasio.

Haciendo barridos minuciosos en la muestra con electrones retrodispersados se pudo identificar que la plata se encuentra presente en forma de argentita incrustada en cuarzo y pirita.

La Figura 4.8 muestra, tres micropartículas identificadas como sulfuro de plata con la ayuda del microanálisis de rayos X, incrustadas en una matriz de cuarzo.

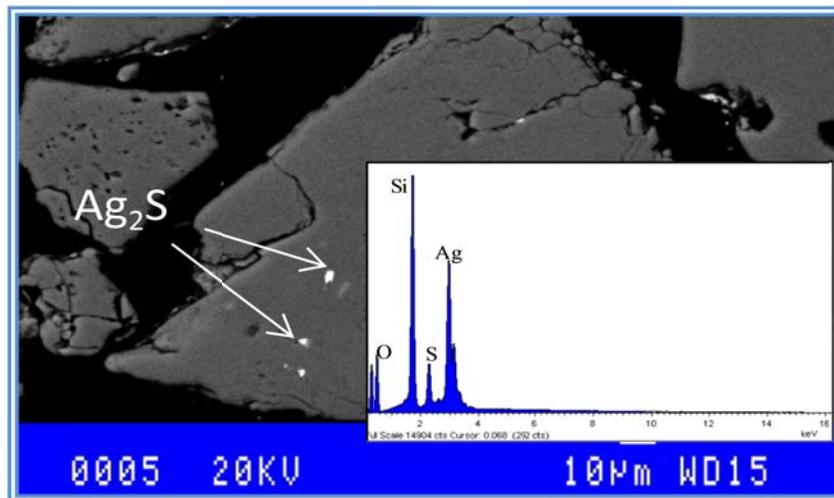


Fig. 4.8 Micrografía y espectro de rayos X mostrando la presencia del sulfuro de plata ocluido en una matriz de cuarzo.

La Figura 4.9 muestra una micrografía obtenida con electrones retrodispersados, en la cual se pueden observar dos de los sulfuros metálicos presentes en las escombreras, la partícula brillante del orden de 10 micrómetros corresponde al sulfuro de plata (argentita) como lo demuestra el análisis puntual realizado en esta partícula y que se presenta en la misma figura, mientras que la partícula grande e irregular corresponde al sulfuro de hierro (pirita).

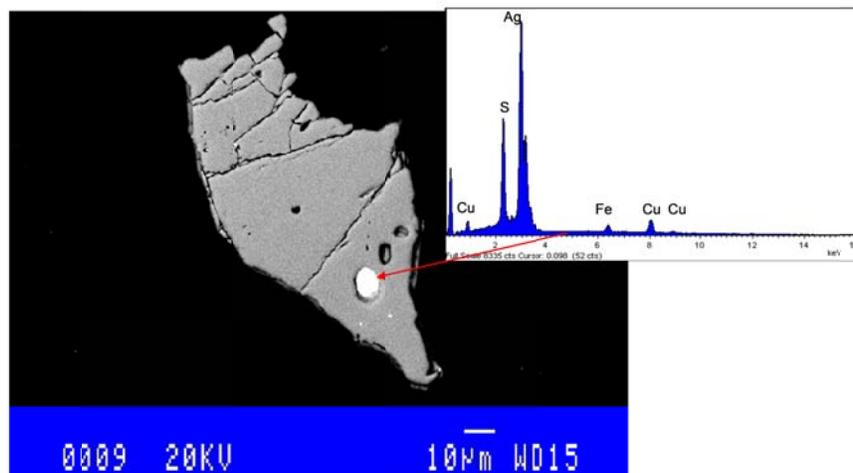


Fig. 4.9 Micrografía y espectro de rayos X mostrando la presencia de sulfuro de plata asociado al sulfuro de hierro.

Otra de las especies de plata identificada en microscopia electrónica fue el cloruro de plata asociada a la esfalerita (ZnS), esto se muestra en la micrografía de la Figura 4.10 en la que se observa el cloruro de plata en forma de precipitado, correspondiendo la parte más cristalina al sulfuro de zinc. En esta misma figura se muestra el espectro obtenido del análisis puntual de rayos X.

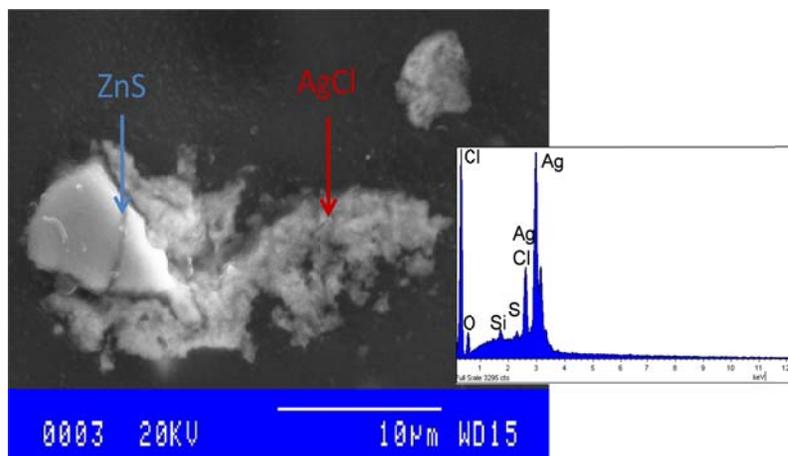


Fig. 4.10 Micrografía y espectro de rayos X mostrando la presencia de cloruro de plata asociado al sulfuro de zinc.

Parte de la mineralización de estos jales que no pudo ser identificada por otras técnicas es la presencia de sulfosales de plata, las cuales fueron identificadas por medio de análisis puntuales realizados a varias partículas de forma esferoidal del orden de $1(\mu\text{m})$ que solo pueden ser observadas por esta técnica de microscopía electrónica de barrido. La Figura 4.11 muestra una de las partículas observadas junto con su análisis obtenido por dispersión de energías de rayos X.

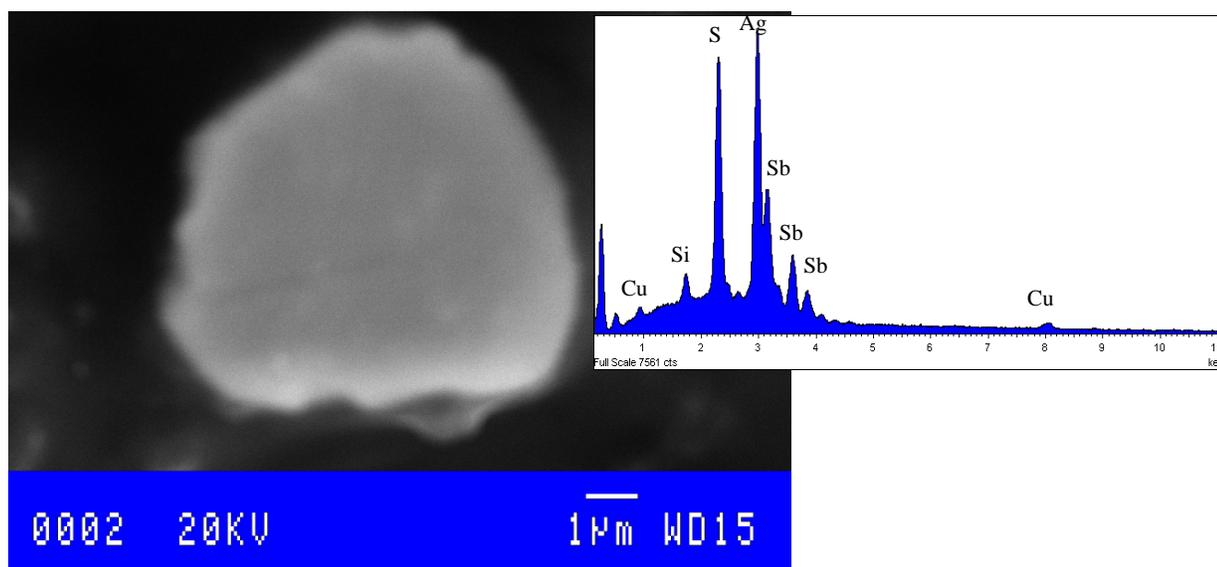


Fig. 4.11 Espectro y morfología de una partícula esferoidal identificada como sulfosal de plata.

La Figura 4.12 muestra dos micrografías, las cuales fueron obtenidas con electrones retrodispersados y secundarios incisos (a) y (b) respectivamente. Con la imagen de electrones retrodispersados se pudieron localizar especies minoritarias de elementos metálicos pesados, un ejemplo se muestra en el inciso (a) de esta figura, la cual muestra a través del contraste la inclusión de una micropartícula de galena dentro de una pirita.

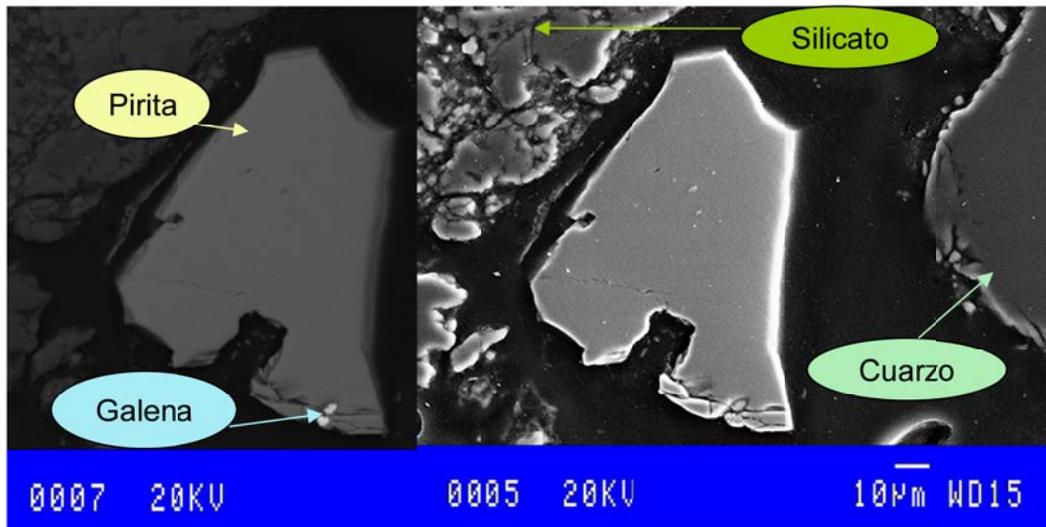


Fig. 4.12 Micrografías obtenidas con electrones retrodispersados (a) y secundarios (b), mostrando la inclusión de galena en una matriz pirítica.

La presencia de las tierras raras en estas escombreras también se pudo identificar por esta técnica de microscopía electrónica como se puede observar en la micrografía de la Figura 4.13 en la cual se observan micropartículas de distintos tamaños identificadas como zirconio.

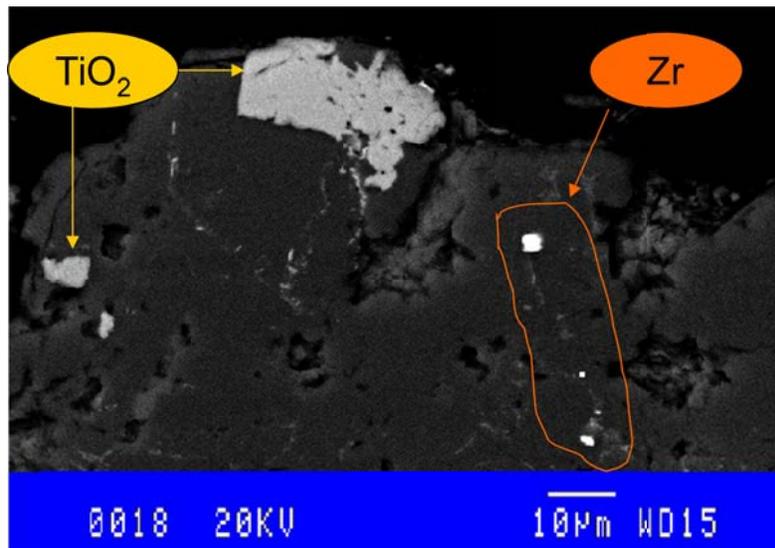


Fig. 4.13 Micrografía obtenida con electrones retrodispersados, mostrando la presencia de Zr.

4.3 ANÁLISIS GRANULOMÉTRICO

Los resultados de la distribución granulométrica de las escombreras se presentan en la Tabla 4.6, encontrándose que la plata se encuentra en cantidades económicamente rentables, y que al disminuir el tamaño de partícula la cantidad de plata aumenta, el mayor porcentaje de distribución del metal precioso se encuentra en la malla 100, por esta razón, en todos los experimentos del estudio cinético se utilizó este tamaño de partícula.

Tabla 4.6 Análisis granulométrico de las escombreras de Dos Carlos, sin remolienda.

| Malla | Abertura (Micras) | % en Peso retenido | Ley de Ag (g/ton ⁻¹) | % Distribución Ag |
|-------------|-------------------|--------------------|----------------------------------|-------------------|
| +60 | 250 | 17.36 | 41 | 15.43 |
| +100 | 149 | 50.13 | 40 | 43.51 |
| +140 | 106 | 24.36 | 53 | 28 |
| +200 | 75 | 2.81 | 66 | 4.01 |
| +270 | 53 | 1.27 | 63 | 1.73 |
| +325 | 45 | 1.18 | 73 | 1.86 |
| +400 | 38 | 1.20 | 82 | 2.12 |
| -400 | 25 | 1.65 | 101 | 3.53 |

En la Figura 4.14 se grafica el % en peso retenido en función del número de malla, la gráfica tiene una forma monomodal, observándose también que el peso mayor retenido se encuentra en la malla 100 (50.13%), lo que indica un tamaño de partícula grande, posteriormente se presenta una caída hasta la malla 200 la cual permanece constante hasta la malla 400.

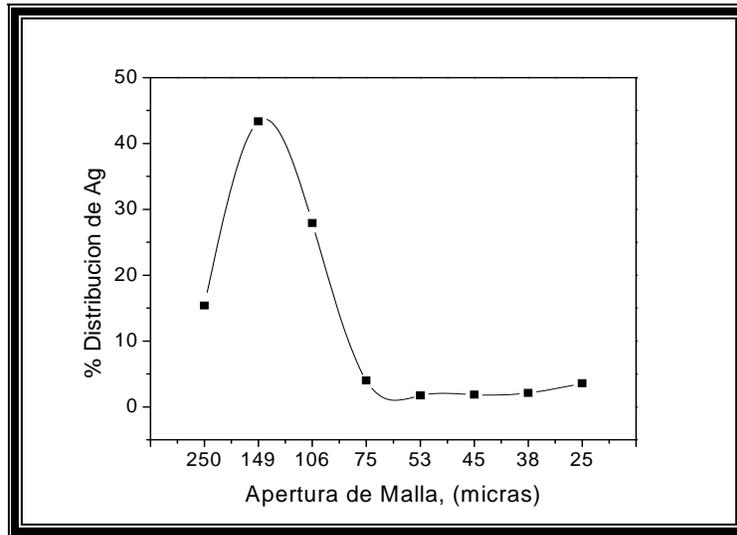


Figura 4.14 Distribuciones de gruesos y finos por malla.

Al graficar los gramos por tonelada de plata en función del número de malla en la Figura 4.15, se observa claramente que la cantidad de plata se incrementa al disminuir el tamaño de partícula, lo que hace suponer que esta Ag no pudo ser liberada por procesos convencionales.

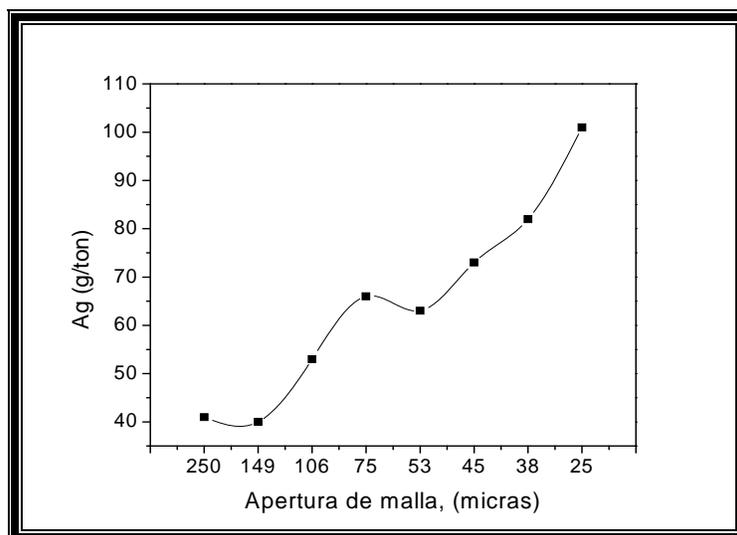


Figura 4.15. Análisis químico granulométrico de plata.

4.4 ESTUDIO CINÉTICO DE LA LIXIVIACIÓN DE PLATA EN MEDIO TIOSULFATOS, CON LA ADICIÓN DE CATALIZADORES, DE LAS ESCOMBRERAS DE DOS CARLOS DEL ESTADO DE HIDALGO.

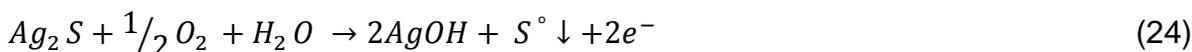
4.4.1 ESTEQUIOMETRIA DE LA REACCIÓN:

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 plata en dos formas presentes en las escombreras, como Ag metálica y sulfuro de Ag.

Para el caso de la plata metálica se presentan las siguientes ecuaciones (22 y 23)



La disolución del sulfuro de plata en la solución de tiosulfatos se lleva a cabo de la siguiente manera:



4.4.2 SISTEMA $Ag-S_2O_3^{2-} - O_2 - Cu^{2+}$

Para dar inicio, al estudio cinético de lixiviación de plata en medio $Ag_2S_2O_3^{2-} - O_2 - Cu^{2+}$ se evaluaron los efectos: tamaño de partícula, concentraciones de: $S_2O_3^{2-}$, Cu^{2+} , OH^- , Presión Parcial de Oxígeno (PpO_2), temperatura y velocidad de agitación.

4.4.2.1 Efecto del Tamaño de Partícula

Con la finalidad de conocer el efecto del tamaño de partícula, sobre la velocidad de lixiviación de la plata, contenida en las escombreras, se realizaron una serie de experimentos variando el diámetro de la partícula, manteniendo constantes los demás parámetros.

Parámetro Variable: Tamaño de partícula (micras) = 149, 106, 75, 56, 44, 37, 25.

Parámetros Constantes: Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL⁻¹, pH = 10, Volumen de Solución = 500 mL, Velocidad de Agitación 750 min⁻¹, [S₂O₃²⁻] = 80 gL⁻¹, [Cu²⁺] = 1.5 gL⁻¹, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, tiempo de lixiviación= 240 minutos.

Con adiciones controladas de NaOH 0.2 M, se mantuvo constante el pH durante todos los experimentos. El avance de la reacción fue evaluado, mediante el análisis de las muestras extraídas del proceso de lixiviación, a los diferentes intervalos de tiempo, mediante la técnica de Espectrofotometría de Absorción Atómica.

Los resultados obtenidos de los experimentos realizados con diferentes tamaños de partícula se muestran en las Tablas 4.7 a la 4.13.

En las cuales se especifican, los tiempos de extracción de las muestras, la concentración de plata en solución $X_{[Ag]}$, y los valores obtenidos de la aplicación del modelo para control químico $Kt = 1 - (1 - X)^{1/3}$, debido a que se comprobó al representar los datos de conversión de $X_{[Ag]}$ frente al tiempo, que los datos experimentales se ajustan preferentemente a este modelo de tamaño constante, de núcleo decreciente en donde la reacción química controla el proceso, además es importante mencionar que es posible usar este modelo, debido a que se tiene un tamaño de partícula constante y acotado.

La representación gráfica de estos valores se muestra de la Figura 4.16 a la 4.22, en las cuales se puede observar que a menores tamaños de partícula la velocidad de reacción de disolución de la plata aumenta.

Sin embargo, para el estudio de los siguientes efectos se utilizaran los jales de la malla 100 (149 micras), debido a que en esta malla se tiene el mayor contenido de jal y de plata.

De la etapa de conversión progresiva, se calcularon las respectivas constantes experimentales K_{exp} de la velocidad para cada tamaño de partícula, las cuales fueron calculadas por regresión lineal, graficando el tiempo frente a los valores obtenidos del modelo para control químico, obtenido en función de la conversión de $X_{[Ag]}$. La pendiente resultante representa la constante experimental de velocidad (K_{exp}).

Es importante mencionar que en el rango de tiempos de lixiviación utilizados, no se observaron tiempos de inducción en los efectos evaluados. La razón de esto puede deberse a que estos tiempos de inducción probablemente sean muy pequeños y solo se alcancen a observar por debajo de los 5 minutos que es el tiempo en el que se tomo la primera muestra; sin embargo, el estudio de estos tiempos están fuera de los objetivos del presente trabajo.

Tabla 4.7. Lixiviación de Ag: *Efecto Tamaño de Partícula 149 micras*, Temperatura= 298 K, Mineral= 40 gL⁻¹, pH = 10, Volumen de Solución = 500 mL, Velocidad de Agitación= 750 min⁻¹, [S₂O₃²⁻]= 80 gL⁻¹, [Cu²⁺] = 1.5 gL⁻¹, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, Tiempo de Lixiviación= 240 min.

| Tiempo (min) | [Ag ⁺] Solución (ppm) | X _[Ag] | 1-(1-X) ^{1/3} |
|--------------|-----------------------------------|-------------------|------------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 0.3267 | 0.4083 | 0.160510 |
| 10 | 0.4606 | 0.5757 | 0.248595 |
| 20 | 0.4559 | 0.5698 | 0.245142 |
| 30 | 0.4704 | 0.5880 | 0.255898 |
| 45 | 0.4655 | 0.5818 | 0.252228 |
| 60 | 0.4700 | 0.5875 | 0.255597 |
| 90 | 0.4836 | 0.6045 | 0.265967 |
| 120 | 0.4968 | 0.6210 | 0.276320 |
| 180 | 0.5278 | 0.6597 | 0.301875 |
| 240 | 0.5580 | 0.6975 | 0.328712 |

$K_{exp} = 3.99989E-4 \text{ min}^{-1}$

R=0.99

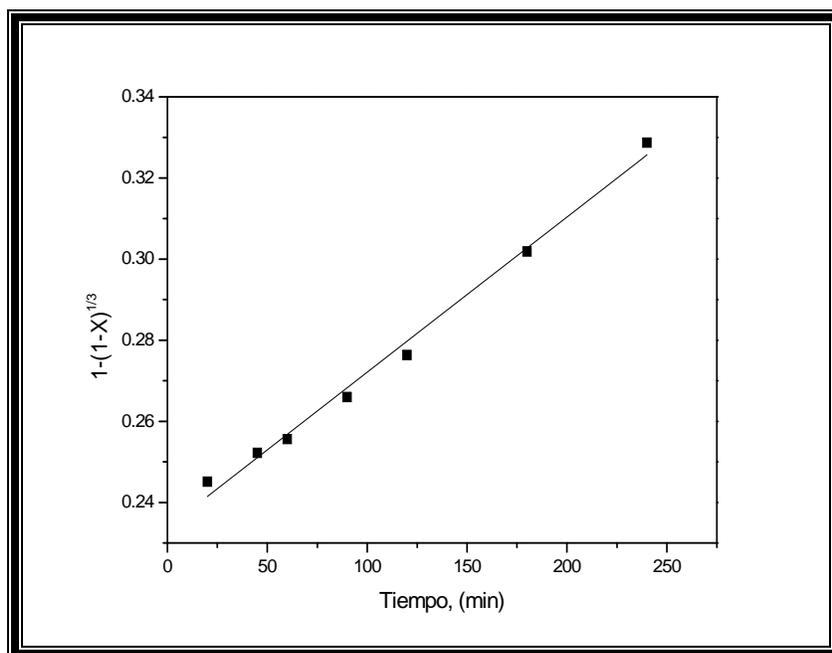


Figura 4.16. Representación gráfica del **Efecto Tamaño de Partícula = 149 micras**, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL⁻¹, pH = 10, Volumen de Solución = 500 mL, Velocidad de Agitación= 750 min⁻¹, [S₂O₃²⁻]= 80 gL⁻¹, [Cu²⁺] = 1.5 gL⁻¹, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, Tiempo de Lixiviación= 240 min.

Tabla 4.8. Lixiviación de Ag: *Efecto Tamaño de Partícula 106 micras*, Temperatura= 298 K, Mineral= 40 gL⁻¹, pH = 10, Volumen de Solución = 500 mL, Velocidad de Agitación= 750 min⁻¹, [S₂O₃²⁻]= 80 gL⁻¹, [Cu²⁺] = 1.5 gL⁻¹, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, Tiempo de Lixiviación= 240 min.

| Tiempo (min) | [Ag ⁺] Solución (ppm) | X _[Ag] | 1-(1-X) ^{1/3} |
|--------------|-----------------------------------|-------------------|------------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 0.4455 | 0.420283 | 0.166180 |
| 10 | 0.5292 | 0.499245 | 0.205900 |
| 20 | 0.6014 | 0.567358 | 0.243673 |
| 30 | 0.6144 | 0.579622 | 0.250888 |
| 45 | 0.6460 | 0.609433 | 0.260032 |
| 60 | 0.6862 | 0.647358 | 0.293501 |
| 90 | 0.6975 | 0.658018 | 0.300693 |
| 120 | 0.7360 | 0.694339 | 0.326382 |
| 180 | 0.7280 | 0.686792 | 0.320883 |
| 240 | 0.7560 | 0.713207 | 0.340538 |

$K_{exp} = 5.99899E-4 \text{ min}^{-1}$

$R=0.97$

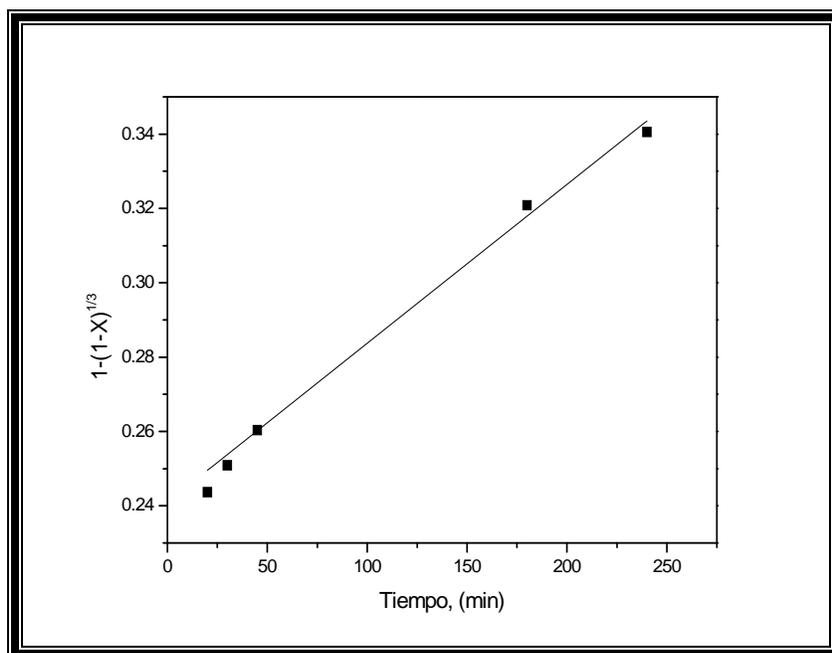


Figura 4.17. Representación gráfica del **Efecto Tamaño de Partícula = 106 micras**, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL⁻¹, pH = 10, Volumen de Solución = 500 mL, Velocidad de Agitación= 750 min⁻¹, [S₂O₃²⁻]= 80 gL⁻¹, [Cu²⁺] = 1.5 gL⁻¹, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, Tiempo de Lixiviación= 240 min.

Tabla 4.9. Lixiviación de Ag: *Efecto Tamaño de Partícula 75 micras*, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL⁻¹, pH = 10, Volumen de Solución = 500 mL, Velocidad de Agitación= 750 min⁻¹, [S₂O₃²⁻]= 80 gL⁻¹, [Cu²⁺] = 1.5 gL⁻¹, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, Tiempo de Lixiviación= 240 min.

| Tiempo (min) | [Ag ⁺] Solución (ppm) | X _[Ag] | 1-(1-X) ^{1/3} |
|--------------|-----------------------------------|-------------------|------------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 0.4455 | 0.3375 | 0.12824 |
| 10 | 0.4998 | 0.3786 | 0.14667 |
| 20 | 0.5626 | 0.4262 | 0.16903 |
| 30 | 0.6432 | 0.4872 | 0.19962 |
| 45 | 0.6555 | 0.4965 | 0.20449 |
| 60 | 0.6768 | 0.5127 | 0.21309 |
| 90 | 0.6975 | 0.5284 | 0.22162 |
| 120 | 0.7268 | 0.5506 | 0.23403 |
| 180 | 0.7462 | 0.5653 | 0.24247 |
| 240 | 0.7740 | 0.5863 | 0.25491 |

$K_{exp} = 6.99987E-4 \text{ min}^{-1}$

R=0.95

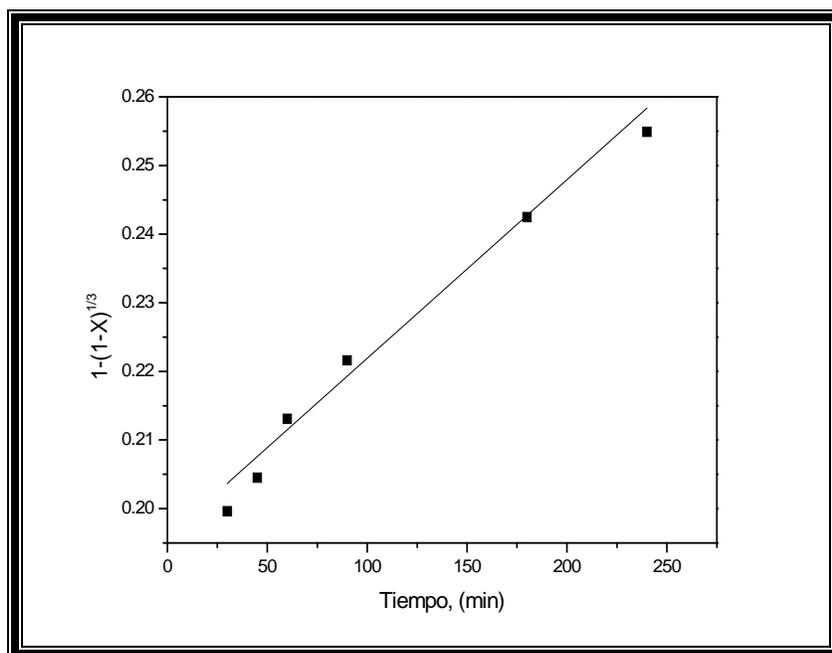


Figura 4.18. Representación gráfica del *Efecto Tamaño de Partícula = 75 micras*, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL⁻¹, pH = 10, Volumen de Solución = 500 mL, Velocidad de Agitación= 750 min⁻¹, [S₂O₃²⁻]= 80 gL⁻¹, [Cu²⁺] = 1.5 gL⁻¹, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, Tiempo de Lixiviación= 240 min.

Tabla 4.10. Lixiviación de Ag: *Efecto Tamaño de Partícula 56 micras*, Temperatura= 298 K, Mineral =40 gL⁻¹, pH = 10, Volumen de Solución = 500 mL, Velocidad de Agitación= 750 min⁻¹, [S₂O₃²⁻]= 80 gL⁻¹, [Cu²⁺] = 1.5 gL⁻¹, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, Tiempo de Lixiviación= 240 min.

| Tiempo (min) | [Ag ⁺] Solución (ppm) | X _[Ag] | 1-(1-X) ^{1/3} |
|--------------|-----------------------------------|-------------------|------------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 0.3465 | 0.2750 | 0.101649 |
| 10 | 0.4900 | 0.3888 | 0.151392 |
| 20 | 0.5917 | 0.4696 | 0.190530 |
| 30 | 0.6144 | 0.4876 | 0.199801 |
| 45 | 0.6460 | 0.5126 | 0.213076 |
| 60 | 0.6768 | 0.5371 | 0.226460 |
| 90 | 0.7347 | 0.5830 | 0.237956 |
| 120 | 0.8096 | 0.6425 | 0.245694 |
| 180 | 0.8008 | 0.6355 | 0.285705 |
| 240 | 0.8100 | 0.6428 | 0.290508 |

$K_{exp} = 8.49959E-4 \text{ min}^{-1}$

$R=0.97$

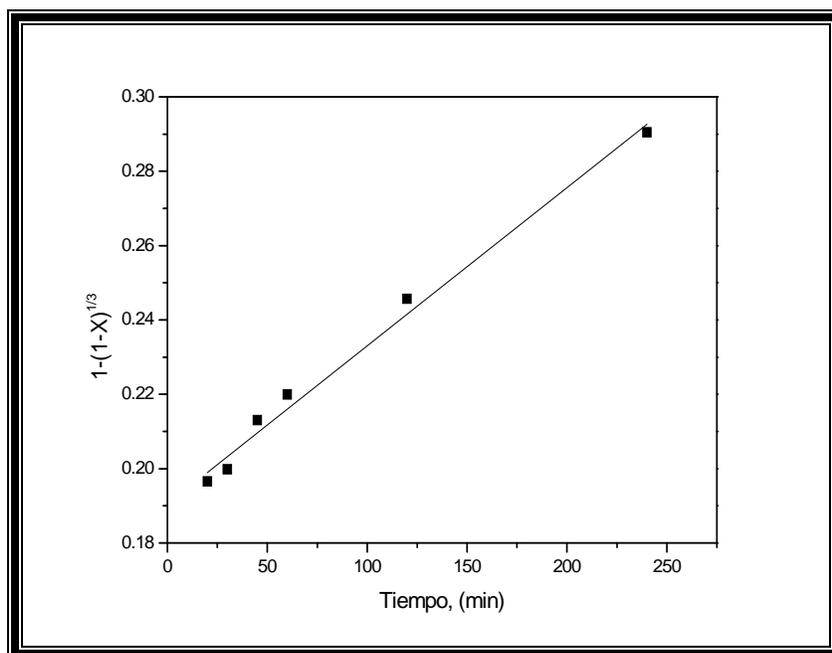


Figura 4.19. Representación gráfica del **Efecto Tamaño de Partícula = 56 micras**, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL⁻¹, pH = 10, Volumen de Solución = 500 mL, Velocidad de Agitación= 750 min⁻¹, [S₂O₃²⁻]= 80 gL⁻¹, [Cu²⁺] = 1.5 gL⁻¹, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, Tiempo de Lixiviación= 240 min.

Tabla 4.11. Lixiviación de Ag: *Efecto Tamaño de Partícula 44 micras*, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL⁻¹, pH = 10, Volumen de Solución = 500 mL, Velocidad de Agitación = 750 min⁻¹, [S₂O₃²⁻] = 80 gL⁻¹, [Cu²⁺] = 1.5 gL⁻¹, Presión Parcial de Oxígeno = 1 atm, Tiempo de Lixiviación = 240 min.

| Tiempo (min) | [Ag ⁺] Solución (ppm) | X _[Ag] | 1-(1-X) ^{1/3} |
|--------------|-----------------------------------|-------------------|------------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 0.5841 | 0.4000 | 0.156599 |
| 10 | 0.6664 | 0.4564 | 0.183888 |
| 20 | 0.7469 | 0.5115 | 0.212472 |
| 30 | 0.7776 | 0.5326 | 0.223939 |
| 45 | 0.7980 | 0.5465 | 0.231751 |
| 60 | 0.8272 | 0.5665 | 0.240217 |
| 90 | 0.8556 | 0.5860 | 0.250712 |
| 120 | 0.8640 | 0.5923 | 0.258513 |
| 180 | 0.9282 | 0.6357 | 0.285835 |
| 240 | 0.9360 | 0.6410 | 0.3130412 |

$$K_{\text{exp}} = 0.009989 \text{ min}^{-1}$$

$$R = 0.95$$

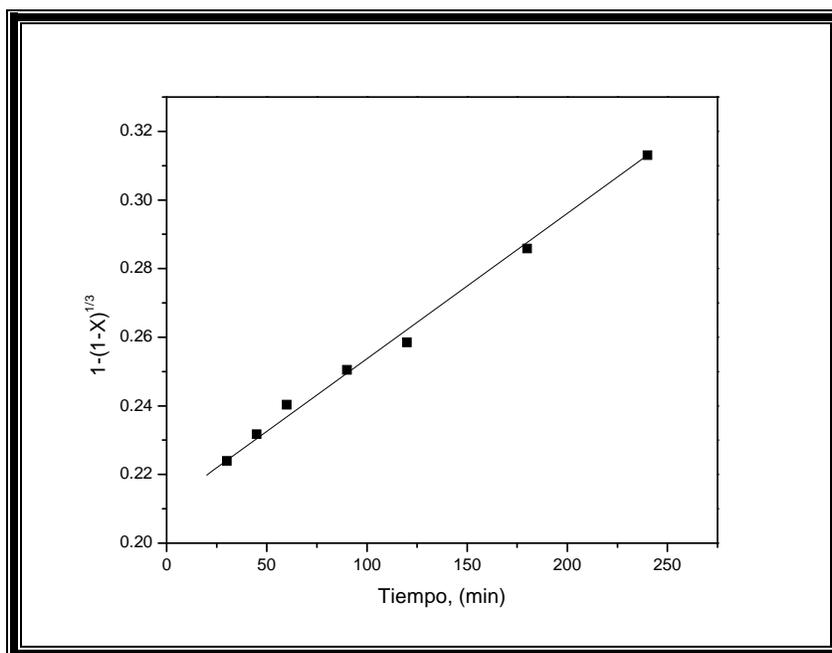


Figura 4.20. Representación gráfica del **Efecto Tamaño de Partícula = 44 micras**, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL⁻¹, pH = 10, Volumen de Solución = 500 mL, Velocidad de Agitación = 750 min⁻¹, [S₂O₃²⁻] = 80 gL⁻¹, [Cu²⁺] = 1.5 gL⁻¹, Presión Parcial de Oxígeno = 1 atm, Tiempo de Lixiviación = 240 min.

Tabla 4.12. Lixiviación de Ag: *Efecto Tamaño de Partícula 37 micras*, Temperatura =298 K, Mineral =40 gL⁻¹, pH = 10, Volumen de Solución = 500 mL, Velocidad de Agitación= 750 min⁻¹, [S₂O₃²⁻]= 80 gL⁻¹, [Cu²⁺] = 1.5 gL⁻¹, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, Tiempo de Lixiviación= 240 min.

| Tiempo (min) | [Ag ⁺] Solución (ppm) | X _[Ag] | 1-(1-X) ^{1/3} |
|--------------|-----------------------------------|-------------------|------------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 0.6930 | 0.4225 | 0.167274 |
| 10 | 0.7252 | 0.4421 | 0.176821 |
| 20 | 0.7469 | 0.4554 | 0.183382 |
| 30 | 0.8064 | 0.4917 | 0.201935 |
| 45 | 0.8455 | 0.5155 | 0.214613 |
| 60 | 0.8742 | 0.5330 | 0.224186 |
| 90 | 0.9207 | 0.5614 | 0.240218 |
| 120 | 0.9568 | 0.5831 | 0.252968 |
| 180 | 0.9737 | 0.5937 | 0.259357 |
| 240 | 1.0170 | 0.6201 | 0.309366 |

$K_{exp} = 0.00118 \text{ min}^{-1}$

$R = 0.97$

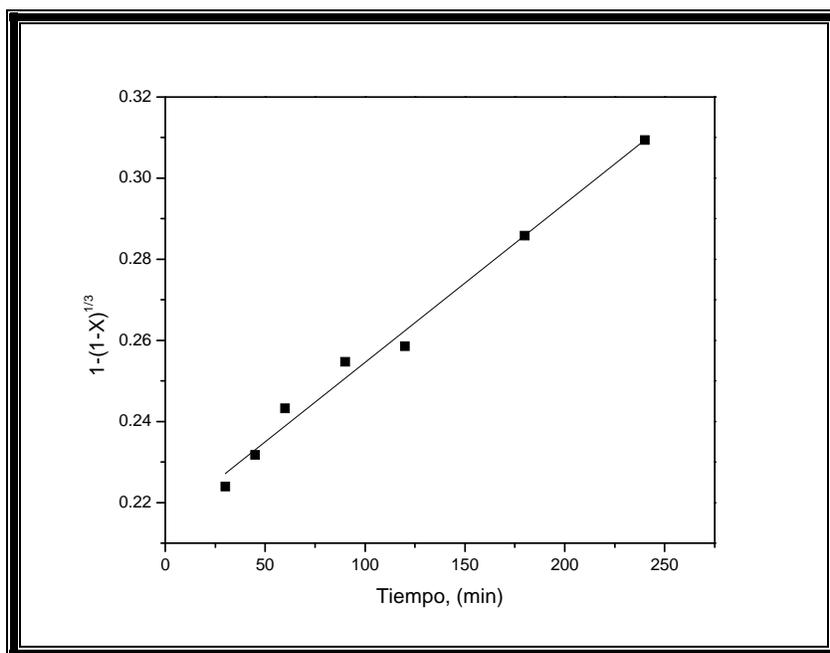


Figura 4.21. Representación gráfica del **Efecto Tamaño de Partícula = 37 micras**, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL⁻¹, pH = 10, Volumen de Solución = 500 mL, Velocidad de Agitación= 750 min⁻¹, [S₂O₃²⁻]= 80 gL⁻¹, [Cu²⁺] = 1.5 gL⁻¹, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, Tiempo de Lixiviación= 240 min.

Tabla 4.13. Lixiviación de Ag: *Efecto Tamaño de Partícula 25 micras*, Temperatura= 298 K, Mineral= 40 gL⁻¹, pH = 10, Volumen de Solución = 500 mL, Velocidad de Agitación= 750 min⁻¹, [S₂O₃²⁻]= 80 gL⁻¹, [Cu²⁺] = 1.5 gL⁻¹, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, Tiempo de Lixiviación= 240 min.

| Tiempo (min) | [Ag ⁺] Solución (ppm) | X _[Ag] | 1-(1-X) ^{1/3} |
|--------------|-----------------------------------|-------------------|------------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 0.8415 | 0.4165 | 0.164410 |
| 10 | 0.8918 | 0.4414 | 0.176472 |
| 20 | 0.9603 | 0.4753 | 0.193488 |
| 30 | 0.9984 | 0.4942 | 0.203272 |
| 45 | 1.0260 | 0.5079 | 0.210512 |
| 60 | 1.0622 | 0.5258 | 0.220215 |
| 90 | 1.1067 | 0.5478 | 0.232484 |
| 120 | 1.1500 | 0.5693 | 0.244810 |
| 180 | 1.2012 | 0.5946 | 0.259925 |
| 240 | 1.3140 | 0.6549 | 0.298608 |

$K_{exp} = 0.00157 \text{ min}^{-1}$

$R = 0.98$

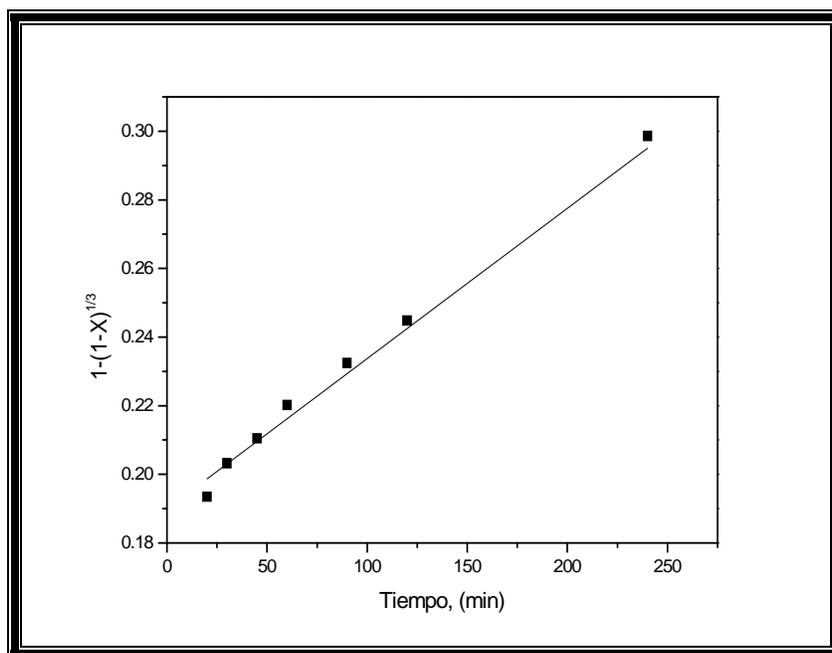


Figura 4.22. Representación gráfica del **Efecto Tamaño de Partícula = 25 micras**, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL⁻¹, pH = 10, Volumen de Solución = 500 mL, Velocidad de Agitación= 750 min⁻¹, [S₂O₃²⁻]= 80 gL⁻¹, [Cu²⁺] = 1.5 gL⁻¹, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, Tiempo de Lixiviación= 240 min.

En la Tabla 4.14 se presenta el rango de tamaños utilizados, los valores correspondientes al inverso del diámetro de partícula y las constantes experimentales, obtenidas de las graficas del porcentaje de plata lixiviada frente al tiempo. En la Figura 4.23, se graficaron los valores mostrados en la tabla 4.14, observándose que existe un incremento en la velocidad de lixiviación del metal precioso al disminuir el tamaño de partícula, lo cual es consistente con la teoría debido a que al tener un menor tamaño de partícula se tiene una mayor área superficial.

Tabla 4.14 Dependencia del $\log K_{exp}$ en función del inverso del diámetro de partícula.

| 1/d | 1/d (micras) | $K_{exp.}^{min-1}$ |
|-----|--------------|--------------------|
| 149 | 0.00671 | 0.0004 |
| 106 | 0.00943 | 0.0006 |
| 75 | 0.01333 | 0.0007 |
| 56 | 0.01886 | 0.0008 |
| 44 | 0.02272 | 0.0010 |
| 37 | 0.02702 | 0.0012 |
| 25 | 0.04000 | 0.0016 |

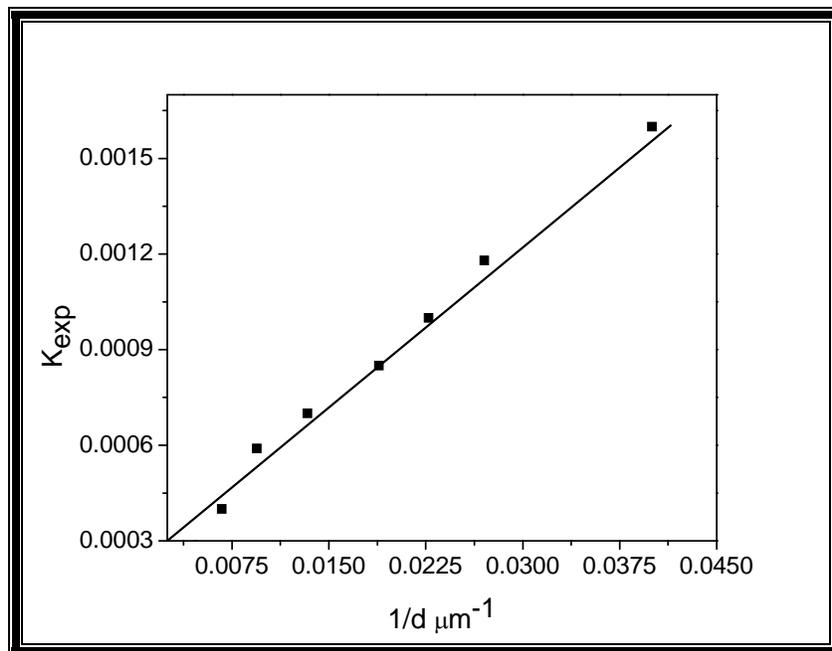


Figura 4.23. Dependencia de K_{exp} en función del inverso del diámetro de partícula.

4.4.2.2. Efecto de la Concentración de Tiosulfatos

Para llevar a cabo, la evaluación del efecto que tiene la concentración de tiosulfatos sobre la velocidad de lixiviación de la plata, contenida en las escombreras, se realizaron una serie de experimentos variando la $[S_2O_3^{2-}]$, manteniendo constantes los demás parámetros.

Parámetro Variable: Concentración de tiosulfatos $[S_2O_3^{2-}]$ (gL^{-1}) = 5, 10, 15, 20, 40 y 100.

Parámetros Constantes: Tamaño de Partícula = 149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL^{-1} , pH= 10, Volumen de Solución = 500 mL, Velocidad de Agitación= 750 min^{-1} , $[Cu^{2+}]$ = 1.5 gL^{-1} , Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, tiempo de lixiviación= 240 minutos.

Con adiciones controladas de NaOH 0.2 M se mantuvo constante el pH durante todo el experimento. El avance de la reacción fue evaluado, mediante el análisis de las muestras extraídas del proceso de lixiviación, a los diferentes intervalos de tiempo, mediante la técnica de Espectrofotometría de Absorción Atómica.

Los resultados obtenidos de los experimentos realizados con diferentes concentraciones de tiosulfatos se muestran en las Tablas 4.15 a la 4.20, en las cuales se especifican, los tiempos de extracción de las muestras, la concentración de plata en solución $X_{[Ag]}$, y los valores obtenidos de la aplicación del modelo para control químico $Kt= 1-(1-X)^{1/3}$, debido a que se comprobó que los datos experimentales se ajustan preferentemente a este modelo de tamaño constante, de núcleo decreciente en donde la reacción química controla el proceso.

La representación gráfica de estos valores se muestran de la Figura 4.24 a la 4.29, como se puede apreciar la lixiviación de la plata se lleva a cabo de forma instantánea, sin presentar periodo de inducción, destacando que al incrementar la concentración del complejante aumenta la concentración de plata en solución hasta la concentración de 20 gL^{-1} .

En esta concentración, se alcanza el mayor porcentaje de disolución de la plata (76.5%); sin embargo, después de esta concentración de tiosulfato la concentración de plata en solución prácticamente es la misma.

De la etapa de conversión progresiva, se calcularon las respectivas constantes experimentales K_{exp} de la velocidad para cada concentración de tiosulfato, las cuales fueron calculadas por regresión lineal, graficando el tiempo frente a los valores obtenidos del modelo para control químico, obtenido en función de la conversión de $X_{[Ag]}$. La pendiente resultante representa la K_{exp} .

Los resultados indican que la velocidad de lixiviación de la Ag se vuelve más rápida a medida que se incrementa la concentración del complejante hasta la concentración de 15 gL^{-1} , después de esta concentración la velocidad de disolución del metal precioso parece no ser afectada por la concentración del tiosulfato y permanece constante.

Tabla 4.15. Lixiviación de Ag: *Efecto* $[S_2O_3^{2-}] = 5 \text{ gL}^{-1}$, Tamaño de Partícula= 149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL^{-1} , pH = 10, Volumen de Solución = 500 mL, Velocidad de Agitación= 750 min^{-1} , $[Cu^{2+}] = 1.5 \text{ gL}^{-1}$, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, Tiempo de Lixiviación= 240 min.

| Tiempo (min) | [Ag ⁺] Solución (ppm) | X _[Ag] | 1-(1-X) ^{1/3} |
|--------------|-----------------------------------|-------------------|------------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 0.2277 | 0.2875 | 0.10684 |
| 10 | 0.2842 | 0.3588 | 0.13770 |
| 20 | 0.3298 | 0.4164 | 0.16432 |
| 30 | 0.3648 | 0.4606 | 0.18597 |
| 45 | 0.3705 | 0.4678 | 0.18961 |
| 60 | 0.4042 | 0.5103 | 0.21181 |
| 90 | 0.4092 | 0.5166 | 0.21521 |
| 120 | 0.4232 | 0.5343 | 0.22490 |
| 180 | 0.4459 | 0.5630 | 0.24114 |
| 240 | 0.4725 | 0.5965 | 0.26110 |

$K_{exp} = 3.58435E-4 \text{ min}^{-1}$

R= 0.98

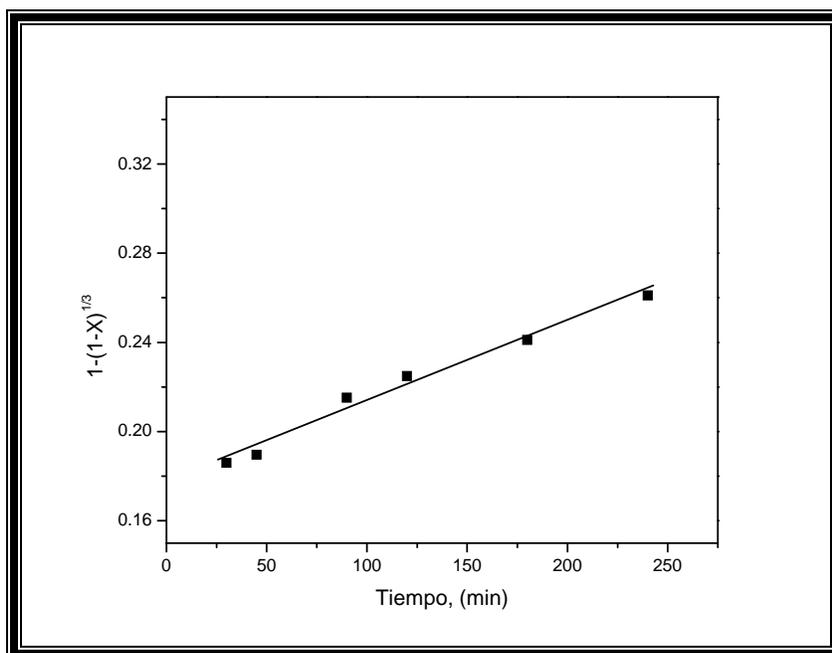


Figura 4.24. Representación gráfica del *Efecto* $[S_2O_3^{2-}] = 5 \text{ gL}^{-1}$, Tamaño de Partícula = 149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL^{-1} , pH=10, Volumen de Solución = 500 mL, Velocidad de Agitación=750 min^{-1} , $[Cu^{2+}] = 1.5 \text{ gL}^{-1}$, Presión Parcial de Oxígeno= 1atm, Tiempo de Lixiviación= 240 min.

Tabla 4.16. Lixiviación de Ag: *Efecto* $[S_2O_3^{2-}] = 10 \text{ gL}^{-1}$, Tamaño de Partícula = 149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL^{-1} , pH = 10, Volumen de Solución = 500 mL, Velocidad de Agitación = 750 min^{-1} , $[Cu^{2+}] = 1.5 \text{ gL}^{-1}$, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, Tiempo de Lixiviación = 240 min.

| Tiempo (min) | $[Ag^+]$ Solución (ppm) | $X_{[Ag]}$ | $1-(1-X)^{1/3}$ |
|--------------|-------------------------|------------|-----------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 0.3069 | 0.3836 | 0.14896 |
| 10 | 0.3234 | 0.4042 | 0.15856 |
| 20 | 0.388 | 0.4850 | 0.19844 |
| 30 | 0.4128 | 0.5160 | 0.21485 |
| 45 | 0.4465 | 0.5581 | 0.23833 |
| 60 | 0.4606 | 0.5757 | 0.24859 |
| 90 | 0.4836 | 0.6045 | 0.26596 |
| 120 | 0.4968 | 0.6210 | 0.27632 |
| 180 | 0.5187 | 0.6483 | 0.29418 |
| 240 | 0.5580 | 0.6975 | 0.32871 |

$K_{exp} = 4.79734E-4 \text{ min}^{-1}$

$R = 0.95$

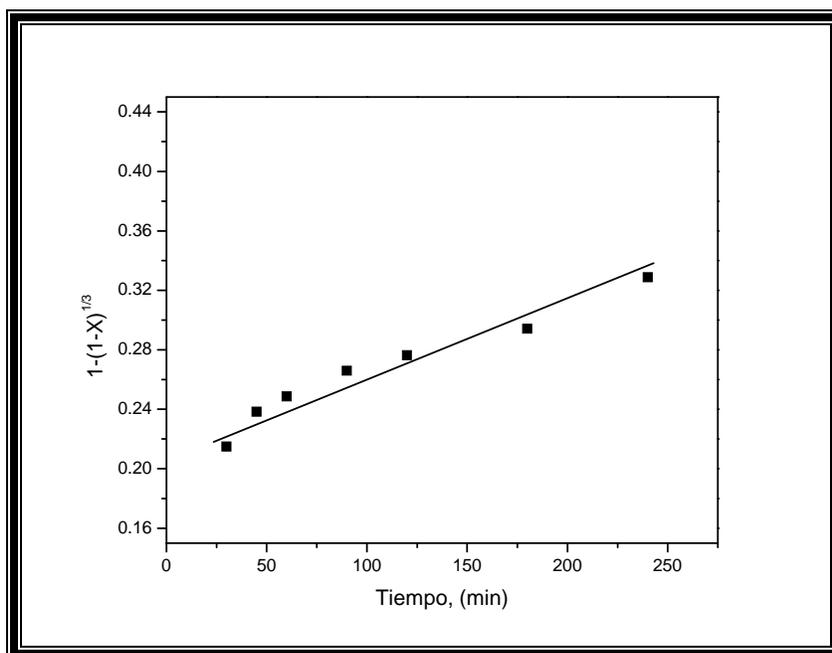


Figura 4.25. Representación gráfica del *Efecto* $[S_2O_3^{2-}] = 10 \text{ gL}^{-1}$, Tamaño de Partícula = 149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL^{-1} , pH = 10, Volumen de Solución = 500 mL, Velocidad de Agitación = 750 min^{-1} , $[Cu^{2+}] = 1.5 \text{ gL}^{-1}$, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, Tiempo de Lixiviación = 240 min.

Tabla 4.17. Lixiviación de Ag: *Efecto* $[S_2O_3^{2-}] = 15 \text{ gL}^{-1}$, Tamaño de Partícula = 149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL^{-1} , pH = 10, Volumen de Solución = 500 mL, Velocidad de Agitación= 750 min^{-1} , $[Cu^{2+}] = 1.5 \text{ gL}^{-1}$, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, Tiempo de Lixiviación= 240 min.

| Tiempo (min) | $[Ag^+]$ Solución (ppm) | $X_{[Ag]}$ | $1-(1-X)^{1/3}$ |
|--------------|-------------------------|------------|-----------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 0.2871 | 0.3588 | 0.14101 |
| 10 | 0.3430 | 0.4287 | 0.17451 |
| 20 | 0.3977 | 0.4971 | 0.21016 |
| 30 | 0.4224 | 0.5280 | 0.22737 |
| 45 | 0.4275 | 0.5343 | 0.23102 |
| 60 | 0.4512 | 0.5640 | 0.24845 |
| 90 | 0.4836 | 0.6045 | 0.27368 |
| 120 | 0.4968 | 0.6210 | 0.28447 |
| 180 | 0.5551 | 0.6938 | 0.33659 |
| 240 | 0.5670 | 0.7087 | 0.34829 |

$K_{exp} = 5.63254E-4 \text{ min}^{-1}$

$R = 0.99$

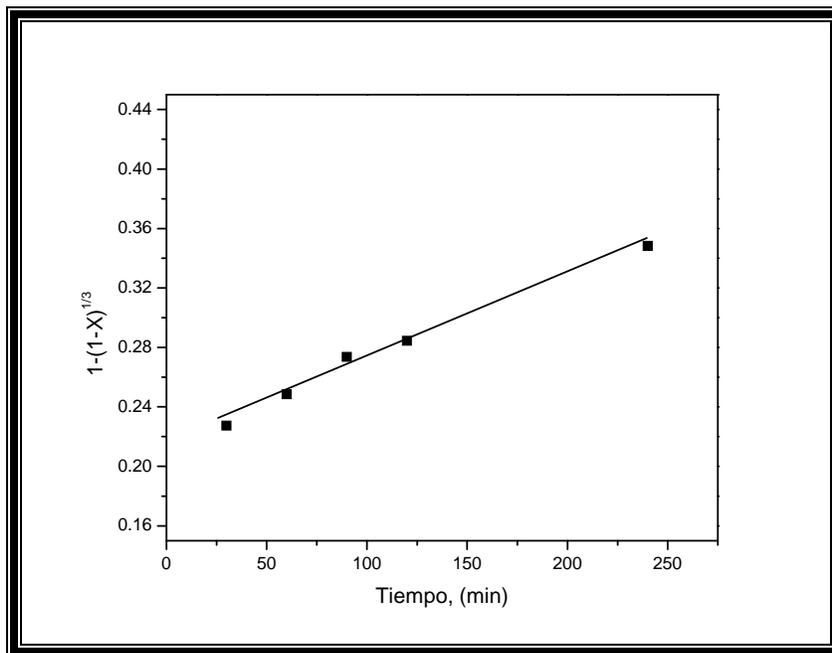


Figura 4.26. Representación gráfica del *Efecto* $[S_2O_3^{2-}] = 15 \text{ gL}^{-1}$, Tamaño de Partícula = 149 micras, Temperatura= 298 K, Mineral= 40 gL^{-1} , pH =10, Volumen de Solución= 500mL, Velocidad de Agitación=750 min^{-1} , $[Cu^{2+}] = 1.5 \text{ gL}^{-1}$, Presión Parcial de Oxígeno= 1atm, Tiempo de Lixiviación= 240 min.

Tabla 4.18. Lixiviación de Ag: *Efecto* $[S_2O_3^{2-}] = 20 \text{ gL}^{-1}$, Tamaño de Partícula = 149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL^{-1} , pH = 10, Volumen de Solución = 500 mL, Velocidad de Agitación= 750 min^{-1} , $[Cu^{2+}] = 1.5 \text{ gL}^{-1}$, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, Tiempo de Lixiviación= 240 min.

| Tiempo (min) | $[Ag^+]$ Solución (ppm) | $X_{[Ag]}$ | $1-(1-X)^{1/3}$ |
|--------------|-------------------------|------------|-----------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 0.3267 | 0.4083 | 0.16051 |
| 10 | 0.3724 | 0.4655 | 0.18844 |
| 20 | 0.4171 | 0.5213 | 0.21777 |
| 30 | 0.4416 | 0.5520 | 0.23482 |
| 45 | 0.475 | 0.5937 | 0.25937 |
| 60 | 0.4982 | 0.6227 | 0.27743 |
| 90 | 0.5208 | 0.6510 | 0.29594 |
| 120 | 0.5428 | 0.6785 | 0.31494 |
| 180 | 0.5733 | 0.7166 | 0.34316 |
| 240 | 0.6120 | 0.7650 | 0.38289 |

$$K_{exp} = 5.72541E-4 \text{ min}^{-1}$$

$$R = 0.99.$$

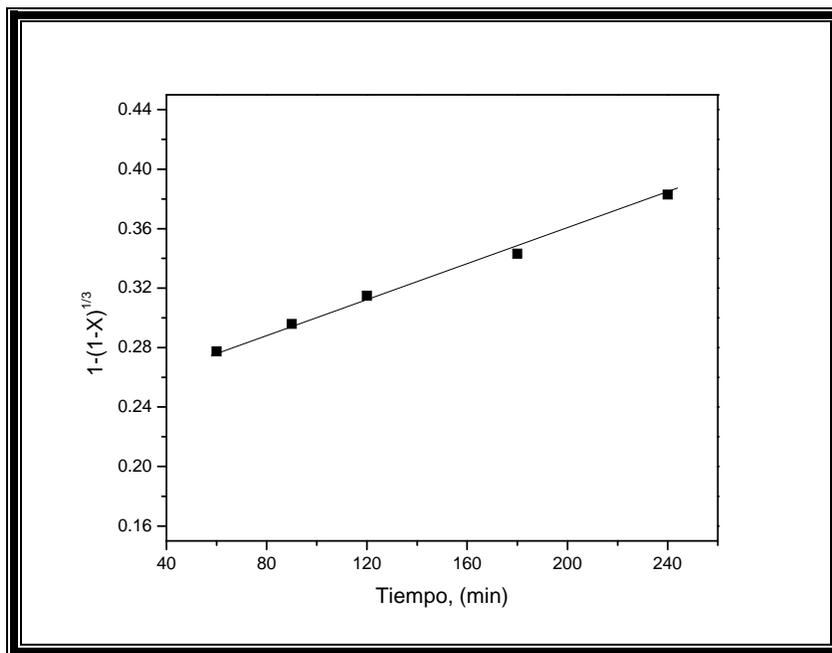


Figura 4.27. Representación gráfica del *Efecto* $[S_2O_3^{2-}] = 20 \text{ gL}^{-1}$, Tamaño de Partícula = 149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL^{-1} , pH = 10, Volumen de Solución = 500 mL, Velocidad de Agitación= 750 min^{-1} , $[Cu^{2+}] = 1.5 \text{ gL}^{-1}$, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, Tiempo de Lixiviación= 240 min.

Tabla 4.19. Lixiviación de Ag: *Efecto* $[S_2O_3^{2-}] = 40 \text{ gL}^{-1}$, Tamaño de Partícula = 149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL^{-1} , pH = 10, Volumen de Solución = 500 mL, Velocidad de Agitación = 750 min^{-1} , $[Cu^{2+}] = 1.5 \text{ gL}^{-1}$, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, Tiempo de Lixiviación = 240 min.

| Tiempo (min) | $[Ag^+]$ Solución (ppm) | $X_{[Ag]}$ | $1-(1-X)^{1/3}$ |
|--------------|-------------------------|------------|-----------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 0.3069 | 0.3836 | 0.14896 |
| 10 | 0.3626 | 0.4532 | 0.18229 |
| 20 | 0.4074 | 0.5092 | 0.21122 |
| 30 | 0.4416 | 0.5520 | 0.23482 |
| 45 | 0.4560 | 0.5700 | 0.24521 |
| 60 | 0.4794 | 0.5992 | 0.26273 |
| 90 | 0.5022 | 0.6277 | 0.28064 |
| 120 | 0.5244 | 0.6555 | 0.29898 |
| 180 | 0.5551 | 0.6938 | 0.32604 |
| 240 | 0.5850 | 0.7312 | 0.35466 |

$$K_{exp} = 5.58708E-4 \text{ min}^{-1}$$

$$R = 0.98$$

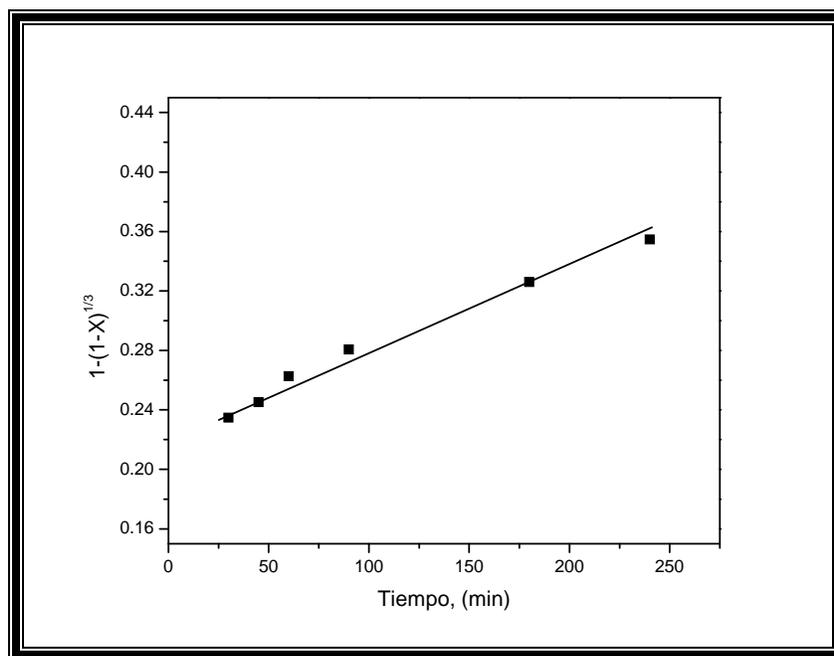


Figura 4.28. Representación gráfica del *Efecto* $[S_2O_3^{2-}] = 40 \text{ gL}^{-1}$, Tamaño de Partícula = 149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL^{-1} , pH = 10, Volumen de Solución = 500 mL, Velocidad de Agitación = 750 min^{-1} , $[Cu^{2+}] = 1.5 \text{ gL}^{-1}$, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, Tiempo de Lixiviación = 240 min.

Tabla 4.20. Lixiviación de Ag: *Efecto* $[S_2O_3^{2-}] = 100 \text{ gL}^{-1}$, Tamaño de Partícula = 149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL^{-1} , pH = 10, Volumen de Solución = 500 mL, Velocidad de Agitación = 750 min^{-1} , $[Cu^{2+}] = 1.5 \text{ gL}^{-1}$, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, Tiempo de Lixiviación = 240 min.

| Tiempo (min) | [Ag ⁺] Solución (ppm) | X _[Ag] | 1-(1-X) ^{1/3} |
|--------------|-----------------------------------|-------------------|------------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 0.3366 | 0.4207 | 0.16640 |
| 10 | 0.3822 | 0.4777 | 0.19469 |
| 20 | 0.3977 | 0.4971 | 0.20478 |
| 30 | 0.4224 | 0.5280 | 0.22140 |
| 45 | 0.4275 | 0.5543 | 0.22492 |
| 60 | 0.4230 | 0.5787 | 0.22181 |
| 90 | 0.4464 | 0.6080 | 0.23825 |
| 120 | 0.4508 | 0.6435 | 0.24145 |
| 180 | 0.5278 | 0.6997 | 0.30187 |
| 240 | 0.5490 | 0.7262 | 0.32049 |

$K_{exp} = 5.26475 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ $R = 0.97$.

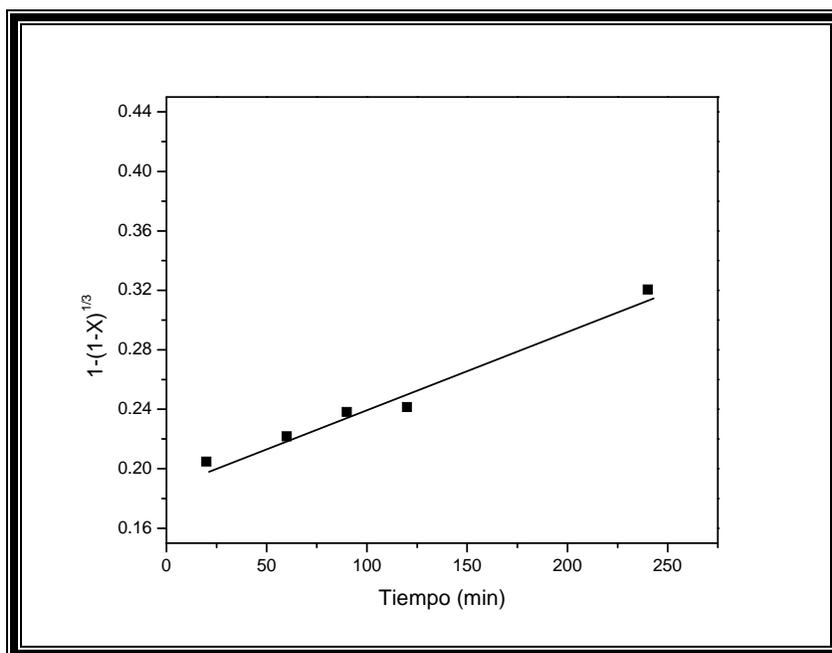


Figura 4.29. Representación gráfica del *Efecto* $[S_2O_3^{2-}] = 100 \text{ gL}^{-1}$, Tamaño de Partícula = 149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL^{-1} , pH = 10, Volumen de Solución = 500 mL, Velocidad de Agitación = 750 min^{-1} , $[Cu^{2+}] = 1.5 \text{ gL}^{-1}$, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, Tiempo de Lixiviación = 240 min.

En la Figura 4.30 se presentan los valores obtenidos de la extracción de Ag en base a la aplicación del modelo de control químico en función del tiempo, para todas las concentraciones de tiosulfatos. En la cual se puede observar que para concentraciones de tiosulfatos mayores a 20 gL⁻¹ la recuperación de plata es muy similar por lo cual no es recomendable trabajar con concentraciones mayores a esta concentración.

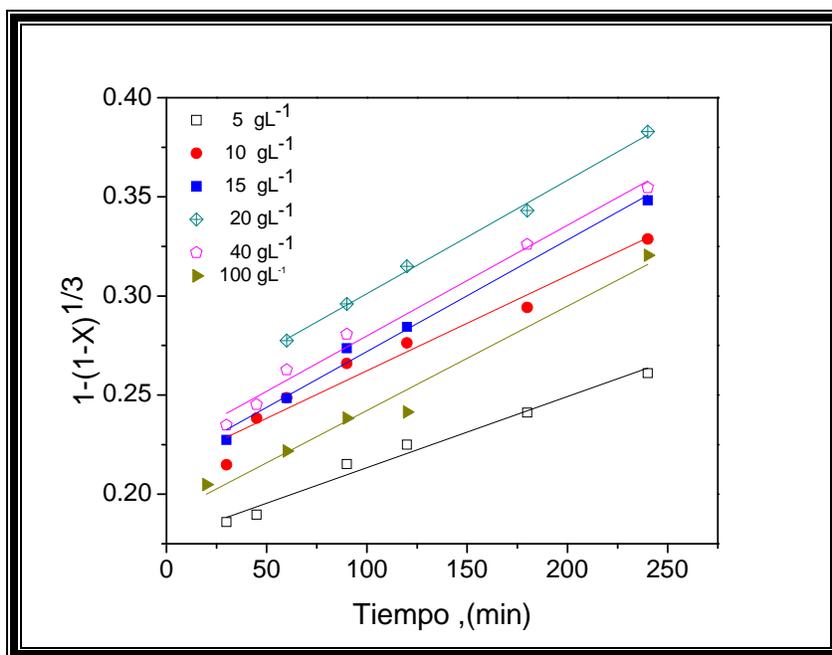


Figura 4.30. Extracción de Ag en función del tiempo, Representación gráfica del **Efecto** [S₂O₃²⁻], Tamaño de Partícula = 149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL⁻¹, pH= 10, Volumen de Solución = 500 mL, Velocidad de Agitación= 750 min⁻¹, [Cu²⁺] = 1.5 gL⁻¹, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, Tiempo de Lixiviación= 240 min.

Para determinar el orden de reacción (n) frente a la [S₂O₃²⁻] se representa la dependencia de la K_{exp} en función de la concentración de tiosulfatos, se representa en forma logarítmica en la Tabla 4.21. y en la Figura 4.31, (n) se obtiene por regresión lineal graficando el log [S₂O₃²⁻] frente al log de K_{exp}, para obtener la línea recta de pendiente m, que nos indica el valor del orden de la reacción que para este efecto en estudio se establece en n=0.4 en el rango de 5 a 15 gL⁻¹ y de orden n=0 en el rango de 15 a 100 gL⁻¹.

Tabla 4.21 Dependencia de la K_{exp} en función a la concentración de tiosulfatos.

| $[S_2O_3^{2-}] g L^{-1}$ | $\log [S_2O_3^{2-}] g L^{-1}$ | $K_{exp.}^{min^{-1}}$ | $\log K_{exp.}^{min^{-1}}$ |
|--------------------------|-------------------------------|-----------------------|----------------------------|
| 5 | 0.698970 | 0.0643 | -1.191789 |
| 10 | 1 | 0.0758 | -1.120330 |
| 15 | 1.176091 | 0.0832 | -1.079876 |
| 20 | 1.301029 | 0.0830 | -1.080921 |
| 40 | 1.602059 | 0.0830 | -1.080921 |
| 100 | 2 | 0.0850 | -1.070581 |

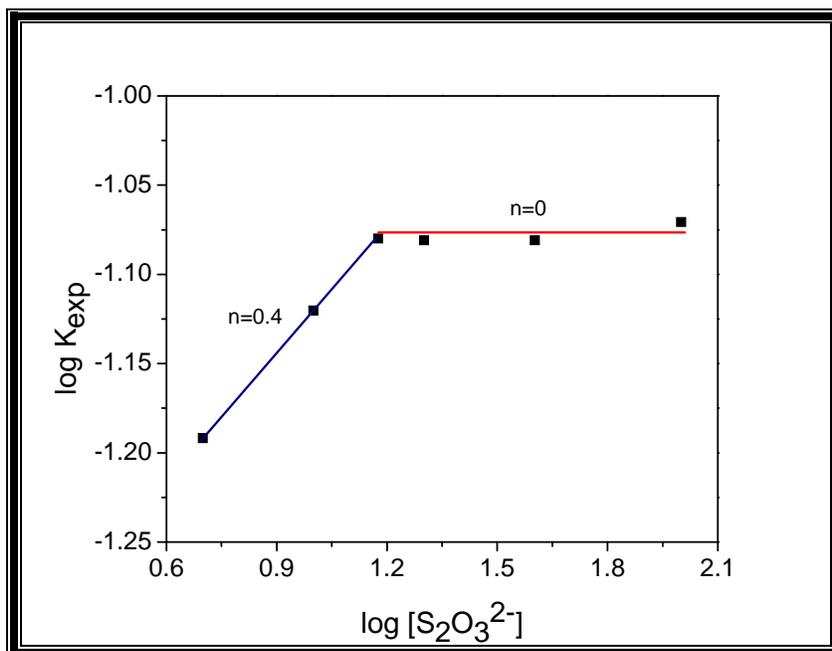


Fig. 4.31. Dependencia de la K_{exp} frente a la $[S_2O_3^{2-}]$.

4.4.2.3 Efecto de la Concentración de Cu^{2+}

Para estudiar el efecto del Cu^{2+} sobre la lixiviación de la plata de las escombreras y su máxima liberación, se realizaron una serie de experimentos a diferentes concentraciones.

Las condiciones experimentales se muestran a continuación:

Parámetro variable: $[Cu^{2+}] (g L^{-1}) = 0.25, 0.5, 0.75, 1.0$ y 1.5 .

Parámetros constantes: Tamaño de Partícula= 149 micras, Temperatura = 298 K; $[S_2O_3^{2-}] = 80 \text{ gL}^{-1}$, Mineral= 40 gL^{-1} , velocidad de agitación= 750 min^{-1} , volumen de solución= 500 mL, pH= 10, Presión Parcial de Oxígeno= 1 atm, tiempo de lixiviación= 240 minutos.

El pH fue evaluado durante todo el estudio experimental, utilizando solución de NaOH 0.2M. El avance de la reacción al igual que en el anterior efecto fue evaluado y analizado cuantitativamente por $[Ag]$ a los distintos tiempos de la reacción. Los datos obtenidos para los diferentes experimentos realizados se muestran de la Tabla 4.22 a la 4.26 especificando el tiempo de reacción en el que se tomaron las muestras, concentración de Ag en solución $X_{[Ag]}$, y los valores obtenidos de la aplicación del modelo para control químico $Kt = 1 - (1 - X)^{1/3}$.

La representación gráfica de estos valores se muestran de la Figura 4.32 a la 4.36, en las cuales, se observan menos datos que los presentados en las Tablas 4.22 a la 4.26, esto se debe a que en las figuras mencionadas, se grafican los datos experimentales que mejor se ajustaron al modelo de tamaño constante de núcleo decreciente en donde la reacción química controla el proceso. La constante experimental de velocidad (K_{exp}) fue calculada mediante regresión lineal de $Kt = 1 - (1 - X)^{1/3}$ frente al tiempo, el valor de la pendiente representa la K_{exp} .

En estas Figuras se puede observar que con la adición de $[Cu^{2+}]$ se incrementa la recuperación de la Ag en solución ya que en ausencia de $[Cu^{2+}]$ se tiene una recuperación máxima del 43% a 298 K y con la adición del $0.25 \text{ (gL}^{-1}\text{)}$ de Cu^{2+} a la misma temperatura obtenemos una recuperación del 72% de Ag^+ , obteniendo un máximo al utilizar la concentración de $1.5 \text{ (gL}^{-1}\text{)}$ con una recuperación del 74.43% a la misma temperatura.

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 plata por el oxígeno.

Debido a que se ha observado en base a los resultados que la reacción de lixiviación de la Ag en el sistema $O_2-S_2O_3^{2-}$ sin catalizador, depende básicamente del oxígeno disuelto en el sistema, a diferencia de la reacción en presencia de $[Cu^{2+}]$ la reacción de reducción de Cu^{2+} a Cu^+ provoca la oxidación de Ag^0 a Ag^+ según Rivera (2003).

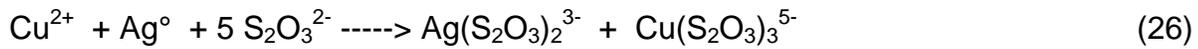


Tabla 4.22. Lixiviación de Ag: *Efecto* $[Cu^{2+}] = 0.25 gL^{-1}$, Tamaño de Partícula = 149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL^{-1} , pH = 10, Volumen de Solución = 500 mL, Velocidad de Agitación = 750 min^{-1} , $[S_2O_3^{2-}] = 80 gL^{-1}$, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, Tiempo de Lixiviación = 240 min.

| Tiempo (min) | [Ag ⁺] Solución (ppm) | X _[Ag] | 1-(1-X) ^{1/3} |
|--------------|-----------------------------------|-------------------|------------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 0.2673 | 0.3341 | 0.12676 |
| 10 | 0.2940 | 0.3675 | 0.14160 |
| 20 | 0.3104 | 0.3880 | 0.15098 |
| 30 | 0.3456 | 0.4320 | 0.17183 |
| 45 | 0.3610 | 0.4512 | 0.1812 |
| 60 | 0.3854 | 0.4817 | 0.19675 |
| 90 | 0.3999 | 0.4998 | 0.20623 |
| 120 | 0.4140 | 0.5175 | 0.21560 |
| 180 | 0.4368 | 0.5460 | 0.23142 |
| 240 | 0.4590 | 0.5737 | 0.24741 |

$K_{exp} = 2.7912E-4 min^{-1}$

R=0.99.

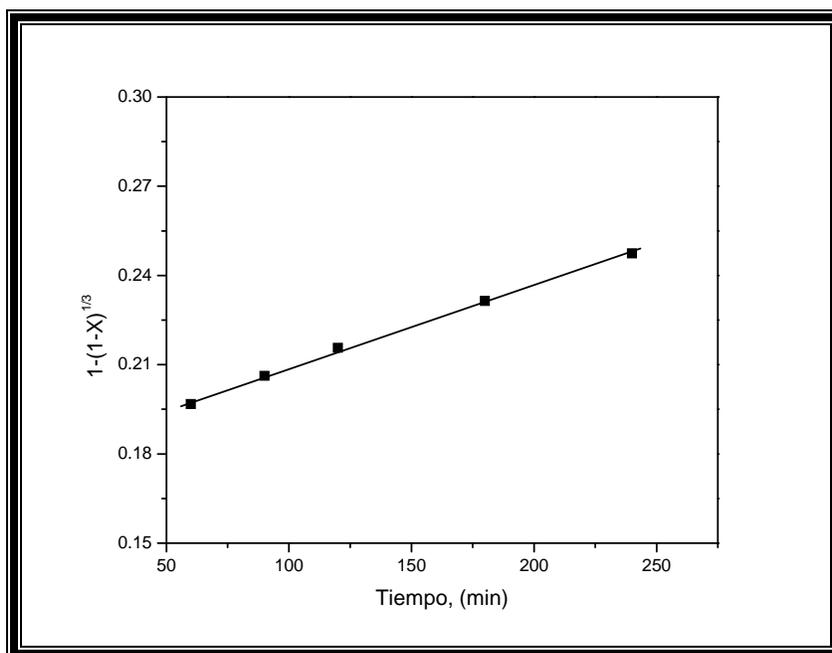


Figura 4.32. Representación gráfica del *Efecto* $[Cu^{2+}] = 0.25 gL^{-1}$, Tamaño de Partícula = 149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL^{-1} , pH= 10, Volumen de Solución= 500 mL, Velocidad de Agitación= 750 min^{-1} , $[S_2O_3^{2-}] = 80 gL^{-1}$, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, Tiempo de Lixiviación = 240 min.

Tabla 4.23. Lixiviación de Ag: *Efecto* $[Cu^{2+}] = 0.5 \text{ gL}^{-1}$, Tamaño de Partícula = 149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL^{-1} , pH = 10, Volumen de Solución = 500 mL, Velocidad de Agitación = 750 min^{-1} , $[S_2O_3^{2-}] = 80 \text{ gL}^{-1}$, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, Tiempo de Lixiviación = 240 min.

| Tiempo (min) | [Ag ⁺] Solución (ppm) | X _[Ag] | 1-(1-X) ^{1/3} |
|--------------|-----------------------------------|-------------------|------------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 0.3267 | 0.4083 | 0.16051 |
| 10 | 0.4606 | 0.5757 | 0.24859 |
| 20 | 0.4559 | 0.5698 | 0.24514 |
| 30 | 0.4704 | 0.5880 | 0.25589 |
| 45 | 0.4655 | 0.5818 | 0.25222 |
| 60 | 0.4700 | 0.5875 | 0.25559 |
| 90 | 0.4836 | 0.6045 | 0.26596 |
| 120 | 0.4968 | 0.6210 | 0.27632 |
| 180 | 0.5278 | 0.6597 | 0.30187 |
| 240 | 0.5580 | 0.6975 | 0.32871 |

$K_{exp} = 3.96059E-4 \text{ min}^{-1}$ $R=0.99$.

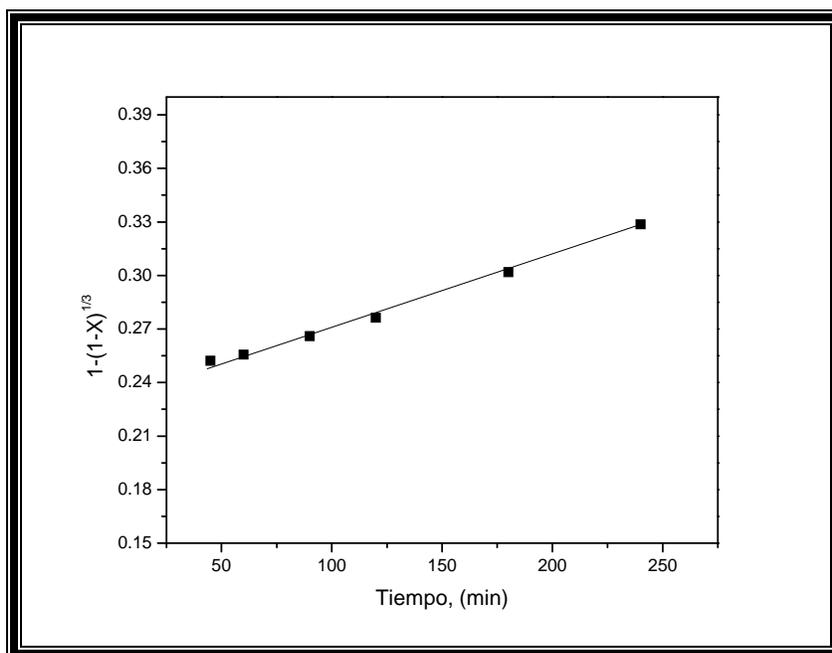


Figura 4.33. Representación gráfica del *Efecto* $[Cu^{2+}] = 0.5 \text{ gL}^{-1}$, Tamaño de Partícula = 149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL^{-1} , pH= 10, Volumen de Solución= 500 mL, Velocidad de Agitación = 750 min^{-1} , $[S_2O_3^{2-}] = 80 \text{ gL}^{-1}$, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, Tiempo de Lixiviación = 240 min.

Tabla 4.24. Lixiviación de Ag: *Efecto* $[Cu^{2+}] = 0.75 \text{ gL}^{-1}$, Tamaño de Partícula = 149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL^{-1} , pH = 10, Volumen de Solución = 500 mL, Velocidad de Agitación = 750 min^{-1} , $[S_2O_3^{2-}] = 80 \text{ gL}^{-1}$, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, Tiempo de Lixiviación = 240 min.

| Tiempo (min) | [Ag ⁺] Solución (ppm) | X _[Ag] | 1-(1-X) ^{1/3} |
|--------------|-----------------------------------|-------------------|------------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 0.2871 | 0.3588 | 0.13772 |
| 10 | 0.3234 | 0.4042 | 0.15856 |
| 20 | 0.3492 | 0.4365 | 0.17402 |
| 30 | 0.384 | 0.4800 | 0.19585 |
| 45 | 0.418 | 0.5225 | 0.21838 |
| 60 | 0.4512 | 0.5640 | 0.24172 |
| 90 | 0.4743 | 0.5928 | 0.25884 |
| 120 | 0.4968 | 0.6210 | 0.27632 |
| 180 | 0.5187 | 0.6483 | 0.29418 |
| 240 | 0.558 | 0.6975 | 0.32871 |

$$K_{exp} = 4.6129E-4 \text{ min}^{-1}$$

$$R = 0.98$$

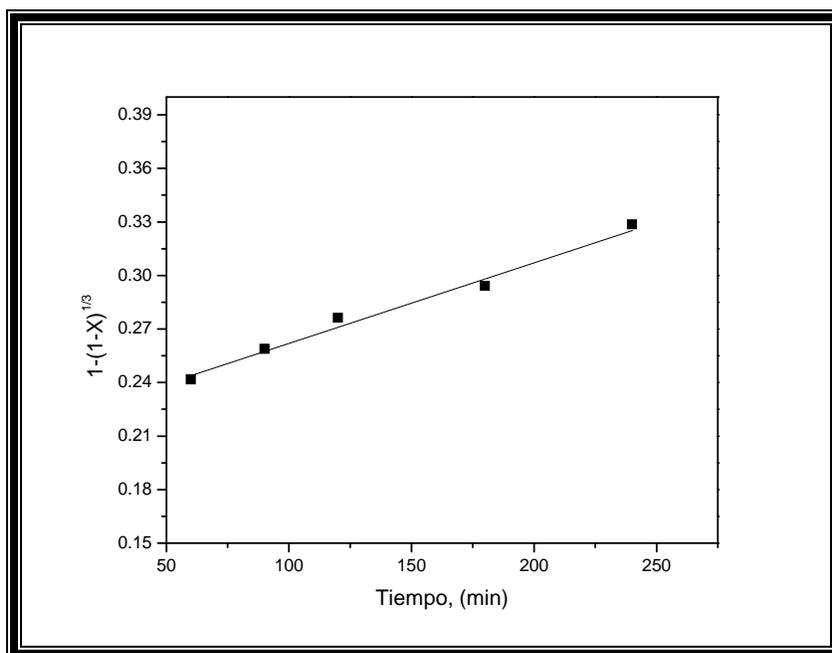


Figura 4.34. Representación gráfica del *Efecto* $[Cu^{2+}] = 0.75 \text{ gL}^{-1}$, Tamaño de Partícula = 149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL^{-1} , pH = 10, Volumen de Solución = 500 mL, Velocidad de Agitación = 750 min^{-1} , $[S_2O_3^{2-}] = 80 \text{ gL}^{-1}$, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, Tiempo de Lixiviación = 240 min.

Tabla 4.25. Lixiviación de Ag: *Efecto* $[Cu^{2+}] = 1.0 \text{ gL}^{-1}$, Tamaño de Partícula = 149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL^{-1} , pH = 10, Volumen de Solución = 500 mL, Velocidad de Agitación = 750 min^{-1} , $[S_2O_3^{2-}] = 80 \text{ gL}^{-1}$, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, Tiempo de Lixiviación = 240 min.

| Tiempo (min) | [Ag ⁺] Solución (ppm) | X _[Ag] | 1-(1-X) ^{1/3} |
|--------------|-----------------------------------|-------------------|------------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 0.3267 | 0.4083 | 0.16051 |
| 10 | 0.3528 | 0.441 | 0.17623 |
| 20 | 0.3492 | 0.4365 | 0.17402 |
| 30 | 0.4224 | 0.528 | 0.22140 |
| 45 | 0.4465 | 0.5581 | 0.23833 |
| 60 | 0.4606 | 0.5757 | 0.24859 |
| 90 | 0.4557 | 0.5696 | 0.24499 |
| 120 | 0.4968 | 0.6210 | 0.27632 |
| 180 | 0.5278 | 0.6597 | 0.30187 |
| 240 | 0.5670 | 0.7087 | 0.33713 |

$K_{exp} = 5.15333E-4 \text{ min}^{-1}$

$R = 0.98$

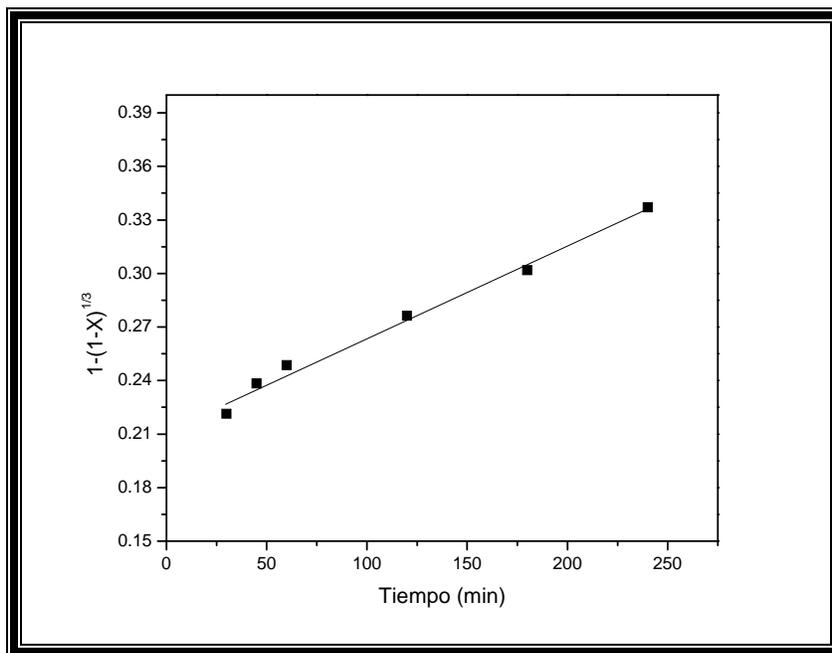


Figura 4.35. Representación gráfica del *Efecto* $[Cu^{2+}] = 1.0 \text{ gL}^{-1}$, Tamaño de Partícula = 149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL^{-1} , pH = 10, Volumen de Solución = 500 mL, Velocidad de Agitación = 750 min^{-1} , $[S_2O_3^{2-}] = 80 \text{ gL}^{-1}$, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, Tiempo de Lixiviación = 240 min.

Tabla 4.26. Lixiviación de Ag: *Efecto* $[Cu^{2+}] = 1.5 \text{ gL}^{-1}$, Tamaño de Partícula = 149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL^{-1} , pH = 10, Volumen de Solución = 500 mL, Velocidad de Agitación = 750 min^{-1} , $[S_2O_3^{2-}] = 80 \text{ gL}^{-1}$, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, Tiempo de Lixiviación = 240 min.

| Tiempo (min) | [Ag ⁺] Solución (ppm) | X _[Ag] | 1-(1-X) ^{1/3} |
|--------------|-----------------------------------|-------------------|------------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 0.3564 | 0.4455 | 0.17845 |
| 10 | 0.3822 | 0.4777 | 0.19469 |
| 20 | 0.4365 | 0.5456 | 0.23121 |
| 30 | 0.4992 | 0.6240 | 0.27823 |
| 45 | 0.5035 | 0.6293 | 0.28169 |
| 60 | 0.5076 | 0.6345 | 0.28501 |
| 90 | 0.5115 | 0.6393 | 0.28820 |
| 120 | 0.5244 | 0.6555 | 0.29898 |
| 180 | 0.5551 | 0.6938 | 0.32604 |
| 240 | 0.5940 | 0.7425 | 0.36380 |

$K_{exp} = 5.76353E-4 \text{ min}^{-1}$

$R = 0.97$

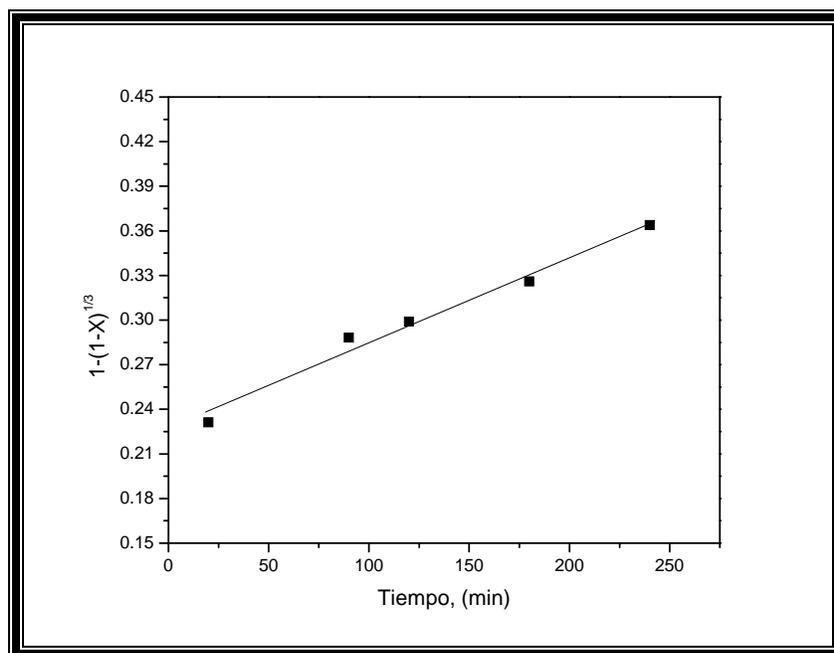


Figura 4.36. Representación gráfica del *Efecto* $[Cu^{2+}] = 1.5 \text{ gL}^{-1}$, Tamaño de Partícula = 149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL^{-1} , pH = 10, Volumen de Solución = 500 mL, Velocidad de Agitación = 750 min^{-1} , $[S_2O_3^{2-}] = 80 \text{ gL}^{-1}$, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, Tiempo de Lixiviación = 240 min.

En la Figura 4.37 se presentan los valores obtenidos de la extracción de Ag en base a la aplicación del modelo de control químico $Kt = 1 - (1 - X)^{1/3}$ en función del tiempo, para todas las $[Cu^{2+}]$ estudiadas. Observándose que la constante de velocidad se incrementa considerablemente en la medida en que la $[Cu^{2+}]$ aumenta.

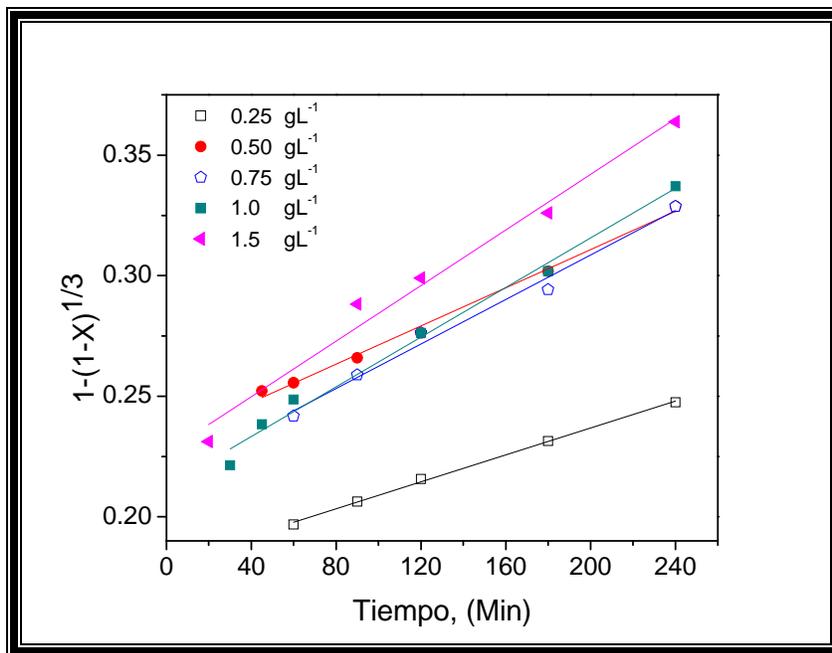


Figura 4.37. Extracción de Ag en función del tiempo, Representación gráfica del **Efecto** $[Cu^{2+}]$, Tamaño de Partícula = 149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL^{-1} , pH= 10, Volumen de Solución = 500 mL, Velocidad de Agitación= 750 min^{-1} , $[S_2O_3^{2-}] = 80 \text{ gL}^{-1}$, Presión Parcial de Oxígeno = 1 atm.

En la Tabla 4.27 y en la Figura 4.38 se representa en forma logarítmica la dependencia de K_{exp} frente a la concentración de Cu^{2+} , por regresión lineal del $\log Cu^{2+}$ frente al \log de $[K_{\text{exp}}]$ se establece un orden de reacción es $n=0.4$ indicativo del carácter catalítico del cobre.

Tabla 4.27 Dependencia de K_{exp} en función de $[Cu^{2+}]$

| $[CuSO_4] g L^{-1}$ | $\log [CuSO_4]$ | $K_{exp.} \text{ min}^{-1}$ | $\log K_{exp.}$ |
|---------------------|-----------------|-----------------------------|-----------------|
| 0.25 | -0.60205 | 0.000279 | -3.554209 |
| 0.50 | -0.30103 | 0.000396 | -3.402240 |
| 0.75 | -0.12493 | 0.000461 | -3.336025 |
| 1.00 | 0 | 0.000515 | -3.287912 |
| 1.50 | 0.17609 | 0.000576 | -3.239313 |

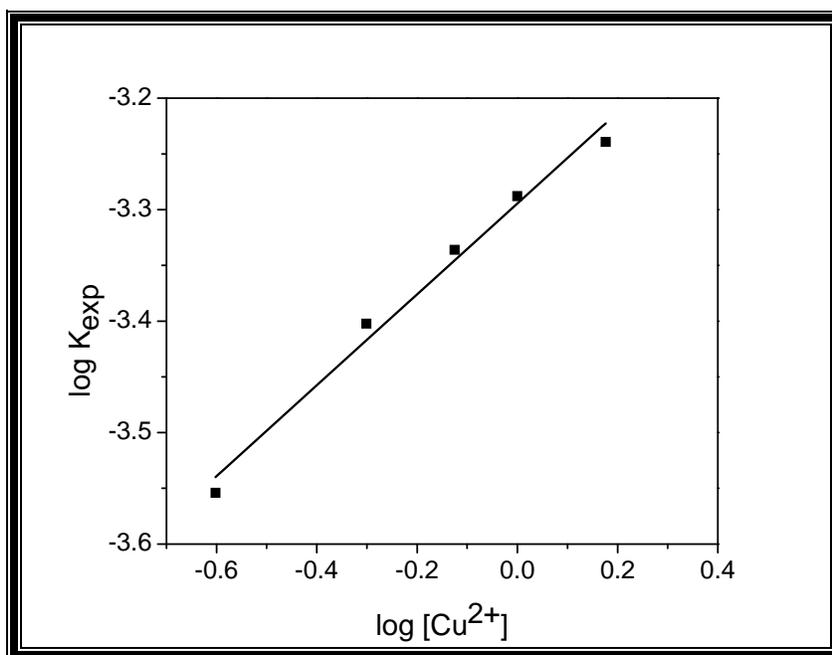


Figura 4.38. Dependencia de K_{exp} en función de $[Cu^{2+}]$. Orden de reacción $n=0.4$.

4.4.2.4 Efecto de la Concentración de OH^-

Para el estudio el efecto de la concentración de iones OH^- , sobre la velocidad de lixiviación de la plata contenida en las escombreras, se realizaron una serie de experimentos a diferentes $[OH^-]$ manteniendo los demás parámetros constantes.

Las condiciones experimentales se muestran a continuación:

Parámetro variable (mol L⁻¹): = 1×10^{-9} , 1×10^{-7} , 1×10^{-5} , 1×10^{-4} , 1×10^{-3} y 1×10^{-2}

Parámetros constantes: Tamaño de Partícula = 149 micras, Temperatura = 298 K, $[S_2O_3^{2-}] = 80 \text{ gL}^{-1}$, Mineral = 40 gL^{-1} , velocidad de agitación = 750 min^{-1} , volumen de solución = 500 mL, $[S_2O_3^{2-}] = 80 \text{ gL}^{-1}$, $[Cu^{2+}] = 1.5 \text{ gL}^{-1}$, Presión Parcial de Oxígeno = 1 atm, tiempo de lixiviación = 240 minutos.

De igual forma que en los efectos estudiados anteriormente, se mantuvo constante el pH con adiciones reguladas al reactor de NaOH al 0.2 M, el control de la temperatura se realizó mediante un termorregulador acoplado a una placa de calentamiento con agitación magnética.

Para dar seguimiento al avance de la reacción de disolución de la plata, a diferentes intervalos de tiempo fueron extraídas muestras de la solución lixiviada, las cuales fueron analizadas por Espectrofotometría de Absorción Atómica y de esta manera conocer la concentración de plata en la solución.

Los resultados obtenidos durante los experimentos, para los valores de pH analizados, se muestran en las Tablas 4.28 a la 4.33, en las cuales se especifican, los tiempos de extracción de las muestras, la concentración de plata en solución $X_{[Ag]}$, y los valores obtenidos de la aplicación del modelo para control químico $Kt = 1 - (1 - X)^{1/3}$.

La representación gráfica de estos valores se muestran de la Figura 4.39 a la 4.44, de la etapa de conversión progresiva se calcularon las respectivas constantes experimentales K_{exp} de la velocidad para pH utilizado, las cuales fueron calculadas por regresión lineal, graficando el tiempo frente a los valores obtenidos del modelo para control químico, obtenido en función de la conversión de $X_{[Ag]}$. La pendiente resultante representa la K_{exp} . Los resultados indican que la velocidad de lixiviación de la Ag es independiente a los valores de pH analizados.

Tabla 4.28. Lixiviación de Ag: *Efecto* $[OH]= 1 \times 10^{-9}$, Tamaño de Partícula = 149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL^{-1} , Volumen de Solución = 500 mL, Velocidad de Agitación = 750 min^{-1} , $[S_2O_3^{2-}] = 80 \text{ gL}^{-1}$ $[Cu^{2+}] = 1.5 \text{ gL}^{-1}$, Presión Parcial de Oxígeno = 1 atm, Tiempo de Lixiviación = 240 min.

| Tiempo (min) | [Ag ⁺] Solución (ppm) | X _[Ag] | 1-(1-X) ^{1/3} |
|--------------|-----------------------------------|-------------------|------------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 0.3800 | 0.4750 | 0.193285 |
| 10 | 0.4256 | 0.5320 | 0.223645 |
| 20 | 0.4507 | 0.5633 | 0.241364 |
| 30 | 0.4654 | 0.5818 | 0.252194 |
| 45 | 0.4893 | 0.6117 | 0.270475 |
| 60 | 0.5127 | 0.6409 | 0.289220 |
| 90 | 0.5260 | 0.6575 | 0.300391 |
| 120 | 0.5482 | 0.6853 | 0.319845 |
| 180 | 0.5698 | 0.7123 | 0.339900 |
| 240 | 0.6090 | 0.7613 | 0.379732 |

$K_{exp} = 5.6489E-4 \text{ min}^{-1}$

R=0.98

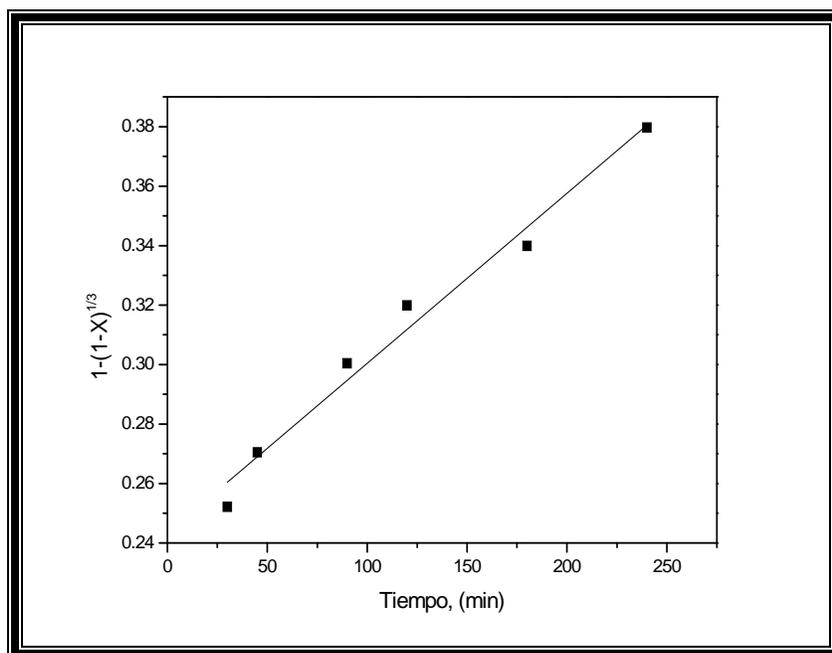


Figura 4.39. Representación gráfica del *Efecto* $[OH]= 1 \times 10^{-9}$, Tamaño de Partícula = 149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL^{-1} , Volumen de Solución = 500 mL, Velocidad de Agitación = 750 min^{-1} , $[S_2O_3^{2-}] = 80 \text{ gL}^{-1}$, $[Cu^{2+}] = 1.5 \text{ gL}^{-1}$, Presión Parcial de Oxígeno = 1 atm, Tiempo de Lixiviación = 240 min.

Tabla 4.29. Lixiviación de Ag: *Efecto* $[OH^-] = 1 \times 10^{-7}$, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL⁻¹, Volumen de Solución = 500 mL, Velocidad de Agitación= 750 min⁻¹, $[S_2O_3^{2-}] = 80$ gL⁻¹, $[Cu^{2+}] = 1.5$ gL⁻¹, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, Tiempo de Lixiviación= 240 min.

| Tiempo (min) | [Ag ⁺] Solución (ppm) | X _[Ag] | 1-(1-X) ^{1/3} |
|--------------|-----------------------------------|-------------------|------------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 0.3800 | 0.475523 | 0.193285 |
| 10 | 0.4355 | 0.544444 | 0.223645 |
| 20 | 0.4703 | 0.587878 | 0.241364 |
| 30 | 0.5042 | 0.630303 | 0.282297 |
| 45 | 0.5181 | 0.647727 | 0.293752 |
| 60 | 0.5317 | 0.664646 | 0.305243 |
| 90 | 0.5542 | 0.692803 | 0.325267 |
| 120 | 0.5668 | 0.708585 | 0.337024 |
| 180 | 0.5882 | 0.735353 | 0.363314 |
| 240 | 0.6090 | 0.761363 | 0.393409 |

$K_{exp} = 5.6198E-4 \text{ min}^{-1}$

R=0.98

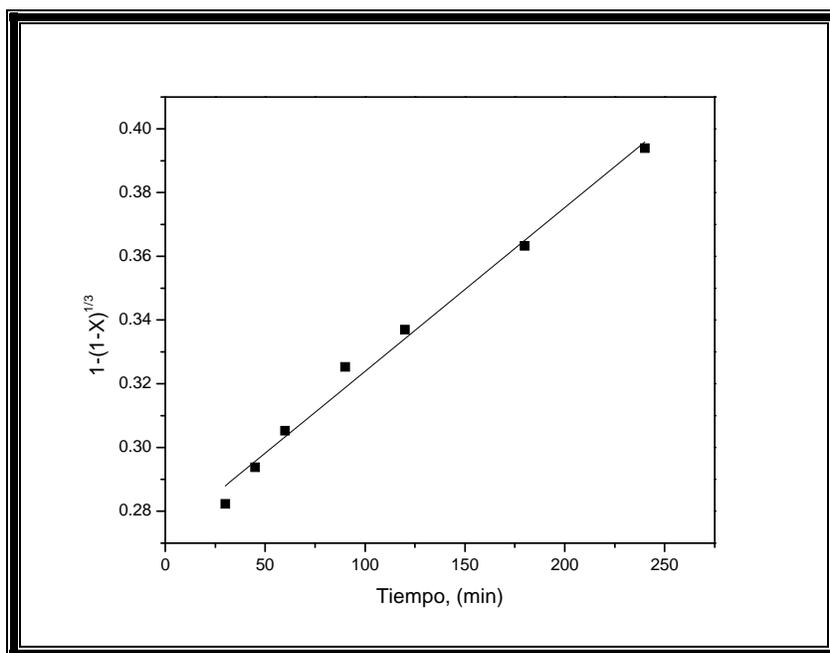


Figura 4.40. Representación gráfica del *Efecto* $[OH^-] = 1 \times 10^{-7}$, Tamaño de Partícula = 149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral= 40 gL⁻¹, Volumen de Solución= 500 mL, Velocidad de Agitación= 750 min⁻¹, $[S_2O_3^{2-}] = 80$ gL⁻¹, $[Cu^{2+}] = 1.5$ gL⁻¹, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm.

Tabla 4.30. Lixiviación de Ag: $Efecto [OH]= 1 \times 10^{-5}$, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL⁻¹, Volumen de Solución = 500 mL, Velocidad de Agitación= 750 min⁻¹, [S₂O₃²⁻]= 80 gL⁻¹, [Cu²⁺] = 1.5 gL⁻¹, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, Tiempo de Lixiviación= 240 min.

| Tiempo (min) | [Ag ⁺] Solución (ppm) | X _[Ag] | 1-(1-X) ^{1/3} |
|--------------|-----------------------------------|-------------------|------------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 0.3900 | 0.4875 | 0.199739 |
| 10 | 0.4157 | 0.5196 | 0.216861 |
| 20 | 0.4409 | 0.5511 | 0.234336 |
| 30 | 0.4654 | 0.5818 | 0.252194 |
| 45 | 0.4797 | 0.5997 | 0.263038 |
| 60 | 0.5127 | 0.6409 | 0.289220 |
| 90 | 0.5354 | 0.6693 | 0.308482 |
| 120 | 0.5482 | 0.6853 | 0.319845 |
| 180 | 0.5698 | 0.7123 | 0.339900 |
| 240 | 0.6000 | 0.7500 | 0.370039 |

$K_{exp} = 5.6376E-4 \text{ min}^{-1}$

$R=0.97$

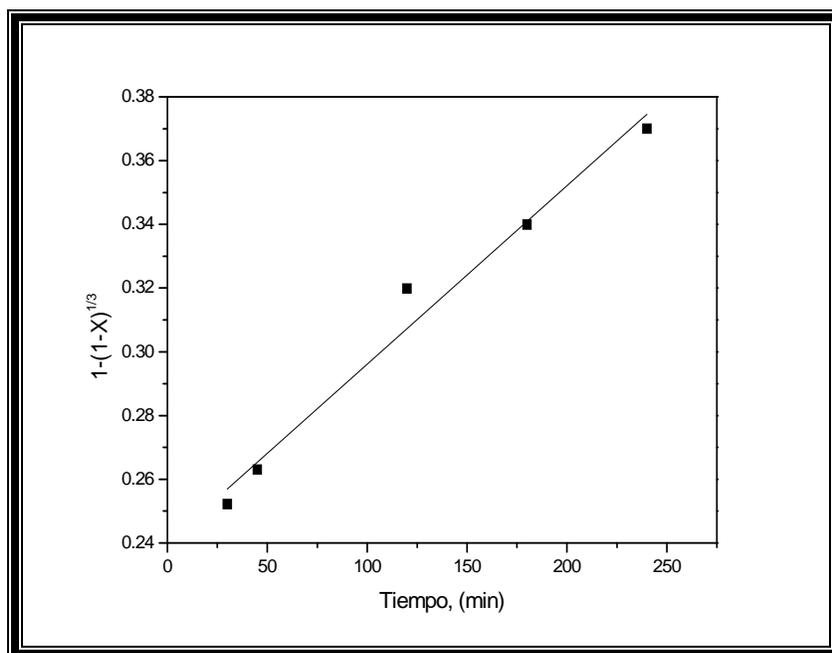


Figura 4.41. Representación gráfica del $Efecto [OH]= 1 \times 10^{-5}$, Tamaño de Partícula = 149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral= 40 gL⁻¹, Volumen de Solución= 500 mL, Velocidad de Agitación= 750 min⁻¹, [S₂O₃²⁻] = 80 gL⁻¹, [Cu²⁺] = 1.5 gL⁻¹, Presión Parcial de Oxígeno= 1atm, Tiempo de Lixiviación= 240 min.

Tabla 4.31. Lixiviación de Ag: *Efecto* $[OH]= 1 \times 10^{-4}$, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL⁻¹, Volumen de Solución = 500 mL, Velocidad de Agitación= 750 min⁻¹, $[S_2O_3^{2-}] = 80$ gL⁻¹, $[Cu^{2+}] = 1.5$ gL⁻¹, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, Tiempo de Lixiviación= 240 min.

| Tiempo (min) | [Ag ⁺] Solución (ppm) | X _[Ag] | 1-(1-X) ^{1/3} |
|--------------|-----------------------------------|-------------------|------------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 0.3564 | 0.4455 | 0.178450 |
| 10 | 0.3822 | 0.4777 | 0.194696 |
| 20 | 0.4365 | 0.5456 | 0.231215 |
| 30 | 0.4992 | 0.6240 | 0.278234 |
| 45 | 0.5035 | 0.6293 | 0.281690 |
| 60 | 0.5076 | 0.6345 | 0.285016 |
| 90 | 0.5115 | 0.6393 | 0.288209 |
| 120 | 0.5244 | 0.6555 | 0.298981 |
| 180 | 0.5551 | 0.6938 | 0.326041 |
| 240 | 0.5940 | 0.7425 | 0.363801 |

$K_{exp} = 5.6298E-4 \text{ min}^{-1}$

R=0.99

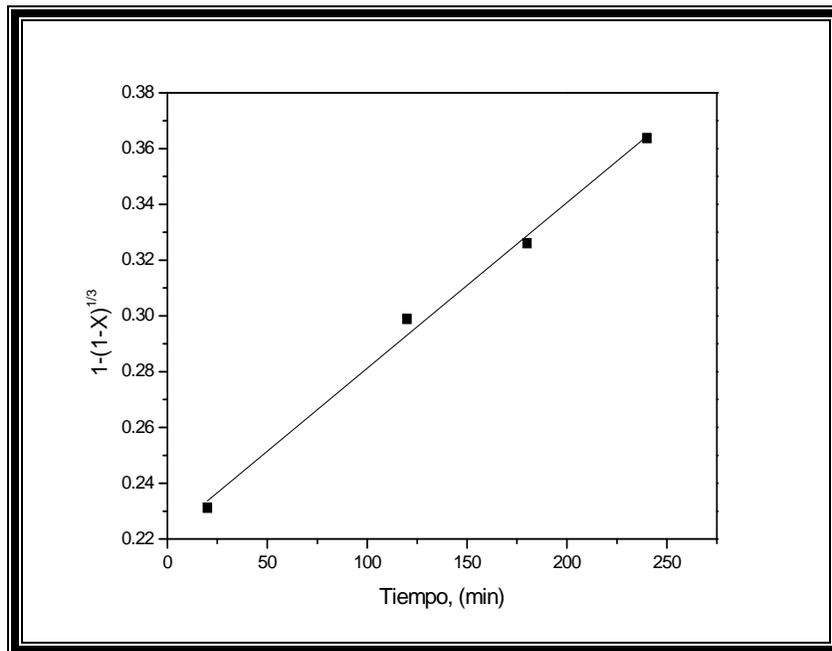


Figura 4.42. Representación gráfica del *Efecto* $[OH]= 1 \times 10^{-4}$, Tamaño de Partícula = 149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral= 40 gL⁻¹, Volumen de Solución= 500 mL, Velocidad de Agitación= 750 min⁻¹, $[S_2O_3^{2-}] = 80$ gL⁻¹, $[Cu^{2+}] = 1.5$ gL⁻¹, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, Tiempo de Lixiviación= 240 min.

Tabla 4.32. Lixiviación de Ag: *Efecto* $[OH]= 1 \times 10^{-3}$, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL⁻¹, Volumen de Solución = 500 mL, Velocidad de Agitación = 750 min⁻¹, $[S_2O_3^{2-}] = 80$ gL⁻¹ $[Cu^{2+}] = 1.5$ gL⁻¹, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, Tiempo de Lixiviación= 240 min.

| Tiempo (min) | [Ag ⁺] Solución (ppm) | X _[Ag] | 1-(1-X) ^{1/3} |
|--------------|-----------------------------------|-------------------|------------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 0.3267 | 0.4083 | 0.160510 |
| 10 | 0.3528 | 0.4410 | 0.176233 |
| 20 | 0.4074 | 0.5092 | 0.211224 |
| 30 | 0.4224 | 0.5280 | 0.221400 |
| 45 | 0.4465 | 0.5581 | 0.238330 |
| 60 | 0.4606 | 0.5757 | 0.248595 |
| 90 | 0.5022 | 0.6277 | 0.280642 |
| 120 | 0.5152 | 0.6440 | 0.291265 |
| 180 | 0.5460 | 0.6825 | 0.317795 |
| 240 | 0.5940 | 0.7425 | 0.363801 |

$K_{exp} = 6.11058E-4 \text{ min}^{-1}$

R=0.98

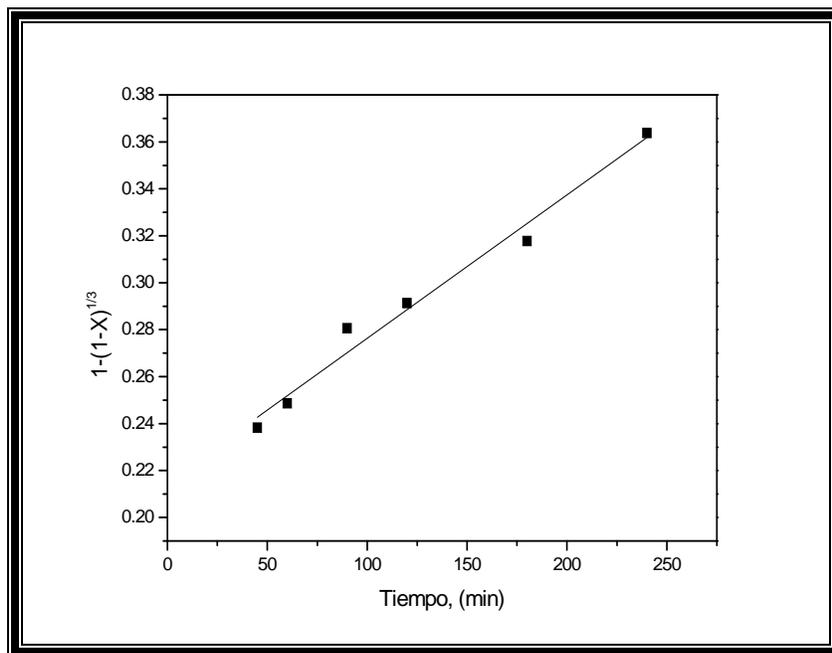


Figura 4.43. Representación gráfica del *Efecto* $[OH]= 1 \times 10^{-3}$, Tamaño de Partícula = 149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral= 40 gL⁻¹, Volumen de Solución= 500 mL, Velocidad de Agitación= 750 min⁻¹, $[S_2O_3^{2-}] = 80$ gL⁻¹, $[Cu^{2+}] = 1.5$ gL⁻¹, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, Tiempo de Lixiviación= 240 min.

Tabla 4.33. Lixiviación de Ag: *Efecto* $[OH]= 1 \times 10^{-2}$, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL⁻¹, Volumen de Solución = 500 mL, Velocidad de Agitación= 750 min⁻¹, $[S_2O_3^{2-}] = 80$ gL⁻¹, $[Cu^{2+}] = 1.5$ gL⁻¹, Presión Parcial de Oxígeno= 1atm, Tiempo de Lixiviación= 240 min.

| Tiempo (min) | [Ag ⁺] Solución (ppm) | X _[Ag] | 1-(1-X) ^{1/3} |
|--------------|-----------------------------------|-------------------|------------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 0.3663 | 0.4578 | 0.184607 |
| 10 | 0.4116 | 0.5145 | 0.214047 |
| 20 | 0.4462 | 0.5577 | 0.238115 |
| 30 | 0.4896 | 0.6120 | 0.270636 |
| 45 | 0.5225 | 0.6531 | 0.297373 |
| 60 | 0.5358 | 0.6697 | 0.308783 |
| 90 | 0.5673 | 0.7091 | 0.337424 |
| 120 | 0.5796 | 0.7245 | 0.349310 |
| 180 | 0.6097 | 0.7621 | 0.380393 |
| 240 | 0.6210 | 0.7762 | 0.420457 |

$K_{exp} = 5.6391E-4 \text{ min}^{-1}$

R=0.98

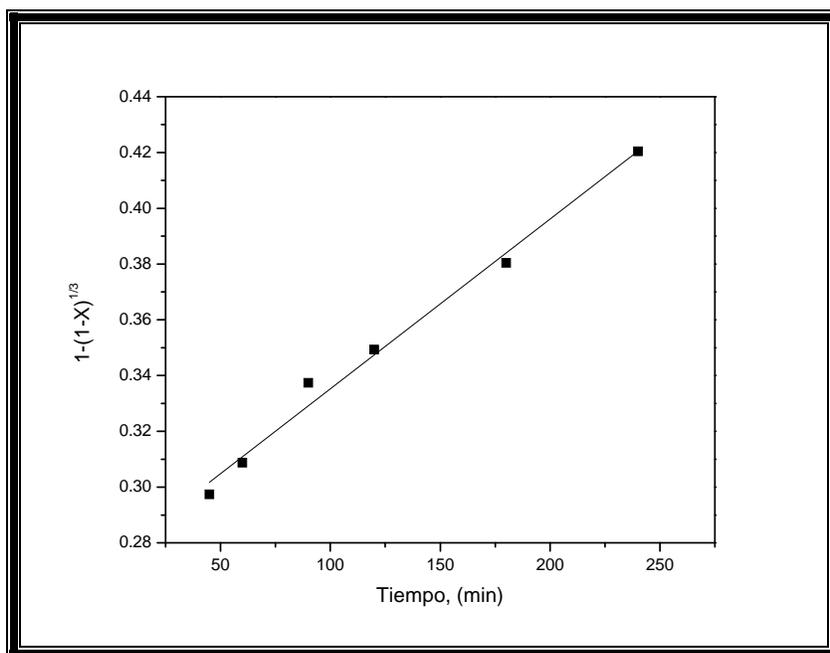


Figura 4.44. Representación gráfica del *Efecto* $[OH]= 1 \times 10^{-2}$, Tamaño de Partícula = 149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral =40 gL⁻¹, Volumen de Solución= 500 mL, Velocidad de Agitación= 750 min⁻¹, $[S_2O_3^{2-}] = 80$ gL⁻¹, $[Cu^{2+}] = 1.5$ gL⁻¹, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, Tiempo de Lixiviación= 240 min.

En la Figura 4.45 se presentan los valores obtenidos de la extracción de Ag en base a la aplicación del modelo de control químico $Kt = 1 - (1 - X)^{1/3}$ en función del tiempo, para las concentraciones de iones OH^- . Observándose un comportamiento lineal con una pendiente similar, independiente de la concentración de iones OH^- .

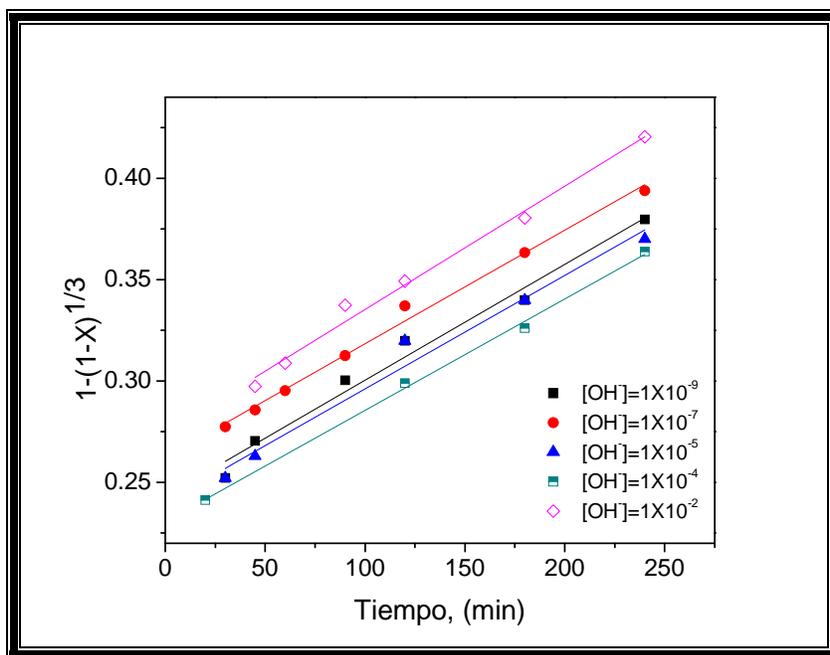


Figura 4.45. Extracción de Ag en función del tiempo, Representación gráfica del **Efecto $[\text{OH}^-]$** , Tamaño de Partícula = 149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL^{-1} , pH= 10, Volumen de Solución = 500 mL, Velocidad de Agitación= 750 min^{-1} , $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 80 \text{ gL}^{-1}$, $[\text{Cu}^{2+}] = 1.5 \text{ gL}^{-1}$, Presión Parcial de Oxígeno = 1 atm.

Como en los casos estudiados anteriormente, el orden de reacción se determina mediante análisis por regresión lineal de los valores mostrados en la Tabla 4.34. Para el rango de la $[\text{OH}^-]$ en estudio, se obtiene un orden de reacción de $n=0$, como se puede observar en la Figura 4.46, el cual es indicativo de que la velocidad de lixiviación es independiente a los valores de la $[\text{OH}^-]$.

Tabla 4.34 Dependencia de la K_{exp} en función a la concentración de iones OH^- .

| pH | $\log [OH^-]$ | $K_{exp. \text{ min}^{-1}}$ | $\log K_{exp. \text{ min}^{-1}}$ |
|--------------------|---------------|-----------------------------|----------------------------------|
| 1×10^{-9} | -9 | 5.6489 E-4 | -3.248036 |
| 1×10^{-7} | -7 | 5.6198 E-4 | -3.250279 |
| 1×10^{-5} | -5 | 5.6376 E-4 | -3.248905 |
| 1×10^{-4} | -4 | 5.6298 E-4 | -3.249507 |
| 1×10^{-2} | -2 | 5.6391 E-4 | -3.248790 |

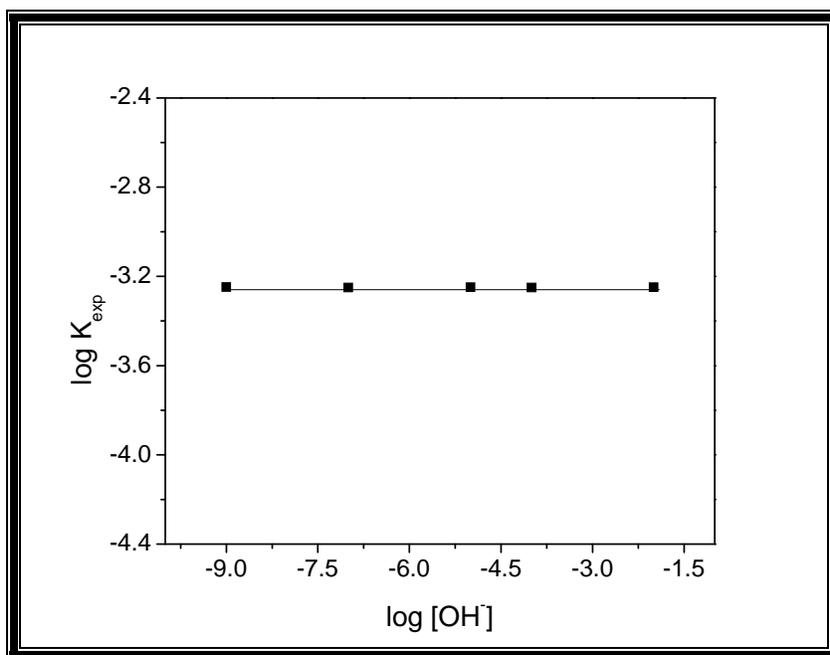


Figura 4.46. Dependencia del $\log K_{exp}$ en función del $\log [OH^-]$. Orden de reacción $n=0$.

4.4.2.5 Efecto de la Presión Parcial de Oxígeno

Para estudiar el efecto de la presión parcial de oxígeno, sobre la velocidad de lixiviación de la plata contenida en las escombreras, se realizaron dos experimentos a 0.2 y 1 atm, obteniéndolas adicionando aire y oxígeno respectivamente, manteniendo los demás parámetros constantes.

Las condiciones experimentales se muestran a continuación:

Parámetro variable: Presión Parcial de Oxígeno (atm.) = 0.2 y 1.0

Parámetros constantes: Tamaño de Partícula = 149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL⁻¹, Velocidad de agitación= 750 min⁻¹, Volumen de solución = 500 mL, pH = 10, [Cu²⁺] = 1.5 gL⁻¹, [S₂O₃⁻²] = 80 gL⁻¹, tiempo de lixiviación = 240 minutos.

De igual forma que en los efectos estudiados anteriormente, se mantuvo constante el pH con adiciones reguladas al reactor de NaOH al 0.2 M, el control de la temperatura se realizó mediante un termostato acoplado a una placa de calentamiento con agitación magnética.

Para dar seguimiento al avance de la reacción de disolución de la plata, a diferentes intervalos de tiempo fueron extraídas muestras de la solución lixiviada, las cuales fueron analizadas por Espectrofotometría de Absorción Atómica y de esta manera conocer la concentración de plata en la solución.

Los datos obtenidos para los diferentes experimentos realizados se muestran de la Tabla 4.35 a la 4.36 especificando el tiempo de reacción en el que se tomaron las muestras, concentración de Ag en solución $X_{[Ag]}$, y los valores obtenidos de la aplicación del modelo para control químico $Kt = 1 - (1 - X)^{1/3}$.

La representación gráfica de estos valores se muestra en la Figura 4.47 y 4.48.

Tabla 4.35. Lixiviación de Ag: *Efecto Presión Parcial de Oxígeno 0.2 atm*, Tamaño de Partícula = 149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL⁻¹, pH = 10, Volumen de Solución = 500 mL, Velocidad de Agitación= 750 min⁻¹, [S₂O₃²⁻]= 80 gL⁻¹, [Cu²⁺] = 1.5 gL⁻¹, Tiempo de Lixiviación= 240 min.

| Tiempo (min) | [Ag ⁺] Solución (ppm) | X _[Ag] | 1-(1-X) ^{1/3} |
|--------------|-----------------------------------|-------------------|------------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 0.3168 | 0.3960 | 0.154697 |
| 10 | 0.3430 | 0.4287 | 0.170259 |
| 20 | 0.3589 | 0.4486 | 0.179996 |
| 30 | 0.3552 | 0.4440 | 0.177710 |
| 45 | 0.3610 | 0.4512 | 0.181299 |
| 60 | 0.3572 | 0.4465 | 0.178944 |
| 90 | 0.3534 | 0.4417 | 0.176602 |
| 120 | 0.3496 | 0.4370 | 0.174273 |
| 180 | 0.3549 | 0.4436 | 0.177525 |
| 240 | 0.3690 | 0.4612 | 0.186303 |

$$K_{\text{exp}} = 2.0536\text{E-}5 \text{ min}^{-1}$$

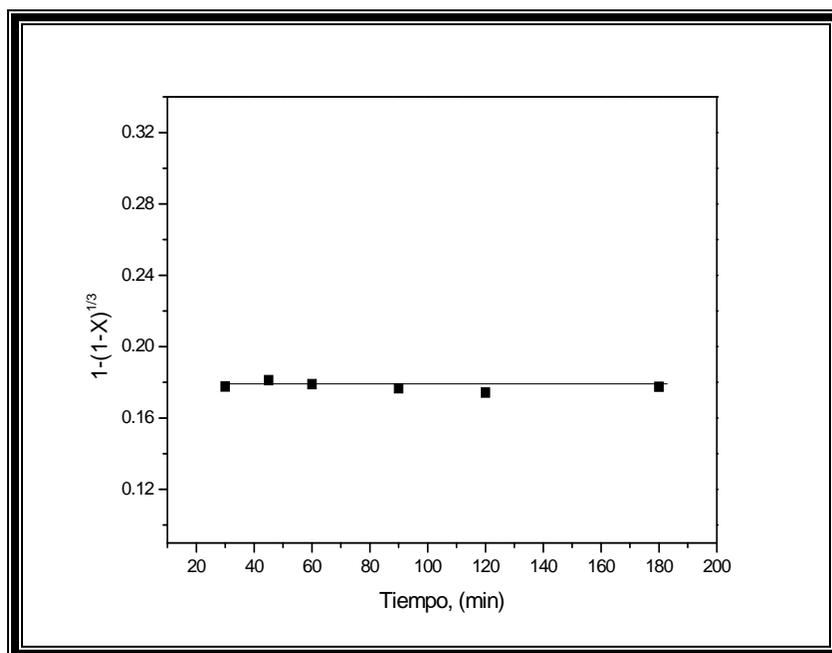


Figura 4.47. Representación gráfica del *Efecto Presión Parcial de Oxígeno 0.2 atm.*, Tamaño de Partícula = 149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL⁻¹, pH= 10, Volumen de Solución= 500 mL, Velocidad de Agitación= 750 min⁻¹, [S₂O₃²⁻]= 80 gL⁻¹, [Cu²⁺]= 1.5 gL⁻¹, Tiempo de Lixiviación= 240 min.

Tabla 4.36. Lixiviación de Ag: *Efecto Presión Parcial de Oxígeno 1 atm.*, Tamaño de Partícula = 149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL⁻¹, pH = 10, Volumen de Solución = 500 mL, Velocidad de Agitación= 750 min⁻¹, [S₂O₃²⁻] = 80 gL⁻¹, [Cu²⁺] = 1.5 gL⁻¹, Tiempo de Lixiviación= 240 min.

| Tiempo (min) | [Ag ⁺] Solución (ppm) | X _[Ag] | 1-(1-X) ^{1/3} |
|--------------|-----------------------------------|-------------------|------------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 0.3564 | 0.4455 | 0.178450 |
| 10 | 0.3822 | 0.4777 | 0.194696 |
| 20 | 0.4365 | 0.5456 | 0.231215 |
| 30 | 0.4992 | 0.6240 | 0.278234 |
| 45 | 0.5035 | 0.6293 | 0.281690 |
| 60 | 0.5076 | 0.6345 | 0.285016 |
| 90 | 0.5115 | 0.6393 | 0.288209 |
| 120 | 0.5244 | 0.6555 | 0.298981 |
| 180 | 0.5551 | 0.6938 | 0.326041 |
| 240 | 0.5940 | 0.7425 | 0.363801 |

$K_{exp} = 3.9634E-4 \text{ min}^{-1}$

$R=0.94$

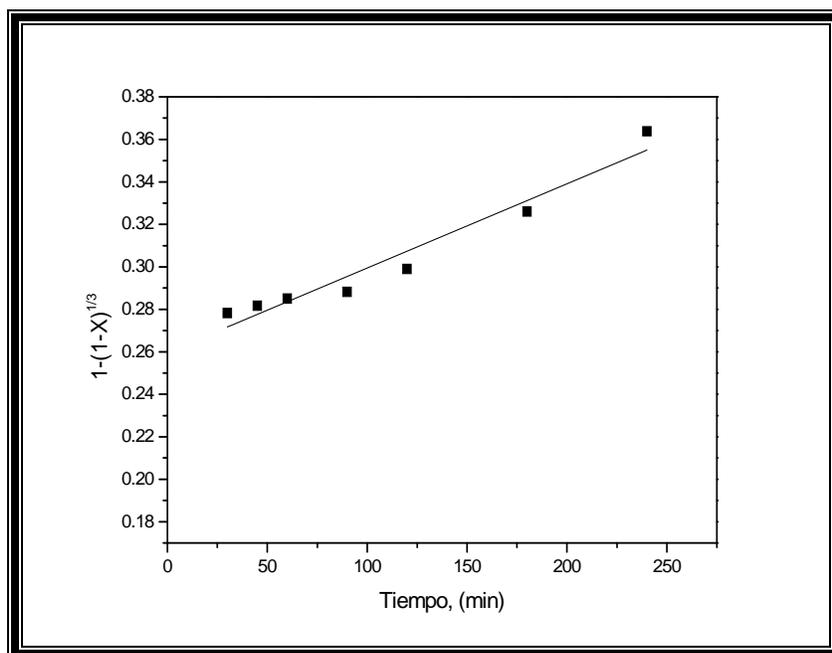


Figura 4.48. Representación gráfica del *Efecto Presión Parcial de Oxígeno 1 atm.*, Tamaño de Partícula = 149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL⁻¹, pH= 10, Volumen de Solución= 500 mL, Velocidad de Agitación= 750 min⁻¹, [S₂O₃²⁻] = 80 gL⁻¹, [Cu²⁺] = 1.5 gL⁻¹, Tiempo de Lixiviación= 240 min.

Es importante señalar que se observa en la Figura 4.49 una fuerte dependencia de la presión parcial de oxígeno sobre la velocidad de lixiviación de la plata, incrementándose de 46.12 % para la presión de 0.2 atm, hasta 74.25 % para 1.0 atm de presión del gas; es decir, se incrementa en un 30 % mas al incrementar la presión del gas, consecuencia de una mayor concentración de oxígeno.

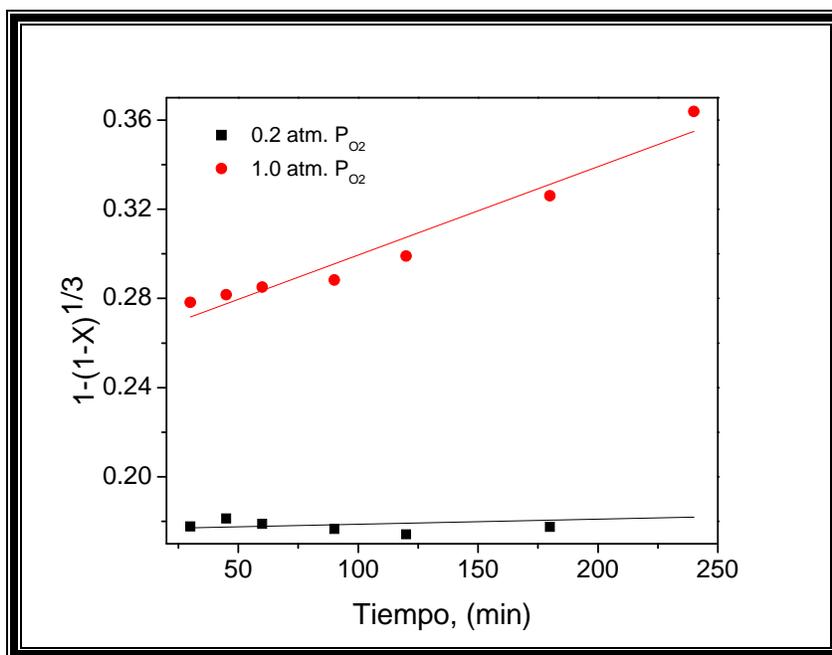


Figura 4.49. Extracción de Ag en función del tiempo, Representación gráfica del **Efecto Presión Parcial de Oxígeno**, Tamaño de Partícula = 149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL⁻¹, pH= 10, Volumen de Solución = 500 mL, Velocidad de Agitación= 750 min⁻¹, [S₂O₃²⁻] = 80 gL⁻¹, [Cu²⁺] = 1.5 gL⁻¹.

4.4.2.6 Efecto de la Temperatura

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

Las condiciones experimentales se muestran a continuación:

Parámetro variable: Temperatura (K) = 288, 298, 308, 318, 328.

Parámetros constantes: Tamaño de Partícula= 149 micras, $[S_2O_3^{2-}] = 80 \text{ gL}^{-1}$, Mineral= 40 gL^{-1} , velocidad de agitación= 750 min^{-1} , volumen de solución = 500 mL, pH= 10, Presión Parcial de Oxígeno= 1 atm, $[Cu^{2+}] = 1.5 \text{ gL}^{-1}$, $[S_2O_3^{2-}] = 1.5 \text{ gL}^{-1}$, tiempo de lixiviación= 240 minutos.

De igual forma que en los efectos estudiados anteriormente, se mantuvo constante el pH con adiciones reguladas al reactor de NaOH al 0.2 M, el control de la temperatura se realizó mediante un termostato acoplado a una placa de calentamiento con agitación magnética.

Para dar seguimiento al avance de la reacción de disolución de la plata, a diferentes intervalos de tiempo fueron extraídas muestras de la solución lixiviada, las cuales fueron analizadas por Espectrofotometría de Absorción Atómica y de esta manera conocer la concentración de plata en la solución.

Los datos obtenidos para los diferentes experimentos se muestran en las Tablas 4.37 a la 4.41, especificando los tiempos de reacción en los que se extrajeron las muestras y la concentración de Ag en solución $X_{[Ag]}$, además de los valores obtenidos de la aplicación del modelo para control químico $Kt = 1 - (1 - X)^{1/3}$, debido a que se comprobó que los datos experimentales se ajustan preferentemente a este modelo de tamaño constante, de núcleo decreciente en donde la reacción química controla el proceso.

La representación gráfica de los valores obtenidos en la serie de experimentos, se muestran en las Figuras 4.50 a la 4.54. En estas gráficas se puede apreciar que a mayor temperatura, el porcentaje de concentración de plata en la solución lixiviada se incrementa, ya que a temperaturas menores de 298 K la conversión es de 0.54 y para la temperatura de 328 K la conversión es de 0.96 en tiempos de 0 a 240 minutos, respectivamente, para ambos casos.

Lo cual representa un poco más del 60% de recuperación de plata en solución. Así mismo, se puede constatar que la velocidad de disolución de este metal precioso es mayor a temperaturas elevadas.

Las constantes experimentales de velocidad (K_{exp}) fueron calculadas de manera similar que en los efectos presentados anteriormente.

Tabla 4.37. Lixiviación de Ag: *Efecto Temperatura = 288 K*, Tamaño de Partícula = 149 micras, Mineral = 40 gL⁻¹, pH = 10, Volumen de Solución= 500 mL, Velocidad de Agitación= 750 min⁻¹, [S₂O₃²⁻] = 80 gL⁻¹, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, [Cu²⁺] = 1.5 gL⁻¹, Tiempo de Lixiviación= 240 min.

| Tiempo (min) | [Ag ⁺] Solución (ppm) | X _[Ag] | 1-(1-X) ^{1/3} |
|--------------|-----------------------------------|-------------------|------------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 0.2574 | 0.3217 | 0.12138 |
| 10 | 0.3038 | 0.3797 | 0.17128 |
| 20 | 0.3201 | 0.4001 | 0.17519 |
| 30 | 0.3456 | 0.4320 | 0.17183 |
| 45 | 0.3705 | 0.4631 | 0.18724 |
| 60 | 0.3760 | 0.4700 | 0.19073 |
| 90 | 0.3999 | 0.4998 | 0.20623 |
| 120 | 0.4232 | 0.5290 | 0.22195 |
| 180 | 0.4368 | 0.5460 | 0.23542 |
| 240 | 0.4500 | 0.5625 | 0.24085 |

$K_{exp} = 3.90776 \text{ E-4 min}^{-1}$

$R = 0.92$

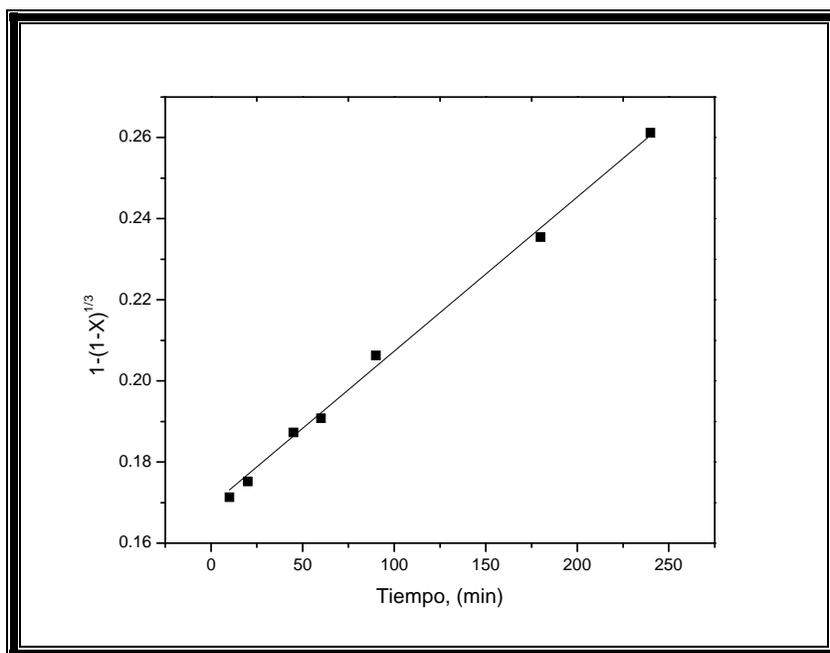


Figura 4.50. Representación gráfica del *Efecto Temperatura = 288 K*, Tamaño de Partícula = 149 micras, Mineral = 40 gL⁻¹, pH= 10, Volumen de Solución= 500 mL, Velocidad de Agitación= 750 min⁻¹, [S₂O₃²⁻] = 80 gL⁻¹, Presión Parcial de Oxígeno= 1atm, [Cu²⁺] = 1.5 gL⁻¹, Tiempo de Lixiviación= 240 min.

Tabla 4.38. Lixiviación de Ag: *Efecto Temperatura = 298 K*, Tamaño de Partícula = 149 micras, Mineral = 40 gL⁻¹, pH= 10, Volumen de Solución = 500 mL, Velocidad de Agitación= 750 min⁻¹, [S₂O₃²⁻] = 80 gL⁻¹, Presión Parcial de Oxígeno= 1atm, [Cu²⁺]= 1.5 gL⁻¹, Tiempo de Lixiviación= 240 min.

| Tiempo (min) | [Ag ⁺] Solución (ppm) | X _[Ag] | 1-(1-X) ^{1/3} |
|--------------|-----------------------------------|-------------------|------------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 0.3564 | 0.4455 | 0.17845 |
| 10 | 0.3822 | 0.4777 | 0.19469 |
| 20 | 0.4365 | 0.5456 | 0.23121 |
| 30 | 0.4992 | 0.6240 | 0.27823 |
| 45 | 0.5035 | 0.6293 | 0.28169 |
| 60 | 0.5076 | 0.6345 | 0.28501 |
| 90 | 0.5115 | 0.6393 | 0.28820 |
| 120 | 0.5244 | 0.6555 | 0.29898 |
| 180 | 0.5551 | 0.6938 | 0.32604 |
| 240 | 0.5940 | 0.7425 | 0.36380 |

$K_{exp} = 5.76353E-4 \text{ min}^{-1}$

$R=0.97$

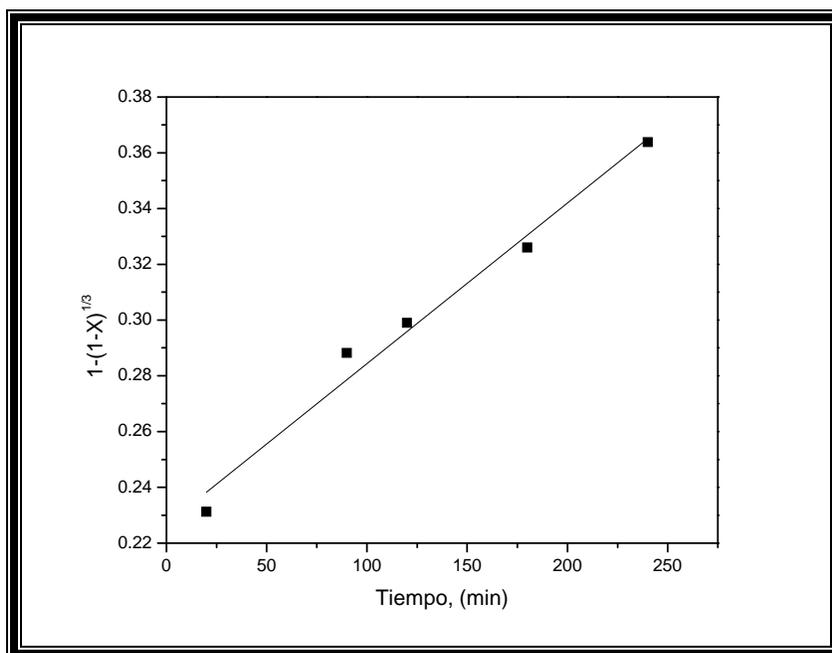


Figura 4.51. Representación gráfica del *Efecto Temperatura = 298 K*, Tamaño de Partícula = 149 micras, Mineral = 40 gL⁻¹, pH= 10, Volumen de Solución= 500 mL, Velocidad de Agitación= 750 min⁻¹, [S₂O₃²⁻] = 80 gL⁻¹, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, [Cu²⁺]= 1.5 gL⁻¹, Tiempo de Lixiviación= 240 min.

Tabla 4.39. Lixiviación de Ag: *Efecto Temperatura = 308 K*, Tamaño de Partícula = 149 micras, Mineral = 40 gL⁻¹, pH= 10, Volumen de Solución = 500 mL, Velocidad de Agitación= 750 min⁻¹, [S₂O₃²⁻] = 80 gL⁻¹, Presión Parcial de Oxígeno= 1atm, [Cu²⁺]= 1.5 gL⁻¹, Tiempo de Lixiviación= 240 min.

| Tiempo (min) | [Ag ⁺] Solución (ppm) | X _[Ag] | 1-(1-X) ^{1/3} |
|--------------|-----------------------------------|-------------------|------------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 0.3465 | 0.4331 | 0.17238 |
| 10 | 0.3724 | 0.4655 | 0.18844 |
| 20 | 0.3977 | 0.4971 | 0.20478 |
| 30 | 0.4224 | 0.5280 | 0.22140 |
| 45 | 0.4465 | 0.5581 | 0.23833 |
| 60 | 0.4512 | 0.5640 | 0.24172 |
| 90 | 0.4836 | 0.6045 | 0.26596 |
| 120 | 0.5152 | 0.6440 | 0.29126 |
| 180 | 0.5733 | 0.7166 | 0.34316 |
| 240 | 0.6480 | 0.8100 | 0.391575 |

$K_{exp} = 8.23274E-4 \text{ min}^{-1}$

$R=0.99$

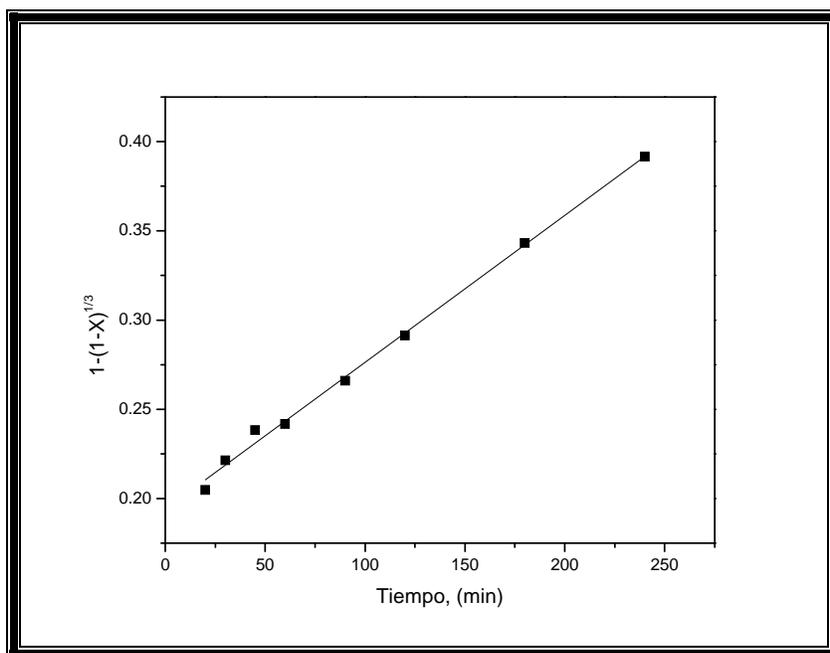


Figura 4.52. Representación gráfica del *Efecto Temperatura = 308 K*, Tamaño de Partícula = 149 micras, Mineral = 40 gL⁻¹, pH= 10, Volumen de Solución= 500 mL, Velocidad de Agitación= 750 min⁻¹, [S₂O₃²⁻] = 80 gL⁻¹, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, [Cu²⁺]= 1.5 gL⁻¹, Tiempo de Lixiviación= 240 min.

Tabla 4.40. Lixiviación de Ag: *Efecto Temperatura = 318 K*, Tamaño de Partícula= 149 micras, Mineral = 40 gL⁻¹, pH = 10, Volumen de Solución= 500 mL, Velocidad de Agitación= 750 min⁻¹, [S₂O₃²⁻] = 80 gL⁻¹, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, [Cu²⁺] = 1.5 gL⁻¹, Tiempo de Lixiviación= 240 min.

| Tiempo (min) | [Ag ⁺] Solución (ppm) | X _[Ag] | 1-(1-X) ^{1/3} |
|--------------|-----------------------------------|-------------------|------------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 0.3762 | 0.4702 | 0.19086 |
| 10 | 0.4116 | 0.5145 | 0.21402 |
| 20 | 0.4462 | 0.5577 | 0.23811 |
| 30 | 0.4608 | 0.5760 | 0.24874 |
| 45 | 0.4940 | 0.6175 | 0.27409 |
| 60 | 0.5358 | 0.6697 | 0.30878 |
| 90 | 0.558 | 0.6975 | 0.32871 |
| 120 | 0.5888 | 0.7360 | 0.36269 |
| 180 | 0.6188 | 0.7735 | 0.44063 |
| 240 | 0.6660 | 0.8325 | 0.51866 |

$K_{exp} = 1.39E-3 \text{ min}^{-1}$

$R=0.98$

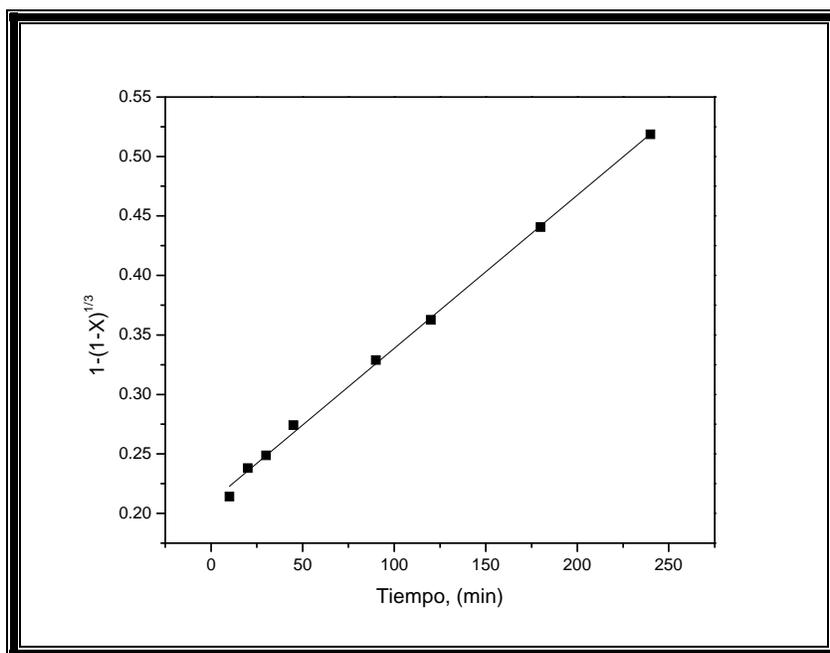


Figura 4.53. Representación gráfica del *Efecto Temperatura = 318 K*, Tamaño de Partícula = 149 micras, Mineral = 40 gL⁻¹, pH= 10, Volumen de Solución= 500 mL, Velocidad de Agitación= 750 min⁻¹, [S₂O₃²⁻] = 80 gL⁻¹, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, [Cu²⁺] = 1.5 gL⁻¹, Tiempo de Lixiviación= 240 min.

Tabla 4.41. Lixiviación de Ag: *Efecto Temperatura = 328 K*, Tamaño de Partícula = 149 micras, Mineral = 40 gL⁻¹, pH = 10, Volumen de Solución = 500 mL, Velocidad de Agitación= 750 min⁻¹, [S₂O₃²⁻] = 80 gL⁻¹, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, [Cu²⁺] = 1.5 gL⁻¹, Tiempo de Lixiviación= 240 min.

| Tiempo (min) | [Ag ⁺] Solución (ppm) | X _[Ag] | 1-(1-X) ^{1/3} |
|--------------|-----------------------------------|-------------------|------------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 0.4384 | 0.5481 | 0.23261 |
| 10 | 0.5015 | 0.6269 | 0.28013 |
| 20 | 0.5632 | 0.7041 | 0.33363 |
| 30 | 0.5952 | 0.7440 | 0.36511 |
| 45 | 0.6451 | 0.8064 | 0.42157 |
| 60 | 0.6753 | 0.8442 | 0.46195 |
| 90 | 0.7231 | 0.9039 | 0.57656 |
| 120 | 0.7613 | 0.9516 | 0.68396 |
| 180 | 0.7696 | 0.9621 | 0.89876 |
| 240 | 0.7745 | 0.9681 | 1.11356 |

$K_{exp} = 3.58E-3 \text{ min}^{-1}$

$R = 0.98$

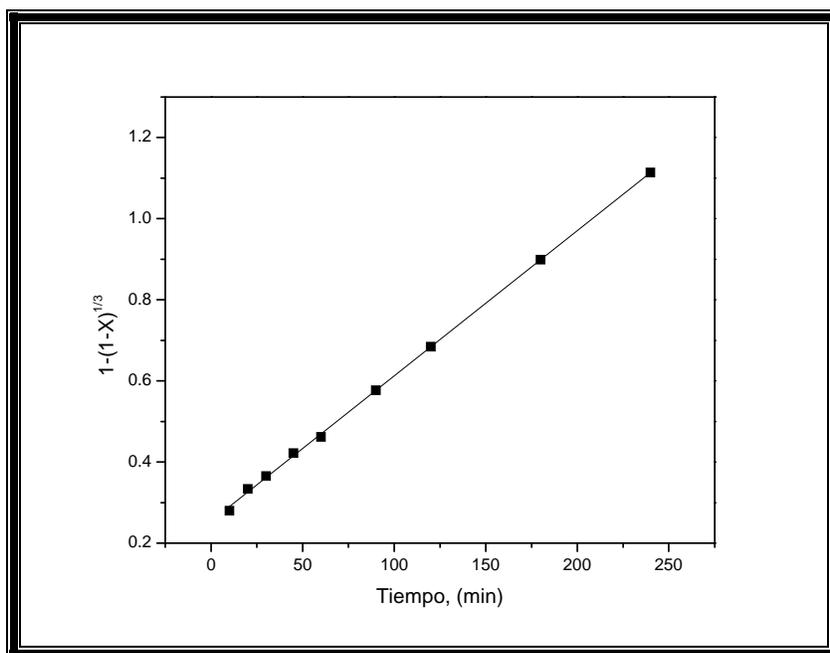


Figura 4.54. Representación gráfica del *Efecto Temperatura= 328 K*, Tamaño de Partícula = 149 micras, Mineral= 40 gL⁻¹, pH= 10, Volumen de Solución= 500 mL, Velocidad de Agitación= 750 min⁻¹, [S₂O₃²⁻] = 80 gL⁻¹, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm., [Cu²⁺] = 1.5 gL⁻¹, Tiempo de Lixiviación= 240 min.

En la Figura 4.55 se presentan los valores obtenidos de la extracción de Ag en base a la aplicación del modelo de control químico $Kt = 1 - (1 - X)^{1/3}$ en función del tiempo, para todas las temperaturas estudiadas.

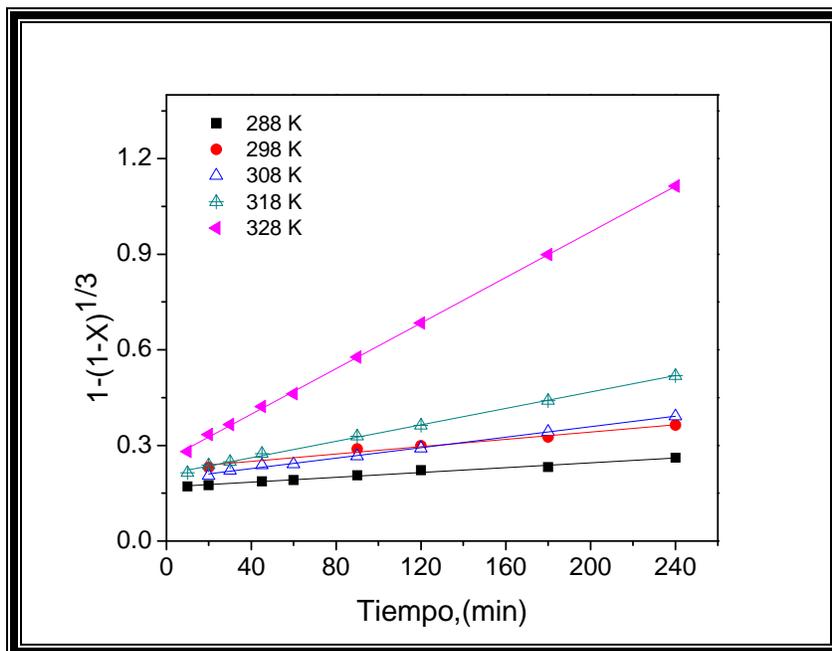


Figura 4.55. Extracción de Ag en función del tiempo, Representación gráfica del **Efecto Temperatura**, Tamaño de Partícula = 149 micras, Mineral = 40 gL⁻¹, pH= 10, Volumen de Solución = 500 mL, Velocidad de Agitación= 750 min⁻¹, [S₂O₃²⁻]=80 gL⁻¹, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, [Cu²⁺]=1.5gL⁻¹.

Con el objeto de profundizar en el estudio de cinética de reacción, se requiere determinar la energía de activación de las curvas de [Ag] en solución contra tiempo, obtenidas a partir de los experimentos de lixiviación de las escombreras en el sistema antes mencionado. La energía de activación está relacionada a la ecuación de Arrhenius de acuerdo a la siguiente ecuación.

$$\ln K = \ln A - (E_a/RT) \quad (27)$$

En la Figura 4.56 se representa el logaritmo neperiano de las constantes experimentales ($\ln K_{exp}$) en función del recíproco de la temperatura ($1/T$) mostrados en la Tabla 4.2. En esta figura se obtiene una pendiente negativa, la cual nos permite calcular la energía de activación del sistema, que para este caso fue establecida en 41 kJ mol^{-1} , indicando que la reacción química es el mecanismo controlador del proceso de lixiviación.

Tabla 4.42 Dependencia de K_{exp} en función de la temperatura.

| T (K) | 1000/T (K ⁻¹) | K_{exp} (min ⁻¹) | $\ln K_{exp}$ (min ⁻¹) |
|-------|---------------------------|--------------------------------|------------------------------------|
| 288 | 3.4722222 | 0.00039 | -7.84737605 |
| 298 | 3.3557047 | 0.00057 | -7.45879024 |
| 308 | 3.2467532 | 0.00082 | -7.10222148 |
| 318 | 3.1446540 | 0.00139 | -6.57845153 |
| 328 | 3.0487804 | 0.00358 | -5.63239248 |

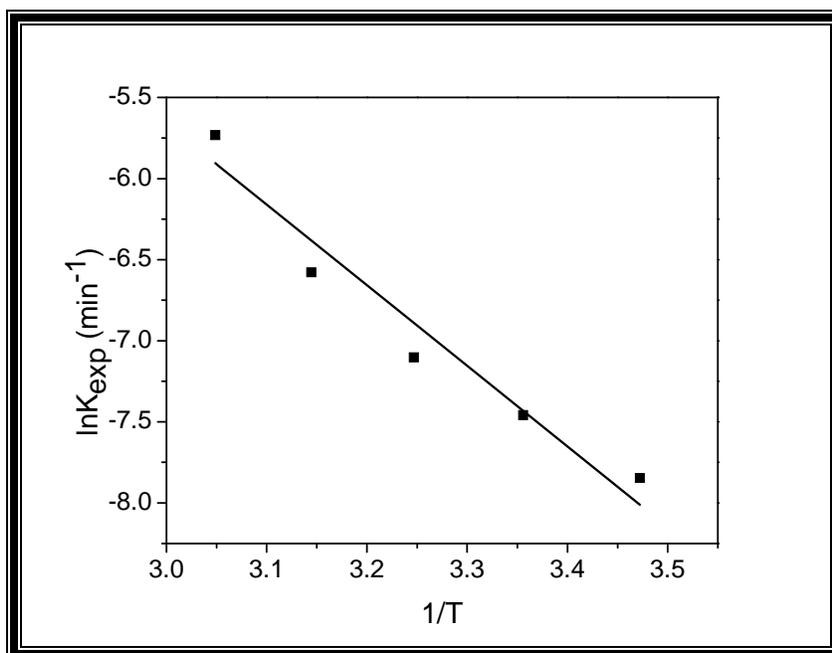


Figura 4.56. Dependencia de la K_{exp} frente a la temperatura:
Energía de activación $E_a = 41 \text{ kJ mol}^{-1}$.

4.4.1.7 Efecto de la Velocidad de Agitación

Para estudiar el efecto de la velocidad de agitación, sobre la velocidad de lixiviación de la plata contenida en las escombreras, se realizaron 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 (min^{-1}) = 250, 350, 450, 550, 650 y 750.

Parámetros constantes: Temperatura = 298 K, $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 80 \text{ gL}^{-1}$, Mineral = 40 gL^{-1} , pH=10, volumen de solución= 500 mL, Presión Parcial de Oxígeno = 1 atm, $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 80 \text{ gL}^{-1}$, $[\text{Cu}^{2+}] = 1.5 \text{ gL}^{-1}$, tiempo de lixiviación= 240 minutos.

De igual forma que en los efectos estudiados anteriormente, se mantuvo constante el pH con adiciones reguladas al reactor de NaOH al 0.2 M, el control de la temperatura se realizó mediante un termostato acoplado a una placa de calentamiento con agitación magnética.

Para dar seguimiento al avance de la reacción de disolución de la plata, a diferentes intervalos de tiempo fueron extraídas muestras de la solución lixiviada, las cuales fueron analizadas por Espectrofotometría de Absorción Atómica y de esta manera conocer la concentración de plata en la solución.

Los datos obtenidos para los diferentes experimentos se muestran en las Tablas 4.43 a la 4.48, especificando los tiempos de reacción en los que se extrajeron las muestras y la concentración de Ag en solución $X_{[\text{Ag}]}$, además de los valores obtenidos de la aplicación del modelo para control químico $Kt = 1 - (1 - X)^{1/3}$.

La representación gráfica de los valores obtenidos en la serie de experimentos, se muestran en las Figuras 4.57 a la 4.62, en las cuales, se observan menos datos que los presentados en las Tablas 4.43 a la 4.48, esto se debe a que en las figuras mencionadas, se grafican los datos experimentales que mejor se ajustaron al modelo de tamaño constante de núcleo decreciente en donde la reacción química controla el proceso.

Las constantes experimentales de velocidad (K_{exp}) fueron calculadas de manera similar que en los efectos presentados anteriormente, observándose que en el proceso de lixiviación de la plata, no existe influencia de la velocidad de agitación, sobre la velocidad global de la reacción debido a que se puede observar que en todos los experimentos prácticamente se obtuvo la misma pendiente la cual representa a la K_{exp} .

Tabla 4.43. Lixiviación de Ag: *Efecto velocidad de agitación* = 250 min^{-1} , Tamaño de Partícula= 149 micras, Temperatura= 298 K, Mineral= 40 gL^{-1} , pH = 10, Volumen de Solución = 500 mL, $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 80 \text{ gL}^{-1}$, $[\text{Cu}^{2+}] = 1.5 \text{ gL}^{-1}$, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, Tiempo de Lixiviación= 240 min.

| Tiempo (min) | [Ag ⁺] Solución (ppm) | X _[Ag] | 1-(1-X) ^{1/3} |
|--------------|-----------------------------------|-------------------|------------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 0.3100 | 0.3875 | 0.150750 |
| 10 | 0.3464 | 0.4330 | 0.172362 |
| 20 | 0.3919 | 0.4898 | 0.200990 |
| 30 | 0.4169 | 0.5212 | 0.217686 |
| 45 | 0.4222 | 0.5277 | 0.221278 |
| 60 | 0.4272 | 0.5340 | 0.224764 |
| 90 | 0.4321 | 0.5401 | 0.228140 |
| 120 | 0.4553 | 0.5691 | 0.244743 |
| 180 | 0.4871 | 0.6089 | 0.268739 |
| 240 | 0.5636 | 0.7045 | 0.287812 |

$K_{\text{exp}} = 3.42304\text{E-}4 \text{ min}^{-1}$

R=0.99

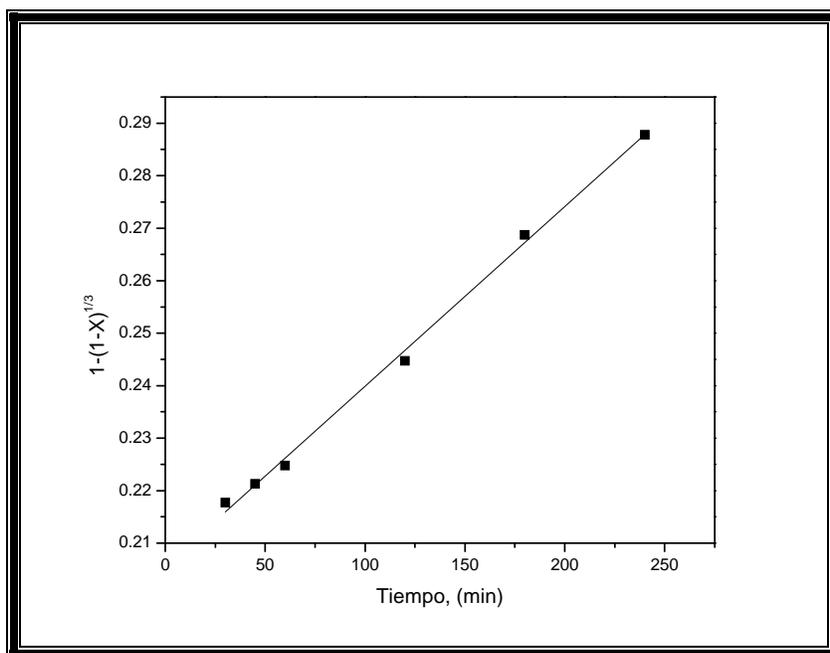


Figura 4.57 Representación gráfica del *Efecto velocidad de agitación* = 250 min^{-1} , Tamaño de Partícula= 149 micras, Temperatura= 298 K, Mineral= 40 gL^{-1} , pH= 10, Volumen de Solución= 500 mL, $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 80 \text{ gL}^{-1}$, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, $[\text{Cu}^{2+}] = 1.5 \text{ gL}^{-1}$, Tiempo de Lixiviación= 240 min.

Tabla 4.44. Lixiviación de Ag: *Efecto velocidad de agitación* = 350 min^{-1} , Tamaño de Partícula= 149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL^{-1} , pH = 10, Volumen de Solución = 500 mL, $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 80 \text{ gL}^{-1}$, $[\text{Cu}^{2+}] = 1.5 \text{ gL}^{-1}$, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, Tiempo de Lixiviación= 240 min.

| Tiempo (min) | [Ag ⁺] Solución (ppm) | X _[Ag] | 1-(1-X) ^{1/3} |
|--------------|-----------------------------------|-------------------|------------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 0.3200 | 0.4000 | 0.156567 |
| 10 | 0.3662 | 0.4578 | 0.184584 |
| 20 | 0.3919 | 0.4898 | 0.200990 |
| 30 | 0.4266 | 0.5333 | 0.224344 |
| 45 | 0.4414 | 0.5517 | 0.234695 |
| 60 | 0.4557 | 0.5696 | 0.245038 |
| 90 | 0.4696 | 0.5871 | 0.255369 |
| 120 | 0.4739 | 0.5924 | 0.258571 |
| 180 | 0.5055 | 0.6319 | 0.283354 |
| 240 | 0.5272 | 0.6590 | 0.301425 |

$K_{\text{exp}} = 3.62121\text{E-}4 \text{ min}^{-1}$

R=0.99

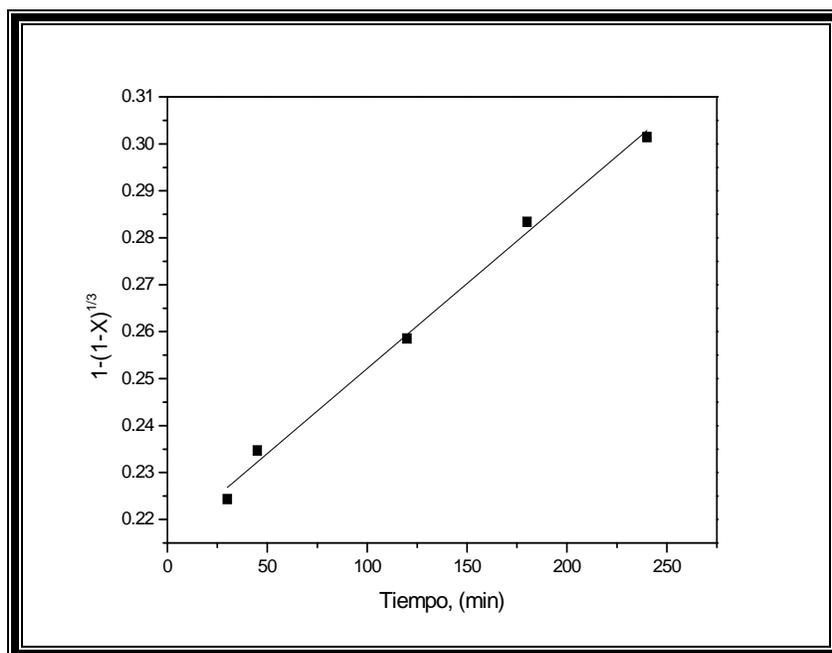


Figura 4.58. Representación gráfica del *Efecto velocidad de agitación* = 350 min^{-1} , Tamaño de Partícula= 149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL^{-1} , pH= 10, Volumen de Solución= 500 mL, $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 80 \text{ gL}^{-1}$, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, $[\text{Cu}^{2+}] = 1.5 \text{ gL}^{-1}$, Tiempo de Lixiviación= 240 min.

Tabla 4.45. Lixiviación de Ag: *Efecto velocidad de agitación* = 450 min^{-1} , Tamaño de Partícula= 149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL^{-1} , pH = 10, Volumen de Solución = 500 mL, $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 80 \text{ gL}^{-1}$, $[\text{Cu}^{2+}] = 1.5 \text{ gL}^{-1}$, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, Tiempo de Lixiviación= 240 min.

| Tiempo (min) | [Ag ⁺] Solución (ppm) | X _[Ag] | 1-(1-X) ^{1/3} |
|--------------|-----------------------------------|-------------------|------------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 0.3663 | 0.4578 | 0.189319 |
| 10 | 0.3920 | 0.4900 | 0.206299 |
| 20 | 0.4268 | 0.5335 | 0.249637 |
| 30 | 0.4416 | 0.5520 | 0.252806 |
| 45 | 0.4655 | 0.5818 | 0.257559 |
| 60 | 0.4794 | 0.5992 | 0.262312 |
| 90 | 0.4836 | 0.6045 | 0.271818 |
| 120 | 0.4876 | 0.6095 | 0.281324 |
| 180 | 0.5187 | 0.6483 | 0.300337 |
| 240 | 0.5760 | 0.7200 | 0.319349 |

$$K_{\text{exp}} = 3.16873\text{E-}4 \text{ min}^{-1}$$

$$R = 0.98$$

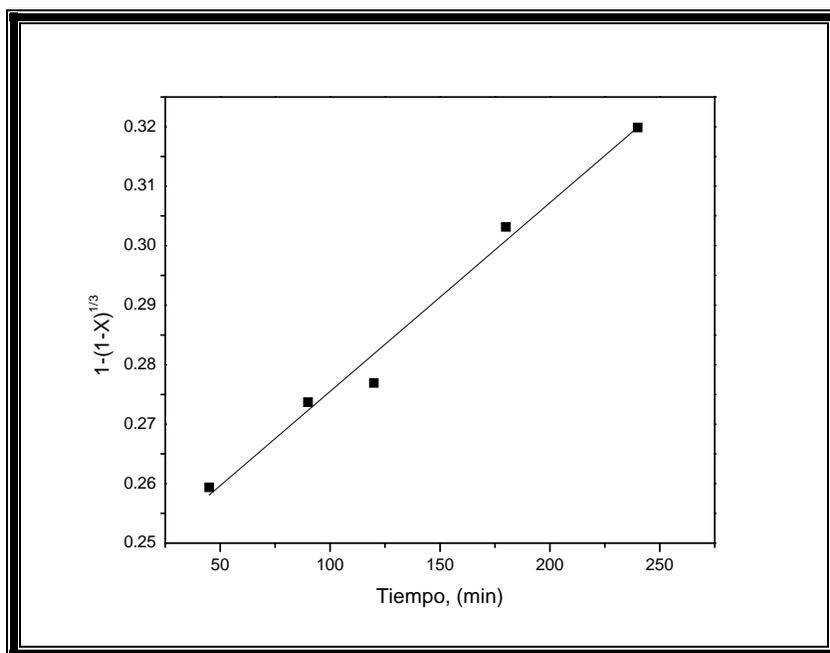


Figura 4.59. Representación gráfica del *Efecto Velocidad de agitación* = 450 min^{-1} , Tamaño de Partícula = 149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL^{-1} , pH= 10, Volumen de Solución= 500 mL, $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 80 \text{ gL}^{-1}$, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, $[\text{Cu}^{2+}] = 1.5 \text{ gL}^{-1}$, Tiempo de Lixiviación= 240 min.

Tabla 4.46. Lixiviación de Ag: *Efecto velocidad de agitación* = 550 min^{-1} , Tamaño de Partícula= 149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL^{-1} , pH = 10, Volumen de Solución = 500 mL, $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 80 \text{ gL}^{-1}$, $[\text{Cu}^{2+}] = 1.5 \text{ gL}^{-1}$, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, Tiempo de Lixiviación= 240 min.

| Tiempo (min) | [Ag ⁺] Solución (ppm) | X _[Ag] | 1-(1-X) ^{1/3} |
|--------------|-----------------------------------|-------------------|------------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 0.3564 | 0.4455 | 0.178450 |
| 10 | 0.4018 | 0.5022 | 0.207491 |
| 20 | 0.4365 | 0.5456 | 0.231215 |
| 30 | 0.4800 | 0.6000 | 0.263193 |
| 45 | 0.4940 | 0.6175 | 0.274099 |
| 60 | 0.4982 | 0.6227 | 0.277435 |
| 90 | 0.4929 | 0.6161 | 0.273230 |
| 120 | 0.5060 | 0.6325 | 0.283715 |
| 180 | 0.5460 | 0.6825 | 0.317795 |
| 240 | 0.5850 | 0.7312 | 0.354668 |

$K_{\text{exp}} = 4.044\text{E-}4 \text{ min}^{-1}$

R=0.98

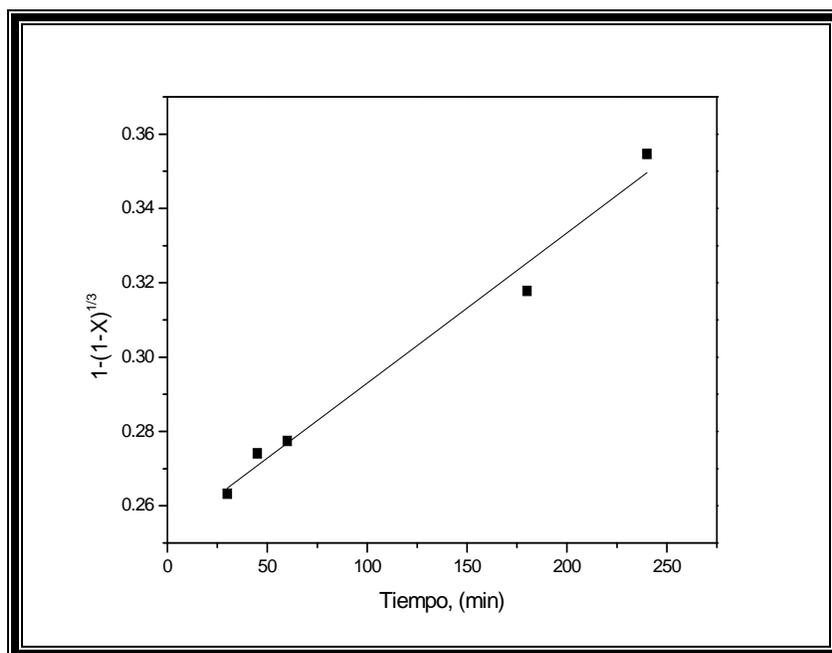


Figura 4.60. Representación gráfica del *Efecto Velocidad de agitación* = 550 min^{-1} , Tamaño de Partícula = 149 micras, Temperatura = 298 K, Minera = 40 gL^{-1} , pH= 10, Volumen de Solución= 500 mL, $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 80 \text{ gL}^{-1}$, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, $[\text{Cu}^{2+}] = 1.5 \text{ gL}^{-1}$, Tiempo de Lixiviación= 240 min.

Tabla 4.47. Lixiviación de Ag: *Efecto velocidad de agitación* = 650 min^{-1} , Tamaño de Partícula= 149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL^{-1} , pH = 10, Volumen de Solución = 500 mL, $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 80 \text{ gL}^{-1}$, $[\text{Cu}^{2+}] = 1.5 \text{ gL}^{-1}$, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, Tiempo de Lixiviación= 240 min.

| Tiempo (min) | [Ag ⁺] Solución (ppm) | X _[Ag] | 1-(1-X) ^{1/3} |
|--------------|-----------------------------------|-------------------|------------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 0.3564 | 0.4455 | 0.178450 |
| 10 | 0.4018 | 0.5022 | 0.207491 |
| 20 | 0.4268 | 0.5335 | 0.224436 |
| 30 | 0.4512 | 0.5640 | 0.241721 |
| 45 | 0.4560 | 0.5700 | 0.245215 |
| 60 | 0.4888 | 0.6110 | 0.270010 |
| 90 | 0.4836 | 0.6045 | 0.265967 |
| 120 | 0.5152 | 0.6440 | 0.291265 |
| 180 | 0.5460 | 0.6825 | 0.317795 |
| 240 | 0.6030 | 0.7537 | 0.373205 |

$K_{\text{exp}} = 6.58555\text{E-}4 \text{ min}^{-1}$

R=0.98

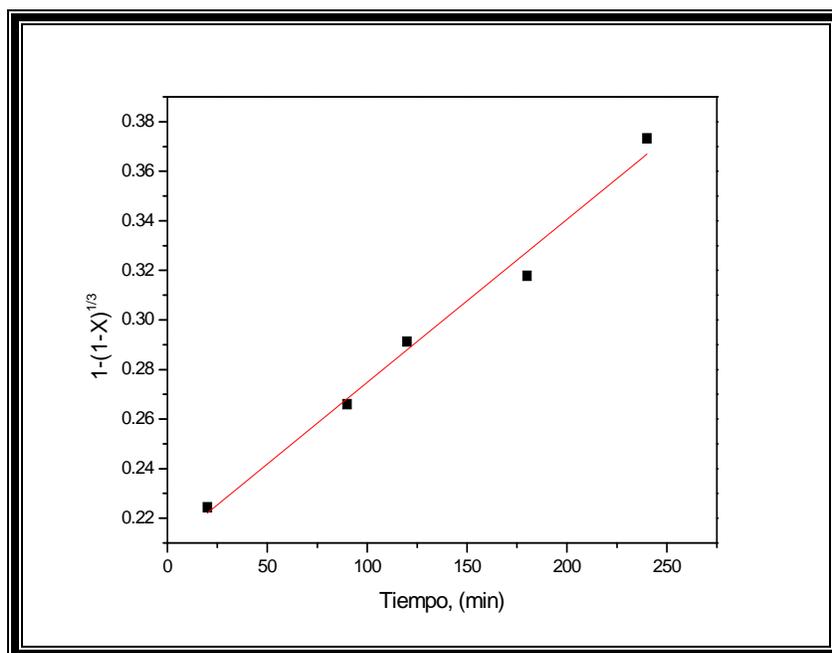


Figura 4.61 Representación gráfica del *Efecto Velocidad de agitación* = 650 min^{-1} , Tamaño de Partícula= 149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL^{-1} , pH= 10, Volumen de Solución= 500 mL, $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 80 \text{ gL}^{-1}$, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, $[\text{Cu}^{2+}] = 1.5 \text{ gL}^{-1}$, Tiempo de Lixiviación= 240 min.

Tabla 4.48. Lixiviación de Ag: *Efecto velocidad de agitación* = 750 min^{-1} , Tamaño de Partícula= 149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL^{-1} , pH = 10, Volumen de Solución = 500 mL, $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 80 \text{ gL}^{-1}$, $[\text{Cu}^{2+}] = 1.5 \text{ gL}^{-1}$, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, Tiempo de Lixiviación= 240 min.

| Tiempo (min) | [Ag ⁺] Solución (ppm) | X _[Ag] | 1-(1-X) ^{1/3} |
|--------------|-----------------------------------|-------------------|------------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 0.3564 | 0.4455 | 0.178450 |
| 10 | 0.3822 | 0.4777 | 0.194696 |
| 20 | 0.4365 | 0.5456 | 0.231215 |
| 30 | 0.4992 | 0.6240 | 0.278234 |
| 45 | 0.5035 | 0.6293 | 0.281690 |
| 60 | 0.5076 | 0.6345 | 0.285016 |
| 90 | 0.5115 | 0.6393 | 0.288209 |
| 120 | 0.5244 | 0.6555 | 0.298981 |
| 180 | 0.5551 | 0.6938 | 0.326041 |
| 240 | 0.5940 | 0.7425 | 0.363801 |

$K_{\text{exp}} = 4.17035\text{E-}4 \text{ min}^{-1}$

R=0.96

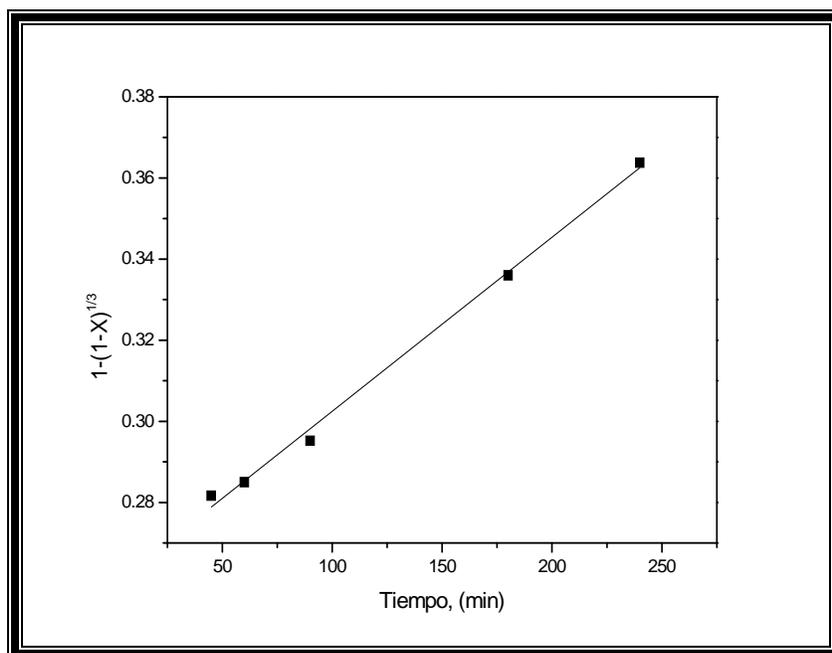


Figura 4.62. Representación gráfica del *Efecto Velocidad de agitación* = 750 min^{-1} , Tamaño de Partícula = 149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL^{-1} , pH= 10, Volumen de Solución= 500 mL, $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 80 \text{ gL}^{-1}$, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, $[\text{Cu}^{2+}] = 1.5 \text{ gL}^{-1}$, Tiempo de Lixiviación= 240 min.

En la Figura 4.63 se representan los valores obtenidos en base a la aplicación del modelo de control químico en función del tiempo, para todas las velocidades de agitación estudiadas. Como se puede observar la velocidad global del proceso de lixiviación de la plata, es independiente de la velocidad de agitación.

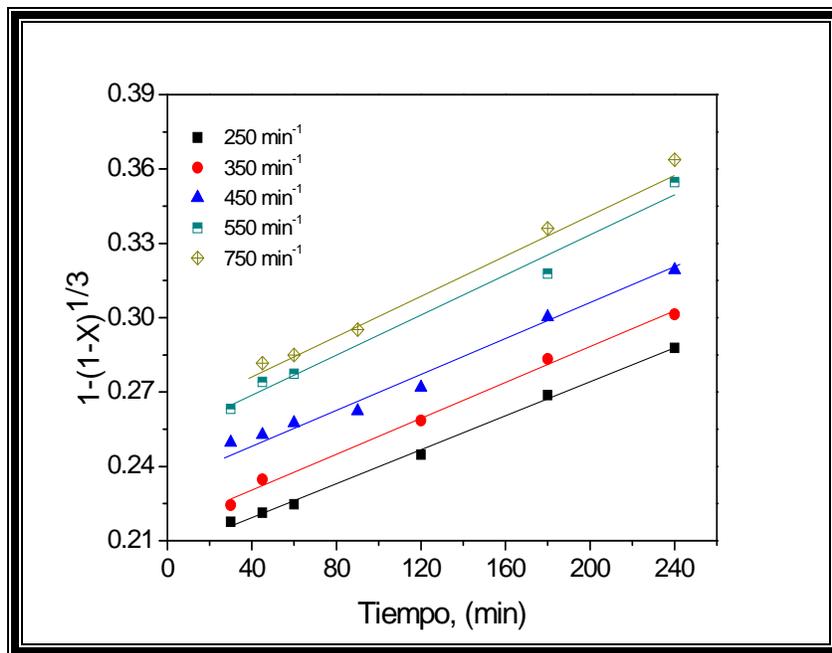


Figura 4.63. Extracción de Ag en función del tiempo, Representación gráfica del **Efecto Velocidad de agitación**, Tamaño de Partícula = 149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL⁻¹, pH= 10, Volumen de Solución = 500 mL, [S₂O₃²⁻] = 80 gL⁻¹, [Cu²⁺] = 1.5 gL⁻¹, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm.

En la Tabla 4.49 y en la Figura 4.64 se representan las constantes de velocidad experimentales en función de la velocidad de agitación (min⁻¹) confirmándose que no existe efecto de la velocidad de agitación sobre la velocidad de lixiviación en el rango estudiado.

Tabla 4.49 Dependencia de K_{exp} en función de la Velocidad de Agitación.

| Velocidad de Agitación | K_{exp} |
|------------------------|-----------|
| 250 | 0.0583 |
| 350 | 0.0585 |
| 450 | 0.0587 |
| 550 | 0.0587 |
| 750 | 0.0587 |

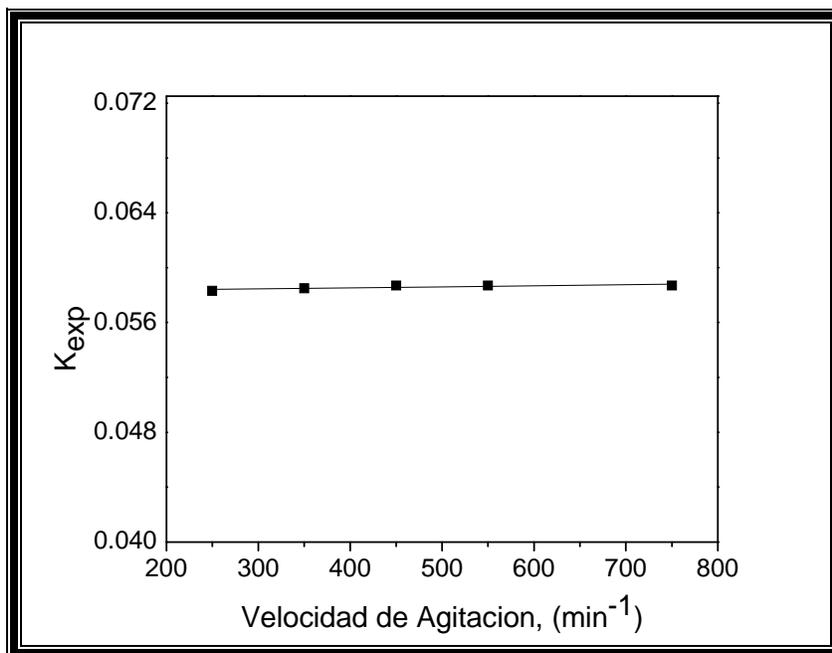


Figura 4.64. Dependencia de la K_{exp} en función de la Velocidad de Agitación.

Finalmente la expresión cinética para la lixiviación de plata en medio $S_2O_3^{2-}-O_2-Cu^{2+}$ se puede expresar de la siguiente manera:

$$1 - (1 - X)^{\frac{1}{3}} = 1.6 \times 10^4 e^{-\frac{41000}{RT}} [S_2O_3^{2-}]^{0.4} [Cu^{2+}]^{0.4} t \quad (28)$$

La expresión muestra el efecto del tiempo y las concentraciones de $S_2O_3^{2-}$ y Cu^{2+} en la fracción de plata que es convertida en producto, y la cual es válida en el rango de temperaturas de 288 a 328 K y en el rango de concentraciones de 5 a 15 gL⁻¹ de $S_2O_3^{2-}$ y de 0.25 a 1.5 gL⁻¹ de Cu^{2+} .

4.4.3 SISTEMA $\text{Ag-S}_2\text{O}_3^{2-} - \text{O}_2 - \text{Zn}^{2+}$

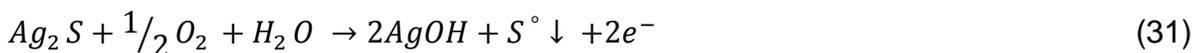
4.4.3.1 ESTEQUIOMETRIA DE LA REACCIÓN:

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 plata en dos formas presentes como Ag metálica y sulfuro de Ag.

Para el caso de la plata metálica se presentan las siguientes ecuaciones (29 y 30)



La disolución del sulfuro de plata en la solución de tiosulfatos se lleva a cabo de la siguiente manera:



El primer efecto en ser evaluado en este sistema fue la concentración de tiosulfatos, debido a que el tamaño de partícula se evaluó en el sistema $\text{Ag-S}_2\text{O}_3^{2-} - \text{O}_2 - \text{Cu}^{2+}$.

4.4.3.2 Efecto de la Concentración de Tiosulfatos ($[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$)

Con la finalidad de determinar el efecto que tiene la concentración del agente complejante sobre la velocidad de lixiviación de la plata, contenida en las escombreras, se realizaron una serie de experimentos variando la concentración de $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$, manteniendo los demás parámetros constantes.

Parámetro Variable: Concentración de tiosulfatos $[S_2O_3^{2-}]$ (gL^{-1}) = 5, 10, 20, 40, 80 y 100.

Parámetros Constantes: Tamaño de Partícula = 149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL^{-1} , pH= 6, Volumen de Solución = 500 mL, Velocidad de Agitación= 750 min^{-1} , $[Zn^{2+}]$ = 4.4 gL^{-1} , Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, Tiempo de lixiviación= 240 minutos.

Con adiciones controladas de H_2SO_4 al 1% se mantuvo constante el pH durante todos los experimentos. El avance de la reacción fue evaluado, mediante el análisis de las muestras extraídas del proceso de lixiviación, a los diferentes intervalos de tiempo, utilizando la técnica de Espectrofotometría de Absorción Atómica.

Los resultados obtenidos de los experimentos realizados con diferentes concentraciones de tiosulfatos se muestran en las Tablas 4.50 a la 4.55, en las cuales se especifican, los tiempos de extracción de las muestras, la concentración de plata en solución $X_{[Ag]}$, y los valores obtenidos de la aplicación del modelo para control químico $Kt= 1-(1-X)^{1/3}$.

La representación gráfica de estos valores se muestran de la Figura 4.65 a la 4.70, como se puede apreciar la lixiviación de la plata se lleva a cabo de forma instantánea, sin presentar periodo de inducción, destacando que al incrementar la concentración del complejante aumenta la concentración de plata en solución en el rango de 5 a 40 gL^{-1} del complejante.

Alcanzando un máximo de 69.4 % de plata disuelta al utilizar 40 gL^{-1} ; sin embargo, en el rango de 80 a 100 gL^{-1} la disolución del metal precioso se encuentra en un porcentaje promedio de 62% a tiempos iguales de reacción.

De la etapa de conversión progresiva, se calcularon las respectivas constantes experimentales K_{exp} de la velocidad para cada concentración de tiosulfato, las cuales fueron calculadas por regresión lineal, gráficamente el tiempo frente a los valores obtenidos del

modelo para control químico, obtenido en función de la conversión de $X_{[Ag]}$. La pendiente resultante representa la constante experimental (K_{exp}).

Los resultados indican que la velocidad de lixiviación de la Ag se vuelve más rápida a medida que se incrementa la concentración del complejante en el rango de 5 a 20 gL^{-1} , después de esta concentración la velocidad de disolución del metal precioso no se ve afectada por la concentración del tiosulfato y permanece constante.

Tabla 4.50. Lixiviación de Ag: *Efecto* $[S_2O_3^{2-}] = 5 \text{ gL}^{-1}$, Tamaño de Partícula = 149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL^{-1} , pH = 6, Volumen de Solución = 500 mL, Velocidad de Agitación = 750 min^{-1} , $[Zn^{2+}] = 4.4 \text{ gL}^{-1}$, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, Tiempo de lixiviación = 240 min.

| Tiempo (min) | $[Ag^+]$ Solución (ppm) | $X_{[Ag]}$ | $1-(1-X)^{1/3}$ |
|--------------|-------------------------|------------|-----------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 0.1485 | 0.14009 | 0.049066 |
| 10 | 0.1470 | 0.13867 | 0.048544 |
| 20 | 0.1650 | 0.15566 | 0.054839 |
| 40 | 0.2114 | 0.19949 | 0.071486 |
| 60 | 0.2855 | 0.26937 | 0.085121 |
| 90 | 0.3082 | 0.28318 | 0.099482 |
| 120 | 0.3266 | 0.30819 | 0.115575 |
| 180 | 0.4160 | 0.39251 | 0.153076 |
| 240 | 0.5125 | 0.48350 | 0.197664 |

$K_{exp} = 6.32069E-4 \text{ min}^{-1}$

$R = 0.99$

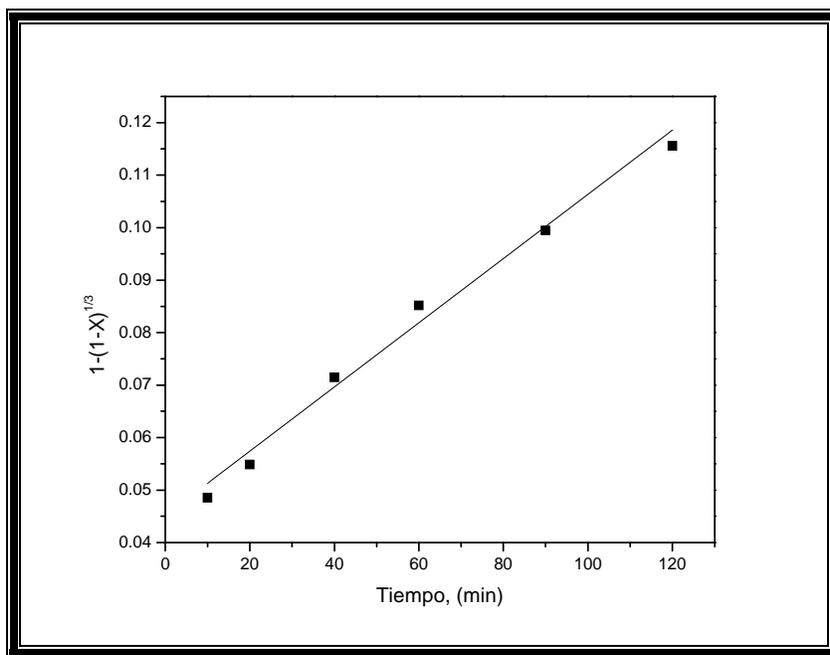


Figura 4.65. Representación gráfica del *Efecto* $[S_2O_3^{2-}] = 5 \text{ gL}^{-1}$, Tamaño de Partícula = 149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL^{-1} , pH = 6, Volumen de Solución = 500 mL, Velocidad de Agitación = 750 min^{-1} , $[Zn^{2+}] = 4.4 \text{ gL}^{-1}$, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, Tiempo de lixiviación = 240 min.

Tabla 4.51. Lixiviación de Ag: *Efecto* $[S_2O_3^{2-}] = 10 \text{ gL}^{-1}$, Tamaño de Partícula= 149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL^{-1} , pH = 6, Volumen de Solución = 500 mL, Velocidad de Agitación= 750 min^{-1} , $[Zn^{2+}] = 4.4 \text{ gL}^{-1}$, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, Tiempo de lixiviación = 240 min.

| Tiempo (min) | $[Ag^+]$ Solución (ppm) | $X_{[Ag]}$ | $1-(1-X)^{1/3}$ |
|--------------|-------------------------|------------|-----------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 0.1683 | 0.15877 | 0.056002 |
| 10 | 0.2058 | 0.19419 | 0.089027 |
| 20 | 0.2718 | 0.25643 | 0.094046 |
| 40 | 0.3366 | 0.31757 | 0.119590 |
| 60 | 0.3715 | 0.35048 | 0.133976 |
| 90 | 0.4340 | 0.40948 | 0.161036 |
| 120 | 0.4857 | 0.45823 | 0.184786 |
| 180 | 0.5182 | 0.48889 | 0.200464 |
| 240 | 0.5770 | 0.54441 | 0.230533 |

$$K_{exp} = 8.8670E-4 \text{ min}^{-1}$$

$$R = 0.99$$

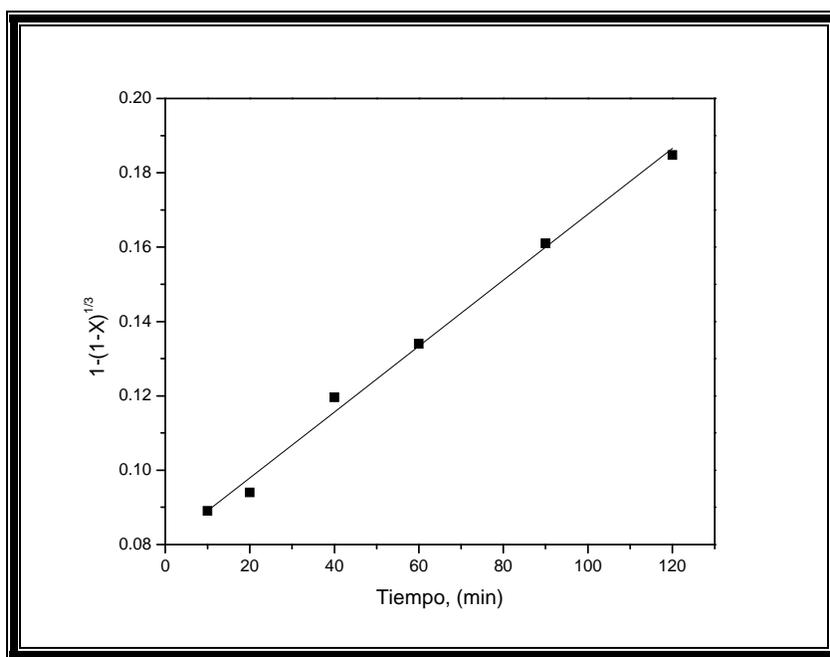


Figura 4.66. Representación gráfica del *Efecto* $[S_2O_3^{2-}] = 10 \text{ gL}^{-1}$, Tamaño de Partícula = 149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL^{-1} , pH= 6, Volumen de Solución= 500 mL, Velocidad de Agitación= 750 min^{-1} , $[Zn^{2+}] = 4.4 \text{ gL}^{-1}$, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, Tiempo de lixiviación = 240 min.

Tabla 4.52. Lixiviación de Ag: *Efecto* $[S_2O_3^{2-}] = 20 \text{ gL}^{-1}$, Tamaño de Partícula= 149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL^{-1} , pH = 6, Volumen de Solución = 500 mL, Velocidad de Agitación= 750 min^{-1} , $[Zn^{2+}] = 4.4 \text{ gL}^{-1}$, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, Tiempo de lixiviación = 240 min.

| Tiempo (min) | [Ag ⁺] Solución (ppm) | X _[Ag] | 1-(1-X) ^{1/3} |
|--------------|-----------------------------------|-------------------|------------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 0.2575 | 0.24292 | 0.088593 |
| 10 | 0.2842 | 0.26816 | 0.098836 |
| 20 | 0.3107 | 0.29319 | 0.109226 |
| 40 | 0.3655 | 0.34486 | 0.131487 |
| 60 | 0.4096 | 0.38643 | 0.150257 |
| 90 | 0.4433 | 0.41820 | 0.184260 |
| 120 | 0.5043 | 0.47581 | 0.216961 |
| 180 | 0.5550 | 0.52358 | 0.282360 |
| 240 | 0.5952 | 0.56157 | 0.347861 |

$K_{exp} = 0.00109 \text{ min}^{-1}$

R=0.99

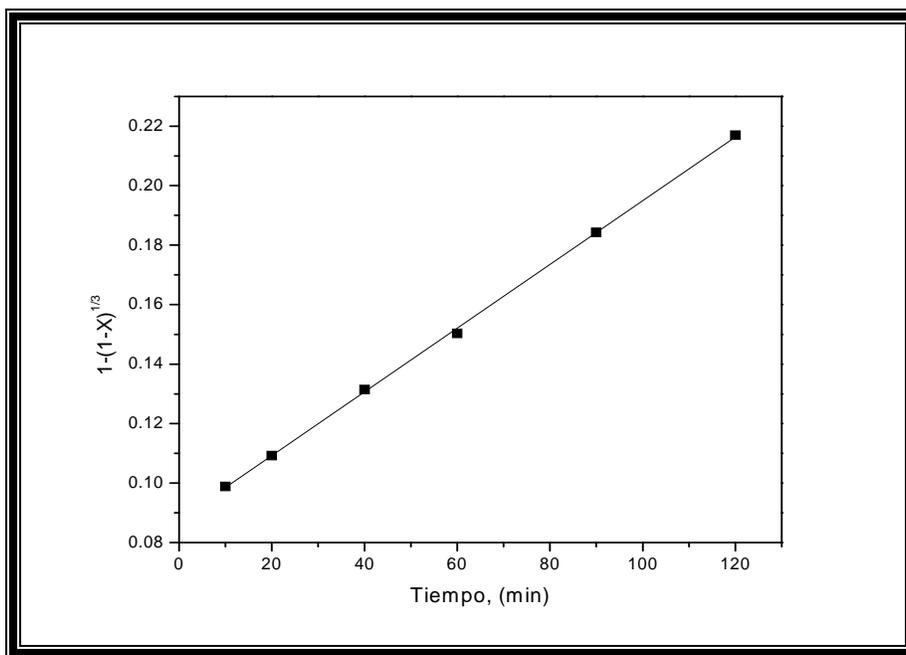


Figura 4.67. Representación gráfica del *Efecto* $[S_2O_3^{2-}] = 20 \text{ gL}^{-1}$, Tamaño de Partícula = 149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL^{-1} , pH= 6, Volumen de Solución= 500 mL, Velocidad de Agitación= 750 min^{-1} , $[Zn^{2+}] = 4.4 \text{ gL}^{-1}$, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, Tiempo de lixiviación = 240 min.

Tabla 4.53. Lixiviación de Ag: *Efecto* $[S_2O_3^{2-}] = 40 \text{ gL}^{-1}$, Tamaño de Partícula= 149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL^{-1} , pH = 6, Volumen de Solución = 500 mL, Velocidad de Agitación= 750 min^{-1} , $[Zn^{2+}] = 4.4 \text{ gL}^{-1}$, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, Tiempo de lixiviación = 240 min.

| Tiempo (min) | $[Ag^+]$ Solución (ppm) | $X_{[Ag]}$ | $1-(1-X)^{1/3}$ |
|--------------|-------------------------|------------|-----------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 0.3565 | 0.33636 | 0.127744 |
| 10 | 0.4315 | 0.40712 | 0.159919 |
| 20 | 0.4567 | 0.43089 | 0.171298 |
| 40 | 0.5007 | 0.47241 | 0.191963 |
| 60 | 0.5629 | 0.53111 | 0.223115 |
| 90 | 0.6239 | 0.58864 | 0.256286 |
| 120 | 0.6554 | 0.61837 | 0.293060 |
| 180 | 0.7055 | 0.66564 | 0.305931 |
| 240 | 0.7356 | 0.69403 | 0.326161 |

$K_{exp} = 0.00122 \text{ min}^{-1}$

$R = 0.99$

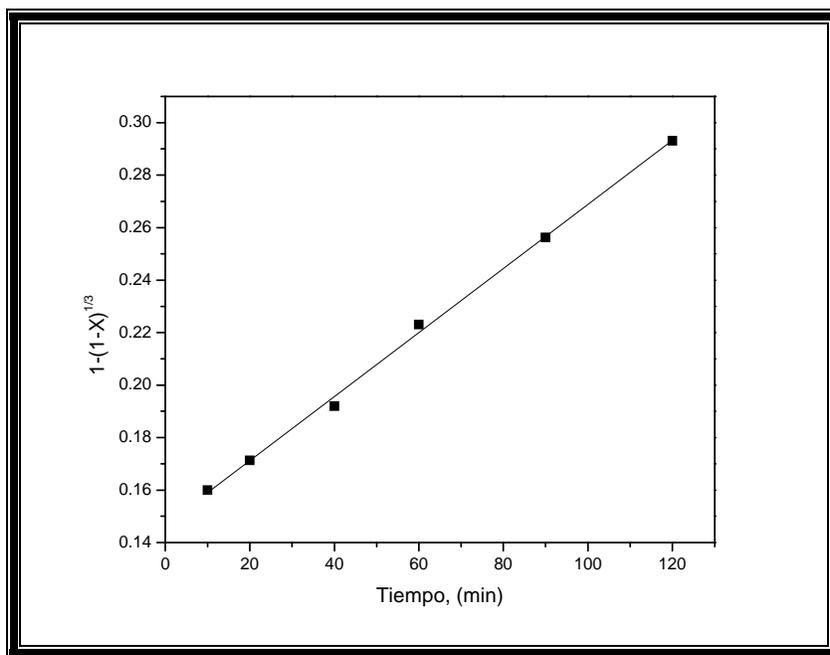


Figura 4.68. Representación gráfica del *Efecto* $[S_2O_3^{2-}] = 40 \text{ gL}^{-1}$, Tamaño de Partícula = 149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL^{-1} , pH= 6, Volumen de Solución= 500 mL, Velocidad de Agitación= 750 min^{-1} , $[Zn^{2+}] = 4.4 \text{ gL}^{-1}$, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, Tiempo de lixiviación = 240 min.

Tabla 4.54. Lixiviación de Ag: *Efecto* $[S_2O_3^{2-}] = 80 \text{ gL}^{-1}$, Tamaño de Partícula= 149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL^{-1} , pH = 6, Volumen de Solución = 500 mL, Velocidad de Agitación= 750 min^{-1} , $[Zn^{2+}] = 4.4 \text{ gL}^{-1}$, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, Tiempo de lixiviación = 240 min.

| Tiempo (min) | [Ag ⁺] Solución (ppm) | X _[Ag] | 1-(1-X) ^{1/3} |
|--------------|-----------------------------------|-------------------|------------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 0.3566 | 0.33643 | 0.127774 |
| 10 | 0.4218 | 0.39795 | 0.155609 |
| 20 | 0.4761 | 0.44922 | 0.180295 |
| 40 | 0.5296 | 0.49966 | 0.206124 |
| 60 | 0.5818 | 0.54888 | 0.233058 |
| 90 | 0.6330 | 0.59718 | 0.261469 |
| 120 | 0.6550 | 0.61798 | 0.305363 |
| 180 | 0.6767 | 0.63840 | 0.382672 |
| 240 | 0.6883 | 0.64938 | 0.460168 |

$K_{exp} = 0.00129 \text{ min}^{-1}$

R=0.97

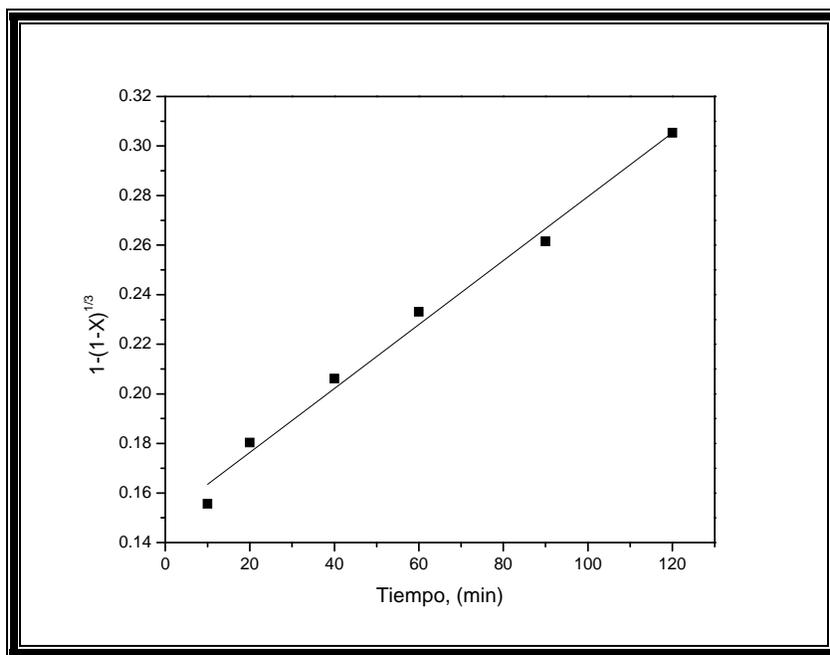


Figura 4.69. Representación gráfica del *Efecto* $[S_2O_3^{2-}] = 80 \text{ gL}^{-1}$, Tamaño de Partícula = 149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL^{-1} , pH= 6, Volumen de Solución= 500 mL, Velocidad de Agitación= 750 min^{-1} , $[Zn^{2+}] = 4.4 \text{ gL}^{-1}$, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, Tiempo de lixiviación = 240 min.

Tabla 4.55. Lixiviación de Ag: *Efecto* $[S_2O_3^{2-}] = 100 \text{ gL}^{-1}$, Tamaño de Partícula = 149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL^{-1} , pH = 6, Volumen de Solución = 500 mL, Velocidad de Agitación = 750 min^{-1} , $[Zn^{2+}] = 4.4 \text{ gL}^{-1}$, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, Tiempo de lixiviación = 240 min.

| Tiempo (min) | $[Ag^+]$ Solución (ppm) | $X_{[Ag]}$ | $1-(1-X)^{1/3}$ |
|--------------|-------------------------|------------|-----------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 0.3763 | 0.35504 | 0.136009 |
| 10 | 0.3923 | 0.37011 | 0.142789 |
| 20 | 0.4371 | 0.41238 | 0.162411 |
| 40 | 0.4811 | 0.45386 | 0.182603 |
| 60 | 0.5147 | 0.48559 | 0.198748 |
| 90 | 0.5385 | 0.50805 | 0.236273 |
| 120 | 0.5803 | 0.54747 | 0.270478 |
| 180 | 0.6030 | 0.56893 | 0.338872 |
| 240 | 0.6430 | 0.60662 | 0.407272 |

$$K_{exp} = 0.00114 \text{ min}^{-1}$$

$$R = 0.96$$

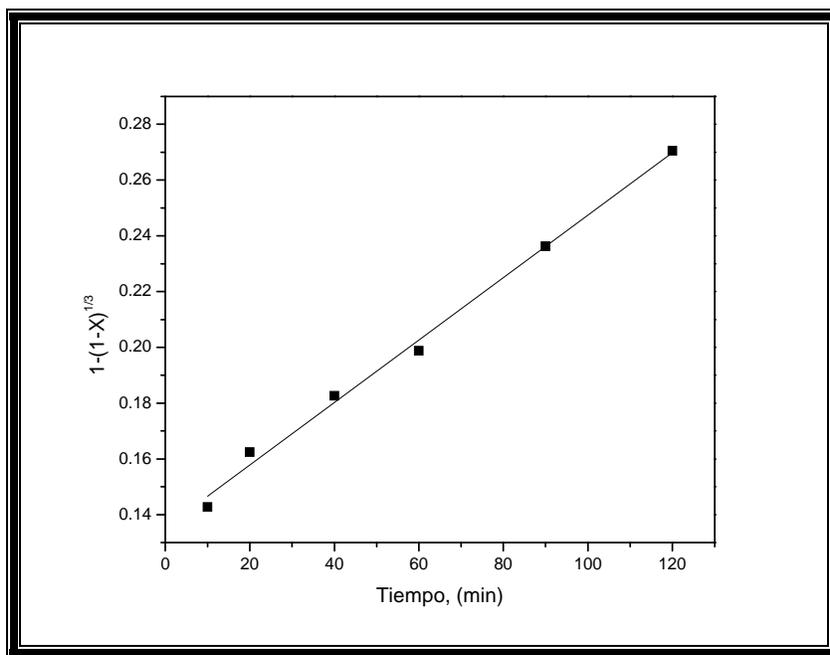


Figura 4.70. Representación gráfica del *Efecto* $[S_2O_3^{2-}] = 100 \text{ gL}^{-1}$, Tamaño de Partícula = 149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL^{-1} , pH = 6, Volumen de Solución = 500 mL, Velocidad de Agitación = 750 min^{-1} , $[Zn^{2+}] = 4.4 \text{ gL}^{-1}$, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, Tiempo de lixiviación = 240 min.

En la Figura 4.71 se presentan los valores obtenidos de la extracción de Ag en base a la aplicación del modelo de control químico en función del tiempo, para todas las concentraciones de tiosulfatos. En la cual se puede observar que para concentraciones de tiosulfatos mayores a 40 gL^{-1} el porcentaje de plata disuelta prácticamente es la misma, por lo tanto no es recomendable utilizar concentraciones superiores a 40 gL^{-1} .

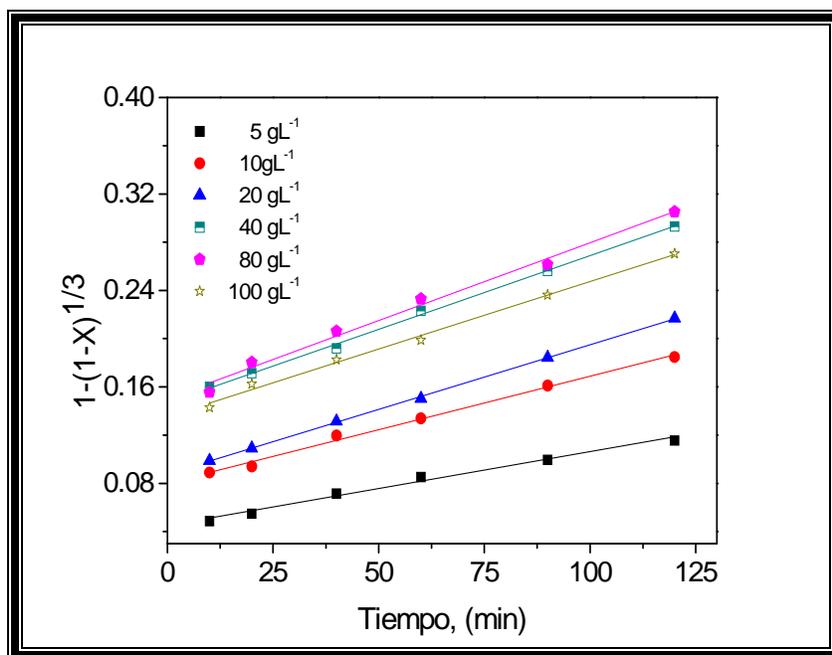


Figura 4.71. Extracción de Ag en función del tiempo, Representación gráfica del **Efecto** $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$, Tamaño de Partícula = 149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL^{-1} , pH= 6, Volumen de Solución = 500 mL, Velocidad de Agitación= 750 min^{-1} , $[\text{Zn}^{2+}] = 4.4 \text{ gL}^{-1}$, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, Tiempo de Lixiviación= 240 min.

Para determinar el orden de reacción (n) frente a la $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$ se representa la dependencia de la K_{exp} en función de las concentraciones de tiosulfatos, se presenta en forma logarítmica en la Tabla 4.56 y en la Figura 4.72, (n) se obtiene por regresión lineal graficando el $\log [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$ frente al \log de $[K_{\text{exp}}]$, para obtener la línea recta de pendiente m , que nos indica el valor de n que para este efecto en estudio se establece en $n=0.39$ en el rango de 5 a 20 gL^{-1} y de orden $n=0$ en el rango de 20 a 100 gL^{-1} .

Tabla 4.56 Dependencia de la K_{exp} en función a la concentración de tiosulfatos.

| $[S_2O_3^{2-}] g L^{-1}$ | $\log [S_2O_3^{2-}] g L^{-1}$ | $K_{exp.}^{min-1}$ | $\log K_{exp.}^{min-1}$ |
|--------------------------|-------------------------------|--------------------|-------------------------|
| 5 | 0.6989 | 0.1474 | -0.83150252 |
| 10 | 1 | 0.1965 | -0.70663745 |
| 20 | 1.3010 | 0.2538 | -0.59550838 |
| 80 | 1.9030 | 0.2463 | -0.60853558 |
| 100 | 2 | 0.2483 | -0.60502328 |

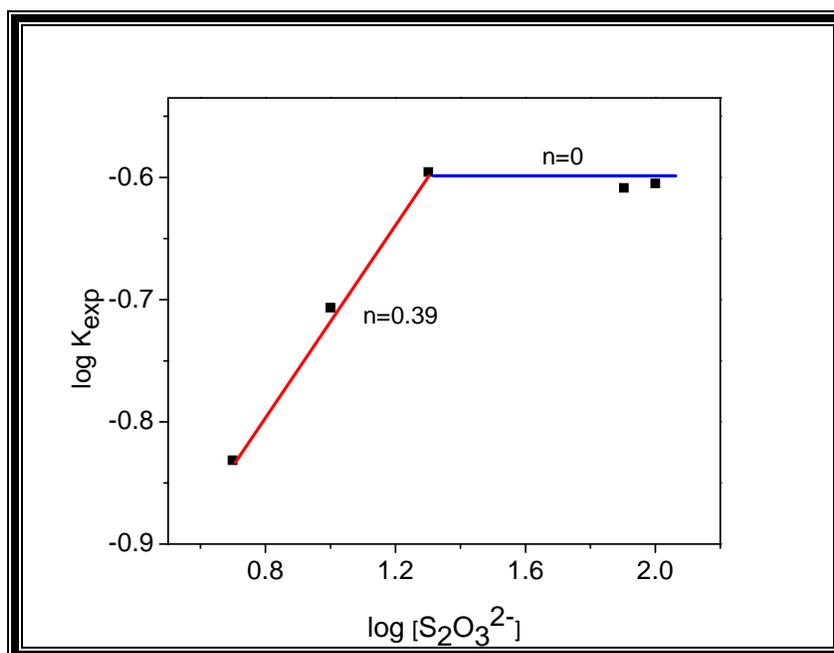


Fig. 4.72. Dependencia de la K_{exp} frente a la $[S_2O_3^{2-}]$
Orden de reacción $n=0.39$, en el rango de 5 a 20 $g L^{-1}$.

4.4.3.3 Efecto de la Concentración de Zn^{2+}

Para estudiar el efecto de la $[Zn^{2+}]$ sobre la velocidad de lixiviación de la plata de las escombreras, se realizaron una serie de experimentos a diferentes concentraciones.

Las condiciones experimentales se muestran a continuación:

Parámetro variable: $[Zn^{2+}] (g L^{-1}) = 0.55, 1.1, 1.65, 2.2, 3.3, 4.4, 8.8$ y 13.2 .

Parámetros constantes: Tamaño de Partícula= 149 micras, Temperatura = 298 K; $[S_2O_3^{2-}] = 20 \text{ gL}^{-1}$, Mineral= 40 gL^{-1} , velocidad de agitación= 750 min^{-1} , volumen de solución= 500 mL, pH= 6, Presión Parcial de Oxígeno= 1 atm, tiempo de lixiviación= 240 minutos.

El pH fue evaluado durante todo el estudio experimental, utilizando solución de H_2SO_4 al 1%. El avance de la reacción al igual que en el efecto anterior fue evaluado y analizado cuantitativamente por $[Ag]$ a los distintos tiempos de la reacción. Los datos obtenidos para los diferentes experimentos realizados se muestran de la Tabla 4.57 a la 4.64 especificando el tiempo de reacción en el que se tomaron las muestras, concentración de Ag en solución $X_{[Ag]}$, y los valores obtenidos de la aplicación del modelo para control químico $Kt = 1 - (1 - X)^{1/3}$, debido a que se comprobó que los datos experimentales se ajustan preferentemente a este modelo de tamaño constante, de núcleo decreciente en donde la reacción química controla el proceso.

La representación gráfica de estos valores se muestran de la Figura 4.73 a la 4.80, en las cuales, se observan menos datos que los presentados en las Tablas 4.57 a la 4.64, esto se debe a que en las figuras mencionadas, se grafican los datos experimentales que mejor se ajustaron al modelo de tamaño constante de núcleo decreciente en donde la reacción química controla el proceso. La constante experimental de velocidad (K_{exp}) fue calculada mediante regresión lineal de $Kt = 1 - (1 - X)^{1/3}$ frente al tiempo, el valor de la pendiente representa la K_{exp} .

En estas figuras se puede observar que con la adición de $[Zn^{2+}]$ se incrementa la recuperación de Ag en solución ya que en ausencia de $[Zn^{2+}]$ se tiene una recuperación máxima del 44% a 298 K.

Mientras que al aumentar las concentraciones de Zn^{2+} la plata disuelta va aumentando hasta alcanzar un máximo de 74.56 % al utilizar $2.2 \text{ (gL}^{-1})$ a la misma temperatura e iguales tiempos de reacción.

Por lo tanto, el incremento de la velocidad de lixiviación en presencia de $[Zn^{2+}]$ se debe probablemente a una reacción en paralelo a la oxidación de la plata por el oxígeno.

Debido a que se ha observado en base a los resultados obtenidos que la reacción de lixiviación de la Ag en el sistema $O_2-S_2O_3^{2-}$ sin catalizador, depende básicamente del oxígeno disuelto en el sistema, a diferencia de la reacción en presencia de $[Zn^{2+}]$ la reacción de reducción de Zn^{2+} a Zn^+ provoca la oxidación de Ag^0 a Ag^+ .

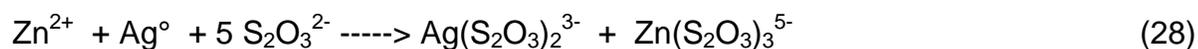


Tabla 4.57. Lixiviación de Ag: *Efecto* $[Zn^{2+}] = 0.55 \text{ gL}^{-1}$, Tamaño de Partícula = 149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL^{-1} , pH = 6, Volumen de Solución = 500 mL, Velocidad de Agitación = 750 min^{-1} , $[S_2O_3^{2-}] = 20 \text{ gL}^{-1}$, Presión Parcial de Oxígeno = 1 atm, Tiempo de lixiviación = 240 min.

| Tiempo (min) | [Ag ⁺] Solución (ppm) | X _[Ag] | 1-(1-X) ^{1/3} |
|--------------|-----------------------------------|-------------------|------------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 0.25755 | 0.24297 | 0.088612 |
| 10 | 0.31392 | 0.29615 | 0.110471 |
| 20 | 0.35956 | 0.33921 | 0.167476 |
| 40 | 0.41409 | 0.39065 | 0.172473 |
| 60 | 0.45801 | 0.43209 | 0.177470 |
| 90 | 0.49140 | 0.46358 | 0.184966 |
| 120 | 0.51480 | 0.48566 | 0.198783 |
| 180 | 0.52793 | 0.49805 | 0.205269 |
| 240 | 0.55961 | 0.52793 | 0.221366 |

$$K_{exp} = 2.49849E-4 \text{ min}^{-1}$$

$$R = 0.97$$

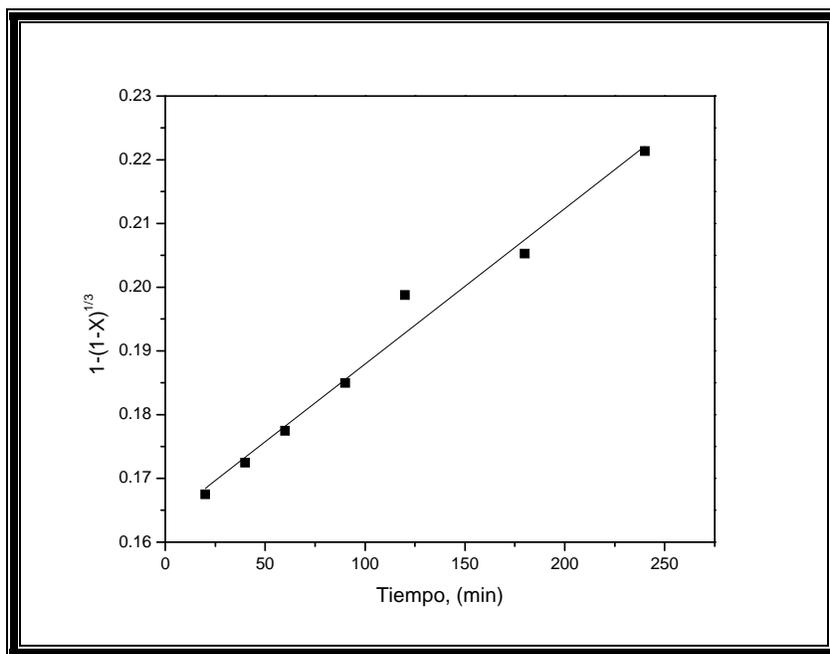


Figura 4.73. Representación gráfica del *Efecto* $[Zn^{2+}] = 0.55 \text{ gL}^{-1}$, Tamaño de Partícula = 149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL^{-1} , pH = 6, Volumen de Solución = 500 mL, Velocidad de Agitación = 750 min^{-1} , $[S_2O_3^{2-}] = 20 \text{ gL}^{-1}$, Presión Parcial de Oxígeno = 1 atm, Tiempo de lixiviación = 240 min.

Tabla 4.58. Lixiviación de Ag: *Efecto* $[Zn^{2+}] = 1.1 \text{ gL}^{-1}$, Tamaño de Partícula = 149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL^{-1} , pH = 6, Volumen de Solución = 500 mL, Velocidad de Agitación = 750 min^{-1} , $[S_2O_3^{2-}] = 20 \text{ gL}^{-1}$, Presión Parcial de Oxígeno = 1 atm, Tiempo de lixiviación = 240 min.

| Tiempo (min) | [Ag ⁺] Solución (ppm) | X _[Ag] | 1-(1-X) ^{1/3} |
|--------------|-----------------------------------|-------------------|------------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 0.21788 | 0.20555 | 0.073835 |
| 10 | 0.25500 | 0.24057 | 0.087649 |
| 20 | 0.30119 | 0.28414 | 0.149775 |
| 40 | 0.35631 | 0.33614 | 0.161570 |
| 60 | 0.41022 | 0.38700 | 0.173366 |
| 90 | 0.49150 | 0.46368 | 0.187530 |
| 120 | 0.54311 | 0.51236 | 0.212899 |
| 180 | 0.60320 | 0.56905 | 0.244664 |
| 240 | 0.66168 | 0.62422 | 0.278379 |

$$K_{exp} = 5.89774E-4 \text{ min}^{-1}$$

$$R = 0.99$$

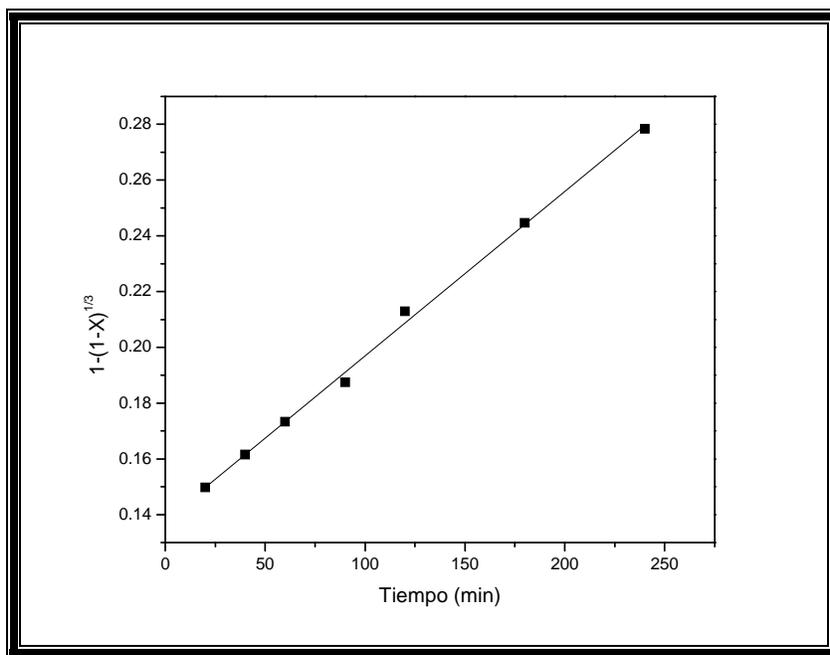


Figura 4.74. Representación gráfica del *Efecto* $[Zn^{2+}] = 1.1 \text{ gL}^{-1}$, Tamaño de Partícula = 149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL^{-1} , pH = 6, Volumen de Solución = 500 mL, Velocidad de Agitación = 750 min^{-1} , $[S_2O_3^{2-}] = 20 \text{ gL}^{-1}$, Presión Parcial de Oxígeno = 1 atm, Tiempo de lixiviación = 240 min.

Tabla 4.59. Lixiviación de Ag: *Efecto* $[Zn^{2+}] = 1.65 \text{ gL}^{-1}$, Tamaño de Partícula = 149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL^{-1} , pH = 6, Volumen de Solución = 500 mL, Velocidad de Agitación = 750 min^{-1} , $[S_2O_3^{2-}] = 20 \text{ gL}^{-1}$, Presión Parcial de Oxígeno = 1 atm, Tiempo de lixiviación = 240 min.

| Tiempo (min) | [Ag ⁺] Solución (ppm) | X _[Ag] | 1-(1-X) ^{1/3} |
|--------------|-----------------------------------|-------------------|------------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 0.2871 | 0.27090 | 0.081137 |
| 10 | 0.3137 | 0.29603 | 0.091328 |
| 20 | 0.3204 | 0.30229 | 0.113066 |
| 40 | 0.3654 | 0.34472 | 0.119590 |
| 60 | 0.3904 | 0.36830 | 0.137955 |
| 90 | 0.4337 | 0.40922 | 0.156761 |
| 120 | 0.4855 | 0.45809 | 0.171672 |
| 180 | 0.5917 | 0.55824 | 0.200298 |
| 240 | 0.6682 | 0.63041 | 0.235342 |

$K_{exp} = 5.43801E-4 \text{ min}^{-1}$

R=0.99

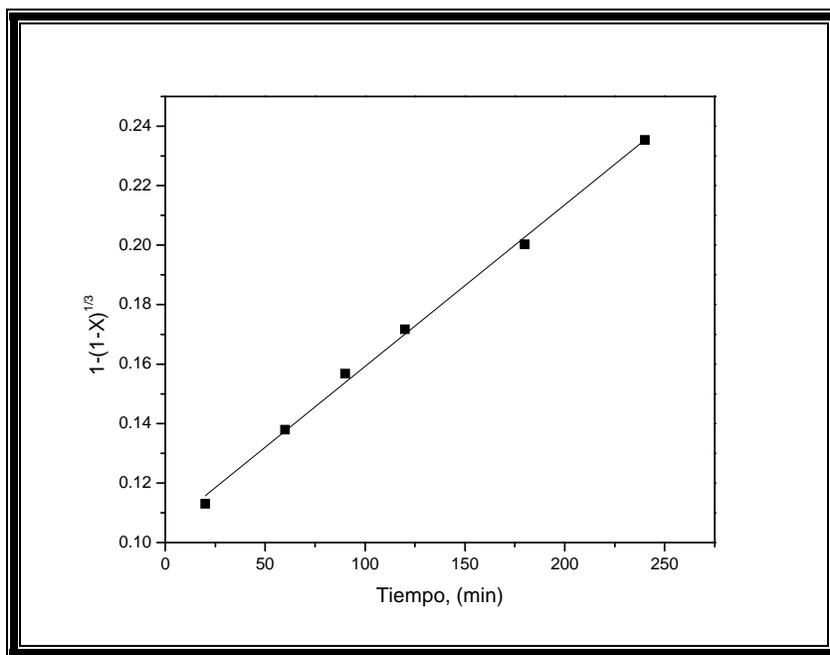


Figura 4.75. Representación gráfica del *Efecto* $[Zn^{2+}] = 1.65 \text{ gL}^{-1}$, Tamaño de Partícula = 149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL^{-1} , pH = 6, Volumen de Solución = 500 mL, Velocidad de Agitación = 750 min^{-1} , $[S_2O_3^{2-}] = 20 \text{ gL}^{-1}$, Presión Parcial de Oxígeno = 1 atm, Tiempo de lixiviación = 240 min.

Tabla 4.60. Lixiviación de Ag: *Efecto* $[Zn^{2+}] = 2.2 \text{ gL}^{-1}$, Tamaño de Partícula=149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL^{-1} , pH = 6, Volumen de Solución = 500 mL, Velocidad de Agitación= 750 min^{-1} , $[S_2O_3^{2-}] = 20 \text{ gL}^{-1}$, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, Tiempo de lixiviación = 240 min.

| Tiempo (min) | [Ag ⁺] Solución (ppm) | X _[Ag] | 1-(1-X) ^{1/3} |
|--------------|-----------------------------------|-------------------|------------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 0.2773 | 0.26161 | 0.096154 |
| 10 | 0.3236 | 0.30534 | 0.114361 |
| 20 | 0.3789 | 0.35747 | 0.189018 |
| 40 | 0.5585 | 0.52692 | 0.205007 |
| 60 | 0.5437 | 0.51300 | 0.213238 |
| 90 | 0.6238 | 0.58852 | 0.256211 |
| 120 | 0.6461 | 0.60954 | 0.269100 |
| 180 | 0.7145 | 0.67411 | 0.311840 |
| 240 | 0.7903 | 0.74560 | 0.366368 |

$K_{exp} 5.43876E-4 \text{ min}^{-1}$

R=0.98

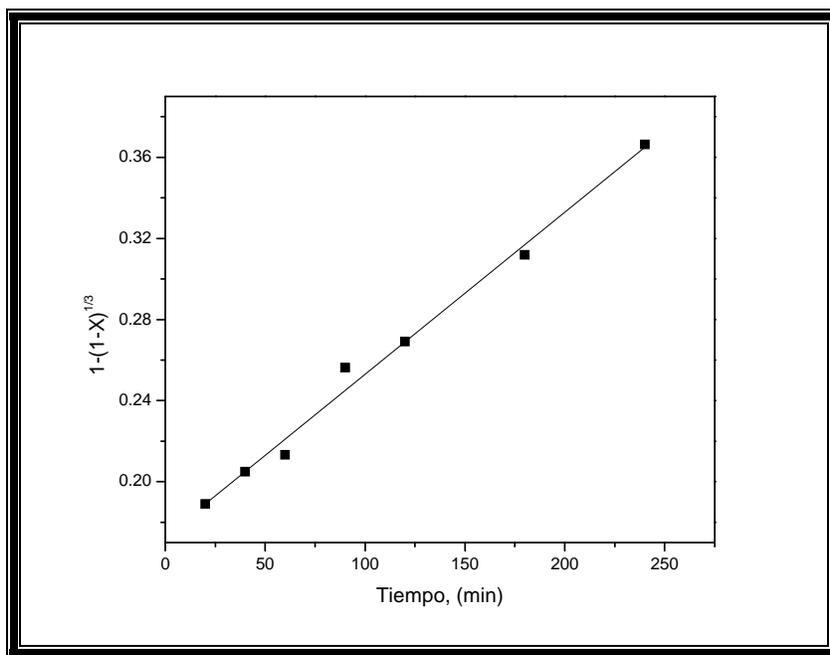


Figura 4.76. Representación gráfica del *Efecto* $[Zn^{2+}] = 2.2 \text{ gL}^{-1}$, Tamaño de Partícula = 149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL^{-1} , pH= 6, Volumen de Solución= 500 mL, Velocidad de Agitación= 750 min^{-1} , $[S_2O_3^{2-}] = 20 \text{ gL}^{-1}$, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, Tiempo de lixiviación = 240 min.

Tabla 4.61. Lixiviación de Ag: *Efecto* $[Zn^{2+}] = 3.3 \text{ gL}^{-1}$, Tamaño de Partícula=149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL^{-1} , pH = 6, Volumen de Solución = 500 mL, Velocidad de Agitación= 750 min^{-1} , $[S_2O_3^{2-}] = 20 \text{ gL}^{-1}$, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, Tiempo de lixiviación = 240 min.

| Tiempo (min) | [Ag ⁺] Solución (ppm) | X _[Ag] | 1-(1-X) ^{1/3} |
|--------------|-----------------------------------|-------------------|------------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 0.2574 | 0.24287 | 0.088573 |
| 10 | 0.2941 | 0.27747 | 0.102671 |
| 20 | 0.3495 | 0.32977 | 0.124867 |
| 40 | 0.3943 | 0.37201 | 0.143653 |
| 60 | 0.4190 | 0.39533 | 0.154387 |
| 90 | 0.4716 | 0.44490 | 0.178156 |
| 120 | 0.5042 | 0.47570 | 0.193649 |
| 180 | 0.5548 | 0.52347 | 0.237004 |
| 240 | 0.5767 | 0.54405 | 0.278089 |

$K_{exp} = 6.84746E-4 \text{ min}^{-1}$

R=0.99

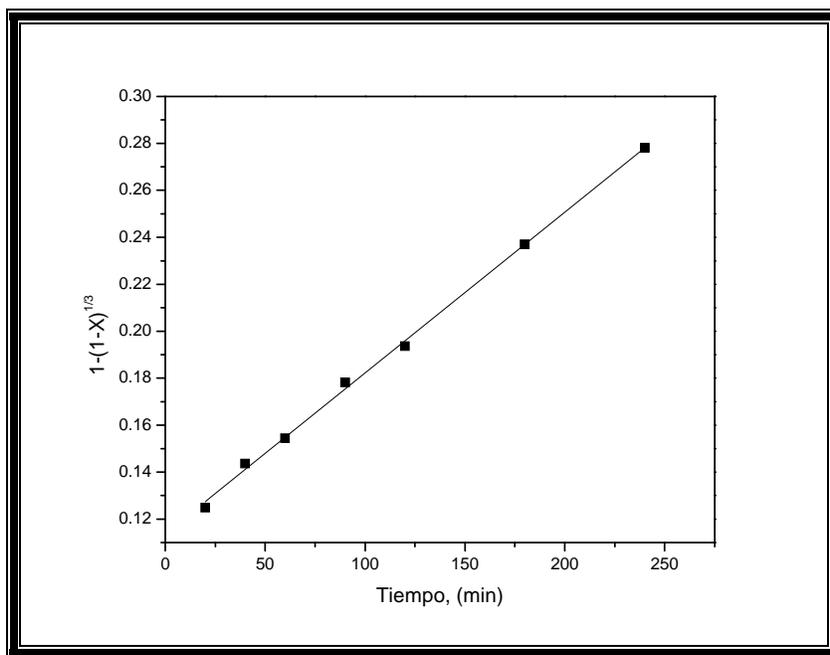


Figura 4.77. Representación gráfica del *Efecto* $[Zn^{2+}] = 3.3 \text{ gL}^{-1}$, Tamaño de Partícula = 149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL^{-1} , pH= 6, Volumen de Solución= 500 mL, Velocidad de Agitación= 750 min^{-1} , $[S_2O_3^{2-}] = 20 \text{ gL}^{-1}$, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, Tiempo de lixiviación = 240 min.

Tabla 4.62. Lixiviación de Ag: *Efecto* $[Zn^{2+}] = 4.4 \text{ gL}^{-1}$, Tamaño de Partícula=149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL^{-1} , pH = 6, Volumen de Solución = 500 mL, Velocidad de Agitación= 750 min^{-1} , $[S_2O_3^{2-}] = 2.2 \text{ gL}^{-1}$, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, Tiempo de lixiviación = 240 min.

| Tiempo (min) | [Ag ⁺] Solución (ppm) | X _[Ag] | 1-(1-X) ^{1/3} |
|--------------|-----------------------------------|-------------------|------------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 0.2575 | 0.24292 | 0.088593 |
| 10 | 0.2842 | 0.26816 | 0.098836 |
| 20 | 0.3107 | 0.29319 | 0.109226 |
| 40 | 0.3655 | 0.34486 | 0.131487 |
| 60 | 0.4096 | 0.38643 | 0.150257 |
| 90 | 0.4433 | 0.41830 | 0.165230 |
| 120 | 0.5043 | 0.47581 | 0.193701 |
| 180 | 0.5550 | 0.52358 | 0.242979 |
| 240 | 0.5952 | 0.56157 | 0.292972 |

$K_{exp} = 8.3322E-4 \text{ min}^{-1}$

R=0.99

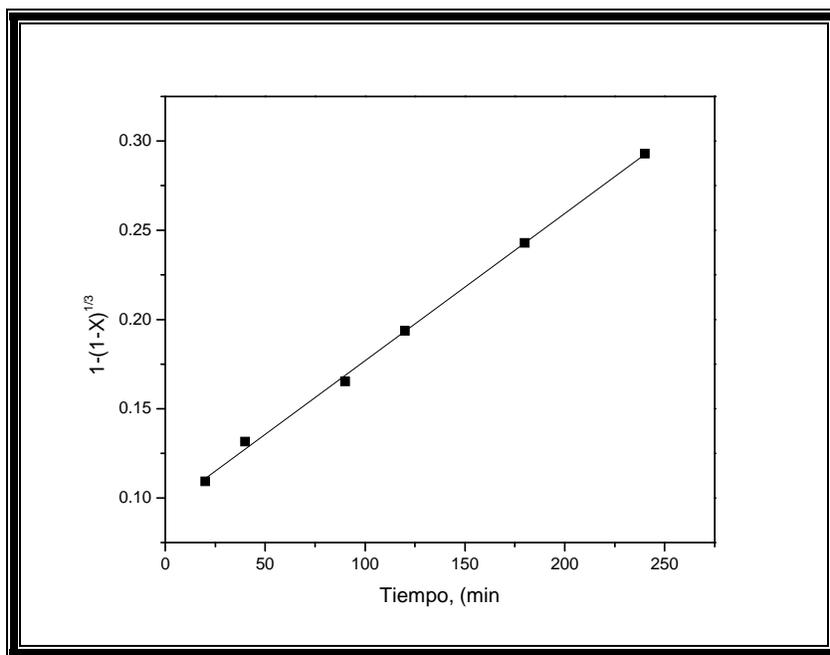


Figura 4.78. Representación gráfica del *Efecto* $[Zn^{2+}] = 4.4 \text{ gL}^{-1}$, Tamaño de Partícula = 149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL^{-1} , pH= 6, Volumen de Solución= 500 mL, Velocidad de Agitación= 750 min^{-1} , $[S_2O_3^{2-}] = 2.2 \text{ gL}^{-1}$, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, Tiempo de lixiviación = 240 min.

Tabla 4.63. Lixiviación de Ag: *Efecto* $[Zn^{2+}] = 8.8 \text{ gL}^{-1}$, Tamaño de Partícula=149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL^{-1} , pH = 6, Volumen de Solución = 500 mL, Velocidad de Agitación= 750 min^{-1} , $[S_2O_3^{2-}] = 2.2 \text{ gL}^{-1}$, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, Tiempo de lixiviación = 240 min.

| Tiempo (min) | [Ag ⁺] Solución (ppm) | X _[Ag] | 1-(1-X) ^{1/3} |
|--------------|-----------------------------------|-------------------|------------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 0.3366 | 0.317547 | 0.119578 |
| 10 | 0.3529 | 0.332966 | 0.126259 |
| 20 | 0.3786 | 0.357254 | 0.136995 |
| 40 | 0.4328 | 0.408311 | 0.160479 |
| 60 | 0.4667 | 0.440352 | 0.168508 |
| 90 | 0.5095 | 0.480701 | 0.196216 |
| 120 | 0.5512 | 0.520090 | 0.217075 |
| 180 | 0.5923 | 0.558852 | 0.269766 |
| 240 | 0.6323 | 0.596524 | 0.320395 |

$$K_{exp} 8.43816E-4 \text{ min}^{-1}$$

$$R=0.99$$

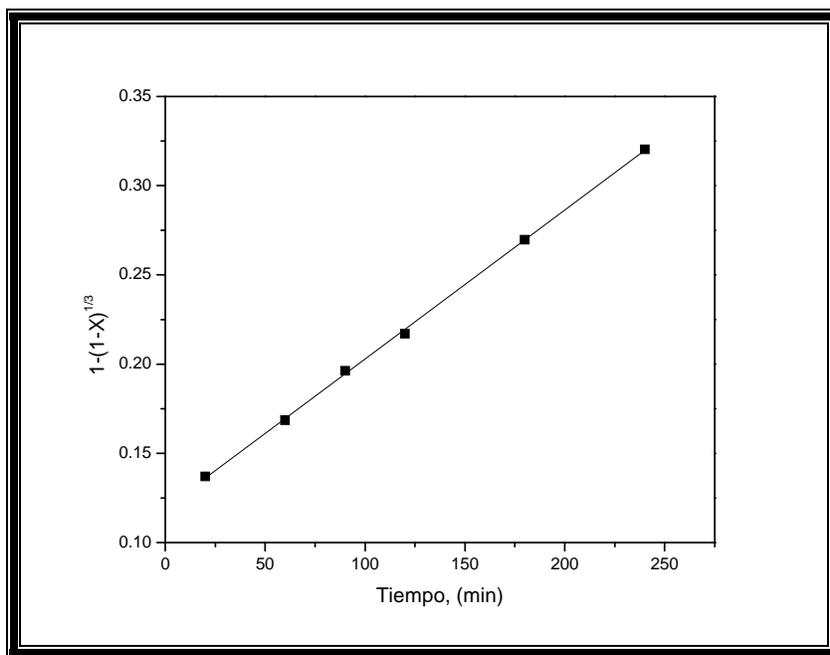


Figura 4.79. Representación gráfica del *Efecto* $[Zn^{2+}] = 8.8 \text{ gL}^{-1}$, Tamaño de Partícula = 149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL^{-1} , pH= 6, Volumen de Solución= 500 mL, Velocidad de Agitación= 750 min^{-1} , $[S_2O_3^{2-}] = 2.2 \text{ gL}^{-1}$, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, Tiempo de lixiviación = 240 min.

Tabla 4.64. Lixiviación de Ag: *Efecto* $[Zn^{2+}] = 13.2 \text{ gL}^{-1}$, Tamaño de Partícula=149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL^{-1} , pH = 6, Volumen de Solución = 500 mL, Velocidad de Agitación= 750 min^{-1} , $[S_2O_3^{2-}] = 2.2 \text{ gL}^{-1}$, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, Tiempo de lixiviación = 240 min.

| Tiempo (min) | [Ag ⁺] Solución (ppm) | X _[Ag] | 1-(1-X) ^{1/3} |
|--------------|-----------------------------------|-------------------|------------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 0.1980 | 0.186792 | 0.066601 |
| 10 | 0.2549 | 0.240475 | 0.087609 |
| 20 | 0.2710 | 0.256384 | 0.094025 |
| 40 | 0.3075 | 0.290173 | 0.107960 |
| 60 | 0.3236 | 0.305294 | 0.114340 |
| 90 | 0.3581 | 0.337841 | 0.148703 |
| 120 | 0.3918 | 0.369679 | 0.173667 |
| 180 | 0.4064 | 0.383464 | 0.223596 |
| 240 | 0.4390 | 0.414158 | 0.273525 |

$$K_{exp} = 8.321469 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$$

$$R = 0.99$$

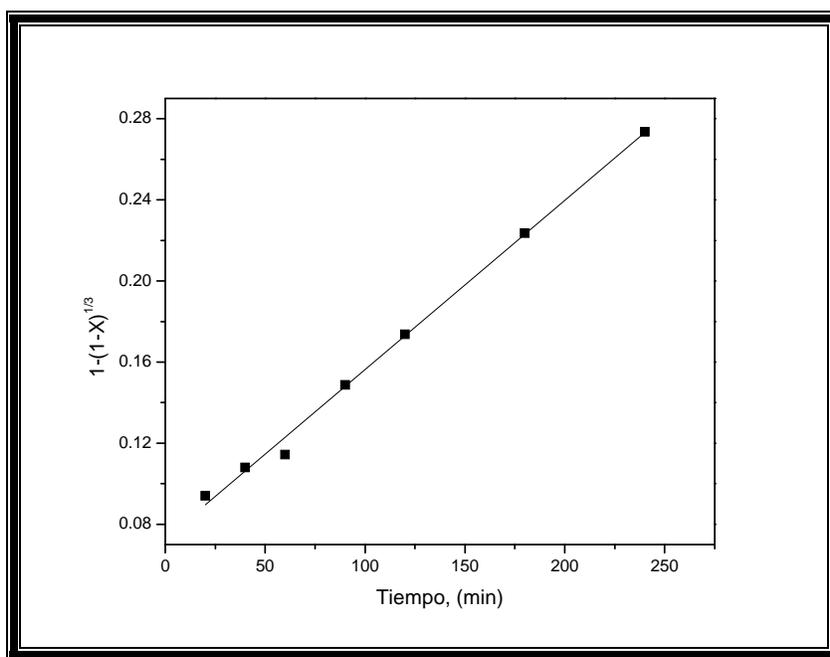


Figura 4.80. Representación gráfica del *Efecto* $[Zn^{2+}] = 13.2 \text{ gL}^{-1}$, Tamaño de Partícula = 149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL^{-1} , pH= 6, Volumen de Solución= 500 mL, Velocidad de Agitación= 750 min^{-1} , $[S_2O_3^{2-}] = 2.2 \text{ gL}^{-1}$, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, Tiempo de lixiviación = 240 min.

En la Figura 4.81 se presentan los valores obtenidos de la extracción de Ag en base a la aplicación del modelo de control químico $Kt = 1 - (1 - X)^{1/3}$ en función del tiempo, para todas las $[Zn^{2+}]$ estudiadas; observándose, que la constante de velocidad se incrementa al aumentar la concentración de Zn^{2+} , desde 0.55 gL^{-1} la $K_{exp} = 2.4984 \cdot 10^{-4}$ hasta una $[Zn^{2+}]$ de 3.3 gL^{-1} la $K_{exp} = 6.8474 \cdot 10^{-4}$, para mayores concentraciones de Zn^{2+} la K_{exp} permanece casi constante.

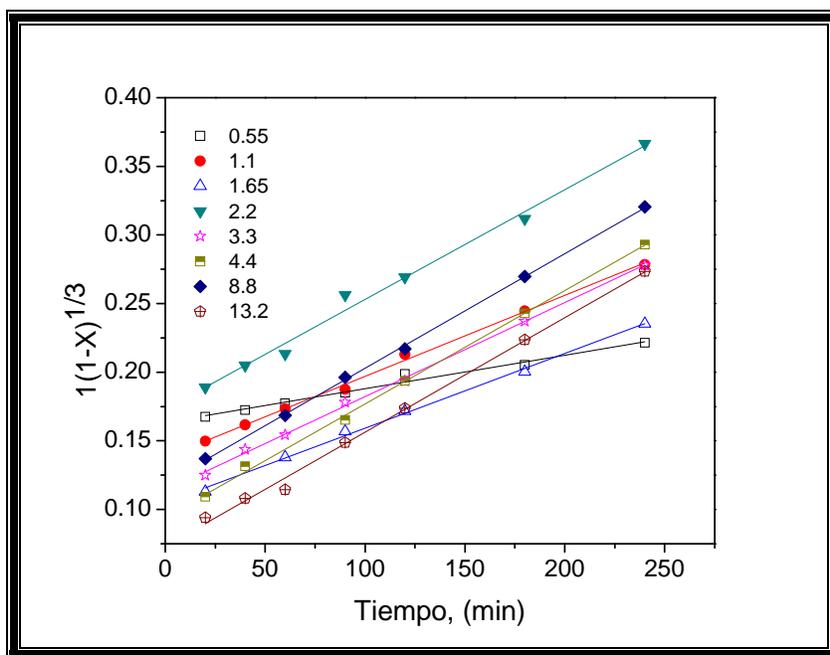


Figura 4.81. Extracción de Ag en función del tiempo, Representación gráfica del **Efecto $[Zn^{2+}]$** , Tamaño de Partícula = 149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL^{-1} , pH= 6, Volumen de Solución = 500 mL, Velocidad de Agitación= 750 min^{-1} , $[S_2O_3^{2-}] = 20 \text{ gL}^{-1}$, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm,

En la Tabla 4.65 y en la Figura 4.82 se representa en forma logarítmica la dependencia de K_{exp} frente a la concentración de Zn^{2+} , por regresión lineal del $\log Zn^{2+}$ frente al \log de K_{exp} se establece un orden de reacción es $n=0.56$ en el rango de 0.55 a 4.4 gL^{-1} indicando el carácter catalítico del Zinc; sin embargo, en el rango de 4.4 a 13.2 gL^{-1} el orden de reacción cambia a cero, debido a que existe un punto de saturación del reactivo en la solución y la velocidad de reacción a partir de este punto se vuelve independiente a la concentración del reactivo.

Tabla 4.65 Dependencia de K_{exp} en función de $[Zn^{2+}]$.

| $[Zn^{2+}] g L^{-1}$ | $\log [Zn^{2+}]$ | $K_{exp.} \text{ min}^{-1}$ | $\log K_{exp.}$ |
|----------------------|------------------|-----------------------------|-----------------|
| 0.55 | -0.259637 | 2.4984E-4 | -3.6024 |
| 2.2 | 0.342422 | 5.4387E-4 | -3.2645 |
| 3.3 | 0.518514 | 6.8474E-4 | -3.1644 |
| 4.4 | 0.643452 | 8.3322E-4 | -3.0792 |
| 8.8 | 0.944482 | 8.4381E-4 | -3.0737 |
| 13.2 | 1.120573 | 8.3214E-4 | -3.0798 |

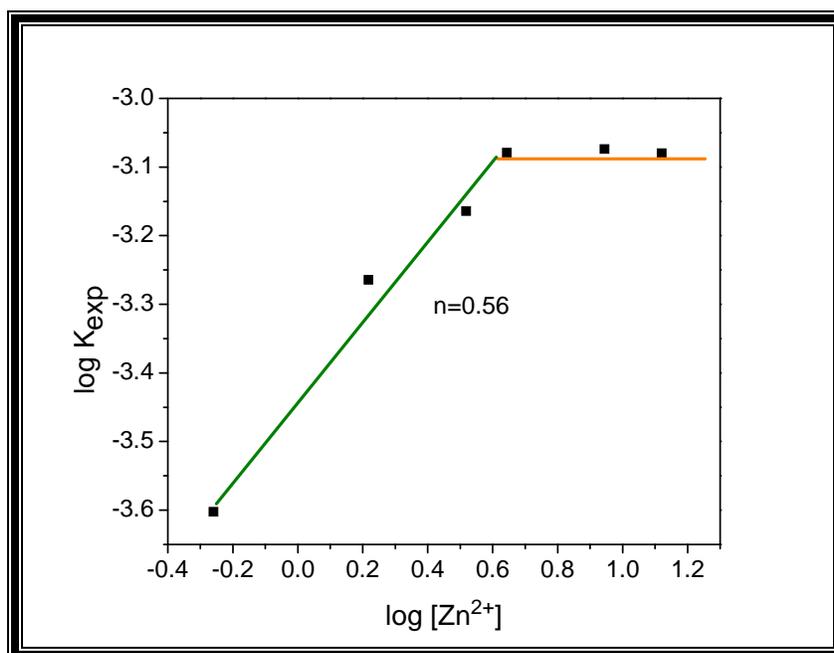


Figura 4.82. Dependencia de K_{exp} en función de $[Zn^{2+}]$.
Orden de reacción $n=0.56$ en el rango de 0.55 a 4.4 $g L^{-1}$.

4.4.3.4 Efecto de la Concentración de iones OH^-

Para estudiar el efecto de la concentración de iones OH^- , sobre la velocidad de lixiviación de la plata contenida en las escombreras, en el sistema $Ag-S_2O_3^{2-}-O_2-Zn^{2+}$ se realizaron una serie de experimentos a diferentes $[OH^-]$ manteniendo los demás parámetros constantes.

Las condiciones experimentales se muestran a continuación:

Parámetro variable ($mol L^{-1}$): $[OH^-] = 1 \times 10^{-10}, 1 \times 10^{-9}, 1 \times 10^{-8}, 1 \times 10^{-7}, 1 \times 10^{-6}$ y 1×10^{-4} .

Parámetros constantes: Tamaño de Partícula = 149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL⁻¹, velocidad de agitación= 750 min⁻¹, volumen de solución = 500 mL, [S₂O₃²⁻] = 20 gL⁻¹, [Zn²⁺] = 4.4 gL⁻¹, Presión Parcial de Oxígeno = 1 atm, tiempo de lixiviación= 240 minutos.

De igual forma que en los efectos estudiados anteriormente, se mantuvo constante el pH con adiciones reguladas al reactor de NaOH al 0.2 M ó H₂SO₄ al 1%, dependiendo el valor de pH a evaluar, el control de la temperatura se realizó mediante un termorregulador acoplado a una placa de calentamiento con agitación magnética.

Para dar seguimiento al avance de la reacción de disolución de la plata, a diferentes intervalos de tiempo fueron extraídas muestras de la solución lixiviada, las cuales fueron analizadas por Espectrofotometría de Absorción Atómica y de esta manera conocer la concentración de plata en la solución.

Los resultados obtenidos de los experimentos realizados con diferentes concentraciones de iones OH⁻, se muestran en las Tablas 4.66 a la 4.71, en las cuales se especifican, los tiempos de extracción de las muestras, la concentración de plata en solución X_[Ag], y los valores obtenidos de la aplicación del modelo para control químico $Kt = 1 - (1 - X)^{1/3}$.

La representación gráfica de estos valores se muestran de la Figura 4.83 a la 4.88, de la etapa de conversión progresiva, se calcularon las respectivas constantes experimentales K_{exp} de la velocidad para cada concentración de iones OH⁻, las cuales fueron calculadas por regresión lineal, graficando el tiempo frente a los valores obtenidos del modelo para control químico, obtenido en función de la conversión de X_[Ag]. La pendiente resultante representa la K_{exp}. Los resultados indican que bajo las condiciones estudiadas, la velocidad de la reacción de lixiviación de la plata contenida en las escombreras minerales, es independiente a la concentración de iones OH⁻.

Tabla 4.66. Lixiviación de Ag: *Efecto* $[OH^-] = 1 \times 10^{-10}$, Tamaño de Partícula=149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL⁻¹, Volumen de Solución = 500 mL, Velocidad de Agitación= 750 min⁻¹, $[S_2O_3^{2-}] = 20$ gL⁻¹, $[Zn^{2+}] = 4.4$ gL⁻¹, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, Tiempo de lixiviación = 240 min.

| Tiempo (min) | [Ag ⁺] Solución (ppm) | X _[Ag] | 1-(1-X) ^{1/3} |
|--------------|-----------------------------------|-------------------|------------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 0.3361 | 0.31709 | 0.119384 |
| 20 | 0.4188 | 0.39511 | 0.154283 |
| 40 | 0.4794 | 0.45226 | 0.181804 |
| 60 | 0.5275 | 0.49766 | 0.205063 |
| 120 | 0.5846 | 0.55154 | 0.299961 |
| 180 | 0.6188 | 0.58377 | 0.391162 |
| 240 | 0.6418 | 0.60547 | 0.482556 |

$K_{exp} = 4.5978E-4 \text{ min}^{-1}$

R=0.96

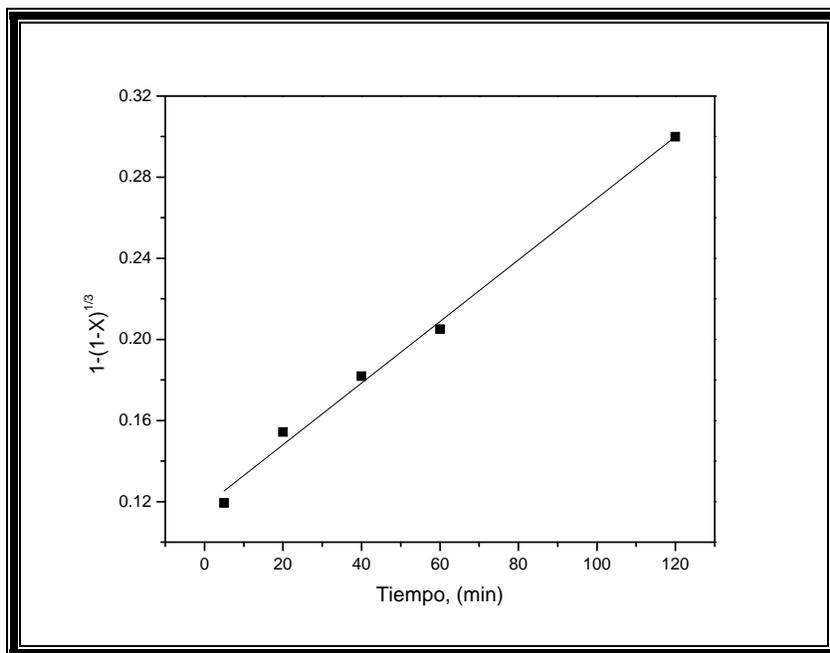


Figura 4.83. Representación gráfica del *Efecto* $[OH^-] = 1 \times 10^{-10}$, Tamaño de Partícula = 149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL⁻¹, Volumen de Solución= 500 mL, Velocidad de Agitación= 750 min⁻¹, $[S_2O_3^{2-}] = 20$ gL⁻¹, $[Zn^{2+}] = 4.4$ gL⁻¹, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, Tiempo de lixiviación = 240 min.

Tabla 4.67. Lixiviación de Ag: *Efecto* $[OH]= 1 \times 10^{-9}$, Tamaño de Partícula = 149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL^{-1} , Volumen de Solución = 500 mL, Velocidad de Agitación = 750 min^{-1} , $[S_2O_3^{2-}] = 20 \text{ gL}^{-1}$, $[Zn^{2+}] = 4.4 \text{ gL}^{-1}$, Presión Parcial de Oxígeno = 1 atm, Tiempo de lixiviación = 240 min.

| Tiempo (min) | [Ag ⁺] Solución (ppm) | X _[Ag] | 1-(1-X) ^{1/3} |
|--------------|-----------------------------------|-------------------|------------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 0.2083 | 0.19652 | 0.070341 |
| 10 | 0.2654 | 0.25038 | 0.091595 |
| 20 | 0.2925 | 0.27594 | 0.102038 |
| 40 | 0.3097 | 0.29222 | 0.108821 |
| 60 | 0.3358 | 0.31684 | 0.119277 |
| 90 | 0.3806 | 0.35909 | 0.137819 |
| 120 | 0.4149 | 0.39143 | 0.152570 |
| 180 | 0.4394 | 0.41457 | 0.163453 |
| 240 | 0.4630 | 0.43679 | 0.174172 |

$K_{exp} = 5.4010E-4 \text{ min}^{-1}$

R=0.99

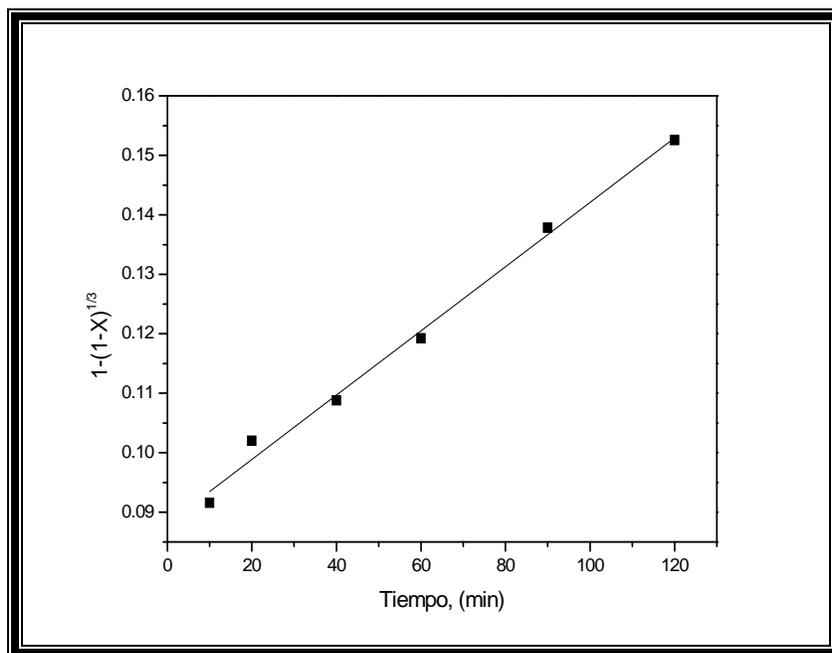


Figura 4.84. Representación gráfica del *Efecto* $[OH]= 1 \times 10^{-9}$, Tamaño de Partícula = 149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL^{-1} , Volumen de Solución = 500 mL, Velocidad de Agitación = 750 min^{-1} , $[S_2O_3^{2-}] = 20 \text{ gL}^{-1}$, $[Zn^{2+}] = 4.4 \text{ gL}^{-1}$, Presión Parcial de Oxígeno = 1 atm, Tiempo de lixiviación = 240 min.

Tabla 4.68. Lixiviación de Ag: *Efecto* $[OH^-] = 1 \times 10^{-8}$, Tamaño de Partícula=149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL⁻¹, Volumen de Solución = 500 mL, Velocidad de Agitación= 750 min⁻¹, $[S_2O_3^{2-}] = 20$ gL⁻¹, $[Zn^{2+}] = 4.4$ gL⁻¹, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, Tiempo de lixiviación = 240 min.

| Tiempo (min) | [Ag ⁺] Solución (ppm) | X _[Ag] | 1-(1-X) ^{1/3} |
|--------------|-----------------------------------|-------------------|------------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 0.2451 | 0.23124 | 0.083928 |
| 20 | 0.3267 | 0.30823 | 0.115590 |
| 40 | 0.3671 | 0.34637 | 0.132155 |
| 60 | 0.4886 | 0.46090 | 0.141891 |
| 120 | 0.5233 | 0.49376 | 0.174742 |
| 180 | 0.5564 | 0.52492 | 0.219711 |
| 240 | 0.5788 | 0.54611 | 0.231490 |

$K_{exp} = 5.7449E-4 \text{ min}^{-1}$

R=0.98

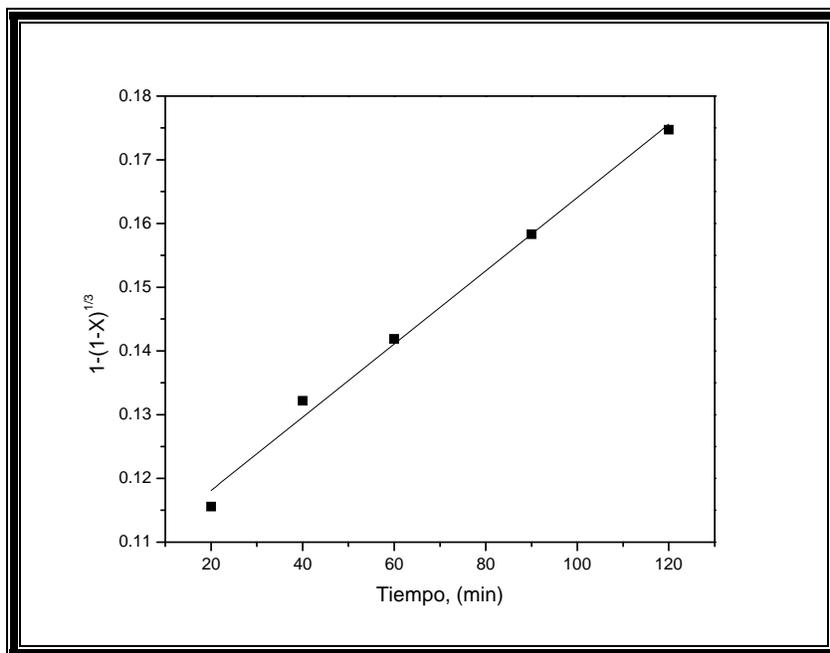


Figura 4.85. Representación gráfica del *Efecto* $[OH^-] = 1 \times 10^{-8}$, Tamaño de Partícula = 149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL⁻¹, Volumen de Solución= 500 mL, Velocidad de Agitación= 750 min⁻¹, $[S_2O_3^{2-}] = 20$ gL⁻¹, $[Zn^{2+}] = 4.4$ gL⁻¹, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, Tiempo de lixiviación = 240 min.

Tabla 4.69. Lixiviación de Ag: $Efecto [OH^-] = 1 \times 10^{-7}$, Tamaño de Partícula=149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL⁻¹, Volumen de Solución = 500 mL, Velocidad de Agitación= 750 min⁻¹, [S₂O₃²⁻] = 20 gL⁻¹, [Zn²⁺] = 4.4 gL⁻¹, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, Tiempo de lixiviación = 240 min.

| Tiempo (min) | [Ag ⁺] Solución (ppm) | X _[Ag] | 1-(1-X) ^{1/3} |
|--------------|-----------------------------------|-------------------|------------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 0.2752 | 0.25966 | 0.095357 |
| 20 | 0.3277 | 0.30920 | 0.116006 |
| 40 | 0.3496 | 0.32985 | 0.124904 |
| 60 | 0.3619 | 0.34143 | 0.129972 |
| 120 | 0.4372 | 0.41252 | 0.162479 |
| 180 | 0.4822 | 0.45492 | 0.183131 |
| 240 | 0.5065 | 0.47789 | 0.194772 |

$K_{exp} = 5.3385E-4 \text{ min}^{-1}$

$R = 0.97$

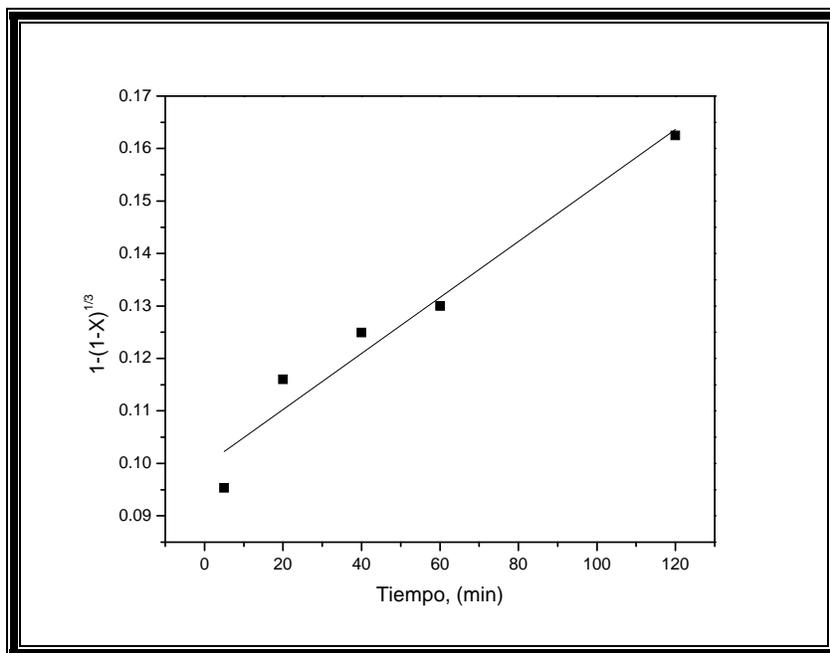


Figura 4.86. Representación gráfica del $Efecto [OH^-] = 1 \times 10^{-7}$, Tamaño de Partícula = 149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL⁻¹, Volumen de Solución= 500 mL, Velocidad de Agitación= 750 min⁻¹, [S₂O₃²⁻] = 20 gL⁻¹, [Zn²⁺] = 4.4 gL⁻¹, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, Tiempo de lixiviación = 240 min.

Tabla 4.70. Lixiviación de Ag: *Efecto* $[OH^-] = 1 \times 10^{-6}$, Tamaño de Partícula=149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL⁻¹, Volumen de Solución = 500 mL, Velocidad de Agitación= 750 min⁻¹, $[S_2O_3^{2-}] = 20$ gL⁻¹, $[Zn^{2+}] = 4.4$ gL⁻¹, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, Tiempo de lixiviación = 240 min.

| Tiempo (min) | [Ag ⁺] Solución (ppm) | X _[Ag] | 1-(1-X) ^{1/3} |
|--------------|-----------------------------------|-------------------|------------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 0.3106 | 0.29303 | 0.109160 |
| 10 | 0.4364 | 0.41177 | 0.162120 |
| 20 | 0.5990 | 0.56511 | 0.242367 |
| 40 | 0.3790 | 0.35762 | 0.137160 |
| 60 | 0.3944 | 0.37209 | 0.141893 |
| 90 | 0.4188 | 0.39516 | 0.158315 |
| 120 | 0.4615 | 0.43545 | 0.174736 |
| 180 | 0.4939 | 0.46600 | 0.188702 |
| 240 | 0.5071 | 0.47839 | 0.195029 |

$K_{exp} = 5.4858E-4 \text{ min}^{-1}$

R=0.96

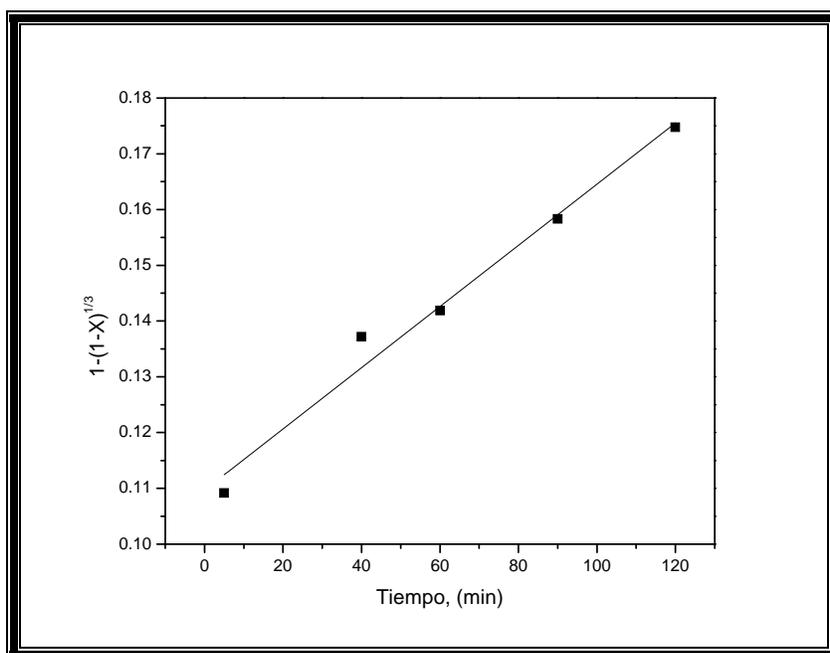


Figura 4.87. Representación gráfica del *Efecto* $[OH^-] = 1 \times 10^{-6}$, Tamaño de Partícula = 149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL⁻¹, Volumen de Solución= 500 mL, Velocidad de Agitación= 750 min⁻¹, $[S_2O_3^{2-}] = 20$ gL⁻¹, $[Zn^{2+}] = 4.4$ gL⁻¹, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, Tiempo de lixiviación = 240 min.

Tabla 4.71. Lixiviación de Ag: *Efecto* $[OH^-] = 1 \times 10^{-4}$, Tamaño de Partícula=149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL⁻¹, Volumen de Solución = 500 mL, Velocidad de Agitación= 750 min⁻¹, $[S_2O_3^{2-}] = 20$ gL⁻¹, $[Zn^{2+}] = 4.4$ gL⁻¹, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, Tiempo de lixiviación = 240 min.

| Tiempo (min) | [Ag ⁺] Solución (ppm) | X _[Ag] | 1-(1-X) ^{1/3} |
|--------------|-----------------------------------|-------------------|------------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 0.188 | 0.17745 | 0.06304 |
| 10 | 0.235 | 0.22188 | 0.08022 |
| 20 | 0.232 | 0.21962 | 0.07933 |
| 40 | 0.275 | 0.25990 | 0.09545 |
| 60 | 0.282 | 0.26603 | 0.09796 |
| 90 | 0.279 | 0.26320 | 0.09680 |
| 120 | 0.322 | 0.30377 | 0.12858 |
| 180 | 0.364 | 0.34339 | 0.13083 |
| 240 | 0.378 | 0.35660 | 0.13670 |

$K_{exp} = 5.3289E-4 \text{ min}^{-1}$

R=0.99

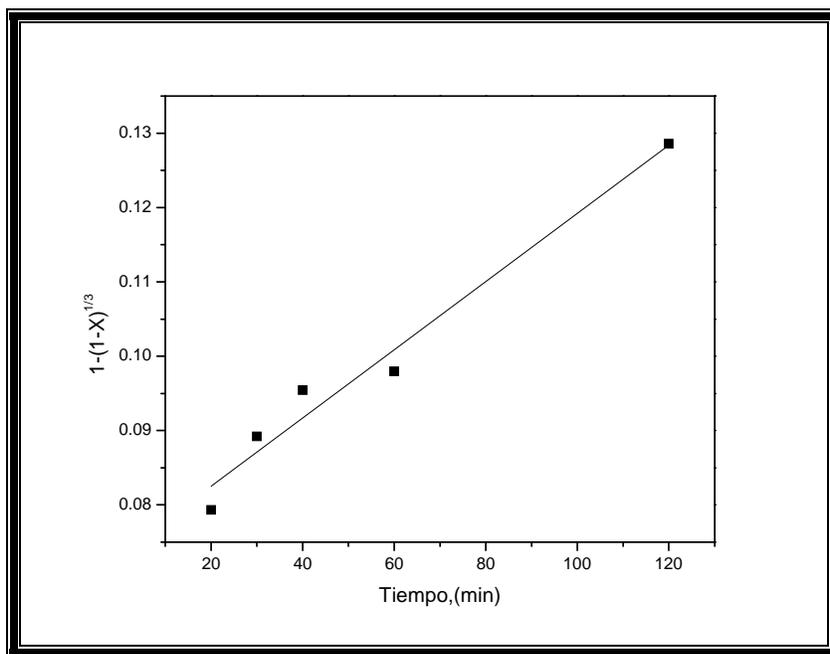


Figura 4.88. Representación gráfica del *Efecto* $[OH^-] = 1 \times 10^{-4}$, Tamaño de Partícula = 149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL⁻¹, Volumen de Solución= 500 mL, Velocidad de Agitación= 750 min⁻¹, $[S_2O_3^{2-}] = 20$ gL⁻¹, $[Zn^{2+}] = 4.4$ gL⁻¹, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, Tiempo de lixiviación = 240 min.

En la Figura 4.89 se presentan los valores obtenidos de la extracción de Ag en base a la aplicación del modelo de control químico $Kt = 1 - (1 - X)^{1/3}$ en función del tiempo, para todas las concentraciones de iones OH^- estudiadas, observándose un comportamiento lineal con una pendiente similar independiente de la concentración de iones OH^- .

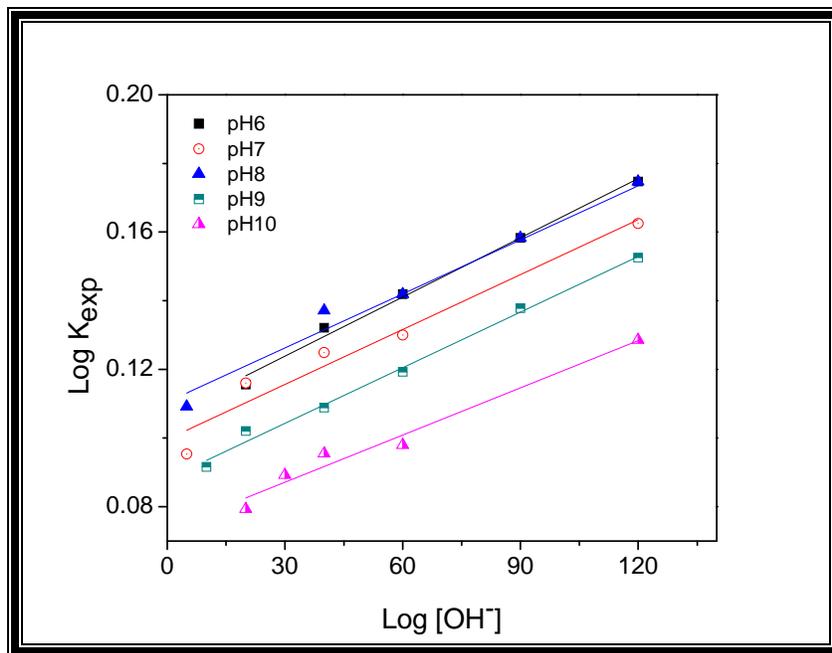


Figura 4.89. Extracción de Ag en función del tiempo, Representación gráfica del **Efecto [OH⁻]**, Tamaño de Partícula = 149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL⁻¹, Volumen de Solución = 500 mL, Velocidad de Agitación= 750 min⁻¹, [S₂O₃²⁻] = 20 gL⁻¹, [Zn²⁺] = 4.4 gL⁻¹, Presión Parcial de Oxígeno = 1 atm.

Como en los casos estudiados anteriormente, el orden de reacción se determina mediante análisis por regresión lineal de los valores mostrados en la Tabla 4.72. Para el rango de la [OH⁻] en estudio, se obtiene un orden de reacción de $n=0$, como se puede observar en la Figura 4.90, el cual es indicativo de que la velocidad de lixiviación es independiente a los valores de la [OH⁻].

Tabla 4.72 Dependencia de la K_{exp} en función a la concentración de iones OH^- .

| $[OH^-]$ | $\log [OH^-]$ | $K_{exp. \text{ min}^{-1}}$ | $\log K_{exp. \text{ min}^{-1}}$ |
|---------------------|---------------|-----------------------------|----------------------------------|
| 1×10^{-10} | -10 | 5.3289^{-4} | -3.273362 |
| 1×10^{-9} | -9 | 5.4010^{-4} | -3.267525 |
| 1×10^{-8} | -8 | 5.7449^{-4} | -3.240717 |
| 1×10^{-7} | -7 | 5.3385^{-4} | -3.272580 |
| 1×10^{-6} | -6 | 5.4858^{-4} | -3.260760 |

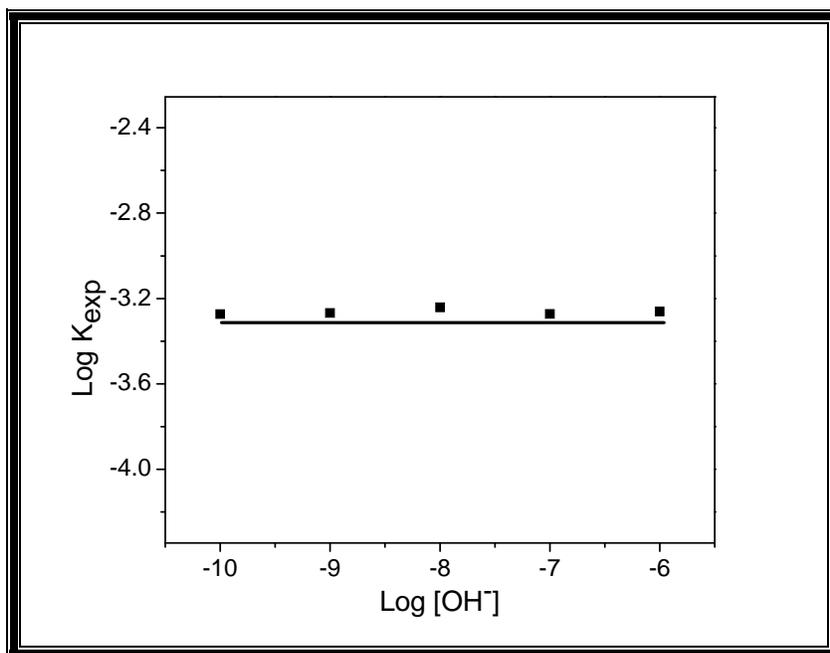


Figura 4.90. Dependencia del $\log K_{exp}$ en función del $\log [OH^-]$. Orden de reacción $n=0$.

4.4.3.5 Efecto de la Temperatura

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

Las condiciones experimentales se muestran a continuación:

Parámetro variable: Temperatura (K) = 293, 298, 303, 308, 313, 318.

Parámetros constantes: Tamaño de Partícula = 149 micras, Mineral = 40 gL⁻¹, velocidad de agitación = 750 min⁻¹, volumen de solución = 500 mL, pH = 6, Presión Parcial de Oxígeno = 1 atm, [Zn²⁺] = 4.4 gL⁻¹, [S₂O₃²⁻] = 20 gL⁻¹, tiempo de lixiviación = 240 minutos.

De igual forma que en los efectos estudiados anteriormente, se mantuvo constante el pH con adiciones reguladas al reactor de H₂SO₄ al 1%, el control de la temperatura se realizó mediante un termostato acoplado a una placa de calentamiento con agitación magnética.

Para dar seguimiento al avance de la reacción de disolución de la plata, a diferentes intervalos de tiempo fueron extraídas muestras de la solución lixiviada, las cuales fueron analizadas por Espectrofotometría de Absorción Atómica y de esta manera conocer la concentración de plata en la solución.

Los datos obtenidos para los diferentes experimentos se muestran en las Tablas 4.73 a la 4.78, especificando los tiempos de reacción en los que se extrajeron las muestras y la concentración de Ag en solución $X_{[Ag]}$, además de los valores obtenidos de la aplicación del modelo para control químico $Kt = 1 - (1 - X)^{1/3}$, debido a que se comprobó que los datos experimentales se ajustan preferentemente a este modelo de tamaño constante, de núcleo decreciente en donde la reacción química controla el proceso.

La representación gráfica de los valores obtenidos en la serie de experimentos, se muestran en las Figuras 4.91 a la 4.96; donde se puede apreciar que a mayor temperatura, se elevó el porcentaje de plata en la solución lixiviada, ya que a la temperatura de 293 K la conversión es de 0.48 y para la temperatura de 318 K la conversión es de 0.97 en tiempos de ataque de 240 minutos, lo cual representa más del 60% de recuperación de plata en solución.

Así mismo, se puede constatar que la velocidad de disolución de este metal precioso es mayor a temperaturas elevadas. Las constantes experimentales de velocidad (K_{exp}) fueron calculadas de manera similar que en los efectos presentados anteriormente.

Tabla 4.73. Lixiviación de Ag: *Efecto Temperatura 293 K*, Tamaño de Partícula=149 micras, Mineral= 40 gL⁻¹, Volumen de Solución= 500 mL, Velocidad de Agitación= 750 min⁻¹, Presión Parcial de Oxígeno= 1atm, [S₂O₃²⁻] = 20 gL⁻¹, [Zn²⁺] = 4.4 gL⁻¹, pH=6, Tiempo de lixiviación = 240 min.

| Tiempo (min) | [Ag ⁺] Solución (ppm) | X _[Ag] | 1-(1-X) ^{1/3} |
|--------------|-----------------------------------|-------------------|------------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 0.26735 | 0.25222 | 0.09233 |
| 10 | 0.30392 | 0.28672 | 0.10651 |
| 20 | 0.33978 | 0.32054 | 0.12086 |
| 40 | 0.36533 | 0.34465 | 0.13139 |
| 60 | 0.39023 | 0.36814 | 0.14189 |
| 120 | 0.41962 | 0.39587 | 0.15463 |
| 180 | 0.46190 | 0.43575 | 0.17366 |
| 240 | 0.51206 | 0.48307 | 0.19744 |

$K_{exp} = 0.0007 \text{ min}^{-1}$

$R = 0.99$

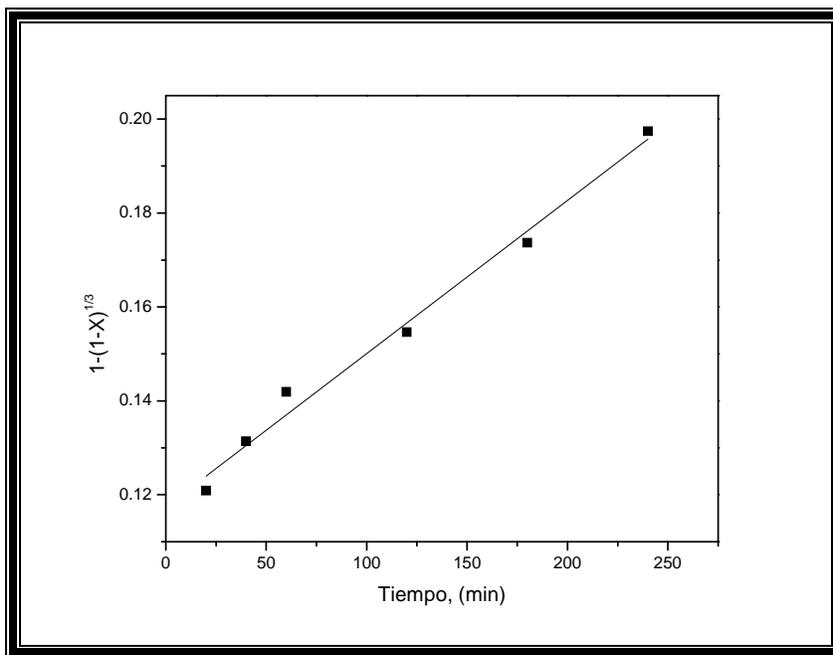


Figura 4.91. Representación gráfica del **Efecto Temperatura = 293 K**, Tamaño de Partícula = 149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL⁻¹, Volumen de Solución= 500 mL, Velocidad de Agitación= 750 min⁻¹, [S₂O₃²⁻] = 20 gL⁻¹, [Zn²⁺] = 4.4 gL⁻¹, pH=6, Presión Parcial de Oxígeno = 1 atm, Tiempo de lixiviación = 240 min.

Tabla 4.74. Lixiviación de Ag: *Efecto Temperatura 298 K*, Tamaño de Partícula=149 micras, Mineral= 40 gL⁻¹, Volumen de Solución= 500 mL, Velocidad de Agitación= 750 min⁻¹, Presión Parcial de Oxígeno= 1atm, [S₂O₃²⁻] = 20 gL⁻¹, [Zn²⁺] = 4.4 gL⁻¹, pH=6, Tiempo de lixiviación = 240 min.

| Tiempo (min) | [Ag ⁺] Solución (ppm) | X _[Ag] | 1-(1-X) ^{1/3} |
|--------------|-----------------------------------|-------------------|------------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 0.2451 | 0.23124 | 0.083928 |
| 20 | 0.3267 | 0.30823 | 0.115590 |
| 40 | 0.3671 | 0.34637 | 0.132155 |
| 60 | 0.4886 | 0.46096 | 0.186157 |
| 120 | 0.5233 | 0.49376 | 0.203014 |
| 180 | 0.5564 | 0.52492 | 0.219711 |
| 240 | 0.5788 | 0.54611 | 0.231490 |

$K_{exp} = 0.0005 \text{ min}^{-1}$

$R = 0.99$

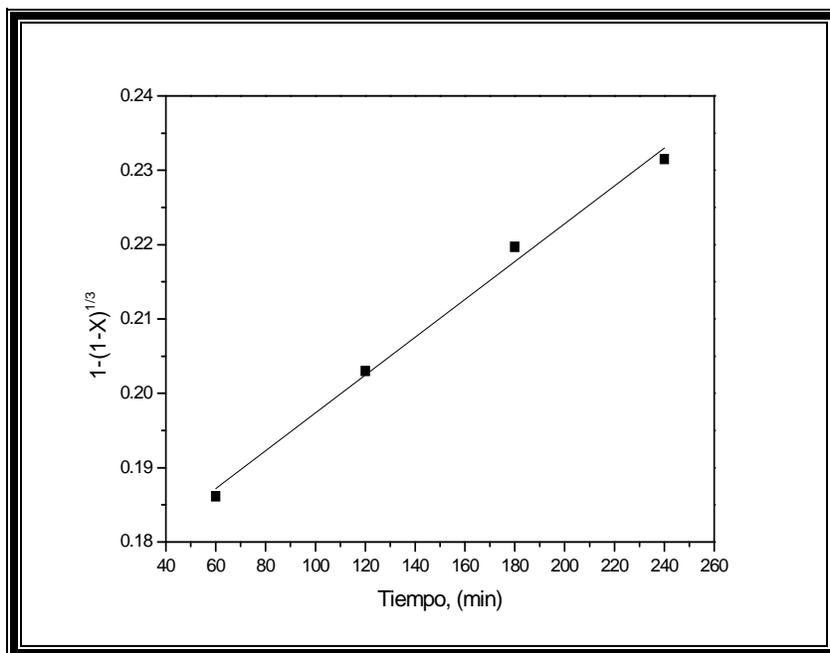


Figura 4.92. Representación gráfica del *Efecto Temperatura = 298 K*, Tamaño de Partícula = 149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL⁻¹, Volumen de Solución= 500 mL, Velocidad de Agitación= 750 min⁻¹, [S₂O₃²⁻] = 20 gL⁻¹, [Zn²⁺] = 4.4 gL⁻¹, pH=6, Presión Parcial de Oxígeno = 1 atm, Tiempo de lixiviación = 240 min.

Tabla 4.75. Lixiviación de Ag: *Efecto Temperatura 303 K*, Tamaño de Partícula=149 micras, Mineral= 40 gL⁻¹, Volumen de Solución= 500 mL, Velocidad de Agitación= 750 min⁻¹, Presión Parcial de Oxígeno= 1atm, [S₂O₃²⁻] = 20 gL⁻¹, [Zn²⁺] = 4.4 gL⁻¹, pH=6, Tiempo de lixiviación = 240 min.

| Tiempo (min) | [Ag ⁺] Solución (ppm) | X _[Ag] | 1-(1-X) ^{1/3} |
|--------------|-----------------------------------|-------------------|------------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 0.3754 | 0.35418 | 0.135625 |
| 10 | 0.4295 | 0.40525 | 0.159037 |
| 20 | 0.4534 | 0.42778 | 0.169794 |
| 40 | 0.4864 | 0.45895 | 0.185148 |
| 60 | 0.5090 | 0.48024 | 0.195980 |
| 120 | 0.5249 | 0.49520 | 0.203768 |
| 180 | 0.5643 | 0.53243 | 0.223849 |
| 240 | 0.6203 | 0.58526 | 0.254254 |

K_{exp}= 0.0006 min⁻¹

R=0.95

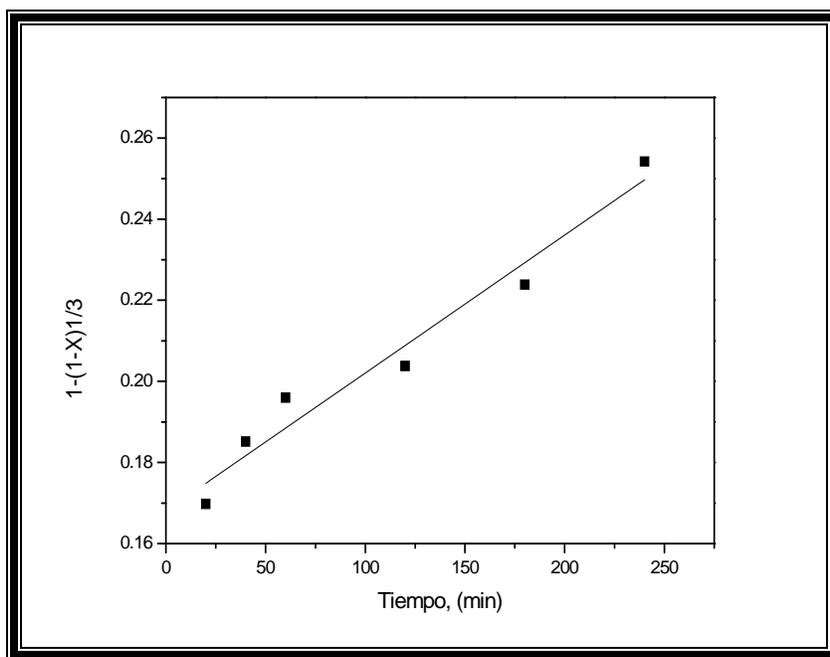


Figura 4.93. Representación gráfica del *Efecto Temperatura = 303 K*, Tamaño de Partícula = 149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL⁻¹, Volumen de Solución= 500 mL, Velocidad de Agitación= 750 min⁻¹, [S₂O₃²⁻] = 20 gL⁻¹, [Zn²⁺] = 4.4 gL⁻¹, pH=6, Presión Parcial de Oxígeno = 1 atm, Tiempo de lixiviación = 240 min.

Tabla 4.76. Lixiviación de Ag: *Efecto Temperatura 308 K*, Tamaño de Partícula=149 micras, Mineral= 40 gL⁻¹, Volumen de Solución= 500 mL, Velocidad de Agitación= 750 min⁻¹, Presión Parcial de Oxígeno= 1atm, [S₂O₃²⁻] = 20 gL⁻¹, [Zn²⁺] = 4.4 gL⁻¹, pH=6, Tiempo de lixiviación = 240 min.

| Tiempo (min) | [Ag ⁺] Solución (ppm) | X _[Ag] | 1-(1-X) ^{1/3} |
|--------------|-----------------------------------|-------------------|------------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 0.3257 | 0.30733 | 0.115208 |
| 10 | 0.3800 | 0.35857 | 0.137588 |
| 20 | 0.4522 | 0.42663 | 0.169237 |
| 40 | 0.5322 | 0.50209 | 0.207411 |
| 60 | 0.6568 | 0.61969 | 0.275492 |
| 90 | 0.6948 | 0.65547 | 0.298961 |
| 120 | 0.7584 | 0.71552 | 0.342318 |
| 180 | 0.8029 | 0.75750 | 0.376409 |
| 240 | 0.8453 | 0.79746 | 0.412733 |

$K_{exp} = 0.0010 \text{ min}^{-1}$

$R = 0.99$

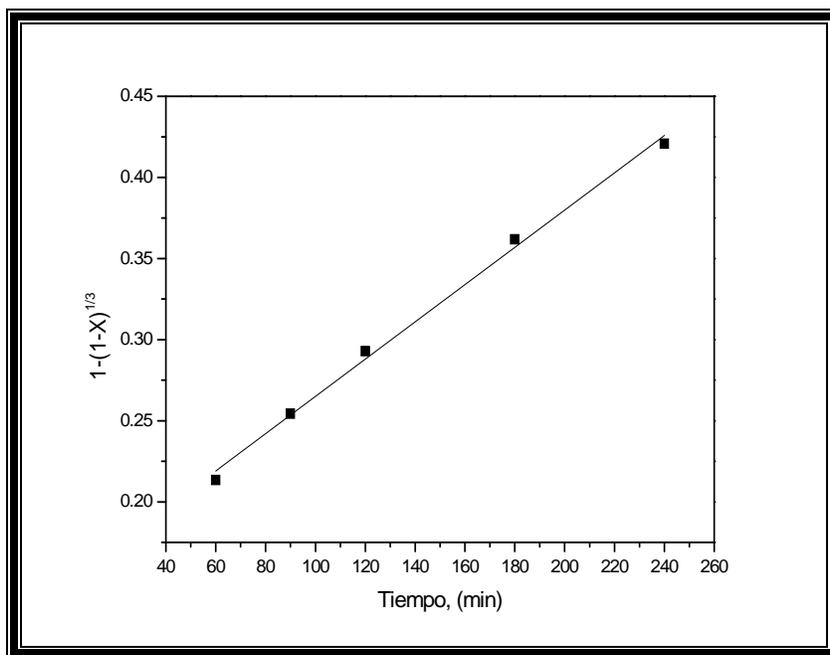


Figura 4.94. Representación gráfica del **Efecto Temperatura = 308 K**, Tamaño de Partícula = 149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL⁻¹, Volumen de Solución= 500 mL, Velocidad de Agitación= 750 min⁻¹, [S₂O₃²⁻] = 20 gL⁻¹, [Zn²⁺] = 4.4 gL⁻¹, pH=6, Presión Parcial de Oxígeno = 1 atm, Tiempo de lixiviación = 240 min.

Tabla 4.77. Lixiviación de Ag: *Efecto Temperatura 313 K*, Tamaño de Partícula=149 micras, Mineral= 40 gL⁻¹, Volumen de Solución= 500 mL, Velocidad de Agitación= 750 min⁻¹, Presión Parcial de Oxígeno= 1atm, [S₂O₃²⁻] = 20 gL⁻¹, [Zn²⁺] = 4.4 gL⁻¹, pH=6, Tiempo de lixiviación = 240 min.

| Tiempo (min) | [Ag ⁺] Solución (ppm) | X _[Ag] | 1-(1-X) ^{1/3} |
|--------------|-----------------------------------|-------------------|------------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 0.2073 | 0.19557 | 0.069974 |
| 10 | 0.2728 | 0.25738 | 0.094433 |
| 20 | 0.3463 | 0.32671 | 0.123539 |
| 40 | 0.4655 | 0.43915 | 0.175326 |
| 60 | 0.5440 | 0.51324 | 0.213370 |
| 90 | 0.6205 | 0.58542 | 0.254353 |
| 120 | 0.6853 | 0.64655 | 0.292966 |
| 180 | 0.7845 | 0.74015 | 0.361877 |
| 240 | 0.8540 | 0.80567 | 0.420781 |

$K_{exp} = 0.0016 \text{ min}^{-1}$

$R = 0.96$

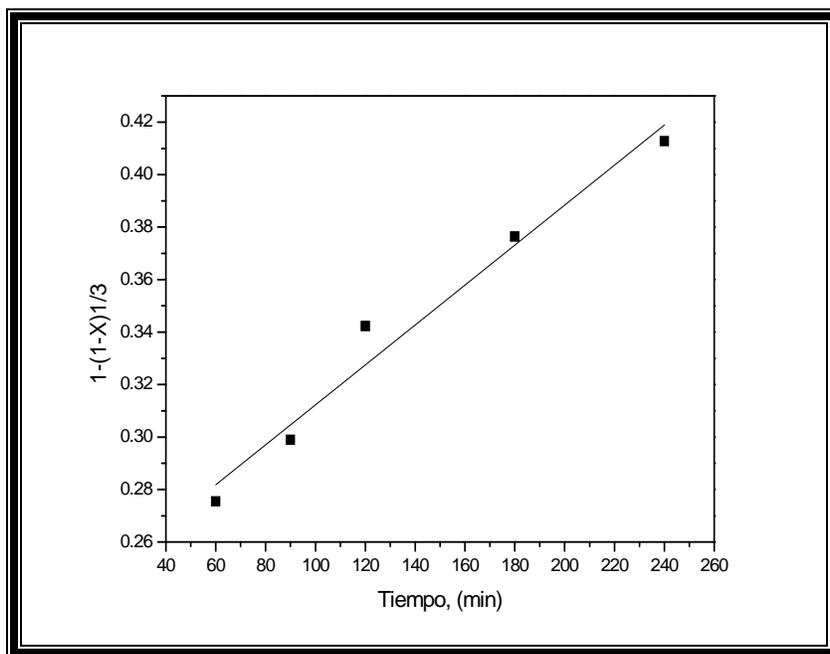


Figura 4.95. Representación gráfica del *Efecto Temperatura = 313 K*, Tamaño de Partícula = 149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL⁻¹, Volumen de Solución= 500 mL, Velocidad de Agitación= 750 min⁻¹, [S₂O₃²⁻] = 20 gL⁻¹, [Zn²⁺] = 4.4 gL⁻¹, pH=6, Presión Parcial de Oxígeno = 1 atm, Tiempo de lixiviación = 240 min.

Tabla 4.78. Lixiviación de Ag: *Efecto Temperatura 318 K*, Tamaño de Partícula=149 micras, Minera= 40 gL⁻¹, Volumen de Solución= 500 mL, Velocidad de Agitación= 750 min⁻¹, Presión Parcial de Oxígeno= 1atm, [S₂O₃²⁻] = 20 gL⁻¹, [Zn²⁺] = 4.4 gL⁻¹, pH=6, Tiempo de lixiviación = 240 min.

| Tiempo (min) | [Ag ⁺] Solución (ppm) | X _[Ag] | 1-(1-X) ^{1/3} |
|--------------|-----------------------------------|-------------------|------------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 0.2856 | 0.26948 | 0.099375 |
| 10 | 0.3880 | 0.36611 | 0.140978 |
| 20 | 0.4972 | 0.46907 | 0.190264 |
| 40 | 0.5564 | 0.52498 | 0.219748 |
| 60 | 0.6765 | 0.63821 | 0.287447 |
| 90 | 0.7741 | 0.73035 | 0.353949 |
| 120 | 0.8418 | 0.79423 | 0.409631 |
| 180 | 0.9421 | 0.88886 | 0.519209 |
| 240 | 1.0296 | 0.97132 | 0.693905 |

$K_{exp} = 0.0018 \text{ min}^{-1}$

$R = 0.98$

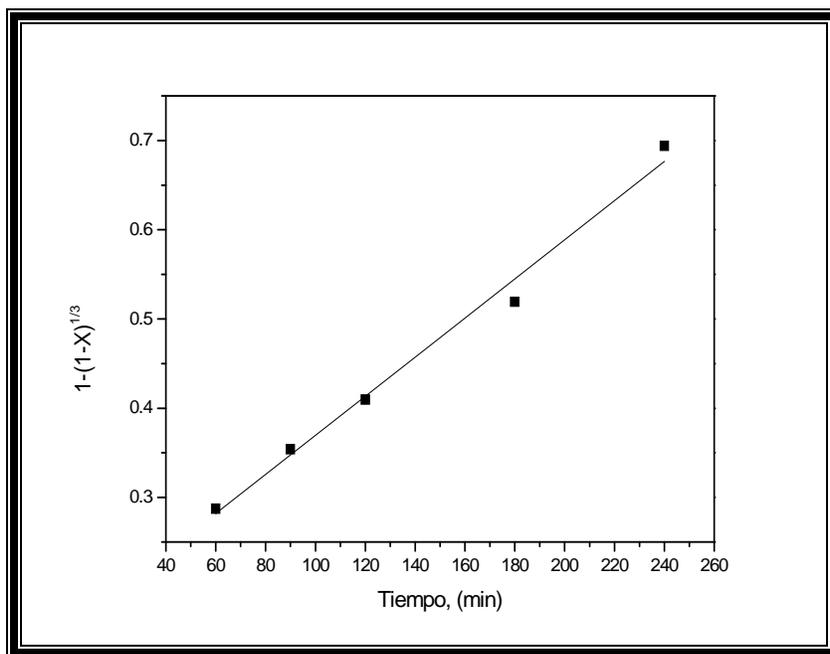


Figura 4.96. Representación gráfica del *Efecto Temperatura = 318 K*, Tamaño de Partícula = 149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL⁻¹, Volumen de Solución= 500 mL, Velocidad de Agitación= 750 min⁻¹, [S₂O₃²⁻] = 20 gL⁻¹, [Zn²⁺] = 4.4 gL⁻¹, pH=6, Presión Parcial de Oxígeno = 1 atm, Tiempo de lixiviación = 240 min.

En la Figura 4.97 se presentan los valores obtenidos de la extracción de Ag en base a la aplicación del modelo de control químico $Kt = 1 - (1 - X)^{1/3}$ en función del tiempo, para todas las temperaturas estudiadas, representando tiempos de lixiviación de 0 a 240 minutos, debido a que las recuperaciones máximas en solución las encontramos en este rango.

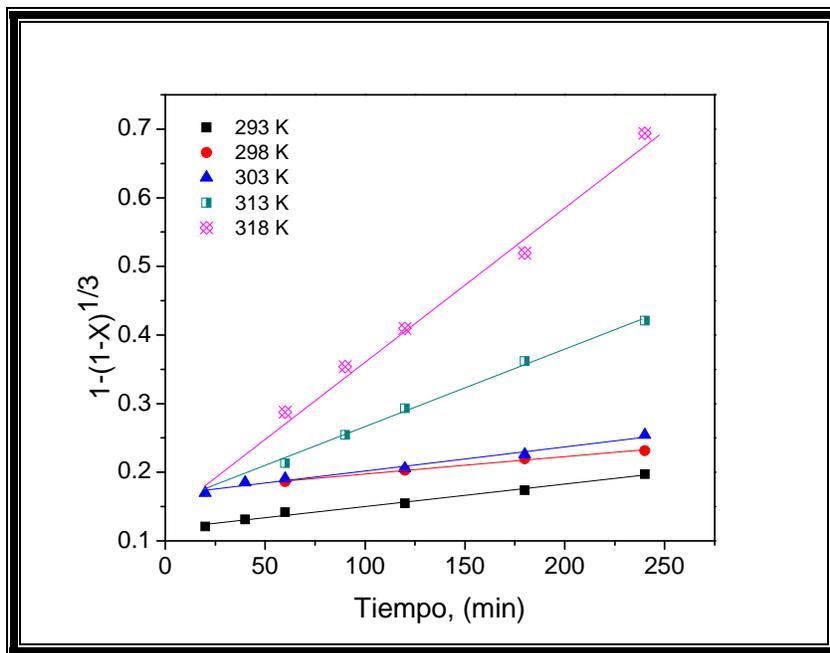


Figura 4.97. Extracción de Ag en función del tiempo, Representación gráfica del **Efecto Temperatura**, Tamaño de Partícula = 149 micras, Mineral = 40 gL⁻¹, pH= 6, Volumen de Solución = 500 mL, Velocidad de Agitación= 750 min⁻¹, [S₂O₃²⁻] = 20 gL⁻¹, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, [Zn²⁺] = 4.4 gL⁻¹.

Con el objeto de profundizar en el estudio de cinética de reacción, se requiere determinar la energía de activación, la cual está relacionada a la ecuación de Arrhenius de acuerdo a la expresión (21).

Para calcular la energía de activación del sistema, se grafican los valores que se presentan en la Tabla 4.79 del logaritmo neperiano de K_{exp} en función del recíproco de su temperatura, en donde la pendiente del ajuste lineal de los datos experimentales representa la energía de

activación (E_a) dividida por el valor negativo de la constante universal de los gases (R), como se muestra en la Figura 4.98.

Tabla 4.79 Dependencia de K_{exp} en función de la temperatura.

| T (K) | 1000/T (K ⁻¹) | K_{exp} (min ⁻¹) | ln K_{exp} . (min ⁻¹) |
|-------|---------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|
| 298 | 3.35570470 | 0.0005 | -7.6009024 |
| 303 | 3.30033003 | 0.0006 | -7.4185809 |
| 308 | 3.24675325 | 0.0010 | -6.9077552 |
| 313 | 3.19488818 | 0.0016 | -6.4377516 |
| 318 | 3.14465409 | 0.0018 | -6.3199686 |

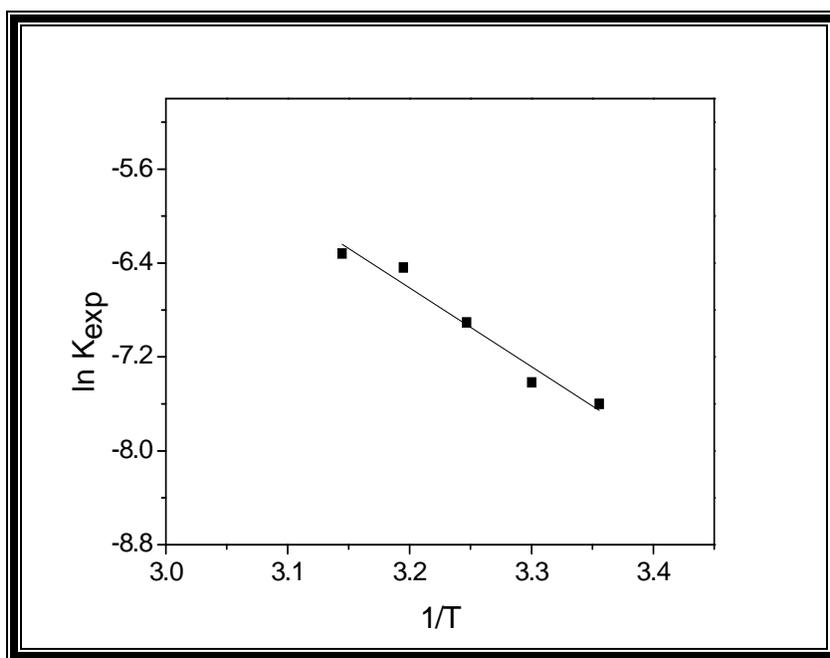


Figura 4.98. Dependencia de la K_{exp} frente a la temperatura:
Energía de activación $E_a=55.85 \text{ kJmol}^{-1}$.

En esta Figura se muestran las constantes experimentales (ln de K_{exp}) frente a la variación de la 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 establecida en 55.85 kJ

mol^{-1} , este valor es indicativo del claro efecto de la temperatura sobre la velocidad global de la reacción, confirmando que la reacción química es el mecanismo controlador del proceso de lixiviación.

4.4.3.6 Efecto de la Velocidad de Agitación

Para estudiar el efecto de la velocidad de agitación, sobre la velocidad de lixiviación de la plata contenida en las escombreras, se realizaron 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 (min^{-1}) = 450, 550, 750 y 850.

Parámetros constantes: Temperatura = 298 K, Tamaño de Partícula = 149 micras, Mineral = 40 gL^{-1} , pH=6, volumen de solución= 500 mL, presión parcial de O_2 = 1 atm, $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 20 \text{ gL}^{-1}$, $[\text{Zn}^{2+}] = 4.4 \text{ gL}^{-1}$, tiempo de lixiviación= 240 minutos.

De igual forma que en los efectos estudiados anteriormente, se mantuvo constante el pH con adiciones reguladas al reactor de H_2SO_4 al 1%, el control de la temperatura se realizó mediante un termostato acoplado a una placa de calentamiento con agitación magnética.

Para dar seguimiento al avance de la reacción de disolución de la plata, a diferentes intervalos de tiempo fueron extraídas muestras de la solución lixiviada, las cuales fueron analizadas por Espectrofotometría de Absorción Atómica y de esta manera conocer la concentración de plata en la solución. Los datos obtenidos para los diferentes experimentos se muestran en las Tablas 4.80 a la 4.83, especificando los tiempos de reacción en los que se extrajeron las muestras y la concentración de Ag en solución $X_{[\text{Ag}]}$, además de los valores obtenidos de la aplicación del modelo para control químico $Kt = 1 - (1 - X)^{1/3}$.

La representación gráfica de los valores obtenidos en la serie de experimentos, se muestran en las Figuras 4.99 a la 4.102.

Las constantes experimentales de velocidad (K_{exp}) fueron calculadas de manera similar que en los efectos presentados anteriormente, observándose que en el proceso de lixiviación de la plata, no existe influencia de la velocidad de agitación, sobre la velocidad global de la reacción debido a que se puede observar que en todos los experimentos prácticamente se obtuvo la misma pendiente la cual representa la K_{exp} .

Tabla 4.80. Lixiviación de Ag: *Efecto Velocidad de Agitación*= 450 min^{-1} , Tamaño de Partícula=149 micras, Temperatura 318 K, Mineral = 40 gL^{-1} , Volumen de Solución = 500 mL, Presión Parcial de Oxígeno = 1 atm, $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 20 \text{ gL}^{-1}$, $[\text{Zn}^{2+}] = 4.4 \text{ gL}^{-1}$, pH=6, Tiempo de lixiviación = 240 min.

| Tiempo (min) | [Ag ⁺] Solución (ppm) | X _[Ag] | 1-(1-X) ^{1/3} |
|--------------|-----------------------------------|-------------------|------------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 0.2475 | 0.23353 | 0.084840 |
| 10 | 0.3137 | 0.29596 | 0.110395 |
| 20 | 0.3591 | 0.33886 | 0.128842 |
| 40 | 0.3942 | 0.37193 | 0.139620 |
| 60 | 0.4284 | 0.40423 | 0.158556 |
| 90 | 0.4619 | 0.43582 | 0.173698 |
| 120 | 0.4853 | 0.45789 | 0.176468 |
| 180 | 0.5175 | 0.48825 | 0.205133 |
| 240 | 0.5397 | 0.50918 | 0.211187 |

$K_{exp} = 0.1066 \text{ min}^{-1}$

$R = 0.98$

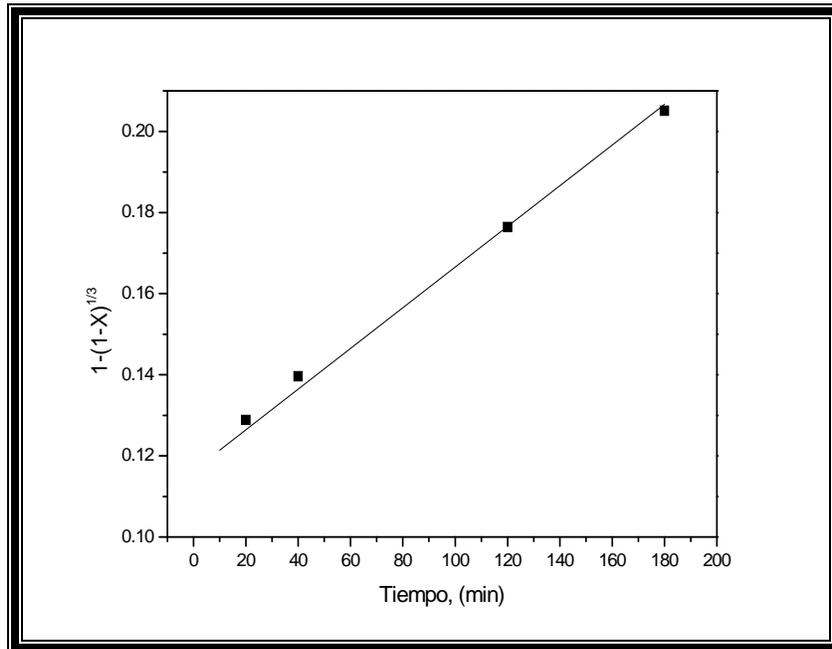


Figura 4.99. Representación gráfica del *Efecto Velocidad de Agitación*= 450 min^{-1} , Tamaño de Partícula =149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL^{-1} , Volumen de Solución= 500 mL, $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 20 \text{ gL}^{-1}$, $[\text{Zn}^{2+}] = 4.4 \text{ gL}^{-1}$, pH=6, Presión Parcial de Oxígeno = 1 atm, Tiempo de lixiviación = 240 min.

Tabla 4.81. Lixiviación de Ag: *Efecto Velocidad de Agitación*= 550 min⁻¹, Tamaño de Partícula=149 micras, Temperatura 318 K, Mineral = 40 gL⁻¹, Volumen de Solución = 500 mL, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm, [S₂O₃²⁻] = 20 gL⁻¹, [Zn²⁺] = 4.4 gL⁻¹, pH=6, Tiempo de lixiviación = 240 min.

| Tiempo (min) | [Ag ⁺] Solución (ppm) | X _[Ag] | 1-(1-X) ^{1/3} |
|--------------|-----------------------------------|-------------------|------------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 0.2475 | 0.23353 | 0.084840 |
| 10 | 0.2647 | 0.24972 | 0.091328 |
| 20 | 0.3009 | 0.28391 | 0.105345 |
| 40 | 0.3557 | 0.33558 | 0.127403 |
| 60 | 0.3903 | 0.36822 | 0.141934 |
| 90 | 0.4241 | 0.40016 | 0.156642 |
| 120 | 0.4666 | 0.44018 | 0.175835 |
| 180 | 0.5082 | 0.47943 | 0.195563 |
| 240 | 0.5396 | 0.50906 | 0.211127 |

$K_{exp} = 0.1022 \text{ min}^{-1}$

$R = 0.97$

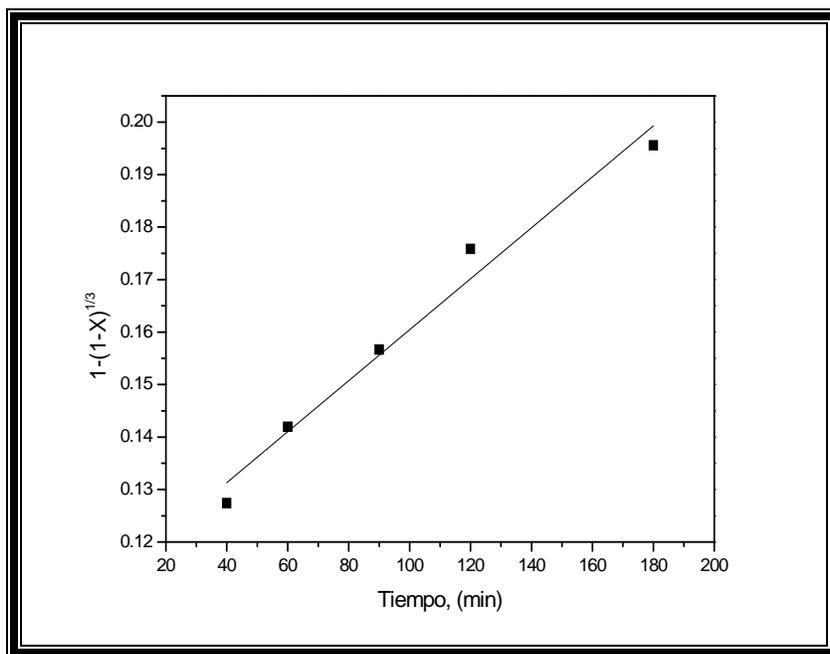


Figura 4.100. Representación gráfica del *Efecto Velocidad de Agitación*= 550 min⁻¹, Tamaño de Partícula =149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL⁻¹, Volumen de Solución= 500 mL, [S₂O₃²⁻] = 20 gL⁻¹, [Zn²⁺] = 4.4 gL⁻¹, pH=6, Presión Parcial de Oxígeno = 1 atm, Tiempo de lixiviación = 240 min.

Tabla 4.82. Lixiviación de Ag: *Efecto Velocidad de Agitación*= 750 min^{-1} , Tamaño de Partícula=149 micras, Temperatura 318 K, Mineral = 40 gL^{-1} , Volumen de Solución = 500 mL, Presión Parcial de Oxígeno = 1 atm, $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 20 \text{ gL}^{-1}$, $[\text{Zn}^{2+}] = 4.4 \text{ gL}^{-1}$, pH=6, Tiempo de lixiviación = 240 min.

| Tiempo (min) | [Ag ⁺] Solución (ppm) | X _[Ag] | 1-(1-X) ^{1/3} |
|--------------|-----------------------------------|-------------------|------------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 0.3366 | 0.31754 | 0.119578 |
| 10 | 0.3822 | 0.36063 | 0.138513 |
| 20 | 0.4174 | 0.39381 | 0.153679 |
| 40 | 0.4519 | 0.42636 | 0.169109 |
| 60 | 0.4665 | 0.44016 | 0.175825 |
| 90 | 0.5091 | 0.48029 | 0.196006 |
| 120 | 0.5507 | 0.51953 | 0.216773 |
| 180 | 0.6008 | 0.56684 | 0.243376 |
| 240 | 0.6313 | 0.59561 | 0.260509 |

$K_{exp} = 0.1074 \text{ min}^{-1}$

$R = 0.98$

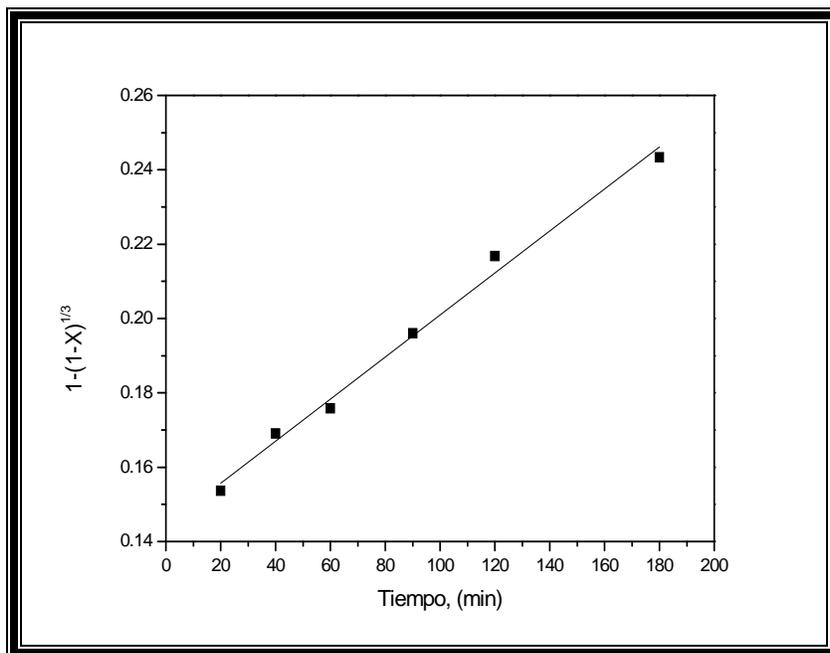


Figura 4.101. Representación gráfica del *Efecto Velocidad de Agitación*= 750 min^{-1} , Tamaño de Partícula =106 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL^{-1} , Volumen de Solución= 500 mL, $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 20 \text{ gL}^{-1}$, $[\text{Zn}^{2+}] = 4.4 \text{ gL}^{-1}$, pH=6, Presión Parcial de Oxígeno = 1 atm, Tiempo de lixiviación = 240 min.

Tabla 4.83. Lixiviación de Ag: *Efecto Velocidad de Agitación*= 850 min^{-1} , Tamaño de Partícula=149 micras, Temperatura 318 K, Mineral = 40 gL^{-1} , Volumen de Solución = 500 mL, Presión Parcial de Oxígeno = 1 atm, $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 20 \text{ gL}^{-1}$, $[\text{Zn}^{2+}] = 4.4 \text{ gL}^{-1}$, pH=6, Tiempo de lixiviación = 240 min.

| Tiempo (min) | [Ag ⁺] Solución (ppm) | X _[Ag] | 1-(1-X) ^{1/3} |
|--------------|-----------------------------------|-------------------|------------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 0.2871 | 0.27084 | 0.099937 |
| 10 | 0.3038 | 0.28666 | 0.106492 |
| 20 | 0.3494 | 0.32970 | 0.124837 |
| 40 | 0.4038 | 0.38101 | 0.147761 |
| 60 | 0.4284 | 0.40423 | 0.158556 |
| 90 | 0.4612 | 0.43517 | 0.173382 |
| 120 | 0.4939 | 0.46600 | 0.188701 |
| 180 | 0.5352 | 0.50492 | 0.208915 |
| 240 | 0.5572 | 0.52575 | 0.220166 |

$K_{exp} = 0.1036 \text{ min}^{-1}$

$R = 0.95$

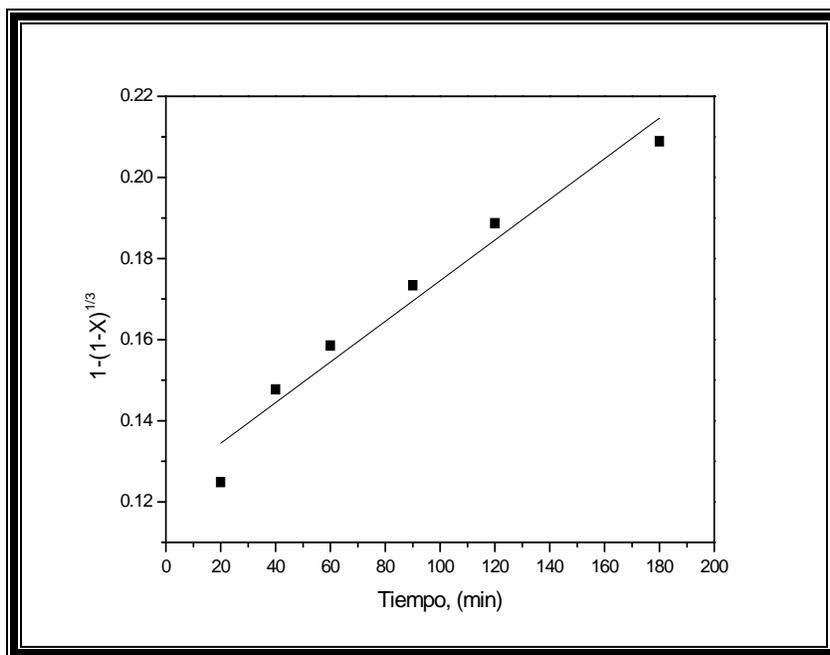


Figura 4.102. Representación gráfica del *Efecto Velocidad de Agitación*= 850 min^{-1} , Tamaño de Partícula =149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL^{-1} , Volumen de Solución= 500 mL, $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 20 \text{ gL}^{-1}$, $[\text{Zn}^{2+}] = 4.4 \text{ gL}^{-1}$, pH=6, Presión Parcial de Oxígeno = 1 atm, Tiempo de lixiviación = 240 min.

En la Figura 4.103 se representan los valores obtenidos en base a la aplicación del modelo de control químico en función del tiempo, para todas las velocidades de agitación estudiadas. Como se puede observar la velocidad de agitación no presenta efecto significativo sobre la velocidad global del proceso de lixiviación de la plata, lo que confirma que en tales condiciones el control de la reacción de la lixiviación de plata es la reacción química.

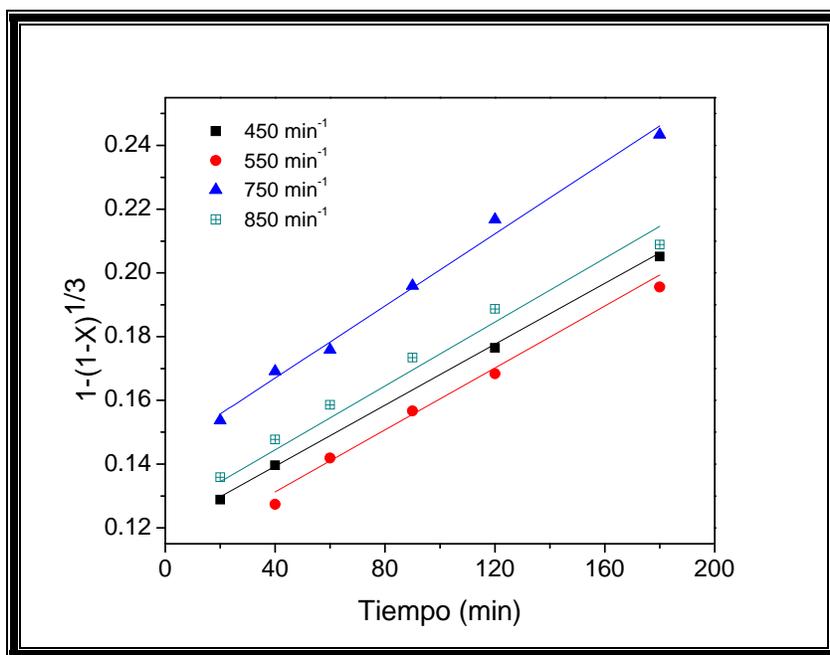


Figura 4.103. Extracción de Ag en función del tiempo, Representación gráfica del **Efecto Velocidad de agitación**, Tamaño de Partícula = 149 micras, Temperatura = 298 K, Mineral = 40 gL⁻¹, pH= 6, Volumen de Solución = 500 mL, [S₂O₃²⁻]= 20 gL⁻¹, [Zn²⁺]= 4.4 gL⁻¹, Presión Parcial de Oxígeno = 1atm.

En la Tabla 4.84 y en la Figura 4.104 se representan las constantes de velocidad experimentales en función de la velocidad de agitación (min⁻¹) confirmándose que no existe efecto de la velocidad de agitación sobre la velocidad de lixiviación en el rango estudiado.

Tabla 4.84 Dependencia de K_{exp} en función de la Velocidad de Agitación.

| Velocidad de Agitación | K_{exp} |
|------------------------|-----------|
| 450 | 0.1066 |
| 550 | 0.1022 |
| 750 | 0.1074 |
| 850 | 0.1036 |

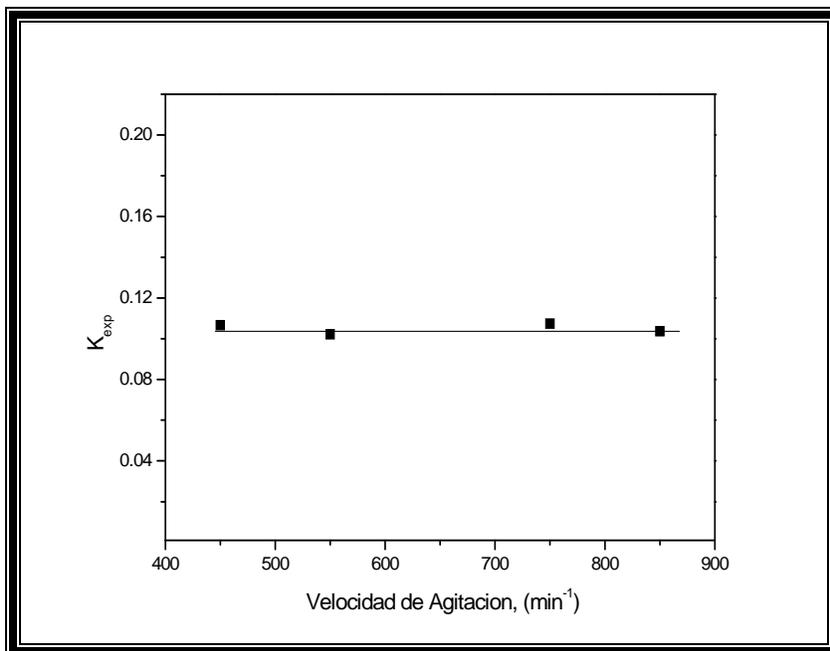


Figura 4.104. Dependencia de la K_{exp} en función de la Velocidad de Agitación.

Finalmente la expresión cinética para la lixiviación de plata en medio $S_2O_3^{2-}-O_2-Zn^{2+}$ se puede expresar de la siguiente manera:

$$1 - (1 - X)^{\frac{1}{3}} = 2.95 \times 10^6 e^{-\frac{55850}{RT}} [S_2O_3^{2-}]^{0.39} [Zn^{2+}]^{0.56} t \quad (33)$$

La expresión muestra el efecto del tiempo y las concentraciones de $S_2O_3^{2-}$ y Zn^{2+} en la fracción de plata que es convertida en producto y la cual es válida en el rango de temperaturas de 298 a 318 K y en el rango de concentraciones de 5 a 20 gL⁻¹ de $S_2O_3^{2-}$ y de 0.55 a 4.4 gL⁻¹ de Zn^{2+} .

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES

5.1.- Caracterización de las Escombreras

La concentración de la plata contenida en las escombreras, se realizó por las técnicas de Espectroscopia de emisión por plasma acoplado por inducción (ICP), Fluorescencia de rayos X (FRX) y Copelación, obteniendo 61 gton^{-1} por ICP, 75 gton^{-1} por Fluorescencia de rayos X y 71 gton^{-1} por copelación. El contenido de plata obtenido por copelación y FRX es superior al reportado por ICP, debido a que una parte de la plata se encuentra encapsulada en una matriz silicosa, la cual no es soluble en ácido clorhídrico (HCl) y nítrico (HNO_3) en cuyo medio se realizó la digestión de la muestra.

La fase mineral mayoritariamente determinada por Difracción de rayos X fue el cuarzo, lo que demuestra la matriz del yacimiento.

Los microanálisis realizados por Espectroscopia de Energías Dispersivas (EDS) confirmaron al cuarzo como especie mayoritaria no metálica, seguida de los silicatos, también se encontró que la mineralización metálica es escasa, siendo la pirita la más abundante.

5.2.- Estudio Cinético de Lixiviación de Plata Sistema $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ - O_2 - Cu^{2+}

Como resultado de los efectos estudiados en el presente estudio cinético de lixiviación para la recuperación de plata, contenida en las escombreras de dos Carlos, en el sistema $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ - O_2 - Cu^{2+} , las condiciones experimentales, en las cuales se alcanzan las mayores recuperaciones (96.8%) de plata en solución son: $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 20 \text{ gL}^{-1}$, velocidad de agitación de 650 min^{-1} , temperatura = 328 K, presión parcial de oxígeno = 1atm, pH = 10 y tiempo de lixiviación de 240 min.

El cobre tuvo un efecto catalítico sobre la velocidad de disolución de la plata, obteniéndose un orden de reacción de $n=0.4$.

En el rango de concentración de tiosulfatos de 5 a 15 gL^{-1} , se obtuvo un orden de reacción de $n=0.4$; sin embargo, a partir de la concentración de 15 gL^{-1} hasta 100 gL^{-1} , la velocidad de lixiviación se mantiene constante y no se ve afectada por la concentración del complejante cambiando el orden de reacción a $n=0$.

La temperatura tiene un efecto favorable sobre la velocidad de lixiviación de la plata, obteniendo recuperaciones del 56.25 % a 25 °C, incrementándose hasta el 96.8 % a 55 °C. La energía de activación del sistema es de 41 Kj mol^{-1} , lo que indica que el proceso está controlado por la reacción química.

La recuperación de la plata, se ve afectada por la presión parcial de oxígeno, incrementándose en un 28% al pasar de 0.2 atm a 1.0 atm de presión de gas.

En los rangos estudiados, la $[\text{OH}^-]$ y velocidad de agitación no afectan la velocidad global de lixiviación de la plata, en el sistema $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} - \text{O}_2 - \text{Cu}^{2+}$.

En las condiciones utilizadas el sistema propuesto puede ser una buena alternativa para la recuperación de plata, debido a que las recuperaciones de plata obtenidas (96.8 %) superan las obtenidas por procesos convencionales (60%) y en tiempos más cortos.

5.3.- Estudio Cinético de Lixiviación de Plata Sistema $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} - \text{O}_2 - \text{Zn}^{2+}$

Como resultado de los efectos estudiados en el presente estudio cinético de lixiviación para la recuperación de plata, contenida en las escombreras de dos Carlos, en el sistema $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} -$

O_2 - Zn^{2+} , las condiciones experimentales en las cuales se alcanzan las mayores recuperaciones (97.13%) de plata en solución son:

$[S_2O_3^{2-}] = 40 \text{ gL}^{-1}$, $[Zn^{2+}] = 2.2 \text{ gL}^{-1}$, velocidad de agitación 750 min^{-1} , temperatura 318 K, presión parcial de oxígeno= 1atm, pH= 6 y tiempo de lixiviación de 240 min.

La concentración de tiosulfatos donde se obtuvo la máxima liberación de plata fue de 40 gL^{-1} , estableciéndose que el orden de reacción es de $n = 0.38$, en el rango de 5 a 20 gL^{-1} , cambiando a $n=0$ a mayores concentraciones de tiosulfatos.

El ión Zn^{2+} afecta significativamente a la constante experimental de la velocidad de la reacción presentando un orden de reacción de $n=0.56$, confirmando su carácter catalítico en la reacción.

La temperatura influye favorablemente sobre la lixiviación de la plata debido a que se observó que al incrementar la temperatura de 298 K a 318 K se incrementan las recuperaciones en un 42.5%. La energía de activación en el sistema de $55.85 \text{ kJ mol}^{-1}$, indicativo que el proceso esta controlado por la reacción química.

En las condiciones estudiadas, se observó que la $[OH^-]$ y velocidad de agitación no afectan la velocidad global de lixiviación de la plata, en el sistema $S_2O_3^{2-} - O_2 - Zn^{2+}$.

De acuerdo a los resultados y bajo ciertas condiciones utilizadas, el sistema propuesto también, puede ser una buena alternativa para la recuperación de plata, debido a que las recuperaciones de plata obtenidas (97.13%) superan las obtenidas por procesos convencionales (60%) y en tiempos más cortos.

REFERENCIAS

1. Patiño F. y 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, (1991).
2. Schmitz P. A., Duyvesteyn S., Johnson W. P., Enloe L. & McMullen J., **Ammoniacal thiosulfate and sodium cyanide leaching of preg-robbing Goldstrike ore carbonaceous matter**, *Hydrometallurgy*, 60, 25-40, (2001).
3. 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.**, código 406021, *biblioteca de la Comisión de Fomento Minero- Unidad Tecamachalco*, México, 1-2, (1960).
4. 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).
5. F. Habashi, **Principles of Extractive Metallurgy**, Volume 2. *Hydrometallurgy*, Gordon & Breach, New York – London – Paris, 457 pages (1970).
6. Habashi, F. **“Kinetics and mechanism of gold and silver dissolution in cyanide solution”**. *Bulletin 59, State of Montana Bureau of Mines and Geology*,1-42,(1967).

7. Smith, R. M. and Martell, A. E., **Critical Stability Constant; 4. Inorganic Complexes**, Plenum Press (Ed.), New York. (1976).
8. 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*, Universidad de Barcelona, (2003).
9. Berozowky R.M. & Sefton V.B., **Recovery of gold and silver from oxidation leach residues by ammoniacal thiosulfate leaching** *108 th AIME Annual Meeting*, New Orleans,(1979).
10. Breuer P. L. & Jeffrey M.I., **Thiosulfate leaching kinetics of gold in the presence of copper and ammonia**, *Hydrometallurgy*, 442-452, (2000).
11. Jeffrey M.I., **Kinetic aspects of gold and silver leaching in ammonia thiosulfate solutions**. *Hydrometallurgy*, 60, 7-16, (2001).
12. Feng D. & Van Deventer J.S., **The role of oxygen in thiosulfate leaching of gold**, *hydrometallurgy*, 85, 193-202, (2007).
13. 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**, 2 Septiembre, (2004).
14. Zipperian, D., Raghavan, S., Wilson, J.P., **Gold and silver extraction by ammoniacal thiosulfate leaching from a rhyolite ore**. *Hydrometallurgy*, 19-36 (1988).
15. Flett, D.S. Derry, R., y Wilson, J.C., **Chemical study of thiosulfate leaching of silver sulphide**. *Trans. Inst. Min. Metall.*, 2, 92-216, (1983).

16. Li., J., Miller J. D., Wan, R. Y., le vier. **The ammoniacal thiosulfate system for precious metal recovery.** *Proceedings of XIX International Mineral Processing Congress, 7, 7-37*, (1995).
17. Jeffrey, M.I., Breuer P. L. Choo W. L., **A kinetic study that compares the leaching of gold in the cyanide, thiosulfate and chloride sytems,** *Metallurgical and materials transaction B*, 32B, 979-986, (2002).
18. Briones R., Lapidus G. T. **The leaching of silver sulphide with the thiosulfate-ammonia-cupric ion system,** *Hydrometallurgy*, 52, 243-260, (1998).
19. Hernández A. J., **Cinética de molienda y recuperación de plata mediante procesos convencionales y o convencionales de las escombreras d ela industria minero-metalúrgica del estado de hidalgo,** *Tesis de Doctor en Ciencias*, AACTyM, UAEH, México, 61-220, (2009).
20. Schmitz P. A., Duyvesteyn S., Johnson W. P. Enloe L. & Mc-Mullen J., **Ammoniacal thiosulfate and sodium cyanide leaching of preg-robbing Goldstike ore carbonaceous matter,** *Hydrometallurgy*, 60, 25-40, (2001).
21. Muir D. M. & aylmore M. G., **Thiosulfate as an alternative to cyanide for gold processing-Issues and impediments,** *Miner. Process.* 15 Elsevier, Sydney, 113, (2005).
22. Levenspiel O., **Ingeniería de las reacciones químicas,** editorial Reverte, España (1997).
23. Maldonado, G. T. y Lapidus, G. T., **"Lixiviación de Plata usando Peróxido de Hidrógeno y Tiourea",** *Avances en Ingeniería Química, Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química*, México, 660-672, (1991).

24. O.Proske, H. Blumenthal, F.Ensslin, **Análisis de métales métodos de control industrial**, Tomo II, p. 681-703, (1960).
25. Antonio Ballester, Luis Felipe Verdeja, José Sancho, **Metalurgia Extractiva Vol.I Fundamentos**. Ed. Síntesis, p.37-67, España. (2000).
26. Raúl Moreno, Marcos G. Monroy, E. Pedro Castañeda, **Evaluación geoquímica de residuos mineros (jales o colas) de mineralización de tipo epitermal, Hidalgo, México.**, *Revista Geológica de América Central*, 41, 79-98, (2009).
27. E. Hernández-Acosta, E. Mondragón-Romero, D. Cristóbal-Acevedo, J.E. Rubiños-Panta, E. Robledo-Santoyo **Vegetación, residuos de mina y elementos potencialmente tóxicos de un jal de Pachuca, Hidalgo, México.**, *Revista Chapingo Serie Ciencias Forestales y del Ambiente* 15(2), p.109-114, (2009).
28. Moreno Tovar, R., **Caracterización mineralógica y química de desechos mineros (jales), aplicada a la recuperación de valores económicos en Zimapan y Pachuca, Edo. De Hidalgo**. Tesis de Maestría. Instituto Politecnico Nacional, Mexico, D.F., 89 p., (1998).
29. Elizabeth Hernández Acosta, Emmanuel Mondragón Romero, Juan Enrique Rubiños Panta, Robledo Santoyo Edmundo, **Características de residuos de minas “Jales” de la ciudad de Pachuca, Hidalgo**, *VII Congreso Internacional, XIII Congreso Nacional y III Congreso Regional de Ciencias Ambientales*, México., (2008).
30. NOM-041-SEMARNAT 2003 (Norma Oficial Mexicana). **Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales**, *Diario Oficial de la Federación*. 59, (2003)
31. **Coordinación General de Minería**, *Panorama Minero del Estado de Hidalgo, serie Panorama Minero de los Estados*, (2009).

32. Jiang T., Chen J. & Xu S., **A kinetic study of gold leaching with thiosulfate**, *Hydrometallurgy fundamentals, technology and innovations*, AIME, 7, 119-126, (2003).
33. Xie F. & Dreisinger D. V. **Leaching of silver sulphide with ferricyanide-cyanide solution**, *Hydrometallurgy*, 88, 98-108, (2007).
34. Gamini Senanayake. **Review of rate constants for thiosulfate leaching of gold from ores, concentrates and flat surfaces: Effect of host minerals and pH**, *Minerals Engineering*, Elsevier, 20, 5-10, (2006).
35. Salinas R. Eleazar, Patiño C. Francisco, Hernández A. Juan, Hernández Cruz Leticia E., Rivera L. Isauro, **La problemática de los jales en el Estado de Hidalgo**, *Memoria del IV Congreso Nacional de Metalurgia y Materiales*, México, 327-238, (2006).
36. D. Feng, J. S. J. Van Deventer. **Leaching behavior of sulphides in ammoniacal thiosulfate system**. *Hydrometallurgy*, 63, 189-200, (2002).
37. D. Feng, J. S. J. Van Deventer. **Thiosulfate leaching of silver, gold, and bismuth from complex sulphide concentrates**. *Hydrometallurgy*, 77, 35-39, (2005).
38. Kuzugüdenli, O. E., Kantar, C. **Alternatives to gold recovery by cyanide leaching**, *Erc. Univ. Fen Bil. Derg.* 15, 1-2, 119-127, (1999).
39. McNulty, T., **Cyanide substitutes**. *Mining Magazine*, 184-5, 256-261, 2001.
40. Feng D., Van Deventer, J.S.J., **Ammoniacal thiosulfate leaching of gold in the presence of pyrite**. *Hydrometallurgy*, 82, 126-132, (2006).
41. Abbruzzese, C., Fornari, P., Massida, R., Veglio F., Uboldini S., **Thiosulfate leaching for gold** *Hydrometallurgy*, *Hydrometallurgy*, 39, 265-276, (1995).

42. Aylmore M. G., **Treatment of a refractory gold and copper sulphide concentrates by copper ammoniacal thiosulfate leaching**, *Miner. Eng.* 14 (6), 615-637, (2001).
43. Fleming, C. A., **Hydrometallurgy of precious metals recovery**, *Hydrometallurgy*, 30, 127-162, (1992).
44. Atluri; **“Recovery of Silver from Ammoniacal Thiosulfate Solutions”**; *Published in Proceedings of a Symposium on Precious and Rare Metals held in Albuquerque, NM.*, 6-8, 290-305, (1988).
45. Cui Yiqi, Tong Xiong and Alejandro López Valdivieso, **Silver sulfide leaching with a copper-thiosulfate solution in the absence of ammonia**, 30, 2 105-109, (2011).
46. M- G. Aylmore and D. M. Muir, **Thiosulfate leaching of gold- A review**, *Mineral Engineering*, 14, 2, 135-174, (2001).
47. Francisco Martín Romero y Margarita Gutiérrez Ruíz, **Estudio comparativo de la peligrosidad de jales en dos zonas mineras localizadas en el sur y centro de México**, *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 62-1, 43-53, (2010).
48. Carrera S. M. **Bartolomé de Medina y el beneficio de patio**, *Revista de la Cámara Minera de México*, 1(12), México, 12-31, (1973).
49. Cullity B. D., **Elements of X ray diffractions. Second Edition**. Addison Wesley Publishing Co. (1978).
50. Dai X., Jeffrey M. I. & Breuer P.L., **The development of floe injection analysis method for the quantification of free cyanide and copper cyanide complexes in gold leaching solutions**, *Hydrometallurgy*, 76, 97-96, (2005).

51. Geyne A. R. Fries C., 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*, 96, (1963).
52. Harvey D., **Química Analítica Moderna**, *McGraw-Hill*, Madrid, (2003).
53. Hernández A. J., Salinas R. E., Patiño C. F. Rivera L. I. Yta m. & Perez I. 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), 29-34, (2006).
54. Jiang T., Chen J. & Xu S., **A kinetic study of gold leaching with thiosulfate**, *Hydrometallurgy fundamentals, technology and inovations*, AIME, 7, 119-126, (2003).
55. Luna R. M. and Lapidus G. T. **Cyanidation Kinetics of silver sulphide**, *Hydrometallurgy*, 56, 172-183, (2000).
56. Navarro P., Vargas C., Villaroel A. & Alguacil F. J., **On the use of amoniacal/ammonium thiosulfate for gold extraction from a concentrate**. *Hydrometallurgy*, 65, 37-42, (2002).
57. Rosenquist T., **Fundamentos de metalurgia extractive**, Capitulo 5, cinética de la reacción, Limusa, México, 2° edición, 127-160, (1987).
58. Rubinson K. A. R. & J. F., **Análisis Instrumental**, Pearson Education, Madrid, (2001).
59. Senanayake G., **Review of rate constants for thiosulfat leaching of gold from ores, concentrates and flat surfaces: Effect of host minerals and pH**, *Minerals, Engineering*, Elsevier, 20, 5-10, (2006).

60. Julio C. Juárez, Isauro Rivera, Francisco Patiño, María I. Reyes., **Efecto de la temperatura y concentración de tiosulfatos sobre la velocidad de disolución de la plata en medio $S_2O_3^{2-}$ - O_2 - Zn^{2+}** , *Inf. Tecnol.*, 23(4), (2012).
61. Senanayake G., **The cyanidation of silver metal: Review of kinetics and reaction mechanism**, *Hydrometallurgy*, 81, 75-83, (2006).
62. Vargas S. B. **Estudio de la factibilidad de lixiviación con tiosulfatos del sulfuro de plata contenida en jales**; Tesis de maestría UAM, México, (2006).
63. J. M. Smith, **Ingeniería de la cinética química**, edición Mc-Graw-hill, (1991).
64. K.A. Bagdasaryan, M. Episkoposyan, K. A. Arakelyan. **Kinetics of gold and silver dissolution in sodium thiosulfate solution**. *Tsvetnaya Metallurgiya*, Num. 5, 64-83, (1983).
65. A. Block – Bolten, A.E. Torma. **Tiosulfate leaching of gold from sulfide wastes**. *Mettallurgy (Berlin)*, vol 40 (7), 687-690, (1986).
66. J.J. Byerley, S. Fouda, G.L. Rempel. **Kinetics and mechanism of the oxidation of thiosulfate ions by copper (II) ions in aqueous ammonia solution**. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, vol 8, 889-893, (1973).
67. J.P. Lulham, D. Lindsay: **Gold recovery from thiosulfate ore leaching solution**. *International Patent Application*, WO 9111539,19, (1991).
68. J.W. Langhans, K. P. V. Lei., T. G. Carnaban. **Copper-catalized thiosulfate leaching of low-grade gold ores**. *Hydrometallurgy*, 29, 191-203, (1992).

69. R. Y. Wan, R.B. Clayton. **Hydrometallurgical process for the recovery of precious metal values from ores by leaching with thiosulfate solution.** *United States of America. Patente US 5,354,359, 22, (1995).*
70. Q. Gong, J. Hu, C. Cao. **Kinetics of gold leaching from sulfide gold concentrates with thiosulfate solution.** *Trans. Nonferrous Met., 3, 30-36, (1993).*
71. D. Feng J. S. J. Van Deventer, **Effect of sulfides on gold dissolution in ammoniacal thiosulfate medium,** *Metallurgical and Materials Transactions B, 34B, 1-12, (2003).*