

**ESTUDIO INTEGRAL DEL  
COMPORTAMIENTO DE LA CIANURACIÓN  
DE PLATA EN CONCENTRADOS  
MINERALES**

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
DOCTOR EN CIENCIAS (INGENIERÍA QUÍMICA)  
PRESENTA

**ROSA MARÍA LUNA SÁNCHEZ**

**MARZO DEL 2003**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA**

**DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA**

**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE PROCESOS E HIDRÁULICA**

## AGRADECIMIENTOS

A mis asesores

**Dra. Gretchen T. Lapidus Lavine y Dr. Ignacio González Martínez**

Por su infinita paciencia, comprensión, motivación y trabajo que invirtieron en mi persona y en esta tesis.

A los miembros del jurado

**Dra. María Isabel Lázaro Báez  
Dr. Ricardo Córdova Orellana  
Dr. José Antonio Álvarez Trevit  
Dr. Tomás Viveros García**

Por sus valiosas contribuciones y aportaciones que enriquecieron el tema.

Agradecimientos especiales:

**Dra. Margarita Miranda Hernández  
Dra. Irma Cisneros González  
Dr. Víctor E. Reyes Cruz  
M.C. Román Cabrera Sierra**

Gracias por su apoyo y enseñanza incondicional que me brindaron en el laboratorio de electroquímica.

**Dr. José Sepúlveda**

Gracias por las atenciones prestadas en el SEM y sus pláticas que amenizaron muchos días de mi estancia en la UAM.

Al

**Dr. Rafael Escarela Pérez**

Gracias por animarme a realizar la maestría y doctorado así como tu apoyo incondicional.

## **AGRADECIMIENTOS**

A mis amigas:

**Celia y Alejandra**

Por soportarme en las buenas y en las malas y dedicarme parte de su tiempo cuando más lo necesité, las quiero mucho.

A mis compañeros:

**Jesús Marín, Israel Rodríguez, Isaura García, Román Cabrera, Claudia Escamilla, Margarita Miranda, Irma Cisneros, Nora Gómez, Nora Tafoya, Pablo González, Guille Caloch, Itzcoátl Pla, Sandra Pérez, Noemí Montiel, Víctor Valtierra, Margarita González, Hugo Pérez, Gustavo Pérez, David Buendía, César Pérez, Sara Núñez, Angel, Rodrigo Lobo, Claudia (Lobo), Hugo Avilés, Paty Mendoza, Alejandro, Ariana, Iris, Inés, Francis y León.**

Porque de alguna manera me alimentaron con sus experiencias y me brindaron su amistad.

**Este trabajo se desarrolló con el apoyo del programa de  
BECAS-CRÉDITO de CONACYT**

# ÍNDICE

	<b>Página</b>
<b>Resumen</b>	<b>iv</b>
<b>Abstract</b>	<b>vi</b>
<b>Lista de figuras y tablas</b>	<b>viii</b>
<b>Nomenclatura</b>	<b>xiii</b>
<b>Capítulo I.</b> Introducción	1
<b>Capítulo II.</b> Antecedentes	5
II.1. Cinética de la cianuración de plata (Lixiviaciones)	5
II.2. Modelos matemáticos (Lixiviaciones)	7
II.3. Estudios electroquímicos	9
<b>Capítulo III.</b> Descripción del modelo matemático	18
<b>Capítulo IV.</b> Desarrollo experimental	29
IV.1. Lixiviaciones de minerales concentrados en reactor de tanque agitado	29
IV.2. Estudio de distintos minerales concentrados y sus residuos por técnicas electroquímicas	32
IV.3. Análisis de los concentrados minerales y sus residuos por microscopía electrónica de barrido (SEM)	36

# ÍNDICE

	<b>Página</b>
<b>Capítulo V.</b> Resultados y discusión (Parte I). Estudio integral del grado de refractariedad de plata en los concentrados minerales.	37
V.1. Lixiviaciones y análisis de SEM	37
V.2. Estudios voltamperométricos	47
V.2.1. Estudio del electrolito	48
V.2.2. Estudio de los voltamperogramas de los concentrados minerales	49
V.2.3. Estudios voltamperométricos aplicado a los residuos de lixiviación	56
<b>Capítulo VI.</b> Resultados y discusión (Parte II). Estudio comparativo de la evaluación de la velocidad de reacción del sulfuro de plata	67
VI.1. Cálculos de la velocidad de reacción a partir de técnicas electroquímicas	68
VI.1.1. Generalidades	68
VI.1.2. Construcción de diagramas de Evans	71
VI.1.3. Curvas de polarización	84
VI.2. Cálculo de la velocidad de reacción a partir del modelo matemático	86
VI.3. Comparación de los valores de velocidad de reacción para acantita	88
<b>Capítulo VII.</b> Conclusiones	91
<b>Bibliografía</b>	96
<b>Apéndices</b>	104
A.1. Tamizado del mineral de Las Torres	104
A.2. Condiciones de operación en absorción atómica	105
A.3. Valores de las constantes de equilibrio y de los coeficientes de difusión	107

# ÍNDICE

	<b>Página</b>
A.4. Resultados experimentales de las lixiviaciones del concentrado de Las Torres	109
A.5. Ecuaciones de difusión adimensionales	114
A.6. Descripción de las técnicas electroquímicas	120
A.7. Estudio voltamperométrico de los concentrados minerales y sus residuos	124
A.8. Cálculo de áreas	138
A.9. Modelado de las lixiviaciones del concentrado de Las Torres	140

## Resumen

En este trabajo, se muestra un estudio integral de la extracción de plata por cianuración contenida en dos concentrados minerales (Real del Monte y Las Torres), mediante la aplicación de técnicas electroquímicas, lixiviaciones en reactores de tipo tanque agitado por lotes y simulaciones de un modelo matemático aplicado. En las lixiviaciones, se determinó que la velocidad de extracción de plata fue más rápida y completa para Real del Monte que en Las Torres, a pesar de que ambos concentrados contenían la misma cantidad de plata total. La aplicación del análisis de SEM a los concentrados, reveló la presencia de una fase mineralógica en Real del Monte y de cuatro fases de plata en Las Torres. En los residuos de lixiviación, en el primer concentrado, no se observó la presencia de plata, mientras que en el otro, permanecieron las fases refractarias a la cianuración (tres de cuatro).

Con el fin de establecer una estrategia para poder evaluar rápidamente la refractariedad de un concentrado mineral, se llevó a cabo un estudio voltamperométrico en diferentes concentrados minerales, utilizando electrodos de pasta de carbono. La técnica se aplicó tanto a los concentrados de Real del Monte y Las Torres, como a dos concentrados de alta pureza: uno en sulfuro de plata y el otro en sulfuro de hierro. Se determinó que aún cuando la cantidad de plata es muy pequeña, comparada con la de hierro (Real de Monte y Las Torres), es posible mediante técnicas electroquímicas detectar las fases lixiviables y refractarias de plata en los concentrados minerales, así como la influencia del sulfuro de hierro contenido éstos. Por otro lado, fue posible describir la lixiviación de sulfuro de plata a partir de los concentrados mediante un modelo matemático, ajustando únicamente un parámetro cinético para todas las lixiviaciones realizadas. El parámetro cinético ajustado fue el número de Damnköhler, el cual fue calculado del modelo. Este valor sirvió para la evaluación de la velocidad de lixiviación de la plata en los sistemas de cianuración. Simultáneamente, se determinó la velocidad de oxidación del sulfuro de plata utilizando, tanto los diagramas de Evans, como las curvas de polarización.

Los valores de velocidad de reacción obtenidos por medio de los diagramas de Evans, se compararon, a condiciones similares, con el valor estimado por el modelo. Los valores de la velocidad de reacción del sulfuro de plata resultaron ser distintos entre sí y tres órdenes de magnitud mayores que aquél que se obtuvo en los sistemas de lixiviación (modelo matemático). Esta gran diferencia fue atribuida al hecho de que tanto la oxidación del sulfuro de plata, como la reducción del oxígeno, llevadas a cabo electroquímicamente, modifican el pH interfacial de forma distinta a la modificación que ocurre cuando los dos procesos (redox) se llevan a cabo simultáneamente (lixiviaciones).

Para simular los procesos de lixiviación, se llevó a cabo un estudio electroquímico de la reducción de oxígeno en presencia del concentrado y la oxidación de éste, en presencia de oxígeno (curvas de polarización). A pesar de esto, el valor de la velocidad de reacción es de dos órdenes de magnitud mayor que aquél obtenido en las lixiviaciones (modelo). Lo anterior indica que los métodos electroquímicos utilizados todavía no consideran todos los fenómenos que ocurren durante el proceso de lixiviación.

El estudio integral desarrollado en este trabajo, establece la importancia de realizar un análisis combinado de los resultados en los sistemas experimentales (electroquímicos y de lixiviación) y de modelado, para complementar el estudio fenomenológico del comportamiento de plata contenida en cualquier concentrado en sulfuros.

## Abstract

This thesis shows an integral study of cyanide leaching of the silver contained in two concentrates (Real del Monte and Las Torres). This work was developed applying electrochemical techniques, leaching in stirred batch reactors and mathematical model simulations. Despite the fact that both concentrates contained the same total amount of silver, it was found, by leaching, that the silver velocity extraction was faster and more complete in the Real del Monte as compared to the Las Torres concentrate. SEM analysis applied to the concentrates revealed the presence of just one mineralogical phase in Real del Monte and four in Las Torres. With respect to the leach residues, in the first concentrate; silver phases were not detected, while in the second case refractory phases still remained (three of four phases).

In order to establish a strategy to quickly evaluate the degree of refractoriness of the concentrates, a voltammetric study of the different concentrates was performed, using carbon paste electrodes. This method was applied both to the concentrates (Real del Monte and Las Torres) as well as to high purity phases: one in silver sulfide and the other in iron sulfide. It was found that, even though the amount of silver was small compared to the quantity of iron contained in the concentrates, it was possible to distinguish the leachable and refractory silver phases by applying electrochemical techniques. Also, it is possible to identify the influence of iron sulfide in these concentrates. In other hand, silver sulfide leaching was described using a mathematical model, adjusting just one kinetic parameter for all of the leaching experiments performed. This parameter was the fourth Damnköhler number, which was evaluated from the model and used to calculate the silver leaching velocity in the cyanide systems. At the same time, the oxidation velocity of silver sulfide was determined using both the Evans' diagrams and polarization curves.

The reaction velocity values obtained through the use of the Evans' diagrams were compared to that estimated from the leaching model, at the same conditions. Both results differed by three orders of magnitude (higher in the case of the Evans' diagrams). This huge difference was due to the fact that the silver sulfide oxidation and the oxygen reduction,

obtained electrochemically in separate experiments, modify the interfacial pH in a different manner than when both processes (redox) occur simultaneously (leachings).

An electrochemical study was applied to study the oxygen reduction, in the presence of the concentrate and the oxidation of this in the presence of oxygen (polarization curves), in order to simulate the leaching processes. Despite this, the value of the reaction velocity value resulted two orders of magnitude higher than that obtained in the leaches (model). This behaviour indicates that the electrochemical methods still do not consider the entire complex phenomenon which occurs during the leaching process.

The integral study developed in this work established the importance of performing a combined analysis including the experimental results (electrochemical and leaching) and the model, in order to complete a phenomenological study of the behaviour of silver contained in each sulfide concentrate.

## Lista de figuras y tablas

	Página
<b>Figura 1.-</b> Modelo de núcleo decreciente	19
<b>Figura 2.-</b> Equipo empleado en los sistemas macroscópicos (lixiviación) del mineral concentrado.	32
<b>Figura 3.-</b> Equipo empleado para los estudios electroquímicos de los concentrados y sus residuos.	33
<b>Figura 4.-</b> Electrodo de trabajo: Jeringa de polietileno con mezcla de polvo de grafito, aceite silicón y concentrado o residuo mineral.	34
<b>Figura 5.-</b> Imagen de microscopía de barrido electrónico para el concentrado Real del Monte. La imagen muestra la fase de acantita libre.	39
<b>Figura 6.-</b> Imagen de microscopía de barrido electrónico para el concentrado Real del Monte. La imagen muestra diferentes fases mineralógicas: acantita con feldespatos y acantita con galena (PbS).	40
<b>Figura 7.-</b> Imagen de microscopía de barrido electrónico para el concentrado de Las Torres. La imagen muestra la fase de aguilarita libre.	40
<b>Figura 8.-</b> Imagen de microscopía de barrido electrónico para el concentrado de Las Torres. La imagen muestra la fase de freibergita libre.	41
<b>Figura 9.-</b> Imagen de microscopía de barrido electrónico del residuo de Las Torres. La imagen muestra la fase de freibergita libre	42
<b>Figura 10.-</b> Imagen de Microscopía de barrido electrónico del residuo de Real del Monte. La imagen muestra la fase de acantita que no fue lixiviada.	42
<b>Figura 11.-</b> Comparación entre el comportamiento de lixiviación de dos diferentes concentrados (10 g de concentrado/L solución lixivante) a dos concentraciones de cianuro y $T = 20 \pm C$ . Datos normalizados al 100% de la fase lixiviable, acantita en Real del Monte y aguilarita en Las Torres.	43

## Lista de figuras y tablas

### Página

**Figura 12.-** Comparación del comportamiento de lixiviación entre dos concentrados diferentes (10 g de concentrado/L solución lixivante) a  $T = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $\text{NaCN} = 0.01\text{ M}$ . Normalizado a 100% de las fases lixiviables; acantita en Real del Monte y aguilarita en Las Torres. 44

**Figura 13.-** Lixiviaciones del concentrado de Las Torres a diferentes porcentajes de sólidos (g concentrado/L solución lixivante) a  $0.1\text{ M NaCN}$  y  $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Datos normalizados con respecto a la aguilarita (fase lixiviable de este concentrado). 45

**Figura 14.-** Comparación del comportamiento de lixiviación entre dos concentrados diferentes a  $0.1\text{ M NaCN}$ ,  $100\text{ g concentrado/L solución lixivante}$  y  $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Normalizado a 100% de las fases lixiviables; acantita en Real del Monte y aguilarita en Las Torres. 46

**Figura 15.-** Voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos para el sistema CPE en solución acuosa de  $[\text{CN}^-] = 0.3\text{ M}$ ,  $\text{pH} = 10.60$ . El potencial de barrido fue iniciado desde el OCP hacia la dirección correspondiente: i) Dirección negativa y ii) Dirección positiva y  $v = 25\text{ mVs}^{-1}$ . a) Zona anódica y b) zona catódica 50

**Figura 16.-** Voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos para el concentrado-CPE (30% w) en solución acuosa de  $[\text{CN}^-] = 0.3\text{ M}$ ,  $\text{pH} = 10.60$ . Concentrados empleados: a) Acantita y b) Pirita. El potencial de barrido fue iniciado desde el OCP hacia la dirección positiva a  $v = 25\text{ mVs}^{-1}$ . 52

**Figura 17.-** Voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos para el concentrado-CPE (30% w) en solución acuosa de  $[\text{CN}^-] = 0.3\text{ M}$ ,  $\text{pH} = 10.60$ . Concentrados empleados: i) Acantita, ii) Real del Monte y iii) Las Torres. a) Sistema Acantita-Real del Monte y b) Sistema Acantita-Las Torres (Esquema de lado derecho es una ampliación de b)). El potencial de barrido fue iniciado desde el OCP hacia la dirección positiva a  $v = 25\text{ mVs}^{-1}$ . 53

**Figura 18.-** Voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos para el concentrado-CPE (30% w) en solución acuosa,  $[\text{CN}^-] = 0.3\text{ M}$ ,  $\text{pH} = 10.60$ . Concentrados empleados: i) Pirita, ii) Real del Monte y iii) Las Torres. a) Sistema Pirita-Real del Monte y b) Sistema Pirita-Las Torres. El potencial de barrido fue iniciado desde el OCP hacia la dirección positiva a  $v = 25\text{ mVs}^{-1}$ . 54

**Figura 19.-** Voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos para el concentrado-CPE (30% w) en solución acuosa de  $[\text{CN}^-] = 0.3\text{ M}$ ,  $\text{pH} = 10.60$ . Concentrados empleados: i) Pirita, ii) Real del Monte y iii) Las Torres. El potencial de barrido fue iniciado desde el OCP hacia la dirección positiva a  $v = 25\text{ mVs}^{-1}$ . La zona catódica de los voltamperogramas de la Figura 18 se muestra ampliada. 55

## Lista de figuras y tablas

## Página

**Figura 20.-** Voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos para los residuos-CPE (30% w) en solución acuosa de  $[\text{CN}^-] = 0.3 \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 10.60$ . Residuos: a) Pirita, b) Real del Monte y c) Las Torres. El potencial de barrido fue iniciado desde el OCP hacia la dirección positiva a  $v = 25 \text{ mVs}^{-1}$ . i) Zona anódica y ii) Zona catódica. 57

**Figura 21.-** Voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos para el concentrado de pirita-CPE (30% w) en solución acuosa de  $[\text{CN}^-] = 0.3 \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 10.60$ . La dirección del potencial de barrido fue iniciada en la dirección positiva desde el OCP (-145 mV vs. HgO) hasta un valor de  $E_i$  donde la dirección de barrido fue invertida. a)  $E_i = 900 \text{ mV}$ , b)  $E_i = 1000 \text{ mV}$  y c)  $E_i = 1200 \text{ mV}$ . El potencial de inversión en la zona catódica se mantuvo constante en  $-1200 \text{ mV}$ . La velocidad de barrido  $v = 25 \text{ mVs}^{-1}$ . i) Zona anódica y ii) Zona catódica. 59

**Figura 22.-** Voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos para el concentrado de Real del Monte-CPE (30% w) en solución acuosa de  $[\text{CN}^-] = 0.3 \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 10.60$ . La dirección del potencial de barrido fue iniciada en la dirección positiva desde el OCP (-145 mV vs. HgO) hasta un valor de  $E_i$  donde la dirección de barrido fue invertida. a)  $E_i = 900 \text{ mV}$ , b)  $E_i = 1000 \text{ mV}$  y c)  $E_i = 1200 \text{ mV}$ . El potencial de inversión en la zona catódica se mantuvo constante en  $-1200 \text{ mV}$ . La velocidad de barrido  $v = 25 \text{ mVs}^{-1}$ . i) Zona anódica y ii) Zona catódica. 61

**Figura 23.-** Voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos para el concentrado de Las Torres-CPE (30% w) en solución acuosa,  $[\text{CN}^-] = 0.3 \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 10.60$ . La dirección del potencial de barrido fue iniciada en la dirección positiva desde el OCP hasta un valor de  $E_i$ , donde la dirección de barrido fue invertida. a)  $E_i = 900 \text{ mV}$ , b)  $E_i = 1100 \text{ mV}$  y c)  $E_i = 1200 \text{ mV}$ . El potencial de inversión en la zona catódica se mantuvo constante en  $-1200 \text{ mV}$ . La velocidad de barrido  $v = 25 \text{ mVs}^{-1}$ . i) Zona anódica y ii) Zona catódica 62

**Figura 24.-** Cargas totales asociadas al proceso de reducción para las especies químicas formadas durante la oxidación voltamperométrica para los concentrados minerales y sus residuos como función del potencial donde el potencial de barrido fue invertido. a) Pirita, b) Real del Monte y c) Las Torres. i) Círculos rellenos, concentrados y ii) Círculos huecos, residuos. La carga de la acantita (biii) sin lixiviar mostrada en es medida de acuerdo a la escala vertical de lado derecho. 64

**Figura 25.-** Cronoamperogramas típicos de pulso directo obtenidos para la reducción de oxígeno con CPE (30 % w) solución acuosa de  $[\text{CN}^-] = 0.3 \text{ M}$  y  $\text{pH}=10.60$ . Los pulsos de potencial impuesto fueron a)  $-260 \text{ mV}$ , b)  $-200 \text{ mV}$  y c)  $-100 \text{ mV}$ . 72

**Figura 26.-** Cronoamperogramas típicos de pulso directo obtenidos para el concentrado-CPE (30 % w) solución acuosa de  $[\text{CN}^-] = 0.3 \text{ M}$  y  $\text{pH}=10.60$ . Los pulsos de potencial impuesto fueron a)  $-260 \text{ mV}$ , b)  $-200 \text{ mV}$  y c)  $-100 \text{ mV}$ . i) Acantita y ii) Sulfuro de plata reactivo analítico (SPRA). 72

## Lista de figuras y tablas

## Página

**Figura 27.-** Gráficas de Corriente-potencial construidas de los datos potencioestáticos de la corriente transiente para el concentrado-CPE (30 % w) en solución acuosa de  $[\text{CN}^-] = 0.3 \text{ M}$  y  $\text{pH} = 10.60$ . a) Sulfuro de plata reactivo analítico (SPRA), b) Acantita. La corriente fue muestreada a diferentes tiempos:  $T = 0.5 \text{ s}$  (Círculos),  $T = 1 \text{ s}$  (Rombos) y  $T = 5 \text{ s}$  (Triángulos). 73

**Figura 28.-** Gráficas de Log de la Corriente-Log del tiempo construidas de los datos potencioestáticos de corriente transiente para el concentrado-CPE (30 % w) en solución acuosa de  $[\text{CN}^-] = 0.3 \text{ M}$  y  $\text{pH} = 10.60$ . La variación del pulso del potencial impuesto fue: a) -100 mV, b) -120 mV, c) -160 mV, d) -220 mV, e) -240 mV y f) -260 mV vs. HgO. i) SPRA y ii) Acantita. 75

**Figura 29.-** Diagramas de Evans para el sistema ( $\text{O}_2/\text{Ag}_2\text{S}$ ), concentrado-CPE (30 % w) en solución acuosa de  $[\text{CN}^-] = 0.3 \text{ M}$  y  $\text{pH} = 10.60$ . Las curvas I/E fueron construidas de los datos potencioestáticos correspondientes a las corrientes transientes y la corriente fue muestreada a diferentes tiempos: i)  $t = 0.3 \text{ s}$  y ii)  $t = 5 \text{ s}$ . a) Acantita, b)  $\text{O}_2$ . y c) SPRA. 76

**Figura 30.-** Variación de la velocidad de reacción en función del tiempo de muestreo obtenida a partir de los valores de  $I_{\text{corr}}$  de los Diagramas de Evans. 77

**Figura 31.-** Gráficas de Log de la Corriente-Tiempo construidas de los datos potencioestáticos de corriente transiente para el concentrado-CPE (30 % w) en solución acuosa de  $[\text{CN}^-] = 0.3 \text{ M}$  y  $\text{pH} = 10.60$ . La variación del pulso del potencial impuesto fue: a) -100 mV, b) -120 mV, c) -160 mV, d) -220 mV, e) -240 mV y f) -260 mV vs. HgO. i) SPRA y ii) Acantita. 78

**Figura 32.-** Diagramas de Evans para el sistema ( $\text{O}_2/\text{Ag}_2\text{S}$ ), concentrado-CPE (30 % w) en solución acuosa de  $[\text{CN}^-] = 0.3 \text{ M}$  y  $\text{pH} = 10.60$ . Las curvas I/E fueron construidas de los datos potencioestáticos correspondientes a las corrientes transientes y la corriente fue obtenida por extrapolación a  $t = 0 \text{ s}$ . a) Acantita, b)  $\text{O}_2$  y c) SPRA. 79

**Figura 33.-** Diagramas de Evans para el sistema ( $\text{O}_2/\text{Ag}_2\text{S}$ ), concentrado-CPE (30 % w) en solución acuosa de  $[\text{CN}^-] = 0.3 \text{ M}$  y  $\text{pH} = 10.60$ . Las curvas I/E fueron construidas de los datos potencioestáticos correspondientes a las corrientes transientes y la corriente fue obtenida por extrapolación a  $t = 0 \text{ s}$ . a) Pirita, b) Acantita. y c)  $\text{O}_2$ . i) Escala normal y ii) escala logarítmica 81

**Figura 34.-** Diagramas de Evans para el sistema ( $\text{O}_2/\text{Ag}_2\text{S}$ ), concentrado-CPE (30 % w) en solución acuosa de  $[\text{CN}^-] = 0.3 \text{ M}$  y  $\text{pH} = 10.60$ . Las curvas I/E fueron construidas de los datos potencioestáticos correspondientes a las corrientes transientes y la corriente fue obtenida por extrapolación a  $t = 0 \text{ s}$ . a) Acantita (CPE) con iones plomo en la solución, b) Acantita. y c)  $\text{O}_2$ . 82

## Lista de figuras y tablas

### Página

**Figura 35.-** Cianuración de un concentrado de bajo grado (Mineral de Real del Monte) como una función del tiempo en 0.01 M NaCN, a pH = 10.60, T = 20 ±C y 10 g concentrado/L solución lixivante. a) Con acetato de plomo en la solución y b) Sin acetato de plomo. 83

**Figura 36.-** Curvas de polarización obtenidas a partir de datos potenciodinámicos para acantita-CPE (30 % w) en solución acuosa de [CN<sup>-</sup>] = 0.3 M y pH = 10.60. Las curvas anódica y catódicas fueron determinadas de manera independiente. a) Curva anódica y c) curva catódica. La velocidad de barrido fue de  $v = 0.1 \text{ mVs}^{-1}$ . 85

**Figura 37.-** Resultados experimentales obtenidos para acantita (Echo Bay) en 10 g concentrado/L solución lixivante y 0.3 M NaCN. El pH fue ajustado a 10.60 y T = 20 ±C. 87

### Tablas

**Tabla I.-** Especies químicas que pudieran existir en el seno de la solución durante la lixiviación de sulfuro de plata y cianuro. 20

**Tabla II.-** Variaciones de las condiciones de operación en las lixivaciones para cada concentrado mineral. 31

**Tabla III.-** Valores de OCP para los concentrados minerales y sus residuos 36

**Tabla IV.-** Porcentaje de cada metal contenido en los concentrados minerales. 37

**Tabla V.-** Fases mineralógicas de plata contenidas en el concentrado de Las Torres. 39

**Tabla VI.-** Porcentaje de cada metal contenido en los concentrados de alta pureza 49

**Tabla VII.-** Potenciales y corrientes de cruce obtenidos de los Diagramas de Evans en soluciones de 0.3 M NaCN a pH= 10.6. 80

**Tabla VIII.** Velocidades de reacción obtenidas por diferentes técnicas en soluciones 0.3 M de NaCN. 89

## Nomenclatura

Símbolo	Descripción	Unidades
$[Ag^+]$	Concentración de la plata libre en el radio de núcleo sin reaccionar	mol/L
$[C_T]$	Concentración de la especie química total j	mol/L
$C_j$	Concentración de la especie química j	mol/L
$C_j^o$	Concentración de referencia	mol/L
$C_i$	Concentración de producto en el interior de la partícula	mol/L
$C_{is}$	Concentración de producto en la superficie de la partícula	mol/L
$C_{il}$	Concentración de producto ligando	mol/L
$C_{jn}$	Concentración de reactivo j en el núcleo	mol/L
$C_{in}$	Concentración de producto j en el núcleo	mol/L
$D_j$	Difusividad efectiva	cm <sup>2</sup> /s
$k_c$	Constante cinética de la reacción	cm <sup>4</sup> /s mol
$K_{eq}$	Constante de equilibrio	
$K_{ps}$	Constante del producto de solubilidad	mol <sup>3</sup> /L
L	Ligando	
M	Metal	
$[O_2]$	Concentración de oxígeno en el radio de núcleo sin reaccionar	mol/L
$R$	Radio en cualquier punto de la partícula esférica	cm
$r_j$	Flux del grupo de especie j total	mol j/s cm <sup>2</sup>
$R_n$	Radio del núcleo sin reaccionar	cm
$R_p$	Radio de la partícula	cm
$[S^{2-}]$	Concentración del ion sulfuro en el radio de núcleo sin reaccionar	mol/L
$t$	Tiempo	s
$X$	Fracción de conversión	
v,w,x,z	Coefficientes estequiométricos en la reacción de oxidación	

## LETRAS GRIEGAS

<b>Símbolo</b>	<b>Descripción</b>	<b>Unidades</b>
$\varepsilon$	Porosidad de la capa de inertes	
$\rho_L$	Densidad de la solución lixiviante	g mineral/L mineral
$\rho_M$	Densidad molar del metal deseado en el mineral	mol Ag <sup>+</sup> /L mineral
$\alpha$	Acumulación del metal extraído en el seno de la solución	mol Ag <sup>+</sup> /L sol.
$\beta$	Orden de reacción con respecto al azufre	
$\gamma$	Orden de reacción con respecto al oxígeno	

## SUBÍNDICE

SF	Seno del fluido
$F_j$	Formación de la especie j
$D_j$	Desaparición de la especie j

## SUPERÍNDICE

o	Inicial
*	Adimensional

## **Capítulo I. Introducción**

Por más de cien años, la extracción de metales preciosos, tales como el oro y la plata contenidos en los concentrados minerales, se ha llevado a cabo por el proceso de cianuración debido a su alta selectividad. Durante el desarrollo de dicho proceso se generan desechos tóxicos que no son permitidos por las legislaciones ambientales actuales, lo cual ha originado el interés de proponer métodos alternativos. Sin embargo, a la fecha sistemas tales como, tiourea y tiosulfato, que son más amigables al medio ambiente, no han sido económicamente atractivos para la industria.

Actualmente en México, la extracción de oro se realiza principalmente por cianuración. Ocasionalmente no es posible llevarla a cabo para la plata, debido a que dicho metal se encuentra en fases inertes a la cianuración (refractarias) o asociado con otros minerales que consumen una gran cantidad de cianuros (cianicidas). En estos casos, la recuperación de plata se lleva a cabo por vía seca, es decir, utilizando pirometalurgia. Desafortunadamente, este proceso ocasiona también contaminación del aire que difícilmente se puede mantener debajo de los niveles marcados para metales pesados (plomo y arsénico, principalmente) en la legislación ambiental

Una de las problemáticas del proceso de cianuración, es la falta de conocimientos del efecto que implica el tipo de mineral, así como de los mecanismos y fenómenos inherentes al proceso, a niveles microscópicos. Esto impide determinar la viabilidad de extraer la plata por vía húmeda en una mena. Algunos de los parámetros cinéticos que se han estudiado, con respecto al oro son: la velocidad de reacción, coeficientes de difusividad y estequiometría de la reacción del metal con el oxígeno; sin embargo, poco se sabe sobre los parámetros de la plata. Aún más, se ha aplicado este análisis principalmente al oro y la plata metálicos. Lo anterior explica la falta de entendimiento del proceso de cianuración de la plata, debido a que este metal normalmente no se encuentra en fase metálica en las menas. Generalmente, los concentrados minerales se componen de fases sulfuradas y por ende, la plata contenida en éstos se encuentra en diversas formas de sulfuros. Consecuentemente, en el proceso de

cianuración, el agente oxidante no actúa sobre el metal (plata), sino sobre el anión ( $S^{2-}$  o una variante oxidable). Por eso, su comportamiento es distinto al de la plata metálica.

La formación mineralógica de las menas contiene a la plata en muy variadas formas, acompañadas por distintas impurezas, tales como plomo (galena), cobre (covelita y calcopirita), zinc (esfalerita) y hierro (pirrotita y pirita), siendo esta última la de mayor cantidad en las menas. Por otro lado, estas fases mineralógicas pueden ser competitivas o bien refractarias a la cianuración. Además, la presencia de otras fases de plata que contengan diversos metales puede proteger o inhibir la extracción del metal y aumentar el consumo de cianuro, lo cual convierte el proceso en no redituable para la industria.

En el presente trabajo, se desarrolló un estudio combinado tanto de la parte electroquímica como la química (lixiviación), para determinar los parámetros que afectan la cinética de la cianuración de sulfuro de plata. Por un lado, en los estudios electroquímicos (debido a su alta sensibilidad) se establecieron velocidades de reacción del sulfuro de plata así como la determinación de la refractariedad de ésta, en sus diferentes fases mineralógicas. Con respecto al estudio de las lixiviaciones en reactores de tanque agitado, los cuales son más representativos del proceso industrial, permitieron determinar velocidades de reacción a nivel global, incluyendo parámetros cinéticos. Posteriormente, se ponderó la importancia relativa de ambos tipos de estudio.

Una herramienta adicional al estudio químico, fue el empleo de la microscopía electrónica de barrido, con el objetivo de observar las fases mineralógicas en los concentrados minerales antes y después de lixiviar. De esta manera, la detección de ciertos comportamientos en los concentrados minerales, empleando las técnicas electroquímicas y los resultados de la microscopía, ayudaron en la interpretación de los resultados obtenidos en los sistemas químicos. Se estableció además, un modelo matemático que simula los resultados experimentales de los sistemas químicos y del cual se obtuvieron velocidades de reacción de la plata contenida en los concentrados empleados.

El trabajo se encuentra estructurado en seis capítulos más que contienen lo siguiente:

**Capítulo II. Antecedentes.-** En este capítulo se muestra una revisión del estado del arte en el ámbito electroquímico, en el químico y en los modelos matemáticos que han sido desarrollados para interpretar el proceso de cianuración. Los aciertos y deficiencias de los trabajos que han sido desarrollados a la fecha dan la pauta para plantear posteriormente, los objetivos, alcances y aportaciones del presente trabajo.

**Capítulo III. Descripción del modelo matemático.-** En el contenido de éste se plasman las hipótesis y restricciones bajo las cuales fue estructurado el modelo matemático propuesto. Por otro lado, se proponen las ecuaciones diferenciales parciales no lineales a resolver, las cuales fueron obtenidas para las especies químicas de la plata que pueden estar presentes en la solución de cianuro. Además, dichas ecuaciones se presentan en forma adimensional, utilizando los métodos de Euler y colocación ortogonal para la discretización, para un mejor manejo computacional.

**Capítulo IV. Desarrollo experimental.-** La metodología experimental que se empleó en los sistemas químicos y electroquímicos, se muestra en este capítulo. En la sección química, se explican tanto las metodologías para realizar las lixiviaciones en el reactor de tanque agitado tipo Batch, como los variantes medibles que se manejaron tales como, concentración de cianuro, temperaturas y porcentaje de sólidos en la solución lixivante. De la misma manera, en la parte electroquímica, se describe la preparación del electrodo de trabajo utilizado (electrodos de pasta de carbono) y la preparación del sistema. Éste último sigue un procedimiento similar a la parte química en cuanto se refiere a la preparación de la solución lixivante. Finalmente, se menciona el estudio de la caracterización minerográfica aplicada a los concentrados y sus residuos.

**Capítulo V. Resultados y discusión (Parte I).-** En este capítulo se muestra el estudio integral de las lixiviaciones y los resultados voltamperométricos aplicados a los concentrados minerales. Se analizan además, los resultados del estudio minerográfico de los concentrados minerales y sus residuos, relacionándolos con el comportamiento de las lixiviaciones en la parte química. Por otra parte, se presentan los estudios electroquímicos desarrollados y se

realiza una comparación y análisis entre sistemas químicos y electroquímicos. Se propone una metodología electroquímica para un análisis rápido de los concentrados minerales.

**Capítulo VI. Resultados y discusión (Parte II).**- La construcción de diagramas de Evans y las curvas de polarización, para la obtención de los valores de la velocidad de reacción del sulfuro de plata, se desarrollan en este capítulo. Por otro lado, utilizando el modelo matemático propuesto en el capítulo III, se calcula el valor de la velocidad de reacción y se realiza una comparación entre ambos sistemas, con el objetivo de determinar diferencias entre los sistemas químicos (lixiviaciones) y electroquímicos. Por último, se lleva a cabo una discusión de resultados entre los sistemas experimentales y el modelo matemático propuesto, con el objetivo de mostrar las aportaciones del presente trabajo en este estudio combinado.

**Capítulo VII. Conclusiones.**- Se informan las conclusiones obtenidas del trabajo conjunto y las perspectivas futuras sobre el tema de estudio.

**Apéndices.**- Este apartado contiene información básica y cálculos que sirvieron de base para la elaboración de este trabajo. El capítulo se divide en secciones experimentales y teóricas. La sección experimental incluye: tamizado de los concentrados, condiciones operacionales de la absorción atómica, datos experimentales de las lixiviaciones, voltamperogramas típicos de los concentrados y sus residuos así como, los resultados del modelo aplicado al concentrado de Las Torres. En la sección teórica se tiene: la adimensionalización del modelo matemático, los valores de constantes de formación y coeficientes de difusión, el diagrama de flujo del programa utilizado, una breve descripción de las técnicas electroquímicas utilizadas y, cálculos de áreas.

## **Capítulo II. Antecedentes**

Es bien conocido en el ámbito metalúrgico que la plata puede existir en diferentes fases mineralógicas y que este hecho influye sobre su extracción (Habashi, 1967; Gasparrini, 1983). A pesar de lo anterior, ha habido pocos estudios científicos que investiguen aspectos cinéticos de la lixiviación y la dependencia de éstos con la composición del mineral. Generalmente, se ha estudiado la cinética de la plata desde dos puntos de vista: analizando los datos de lixiviación en sistemas controlados y utilizando métodos electroquímicos, principalmente los diagramas de Evans.

### **II.1. Cinética de la cianuración de plata (Lixiviaciones)**

Pese a que desde hace más de un siglo se emplea la cianuración para extraer plata y oro de los concentrados minerales, los estudios de los mecanismos y cinética de lixiviación han sido pocos, debido a la complejidad del sistema por la presencia de otros iones como hierro, zinc, cobre y plomo contenidos en los concentrados.

MacArthur y los hermanos Forrest (1887), confirmaron la acción disolvente del cianuro en metales nobles reportados en trabajos previos de Bagration y col. (Habashi, 1967). La reacción global de oro durante la lixiviación, se resumen a la siguiente expresión (Habashi, 1967; Fleming, 1992):



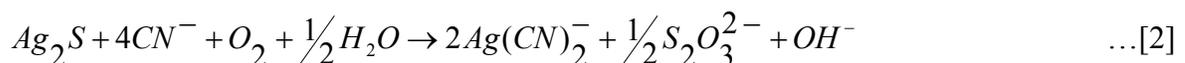
Con el fin de simular estos sistemas y establecer la velocidad de disolución del oro, se realizaron estudios de minerales sintéticos que contienen oro metálico y distintos porcentajes de hierro, en forma de piritita y pirrotita puros, utilizando reactores de tanque agitado (Deschênes y col., 1998). Los resultados de estos estudios establecen que el valor límite de la concentración de cianuro para lograr una buena extracción de oro debe ser mayor o igual a 0.01 mol/L de NaCN, sin embargo no se aborda el problema del mecanismo de reacción. Por

otro lado, los efectos de otros metales (pirita y pirrotita) de alta pureza afectan negativamente el porcentaje de extracción del oro presente.

Para explicar los comportamientos observados en los estudios de la velocidad de disolución de oro y plata metálicos, cobre, hierro y zinc, Osseo-Asare y col. (1984), Xue y col. (1985) y Zhang y col. (1997) construyeron una serie de diagramas de predominancia de varios metales con cianuro, sulfuro y agua. Para el caso de la plata, el complejo diacianurato de plata muestra una gran estabilidad en el intervalo de pH de 4.0 a 16.0. En los diagramas se observa que la formación de óxido de plata difícilmente se puede dar, sólo a valores de pH mayores a 12. Por otro lado, la presencia de iones sulfuro provoca una disminución de la velocidad de disolución de la plata, debido probablemente, según los autores, a la formación de los iones tiocianato, aunque lo anterior fue descartado experimentalmente por Luna y col. (2000).

Otros estudios desarrollados por Wang y col. (1990), muestran diagramas termodinámicos donde se presentan no solo el comportamiento del oro y la plata metálicos, sino que también de otras especies en sulfuros, telurios y selenuros de distintos iones metálicos. Los resultados son más cercanos a la parte de real de los concentrados minerales, porque en algunos de estos diagramas, se observan compuestos con cierta similaridad a las fases mineralógicas contenidas en los concentrados. Sin embargo, la concentración con la cual son calculados estos diagramas, no representa la estequiometría de las fases mineralógicas.

En la mayoría de los casos, la plata no se encuentra como metal nativo dentro de los minerales, sino en forma de sulfuros complejos (Gasparrini, 1984). En estudios recientes, se determinó la reacción entre el sulfuro de plata contenido en los concentrados minerales y el oxígeno, en presencia de otros iones tales como hierro, zinc, cobre y plomo (Luna y col., 2000):



Los trabajos fueron realizados en reactores de tanque agitado, en los cuales se determinó que durante las lixiviaciones hay una producción estequiométrica de iones hidroxilo sin la

presencia de peróxido de hidrógeno, formando como especies predominantes, el tiosulfato y el dicianurato de plata. Durante el estudio de la reacción propuesta (Ecuación [2]), los autores determinaron que el paso controlante de la velocidad de disolución de la plata era la oxidación del ión sulfuro a ión tiosulfato, mismo que había sido sugerido por Shoemaker y col., (1992), aunque estos últimos autores no detallaban cinéticas ni mecanismo de la reacción en sus trabajos. Por otro lado, se observó que la velocidad de extracción de plata aumenta a medida que aumenta la concentración de cianuro. La concentración máxima de cianuro (0.3M) mostró una conversión del 95% de plata. Además, se observó un incremento en la velocidad al aumentar la temperatura, a pesar de la disminución de la solubilidad del oxígeno. Con respecto a los iones cobre, hierro y zinc (que actúan como cianicidas) no se observó efecto en la cantidad de plata extraída y el porcentaje extraído de estos iones fue despreciable, como presenta Deschênes y col. (1998).

Debido a la complejidad del sistema en estos estudios, en donde intervienen tanto fenómenos difusivos como de reacción, no es posible calcular directamente, de los datos experimentales, los valores de los parámetros cinéticos tales como, órdenes de reacción y velocidad de reacción. Esto implica una necesidad de establecer métodos o técnicas alternativas que permitan, de manera confiable y reproducible, por un lado, determinar la cinética de disolución de la plata y, por otra parte, determinar la importancia relativa de los aspectos de transporte de reactivos y productos.

## **II.2 Modelos matemáticos (Lixiviaciones)**

Existen modelos fenomenológicos y matemáticos en la literatura que intentan describir los procesos de transporte de materia con reacción, como es el presente caso, mediante los cuales se pueden separar y describir los efectos difusivos permitiendo así, la determinación de parámetros cinéticos. La mayoría de los trabajos sobre lixiviaciones en minerales concentrados desarrollados a la fecha, utilizan la teoría de núcleo decreciente (ND), propuesta originalmente por Yagi y col. (1955). Algunos autores (Sohn y col., 1986; Lapidus y col., 1988) utilizaron este modelo suponiendo una cinética simple de un solo reactivo en un sistema operando en estado pseudo estacionario, lo cual implica que los reactantes se consideran constantes todo el

tiempo. Las simplificaciones anteriores restringen enormemente dicho modelo a reacciones y situaciones muy idealizadas. Se han propuestos modelos que siguen la teoría de núcleo decreciente, pero con variantes en los términos fenomenológicos, como por ejemplo, la consideración de la pasivación de la interfase (Meng y col., 1993) y la contribución eléctrica de las especies químicas en la solución (Pritzker, 1995). Sin embargo, no constituye una contribución real a la descripción del proceso de cianuración.

En el ámbito electroquímico, se han desarrollado modelos matemáticos basados en las ecuaciones propuestas por Habashi (Habashi, 1967) y por Wadsworth (Wadsworth, 1989) sin embargo, la aplicación de tal modelo es limitada debido a que en el concentrado mineral utilizado se encuentra sólo oro metálico. Por otro lado, Rubisov y col. (1996) proponen un modelo que se rige por la distribución del tamaño de partícula contenida en los concentrados minerales. Los autores consideran que el tamaño de partícula es constante (no utilizan ND) durante la lixiviación, lo cual fenomenológicamente no sucede.

El modelo de núcleo decreciente en estado transitorio, fue propuesto por Taylor y col., (1983); sin embargo, las cinéticas de la reacción son supuestas como de primer orden. Considerando que únicamente la plata y/o el oro están siendo lixiviados, termodinámicamente pueden formarse diversas especies químicas en la solución, lo cual difícilmente, implicaría órdenes de reacción iguales a uno. Por eso, este modelo no asegura un comportamiento generalizado para las diversas reacciones que se llevan a cabo durante la cianuración.

Lapidus desarrolló en 1992 un modelo basado en la teoría de núcleo decreciente también, aplicando las consideraciones de estado transitorio que sugiere Taylor (Taylor y col., 1983) y la formación de complejos metálicos. En este caso, el autor aplicó este modelo a tres sistemas diferentes con respecto al medio y al metal de interés. Los resultados simulados con este modelo son cercanos a sus resultados experimentales.

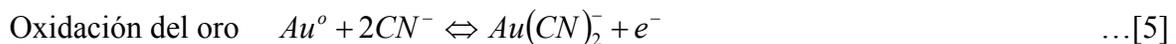
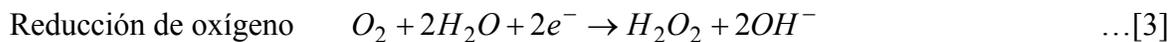
Finalmente, Luna (1999) aplicó el modelo propuesto por Lapidus (Lapidus, 1992) donde se confirmó que la reacción específica del sulfuro de plata con un agente oxidante es la etapa controlante del sistema (Ecuación [2]). Este modelo ajusta a los resultados experimentales, que

se realizaron a diferentes concentraciones de cianuro, con base en un único parámetro (Número de Damnköhler). De esta manera, se puede calcular la cinética de disolución de la plata, acoplado con fenómenos difusivos. Por otro lado, el modelo también considera otros efectos que se presentan durante las lixiviaciones, como el fenómeno de saturación en la solución, cuando los valores de las relaciones máxicas mineral/solución son altos. Respecto a las variaciones de temperatura, el modelo predice satisfactoriamente los resultados experimentales obtenidos por Luna y col. (2000), a pesar de la disminución de la solubilidad del oxígeno en el medio. Sin embargo, el modelo propuesto por estos autores tiene aplicabilidad únicamente en concentrados minerales con características similares a aquél estudiado por los autores, es decir, sulfuro de plata como especie de interés.

### **II.3 Estudios electroquímicos**

Los trabajos desarrollados para la extracción de metales preciosos por cianuración en el área electroquímica, han sido ampliamente estudiados, en especial para oro metálico y en menor cantidad para plata metálica. Sin embargo, la falta de información acerca del comportamiento de la plata contenida en los concentrados sulfurados, así como el efecto de otros iones contenidos en los mismos, hace difícil la comprensión de este proceso.

Boonstra (Habashi, 1967) mostró que la disolución de oro metálico se lleva a cabo de forma acoplada con la reducción de oxígeno, de acuerdo a las siguientes semireacciones:



Con base a la reacción electroquímica global del oro metálico (Ecuación [1]), varios autores como Kameda, Kudryk y col. (Kameda, 1949; Kudryk y col., 1954), entre otros, establecieron las relaciones óptimas de concentraciones entre cianuro y oxígeno para realizar la cianuración,

así como los efectos de temperatura y la velocidad de agitación del sistema. Los balances utilizados están asociados a las ecuaciones de difusión de Fick, y a los valores de las corrientes, obtenidas utilizando la técnica de disco rotatorio. Sin embargo, en los resultados obtenidos por los autores no se indica la cinética de oxidación del oro metálico.

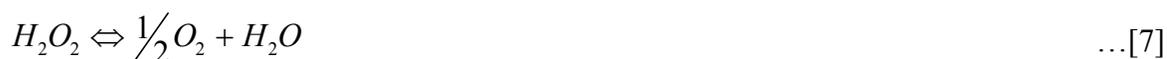
Entre los estudios más innovadores en la disolución de oro metálico, se pueden citar los realizados por Nicol (Nicol, 1980) Fink y col. (Fink y col., 1950) y por Kudryk y col. (Kudryk y col., 1954) de manera independiente. Los autores aplicaron la técnica electroquímica de disco rotatorio realizando, por un lado, la oxidación del metal y, por el otro, la reducción del oxígeno. A partir de los resultados en esta técnica, se construyeron los diagramas de corriente contra potencial, llamados diagramas de Evans. Nicol calculó la velocidad de reacción para oro puro, mediante la determinación de la corriente de corrosión en el potencial mixto. Por otro lado, Wadsworth (1989) desarrolló un modelo que simula los resultados experimentales de disco rotatorio obtenidos por Kudryk y col. (1954) para oro metálico.

Sin embargo, es importante notar que una de las desventajas de la aplicación de disco rotatorio para la construcción de los diagramas de Evans, es que se obtienen los datos de corriente por medio de voltamperometrías. Como es sabido, la voltamperometría consiste en llevar a cabo la oxidación o reducción de las especies químicas presentes hasta un potencial, a través de un barrido en la interfase sólido-líquido. El potencial de barrido va modificando la interfase y la presencia de los procesos de oxidación o reducción pueden ser alterados con el tiempo.

Jeffrey y col. (2001), realizaron estudios de lixiviación de oro metálico con cianuro de alta pureza y reactivo analítico, utilizando microbalanza electroquímica rotatoria de cristal de cuarzo. Los autores observaron únicamente que, la disolución de oro en cianuro de alta pureza es nula, mientras en el reactivo analítico ésta es positiva, como ha sido determinado anteriormente. La diferencia la adjudican a que en el reactivo analítico, las impurezas que los reactivos contienen, tales como iones plomo, facilitan la disolución del oro y por eso al utilizar cianuro de alta pureza no se disuelve el oro. Estos resultados indicarían que toda la teoría del mecanismo y disolución de oro metálico ha sido erróneamente abordada.

Con respecto a plata metálica, han sido pocos los trabajos para determinar el mecanismo y la cinética de reacción de ésta. Aplicando técnicas químicas Lund (1951) realizó estudios de disolución de plata metálica, de los cuales obtuvo que el peróxido de hidrógeno se detecta como una especie intermediaria de la reacción. Por otro lado, mostró que la velocidad de disolución de la plata, es el doble de la velocidad con la cual se consume el oxígeno. Deitz y col. (1953) realizaron estudios de disolución de plata, donde se estableció la relación de concentraciones entre el cianuro y el oxígeno. Establecen que la velocidad de disolución es función de la concentración cuando se incrementa la presión de oxígeno.

En 1991, Wadsworth aplicó las correlaciones matemáticas obtenidas en trabajos previos, a los resultados experimentales de Deitz y col. (1953). La reacción global que define la disolución de plata metálica en la cianuración, se representa como sigue:



Aún cuando la reacción inicial de la plata metálica (Ecuación [6]) es similar a la del oro metálico (Ecuación [1]), el comportamiento global es diferente para ambos metales. A diferencia del oro, la plata actúa como un catalizador en la descomposición del peróxido de hidrógeno (reacción [7]), inhabilitando el peróxido de hidrógeno para continuar la lixiviación de plata. Por esta razón, la cantidad de oxígeno requerida es mayor que la del oro. Por otro lado, se ha determinado que la etapa limitante de la reacción se debe a la formación-descomposición del complejo dicianurato de plata, que se lleva a cabo en paralelo con una transferencia de carga (Bek y col., 1998).

Se han desarrollado otros estudios considerando aleaciones de oro, plata y cobre. Las técnicas de estudio han sido, de nuevo, la construcción de diagramas de Evans (técnica de disco rotatorio) para determinar velocidades de disolución. Las velocidades de disolución para las aleaciones de plata/cobre (Choi y col., 1991) siguen un mecanismo de control mixto. En el caso de aleaciones oro/plata (Choi y col., 1991; Sun y col., 1996), la velocidad de disolución

es parcialmente controlada por la reacción química en la superficie, pero en mayor proporción por la transferencia de masa en la solución. Los autores aseguran que la velocidad de disolución de la plata contenida en la aleación es afectada (negativamente) por la protección galvánica presente en los metales. Los mismos autores definen la velocidad de reacción en función de la velocidad de formación del complejo de plata-cianuro, como lo establece Bek y col. (1998). Pese a la cantidad de resultados de estos sistemas, los autores no estudian sistemas de metales contenidos en los concentrados minerales, es decir sulfuro de plata, ni efecto de otros iones contenidos en los concentrados. Por otro lado, los electrodos de trabajo utilizados en estas aleaciones (oro y plata) fueron montados en resinas epóxicas, las cuales podrían modificar su superficie, si la aleación no fuese uniforme, como comúnmente sucede.

Una manera de simular el comportamiento de metales preciosos en fase metálica en los concentrados minerales, ha sido adicionando a la solución de cianuro iones tales como, plomo, cobre, hierro y zinc, entre otros. En los trabajos que se han realizado de esta manera, la técnica utilizada es disco rotatorio (voltamperometría) y la construcción de diagramas de Evans para determinar el potencial mixto (corrosión). En 1949, Kameda estableció que la adición de iones plomo acelera la disolución de oro, pero a valores mayores de 0.20% de estos iones, causa un retraso en la lixiviación. Nicol y col. (1979) explican que los iones plomo secuestran los iones sulfuro de los concentrados y permiten que la disolución del oro se lleve a cabo libremente. Asimismo, Jeffrey y col. (2000, Parte I) mostraron que los iones plomo actúan favorablemente en la oxidación del oro y la reducción del oxígeno. El mismo autor asegura que las impurezas como la plata son positivas para la lixiviación de oro, dado que ésta rompe con la capa formada del complejo de cianuro (Jeffrey y col., 2000, Parte II). Tshilombo y col. (2001) confirman también el efecto de los iones plomo, sólo cuando las concentraciones de cianuro son altas y establece que a altas alcalinidades, la disolución disminuye aún en presencia de iones plomo. Por otro lado, la adición de iones sulfuro disminuye dicha disolución.

Liu y col. (1995) estudiaron los efectos de las fases como galena, arsenopirita, pirrotita, esfalerita, calcopirita, pirita, silica, molibdenita, pentladita, calcocita y estibanita en la disolución de oro y plata metálicas a condiciones atmosféricas y de oxígeno saturado. La galena, arsenopirita y esfalerita tienen un efecto positivo en la velocidad de disolución de la

plata, mientras que las otras fases arriba mencionadas retardan dicha velocidad a condiciones atmosféricas. Cuando se trabajó a condiciones de oxígeno saturado ( $P_{O_2} = 1 \text{ atm}$ ), todas las fases mostraron un efecto de retardo en la velocidad de disolución de la plata. Con respecto al oro, en condiciones atmosféricas de oxígeno sólo la galena, arsenopirita, pirrotita, esfalerita y molibdenita aceleran la velocidad de disolución del oro. Al llevar la solución a condiciones saturadas de oxígeno, la velocidad se ve afectada negativamente sólo por galena, estibanita y calcocita. Los resultados de estos trabajos muestran una mejor definición en el comportamiento de oro y plata metálicos; sin embargo, la adición de las fases mineralógicas al electrolito difícilmente representa una situación real del concentrado. Esto se debe a que la naturaleza de cómo están conformadas las fases (diseminación, oclusión o intercrecimiento entre fases, Dana y col., 1986) no puede ser comparado con las fases disueltas en el electrolito.

En el trabajo desarrollado por Lorenzen y col. (1992), se presentaron también los efectos de impurezas como calcopirita, pirita y pirrotita además de galena. La gran diferencia con los estudios anteriores se debe a que en éste, además de estudiarse oro puro, se desarrollaron experimentos (con disco rotatorio) utilizando oro contenido en concentrados minerales y las impurezas arriba mencionadas. Los autores concluyeron que, los iones plomo, aumentan la velocidad de disolución del oro a bajas concentraciones, pero la retardan a altas concentraciones de éste. Las fases mineralógicas de calcopirita, pirita y pirrotita disminuyen la velocidad de disolución del oro y se observa también un efecto de par galvánico entre el oro y las otras fases mineralógicas. Los autores atribuyen la disminución de la velocidad de oxidación, a la formación de una película que actúa como una barrera de la difusión de las especies disueltas desde el mineral y/o concentrado a la superficie del oro. Sin embargo, el comportamiento para sulfuro de plata no fue contemplado en estos estudios y los autores no mencionan la presencia de ésta en los concentrados utilizados.

Cruz y col. (2000) realizaron estudios acerca del comportamiento de sulfuro de hierro contenido en concentrados minerales provenientes de distintas menas, los cuales contienen impurezas (bajas cantidades) de fases mineralógicas como galena, esfalerita y calcopirita. Los autores muestran el cambio en el comportamiento del sulfuro de hierro, cuando alguna de las impurezas es removida por medios químicos (lixiviaciones en medios ácidos). Por otro lado,

en estos estudios se observa el efecto de protección galvánica, cuando se encuentran distintas fases mineralógicas, que favorecen la oxidación de alguna de las fases en función de su potencial de reposo. Este fenómeno es reportado para las aleaciones de plata/oro y cobre /plata (Choi y col., 1991; Sun y col., 1996).

Como se ha visto, existe la necesidad de determinar parámetros cinéticos, libres de contribuciones difusivas, que permitan analizar el comportamiento de la disolución de plata contenida en los concentrados minerales en tanque agitados. Se tiene una gran problemática para definir tales parámetros por la complejidad del sistema, lo cual induce a la búsqueda de otras técnicas (a nivel microscópico) que permitan, de una manera más controlada, calcular la velocidad de disolución de la plata.

Es evidente que en el área electroquímica existen trabajos fundamentales acerca de la disolución de metales preciosos, principalmente de oro metálico utilizando distintas técnicas electroquímicas. Los cálculos de velocidades de reacción reportados, comúnmente se realizan con los valores experimentales de disco rotatorio y aplicando voltamperometrías, para posteriormente construir los diagramas de Evans. Sin embargo, las metodologías ahí establecidas para el cálculo de parámetros no aseguran, ni reproducibilidad ni confiabilidad para electrodos de plata en forma sulfurada, en donde la estructura después de cada barrido voltamperométrico puede verse modificada.

Debido a la escasez de estudios relativos a las especies de plata contenidas en los concentrados minerales, se propone desarrollar las siguientes actividades en este trabajo:

### **Sistemas electroquímicos**

1.- Aún cuando existen algunos estudios de velocidades de reacción de plata metálica, éstos no predicen un comportamiento real de la oxidación del sulfuro de plata contenida en los minerales concentrados, debido a que la plata presente en éstos puede estar presente en diversas fases mineralógicas que poseen diferentes grados de refractariedad a la cianuración. En el presente trabajo, se construyen diagramas de Evans que permiten determinar la

velocidad de oxidación de las fases de plata contenidas en un concentrado mineral, en presencia de otras fases mineralógicas.

2.- En la literatura existen algunos trabajos que pretenden estudiar los efectos de ciertas impurezas o iones, en la disolución de oro y plata metálica; sin embargo en estos trabajos las impurezas o iones que se quieren estudiar, son adicionados a la solución con la intención de simular las distintas fases mineralógicas en los concentrados. Los resultados indican que dichos iones pueden acelerar o retardar la disolución de la plata, así como desarrollar un efecto de la protección galvánica, entre los metales presentes. No obstante eso, el comportamiento de iones adicionados a la solución no simulan el efecto actual de las fases mineralógicas presentes, ni la relación de la protección galvánica de los metales o fases que existen en los concentrados. Por eso, en este estudio se desarrolla un análisis de los efectos que ocasiona la presencia de otras fases mineralógicas contenidas, tanto en los concentrados minerales, como en sus residuos, en la extracción de plata. El estudio electroquímico se aplica a dos concentrados que contienen únicamente 1.2 % de plata y un alto porcentaje en sulfuro de hierro, como fase mineralógica.

Para el desarrollo de los puntos anteriores, se utilizan dos técnicas electroquímicas: la voltamperometría cíclica y la cronoamperometría de pulso inverso. Los resultados de los trabajos electroquímicos informados en la literatura han sido desarrollados utilizando disco rotatorio, el cual presenta la ventaja de una geometría definida que permite la aplicación de la ecuación de Dens-Levich (Bard y col., 1980) para calcular valores cinéticos. En este trabajo, se usan las técnicas arriba mencionadas por el fácil acceso al equipo, lo cual representa la misma confiabilidad y reproducibilidad que la técnica de disco rotatorio. Por otro lado, con la técnica de disco rotatorio generalmente se utiliza el metal de interés puro como electrodo de trabajo, mientras que, en el presente estudio se preparan electrodos de pasta de carbono donde la especie electro activa es el concentrado y/o sus residuos. Esta técnica ha sido probada, y de la cual se han obtenido excelentes resultados (Ahlberg y col., 1993; Lázaro y col., 1995; Cruz y col., 1997; Cisneros-González y col., 1999).

## **Lixiviaciones**

Debido a que este trabajo es una continuación de la investigación realizada en la tesis de maestría (Luna, 1999), algunos de los parámetros cinéticos han sido determinados previamente. Sin embargo, en ese estudio se utilizó solo un concentrado mineral (Real del Monte), y con base a los resultados obtenidos, en este trabajo se aplican las mismas metodologías para tres concentrados distintos.

1.- Para los sistemas químicos (lixiviaciones en condiciones controladas), existen pocos trabajos a la fecha acerca de la cianuración de plata. Algunas de las variables del proceso ya han sido estudiadas y determinadas electroquímicamente. Sin embargo, a nivel macroscópico quedan incógnitas acerca del efecto de ciertas variables tales como, porcentaje en sólidos (efecto del agente oxidante), efecto de la concentración de la solución lixivante y adición de otros iones en la solución sobre la extracción de plata. Conociendo el papel de dichas variables, se pretende establecer la etapa controlante de la reacción. Por esto, se desarrolla el estudio de la cinética de lixiviación de plata, variando dichos parámetros de solución.

2.- Como se ha visto de la literatura, los estudios de cianuración de plata han sido referidos a plata metálica y poco se ha dicho del comportamiento de la plata contenida en los concentrados que se encuentra en forma de sulfuros. La cinética de extracción de plata contenida en distintos concentrados, puede diferir una de otra, dado que la composición mineralógica de las menas es diferente. Consecuentemente, la rentabilidad del proceso puede variar. En este estudio se lleva a cabo el análisis de la cinética de distintas fases mineralógicas que contenían plata, con el objetivo de mostrar la presencia de fases de plata refractarias a la cianuración, que precisamente hace el proceso de cianuración poco rentable para algunas menas.

3.- Los resultados de los modelos matemáticos, propuestos en la literatura, no predicen adecuadamente el comportamiento real del proceso, debido a que muchos de estos modelos sobre-simplifican la fenomenología involucrada. No obstante eso, uno de los modelos de la literatura se adecúa a este estudio, con las condiciones de trabajo del sistema experimental

establecido y simula, bajo cierta hipótesis, la disolución de plata en el proceso de lixiviación de un mineral no poroso. En este trabajo, se utiliza dicho modelo, para simular los datos experimentales de las lixivitaciones, obteniéndose parámetros cinéticos del proceso.

4.- Finalmente, se realiza una comparación de las voltamperometrías obtenidas, antes y después de las cianuraciones, con el objetivo de establecer un procedimiento que permita evaluar la susceptibilidad de realizar la extracción de plata de diferentes menas por el método de cianuración. También, se realiza una comparación de los parámetros cinéticos calculados a partir del modelo y de los estudios electroquímicos.

### **Capítulo III. Descripción del modelo matemático**

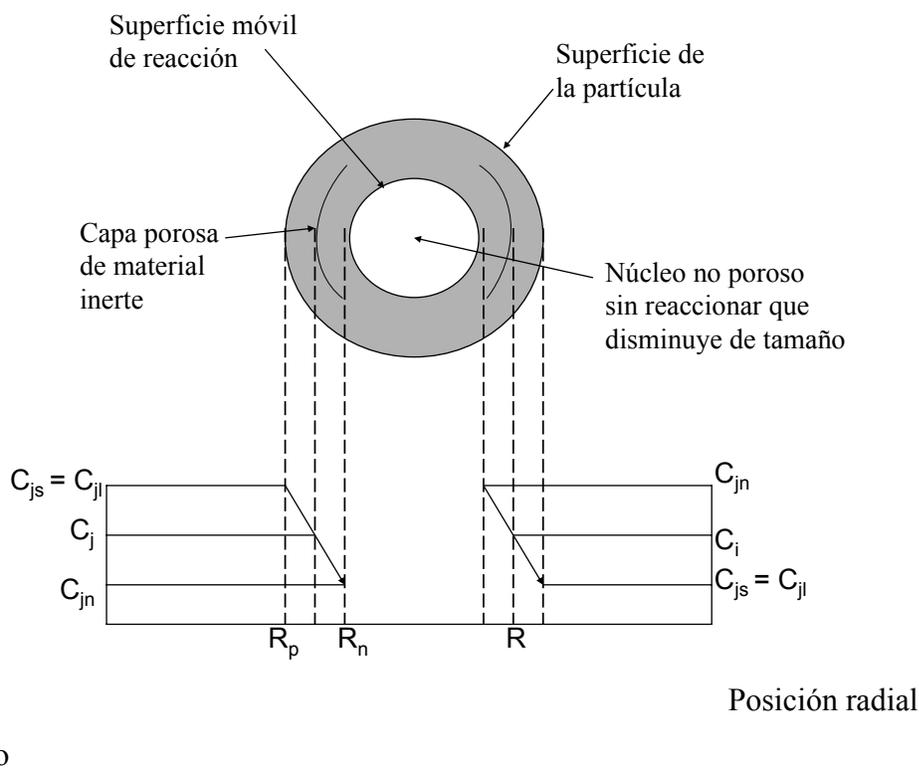
Los minerales se concentran en sulfuros metálicos en el proceso de flotación. Las reacciones se llevan a cabo durante la lixiviación de minerales concentrados en medios cianurados son de dos tipos: óxido-reducción (redox) y complejación. Las primeras se llevan a cabo en la interfase mineral-solución, en tanto que las segundas, se localizan en el fluido. Debido a que los concentrados en sulfuros muestran una porosidad casi nula, la difusión de reactivos y productos formados así como, la reacción de óxido-reducción entre los reactivos sólidos y fluidos, se desarrollan en serie. Por otra parte, la mayoría de los concentrados contienen más del 98% de materiales inertes a la cianuración, y por eso, el paso de la reacción a través de una zona deja una capa que mantiene una estructura porosa firme (como se describe en el modelo de núcleo decreciente). El comportamiento observado es similar al tipo de núcleo decreciente (Lapidus, 1992) para una partícula de diámetro constante. Por eso, en este trabajo se utiliza dicho modelo para describir la lixiviación.

#### **Modelo de Reacción de Núcleo Decreciente**

En este modelo, la reacción de lixiviación primero se lleva a cabo en la zona exterior de la partícula sólida, es decir, los reactivos que se encuentran en la fase fluida, reaccionan con el sólido, obteniéndose los productos en el fluido. Después, el plano de reacción se desplaza hacia el interior del sólido dejando atrás el material convertido y sólido inerte (Levenspiel, 1972). Consecuentemente durante el desarrollo de la reacción, existe un núcleo de material sin reaccionar, cuyo tamaño disminuye conforme transcurre la reacción (ver Figura 1). En este modelo se hacen las siguientes consideraciones:

- a) El sistema es isotérmico.
- b) El metal que se desea extraer tiene una distribución de tamaño inicial uniforme en toda la partícula mineral. Las otras especies minerales presentes no reaccionan con el mismo oxidante.

- c) La partícula mineral es esférica y conserva su tamaño y forma durante el proceso de extracción.
- d) La frontera de reacción se considera bien definida y las resistencias a la transferencia de masa externa, la difusión y la reacción actúan en serie, como se muestra en la Figura 1.



**Figura 1.** Modelo de núcleo decreciente

Realizando un balance de materia para la  $j$ -ésima especie química dentro de la capa de material inerte y considerando que la difusividad efectiva de las especies químicas es constante, se obtiene la siguiente ecuación:

$$\epsilon \frac{\partial C_j}{\partial t} = \frac{D_j}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left[ R^2 \frac{\partial C_j}{\partial R} \right] + r_{Fj} - r_{Dj}, \quad \dots[8]$$

donde:  $r_{Fj}$  = velocidad de formación de la especie  $j$   
 $r_{Dj}$  = velocidad de desaparición de la especie  $j$

$\varepsilon$  = porosidad de la capa de inertes

$D_j$  = difusividad efectiva de la especie j

$R_n$  = radio del núcleo sin reaccionar.

$R_p$  = radio de la partícula

Las especies químicas que se encuentran en solución interactúan mediante reacciones de complejación y se asume que son instantáneas. A medida que las especies químicas se forman, otras desaparecen (ver Apéndice A.5). Todas las especies químicas posibles (Smith y col., 1976), están contempladas dentro de las reacciones. Éstas se agrupan de acuerdo a la especie química principal o grupo funcional y son consideradas en función de las posibles especies que se encuentran en la solución (ver Apéndice A.3). En la Tabla I se muestran dichas especies químicas.

**Tabla I. Especies químicas que pudieran existir en el seno de la solución durante la lixiviación de sulfuro de plata y cianuro.**

1= $S^{2-}$	8= $Ag(CN)_2^-$	15= $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$
2= $O_2$	9= $Ag(CN)_3^{2-}$	16= $Ag(S_2O_3)_3^{5-}$
3= $S_2O_3^{2-}$	10= $Ag(CN)_4^{3-}$	17= $Ag_2(S_2O_3)_4^{6-}$
4= $SO_3^{2-}$	11= $Ag(SO_3)^-$	18= $Ag_3(S_2O_3)_5^{7-}$
5= $SO_4^{2-}$	12= $Ag(SO_3)_2^{3-}$	19= $Ag_6(S_2O_3)_8^{10-}$
6= $Ag^+$	13= $Ag(SO_3)_3^{5-}$	20= $H_2O_2$
7= $CN^-$	14= $Ag(S_2O_3)^-$	21= $OH^-$

En la Tabla I se numeraron las especies químicas que pueden existir en la fase fluida. Sin embargo, el cálculo de las concentraciones de las diferentes especies ahí presentes es muy complicado. Esto se debe a que la concentración depende, tanto del medio químico local, en cada punto de la capa de inertes, así como del valor de la difusión para cada una de las especies presentes. Una manera simplificada de calcular la difusión de todas las especies en la

fase fluida, es agrupar los complejos formados, así como las especies libres, que relacionan al elemento químico o grupo funcional total. Los grupos de especies totales están dados por (ver Apéndice A.5):

$$\text{Azufre total} = [A_T] = C_1 + 2C_3 + C_4 + C_5 + C_{11} + 2C_{12} + 3C_{13} + 2C_{14} + 4C_{15} + 6C_{16} + 8C_{17} + 10C_{18} + 16C_{19} \quad \dots[9]$$

$$\text{Plata Total} = [P_T] = C_6 + C_8 + C_9 + C_{10} + C_{11} + C_{12} + C_{13} + C_{14} + C_{15} + C_{16} + 2C_{17} + 3C_{18} + 6C_{19} \quad \dots[10]$$

$$\text{Cianuro Total} = [CI_T] = C_7 + 2C_8 + 3C_9 + 4C_{10} \quad \dots[11]$$

$$\text{Agente Oxidante Total} = [AO_T] = C_2 \quad \dots[12]$$

$$\text{Hidróxido Total} = [OH_T] = C_{20} + C_{21} \quad \dots[13]$$

Cuando se aplican los balances de materia a los grupos de especies químicas totales (ecuaciones [9]-[13]), los términos de formación y desaparición se eliminan entre ellos mismos (Lapidus, 1992, ver Apéndice A.5).

Una vez que han sido agrupadas las especies químicas, la difusión de la especie química total  $j$  en la capa de inertes puede ser expresada utilizando la segunda ley de Fick (Sohn y col., 1986, Froment, 1990) en coordenadas esféricas, de manera que la ecuación [8] se puede representarse como:

$$\varepsilon \frac{\partial [C_T]}{\partial t} = \sum_{j=1}^n \left\{ \frac{D_j}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left( R^2 \frac{\partial C_j}{\partial R} \right) \right\} \quad \dots[14]$$

donde:  $[C_T]$  = Concentración de la especie química total  $j$  de las ecuaciones [9]-[13]

A continuación se muestran las condiciones iniciales y de frontera para la solución de la ecuación [14], para cada grupo de especies totales.

### Condiciones Iniciales

Las concentraciones de los grupos de especies químicas totales en toda la solución corresponden a las concentraciones iniciales adicionadas al sistema. Las especiaciones se calculan con base en los equilibrios de las reacciones que tienen lugar en el seno de la solución (ver Apéndice A.3).

$$\text{En } t=0, \quad R_p = R_n, \quad [C_T] = [C_T]^0$$

Para cada especie química total se tiene:

$$[A_T] = 0 = \text{azufre total} \quad \dots[15]$$

$$[CI_T] = [CI_T]^0 = \text{cianuro total} \quad \dots[16]$$

$$[AO_T] = [AO_T]^0 = \text{agente oxidante total} \quad \dots[17]$$

$$[P_T] = 0 = \text{plata total en solución} \quad \dots[18]$$

$$[OH_T] = [OH_T]^0 = \text{hidróxido total (relacionada con el pH inicial en la solución)} \quad \dots[19]$$

### Condiciones de Frontera

**En la superficie de la partícula  $R_p$ .**- La posición del frente de reacción comienza en la parte exterior de la partícula. La agitación utilizada en el reactor es la suficiente (Lapidus, 1993) para poder desprestigiar la resistencia por transferencia de masa en la película estancada del fluido alrededor del sólido. Por eso, las concentraciones de los grupos totales en la superficie de la partícula son consideradas iguales a las del seno de la solución.

Se realiza un balance de materia para cada una de las especies químicas en el seno del fluido, que relaciona el consumo o producción de cada una de las especies químicas presentes en el sistema. Dichos balances involucran las relaciones estequiométricas de la reacción redox (Ecuación [2]). Para la plata, se considera que toda la plata reaccionada pasa al seno del fluido. La concentración de hidróxido total es la concentración inicial, la cual está relacionada con el pH inicial en el seno de la solución, más la cantidad estequiométrica que se forma en la

reacción. En el caso del azufre total, la cantidad estequiométrica de la reacción está relacionada con la fracción convertida de la plata.

La concentración de oxígeno en el seno de la solución es constante y en equilibrio con la fase gaseosa porque existe un suministro continuo y en exceso, a la solución lixiviante por burbujeo. El cianuro total, que incluye los complejos de plata, se considera en exceso y constante durante toda la reacción.

$$\text{En } t > 0, \quad R = R_p$$

$$[A_T]_{SF} = \frac{1}{2} \alpha X \quad \dots[20]$$

$$[CI_T]_{SF} = [CI_T]^0 \quad \dots[21]$$

$$[AO_T]_{SF} = [AO_T]^0 \quad \dots[22]$$

$$[P_T]_{SF} = \alpha X \quad \dots[23]$$

$$[OH_T]_{SF} = [OH_T]^0 + \frac{w}{2} \alpha X \quad \dots[24]$$

donde:  $X$  = conversión de plata

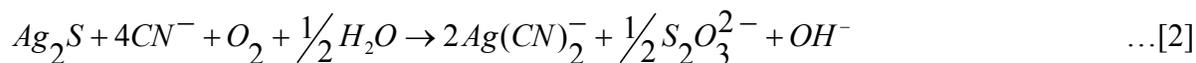
$$\alpha = \text{Factor constante para el balance de materia en la solución} = \frac{\rho_L W}{\rho_M}$$

$\rho_L$  = densidad de la plata en el concentrado

$\rho_M$  = densidad del concentrado

$W$  = cantidad de material mineral para ser lixiviado en un litro de solución

**En la frontera del núcleo de reacción  $R_n$ .**- En estudios anteriores (Luna, 1999), se determinó que la reacción redox entre el sulfuro de plata y el oxígeno se define por la siguiente ecuación:

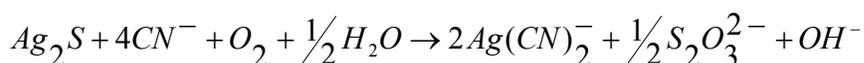


La ecuación [2] muestra las especies químicas predominantes durante la lixiviación. Sin embargo, existen otras especies químicas de complejación y redox que permanecen en la solución pero en concentraciones muy pequeñas que difícilmente se detectan (Tabla I). Se observa de la ecuación [2], que hay una oxidación del ión sulfuro para formar la especie química de tiosulfato, liberando el complejo predominante dicianurato de plata. Por otro lado, la formación de iones hidroxilo se detecta experimentalmente, mediante un incremento en los valores de pH de la solución. Con respecto a la presencia de otras fases mineralógicas contenidas en los concentrados minerales, generalmente son inertes a la cianuración y la extracción del metal contenido en dichas fases es muy baja comparada con la plata (Luna, 1999). Por lo tanto, el establecimiento de estas condiciones para cada grupo total de especies químicas, se hizo con base en estos resultados.

El flux de azufre total  $N_{[A_T]}$  se relaciona estequiométricamente con el flux de plata total  $N_{[P_T]}$  de acuerdo con el concentrado ( $Ag_2S$ ):

$$N_{[A_T]} = \frac{1}{2} N_{[P_T]} \quad \dots [25]$$

Los fluxes de los cuatro grupos de especies químicas totales se relacionan de acuerdo a la Ecuación [2]:



De esta forma, el flux de agente oxidante total  $N_{[AO_T]}$  está relacionado estequiométricamente al flux de plata total, pero de signo contrario.

$$N_{[AO_T]} = -\frac{1}{2} N_{[P_T]} \quad \dots [26]$$

El flux de hidróxido total  $N_{[OH_T]}$  se puede expresar como:

$$N_{[OH_T]} = -N_{[AO_T]} \quad \dots [27]$$

El flux de cianuro total  $N_{[Cl_T]}$  es igual a cero debido a que no hay un consumo neto en el sistema (se consideran los complejos de plata y el cianuro libre en el mismo término),

$$N_{[Cl_T]}=0 \quad \dots[28]$$

Para la condición de frontera relativa a la reacción de oxidación, la reacción (Ecuación [2]) es lenta y el proceso está controlado por la cinética de la reacción (Luna, 1999). La condición de frontera es la siguiente:

$$r_{S_2O_3^{2-}}=k_c[S^{2-}][O_2] \quad \dots[29]$$

donde:  $r_{S_2O_3^{2-}}$  = velocidad de formación de la especie  $S_2O_3^{2-}$

$k_c$  = constante de reacción

En estos sistemas de sales poco solubles, el ion sulfuro se encuentra sólo en el núcleo sin reaccionar y se oxida para formar el ion tiosulfato, liberando la plata que se compleja. La concentración del ion sulfuro está ligada con la del ion plata mediante el producto de solubilidad del sulfuro de plata. Esto es,

$$K_{ps}=[Ag^+]^2[S^{2-}] \quad \dots[30]$$

Despejando al ion sulfuro de la ecuación [30] y sustituyendo en la Ecuación [29], se tiene la siguiente expresión:

$$r_{S_2O_3^{2-}}=k_c\left[\frac{K_{ps}}{(Ag^+)^2}\right][O_2] \quad \dots[31]$$

La constante de velocidad de reacción  $k_c$  se calcula a partir del número de Damnköhler. Este número es el único parámetro que se ajusta en el modelo y se utiliza el mismo valor para

todos los experimentos de la lixiviación, a una misma concentración de oxígeno. La expresión de la constante de velocidad se representa como sigue:

$$k_c = \frac{D_{O_2} \text{ (Damn)}}{R_p [O_2]} \quad \dots[32]$$

siendo  $D_{O_2} = \frac{D_j \tau_o}{\varepsilon}$

$D_j$  = Difusividad efectiva  
 $\tau_o$  = tortuosidad  
 $\varepsilon$  = porosidad del mineral.

Los valores de la porosidad y tortuosidad del concentrado se calcularon experimentalmente para cada concentrado. Por otro lado, los órdenes de reacción para cada reactivo fueron determinados experimentalmente (Luna, 1999).

La velocidad de encogimiento del núcleo no reaccionado puede determinarse por un balance de materia con respecto al flux del metal deseado. Para esto, considerando que  $\rho_M$  es la densidad molar de plata en el sólido, y  $V$  el volumen de una partícula, la cantidad de moles del metal presente en la partícula es (Levenspiel, 1972):

$$n_M = \rho_M V = \left( \frac{\text{moles de metal}}{\text{cm}^3 \text{ sólido}} \right) (\text{cm}^3 \text{ sólido}) \quad \dots[33]$$

La disminución del volumen o del radio del núcleo de reacción que corresponde a la desaparición de  $dn_M$  moles del metal reactante viene dado por:

$$-dn_M = -\rho_M d\left(\frac{4}{3}\pi R_c^3\right) = -4\pi\rho_M R_n^2 dR_n$$

Entonces, la velocidad de encogimiento se expresa como:

$$\frac{dR_c}{dt} = \frac{D_{Ag}}{\rho_M} \frac{\partial C_{Ag}}{\partial R} \Big|_{R=R_n} \quad \dots[34]$$

La Ecuación [34] relaciona la conversión del metal deseado con la posición del núcleo decreciente (Levenspiel, 1972) de la siguiente manera:

$$X = 1 - \left( \frac{R_n}{R_p} \right)^3 \quad \dots[35]$$

El sistema de ecuaciones de difusión y sus condiciones iniciales y de frontera a resolver está integrado por: la Ecuación [14] para los cinco grupos de especies, las ecuaciones [15]-[24] y las ecuaciones [25]-[28] y [31] y [35].

Para resolver el sistema de ecuaciones mencionado, se realizó un adimensionamiento de las mismas con el objetivo de tener un mejor manejo de dicho sistema. Las variables para llevar a cabo este proceso son aquéllas utilizadas por Taylor y col. (1983):

$$\eta = \frac{R - R_n}{R_p - R_n} \quad \dots[36]$$

$$\phi = \frac{R_n}{R_p} \quad \dots[37]$$

$$C_j^* = \frac{C_j}{C_j^o} \quad \dots[38]$$

$$[C_T]^* = \frac{[C_T]}{C_j^o} \quad \dots[39]$$

$$\tau = \frac{D_{O_2} t}{R_p^2} \quad \dots[40]$$

$$\Delta_j = \frac{D_j}{D_{O_2}} \quad \dots[41]$$

donde:  $C_j^o$  = Concentración de referencia, O<sub>2</sub> ó CN<sup>-</sup>, para adimensionar las ecuaciones de difusión. Dichas concentraciones se escogieron porque son los reactantes en exceso en la solución.

El modelo matemático propuesto para la simulación de los resultados experimentales de la lixiviación del concentrado por cianuración, genera 21 ecuaciones diferenciales parciales no lineales en estado transitorio. Para la solución de éstas se aplica el método de colocación ortogonal y de Euler implícito, en las direcciones radial y temporal, con el objetivo de discretizarlas y obtener ecuaciones algebraicas no lineales que se pueden resolver utilizando el método de Newton-Raphson.

## **Capítulo IV. Desarrollo experimental**

En el presente capítulo se muestran las metodologías desarrolladas en los experimentos realizados. El desarrollo experimental se divide en tres secciones:

1.- Lixiviaciones de minerales concentrados en reactor de tanque agitado. El desarrollo de los sistemas químicos se llevó a cabo en tanques agitados tipo batch (lotes). El tiempo de lixiviación fue de 8 y 24 horas debido a que, la extracción de plata es lenta y a estos tiempos se puede observar la tendencia de lixiviación. El análisis de los metales presentes en los concentrados minerales y sus residuos son analizados con utilizando el equipo de absorción atómica.

2.- Estudio de distintos minerales concentrados y sus residuos por técnicas electroquímicas. Se aplicaron las técnicas de voltamperometría cíclica y cronoamperometría de pulso inverso tanto a los concentrados, como a sus residuos de lixiviación.

3.- Análisis de los concentrados minerales y sus residuos por microscopía electrónica de barrido (SEM, Scanning Electron Microscope). Cabe mencionar que se utilizó la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM), dado que dicha técnica permite analizar las fases mineralógicas presentes en los concentrados minerales y sus residuos. Por otro lado, se utilizó además difracción de rayos X para corroborar la pureza y composición química de los compuestos de azufre de alta pureza.

### **IV.1 Lixiviaciones de minerales concentrados en reactor de tanque agitado**

Los estudios desarrollados en esta sección se llevaron a cabo utilizando concentrados minerales con una distribución de tamaños comprendida entre las fracciones -200+300 mallas (74  $\mu$  y 52  $\mu$ , respectivamente), procedentes de las siguientes compañías mineras:

A) Compañía Las Torres S.A. de C.V, México (concentrado de sulfuros)

B) Fresnillo, México (Pirita de alta pureza)

C) Echo Bay, Canadá (Acantita de alta pureza)

D) Compañía Minera Real del Monte y Pachuca, S.A. de C.V. (concentrado de sulfuros)

(Nota: las lixiviaciones de este mineral fueron realizadas anteriormente, Luna, 1999)

Inicialmente se hizo un estudio analítico para determinar los metales más representativos contenidos en todos los concentrados. El método de análisis de los minerales para oro, zinc y hierro consistió primero en digerir una muestra de 1 g con una mezcla de ácidos (200 mL HNO<sub>3</sub> y 10 mL HCl). Para analizar Ag, Cu y Pb, se empleó solamente ácido nítrico debido a la reactividad de éstos elementos con los cloruros provenientes del HCl. Una vez en solución, se utilizó el espectrofotómetro de absorción atómica (EAA, Marca Varian, Modelo Spectr AA-20) para determinar el porcentaje de cada metal presente en los concentrados minerales. Los reactivos empleados fueron de grado analítico. Se utilizó agua desionizada (18 MK).

Los experimentos de lixiviación fueron realizados a las siguientes condiciones de operación: P = 0.76 atm (atmosférica), pH = 10.60 de la solución (ajustado con NaOH), 520 r.p.m. velocidad de agitación, 60 mL/s flujo de O<sub>2</sub> (Luna, 1999). El tiempo de reacción en cada experimento fue de 8 hs. Estas condiciones de operación fueron propuestas con base a que las lixiviaciones a nivel industrial se realizan a la atmósfera. Para el caso del pH, es conocido de la literatura (Osseo-Asare y col., 1983) que a pH mayores a 9.5, la cantidad de iones CN<sup>-</sup> es máxima. Por otro lado, los valores de agitación son los óptimos para evitar problemas de transferencia de masa (Lapidus, 1993) en el reactor aquí utilizado. La cantidad de flujo de oxígeno garantiza una concentración en exceso de éste en la solución, por lo cual se mantuvo el burbujeo durante todo el tiempo de reacción. Las lixiviaciones realizadas se llevaron a cabo variando los siguientes parámetros de operación que se muestran en la Tabla II.

De la Tabla II, se observa que los parámetros a variar, se enfocan más hacia el concentrado de Las Torres que para pirita y acantita. En el caso de la variante % sólidos, se seleccionaron los cuatro valores mostrados porque, en estudios previos (Luna, 1999), se observó un efecto de saturación en la cinética, cuando se trabajó con 100 g de mineral. Por otro lado, los tres

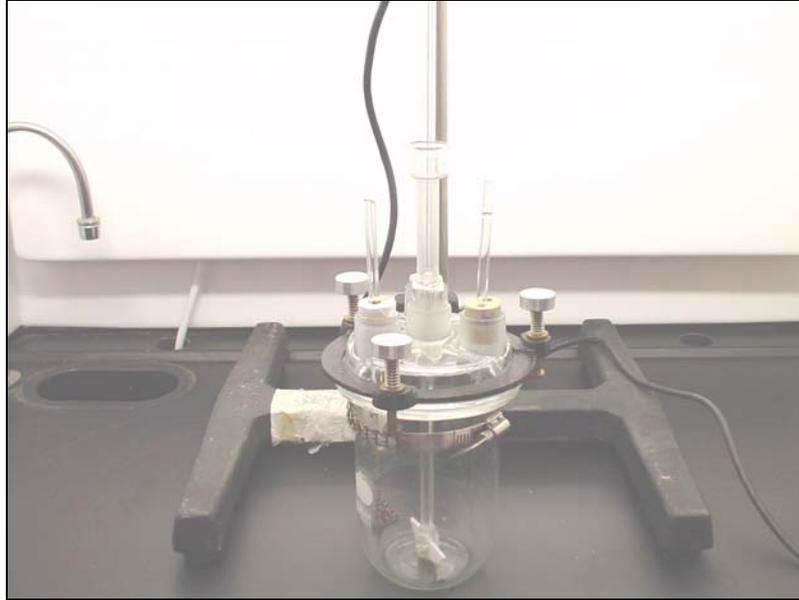
valores de concentración de cianuro fueron seleccionados porque se determinó anteriormente (Luna, 1999), que a estas concentraciones, se obtuvieron valores de conversión de plata elevadas en tiempos cortos. Finalmente, todos los experimentos se llevaron a cabo a 20  $\pm$ C y sólo Las Torres a 65  $\pm$ C. Nuevamente, se determinó en trabajos previos (Luna y col., 2000) que existe una mejora en la extracción de plata al trabajar a altas temperaturas, a pesar de la disminución de la solubilidad del oxígeno en la solución.

**Tabla II. Variaciones de las condiciones de operación en las lixiviaciones para cada concentrado mineral**

<b>Variable</b>	<b>Las Torres</b>	<b>Fresnillo</b>	<b>Echo Bay</b>
Relación sólido/líquido (g mineral/L solución)	10, 30, 50, 100	10	14.8
[CN] <sup>-</sup> (Mol/L)	0.01, 0.1, 0.3	0.3	0.3
Temperatura ( $\pm$ C)	20 y 65	20	20

Antes de preparar las soluciones de cianuro (lixiviantes), el agua desionizada (18 MK) se hirvió durante 20 minutos y posteriormente, se enfrió hasta 20  $\pm$ C. Después, se burbujó nitrógeno por 50 minutos con el objetivo de eliminar todo el CO<sub>2</sub> contenido en el agua. Una vez que el agua estaba libre de CO<sub>2</sub>, se preparó la solución de cianuro ajustando el pH hasta 10.60 utilizando NaOH y HNO<sub>3</sub>.

El equipo empleado en las lixiviaciones se muestra en la Figura 2. El sistema consistió de un reactor de vidrio Pyrex de 1 L con tapa de cuatro bocas, un agitador con varilla de vidrio y propela de teflón, un termómetro y un tubo de alimentación y extracción del agente oxidante. Se colocó todo el equipo en un baño de agua a temperatura constante. Se vertió la solución lixiviante y el concentrado mineral dentro del reactor. Una vez en contacto se tomaron dos muestras en un intervalo de 30 minutos, una muestra a los 60 minutos y posteriormente, durante cada hora. La cantidad de muestra extraída fue de aproximadamente 5 mL, utilizando un tubo con fondo de vidrio poroso de tamaño medio con el fin de evitar la extracción de sólidos del reactor. Los reactivos empleados fueron de grado analítico, excepto el oxígeno y el nitrógeno que fueron de grado industrial.



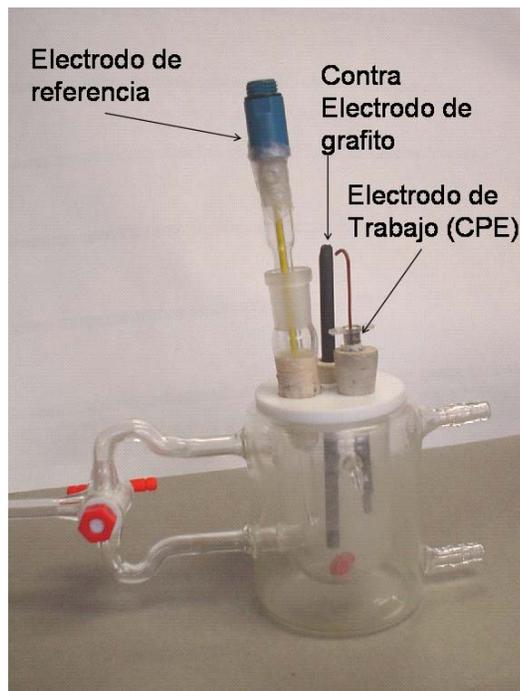
**Figura 2.** Equipo empleado en los sistemas macroscópicos (lixiviación) del mineral concentrado.

Las muestras tomadas durante las lixiviaciones fueron analizadas para plata, oro y cobre en el espectrofotómetro de absorción atómica. Cabe mencionar que la lixiviación de hierro, zinc y plomo fue despreciable a las condiciones de la experimentación. Se analizaron los residuos de las lixiviaciones, empleando las mismas marchas que se utilizaron para el mineral con el objetivo de realizar los balances metalúrgicos de Ag, Cu y Au. Los resultados de estos análisis se presentan en el Apéndice A.4.

#### **IV.2. Estudio de distintos minerales concentrados y sus residuos por técnicas electroquímicas.**

El objetivo de los experimentos desarrollados en esta sección fue establecer la velocidad de oxidación del sulfuro de plata en soluciones de cianuro. Se analizó el comportamiento de la plata contenida en los concentrados y aquella que permaneció en los residuos de lixiviación de la sección IV.1. Además, se estudió la interferencia de los otros metales contenidos en los concentrados que se encontraban en diversas fases mineralógicas.

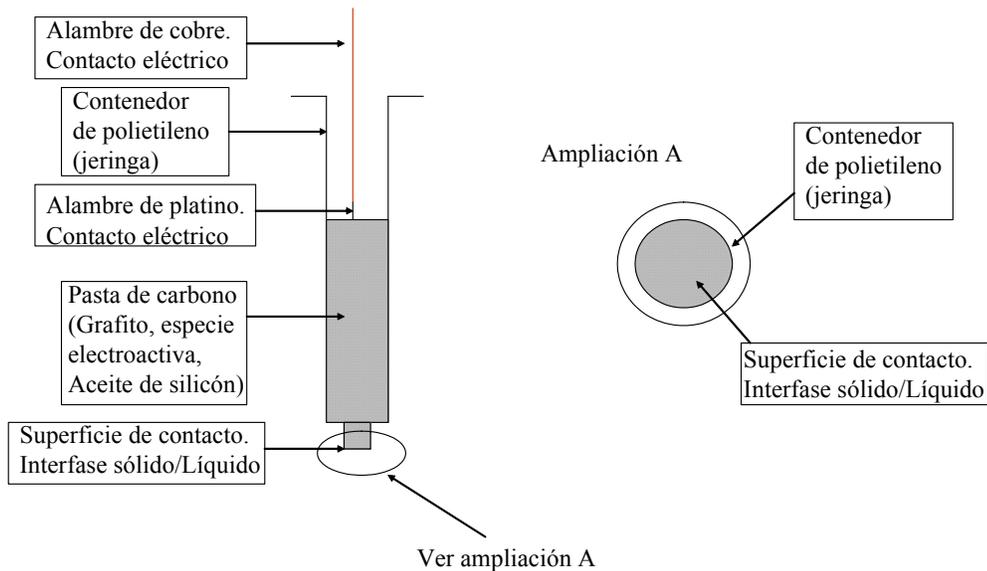
Las soluciones de cianuro utilizadas en este apartado se prepararon de la misma manera que en la sección IV.1. La concentración de cianuro usada en todas las pruebas electroquímicas fue de 0.3 M a un pH = 10.60. El equipo montado se muestra en la Figura 3. La celda electroquímica utilizada contiene una tapa de teflón con tres aberturas: una para el electrodo de referencia (óxido de mercurio,  $\text{Hg}/\text{HgO}_{(s)}/1 \text{ M KOH}$ , representado como  $\text{HgO}$ ,  $E = 0.925 \text{ V}$  vs. NHE de acuerdo a Ives y col. 1961) introducido en un capilar de Luggin, otra para el electrodo de trabajo (electrodos de pasta de carbón y especie electroactiva) y la última para el contraelectrodo (barra de grafito, Alfa Aesar, Jonhson Matthey 99.9995%). La celda fue inmersa en un baño de temperatura constante a 20 °C. El sistema se conectó a un equipo EG&G PAR 273 con una salida para el procesamiento de datos a una computadora personal.



**Figura 3.** Equipo empleado para los estudios electroquímicos de los concentrados y sus residuos.

El electrodo de trabajo se preparó de acuerdo a los estudios realizados por Lázaro y col. (1995). La metodología de preparación consiste en mezclar el 70% de la mezcla total de polvo de grafito natural (Alfa Aesar, 2-15 micras, 99.9995%) con 30% de la especie electroactiva (concentrado mineral en cuestión o su residuo) y aceite de silicón (Sigma Aldrich,  $\rho = 0.96 \text{ g/mL}$ ,  $\nu = 200 \text{ cS}$ ), en un mortero de ágata hasta hacer una pasta homogénea. El aceite de

silicón se adicionó gota a gota y la cantidad usada dependió de la porosidad del concentrado o residuo que se usó. Una vez que la pasta estaba lista, se introdujo a una jeringa de polietileno de 7 cm de largo y 0.2 cm de diámetro interno, como se muestra en la Figura 4. En área total de la jeringa expuesta es de  $0.0314 \text{ cm}^2$ . Para hacer el contacto eléctrico entre la pasta y la solución, se utilizó un alambre de platino soldado (soldadura de plata) con cobre. El alambre se introdujo en la pasta 1 mm antes de la soldadura para evitar interferencias del otro extremo del alambre que es de cobre.



**Figura 4.** Electrodo de trabajo: Jeringa de polietileno con mezcla de polvo de grafito, aceite silicón y concentrado o residuo mineral.

La solución de cianuro (electrolito) se vertió a la celda electroquímica y se pasó un flujo de nitrógeno sobre el electrolito por un tiempo de 10 minutos. Se introdujo el electrodo de trabajo en la celda electroquímica hasta la mitad del nivel del electrolito donde se aseguró que la pasta estuviera en contacto con éste. Posteriormente, se dejó el sistema por 20 minutos hasta que se obtenían los valores de potencial de corriente nula (OCP, por sus siglas en inglés) para cada experimento. Después del tiempo de estabilización, se realizaron las pruebas de voltamperometría o cronoamperometría. Una vez terminada cada prueba, se removió el electrodo, se enjuagó con agua desionizada y se removió la superficie expuesta en la solución. Posteriormente, la pasta de carbono fue compacta y pulida nuevamente en un disco de Carbimet Piper (Buhler 600)

Los parámetros electroquímicos que se establecieron para este apartado son: velocidad de barrido de potencial, concentración de cianuro y temperatura. Estas dos últimas variables son para comparar con los sistemas químicos.

Generalmente, el estudio de electrodos de minerales se lleva a cabo sea utilizando electrodos de cristales de minerales, o bien, electrodos de pasta de carbono con aglomerante conductor. Las características de este tipo de electrodos son las que determinan las velocidades de barrido más convenientes en estudios voltamperométricos, menores o iguales a  $1 \text{ mVs}^{-1}$ . Cuando se trabaja con electrodos sólidos de minerales, generalmente, éstos son no conductores lo que ocasiona que existan caídas ohmicas muy grandes y esto provoca fuertes interferencias en la determinación de los procesos de oxidación y/o reducción del sistema. La manera de minimizar estos efectos en la corriente, es barriendo a una velocidad de  $0.1 \text{ mV}$ . Por otro lado, al usar electrodos de grafito con aglomerante conductor, lo que se pretende es llevar la transformación total del mineral contenido en la pasta y por eso, se utiliza una velocidad de barrido de los órdenes de magnitud antes mencionados.

En este trabajo, se emplearon electrodos de grafito y aglomerante no conductor, así como un porcentaje bajo (30% w) de concentrado mineral o residuo. En estos casos, las caídas ohmicas son mínimas. Por otro lado, se hicieron pruebas a distintas velocidades de barrido, para establecer diferencias en los procesos de oxidación y reducción; sin embargo, no se observaron cambios sustanciales que definieran una velocidad de barrido crítica. Esto se debe a que los procesos que se llevan a cabo en estos concentrados muy rápidos, por esta razón la velocidad de barrido seleccionada fue de  $25 \text{ mVs}^{-1}$ .

Se realizaron pruebas de inmersión a los electrodos de pasta de carbono y especie electroactiva (CPE-especie electroactiva) en el electrolito, para determinar el tiempo necesario para obtener el potencial de circuito abierto (OCP) constante, el cual ha sido referido por algunos autores (Ahlberg y col., 1993, Cisneros y col., 1999) como tiempo de pre-

acondicionamiento. Los valores de OCP obtenidos para cada concentrado y sus residuos, se muestran en la Tabla III.

**Tabla III. Valores de OCP para los concentrados minerales y sus residuos**

<b>Concentrado</b>	<b>Sin lixiviar (mV)</b>	<b>Lixiviado (mV)</b>
Acantita	-355	-360
Real del Monte	-125	-20
Las Torres	-165	-145
Pirita	-145	-135

**IV.3. Análisis de los concentrados minerales y sus residuos por microscopía electrónica de barrido (SEM).**

La muestra del concentrado mineral o residuo se montó en resina para pulirse hasta acabado espejo. Posteriormente, se recubrió con carbón para su observación al microscopio electrónico de barrido (Microscopio Electrónico de Barrido PHILIPS XL 30). Para la identificación de las especies minerales de plata, se empleó la técnica de microanálisis por espectrometría de fluorescencia de rayos X por energía dispersa (Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X EDAX, DX-4) en conjunto con la microscopía electrónica de barrido. Las observaciones se realizaron bajo el modo de electrones retrodispersos, mientras que los microanálisis se efectuaron con tiempos de conteo de 60 segundos. Todos los microanálisis fueron corregidos automáticamente por el mismo equipo utilizando el método ZAF.

## Capítulo V. Resultados y discusión (Parte I). Estudio integral del grado de refractariedad de plata en los concentrados minerales.

En este capítulo se reportan los estudios de dos concentrados minerales, los cuales contienen la misma cantidad de plata, con el objetivo de determinar el comportamiento de ésta tanto en sistemas químicos (lixiviación) como electroquímicos. Los minerales contienen distintas fases mineralógicas de varios metales sin embargo, éstos generalmente son concentrados en sulfuros para agrupar las fases mineralógicas de éstos y tratarlos. No obstante eso, en las lixivaciones algunas de estas fases mineralógicas son difícilmente inertes. Por eso, en esta sección se pretende determinar el grado de refractariedad de éstas a la cianuración. Por otra parte, el estudio de los sistemas electroquímicos tiene por objeto establecer una metodología para identificar, de manera rápida y confiable, la presencia de las diversas fases mineralógicas en los concentrados.

### V.1 Lixiviaciones y análisis de SEM

Los resultados de los análisis químicos para los cuatro concentrados minerales se muestran en la Tabla IV. Se observa que la cantidad de plata total contenida en los concentrados de Real del Monte y Las Torres es similar, mientras que la cantidad de hierro y los otros metales es mayor en Las Torres que en Real del Monte.

**Tabla IV. Porcentaje de cada metal contenido en los concentrados minerales**

<b>Metal</b>	<b>Real del Monte (Luna, 1999) (%)</b>	<b>Las Torres (%)</b>
Plata (Ag)	1.20	1.23
Cobre (Cu)	0.27	0.93
Plomo (Pb)	0.92	0.47
Hierro (Fe)	21.40	37.95
Zinc (Zn)	0.47	0.66
Oro (Au)	0.000725	0.00808

Una vez determinados los metales presentes en cada concentrado mineral, se procedió a realizar las lixiviaciones de 8 hs. (con 0.1 M de cianuro) de los concentrados de Real del Monte y Las Torres, los cuales contienen el 1.2% de plata total. Los resultados obtenidos mostraron una mayor cantidad de plata extraída en Real del Monte, que en Las Torres (aproximadamente del 17% de diferencia). Esta diferencia en comportamiento de la plata se atribuyó, inicialmente, a que otros metales tales como el cobre y el hierro (Habashi, 1967), habían sido extraídos por el cianuro; sin embargo, el balance metalúrgico de éstos no mostró selectividad por el agente complejante y los porcentajes extraídos de éstos fueron casi nulos en ambos concentrados. Con respecto al oro, el cual es un consumidor de cianuro (Habashi, 1967), la cantidad total extraída después de 8 hs. (ver Apéndice A4) fue muy baja, con respecto a la plata (13% conversión). Esto se debe por una parte, a que la cantidad inicial de oro es muy pequeña, y por la otra, a que la cinética de extracción del oro en este medio es distinta (Pérez-Correa, 2000).

En los análisis químicos por absorción atómica, la concentración obtenida de cada metal indica solamente la cantidad total de metal presente en el concentrado. Se sabe que el oro generalmente se encuentra solo o en aleaciones con plata en los concentrados (generalmente conocido como electrum, Uytenbogaardt y col., 1985), no así la plata (Ramsdell, 1943, Shuey, 1975). Por eso, fue necesaria la aplicación de otra técnica de análisis, como la microscopía electrónica de barrido (SEM), que permite observar y determinar la forma y composición de los metales presentes en los concentrados.

En los estudios de SEM se observó que la plata contenida en ambos concentrados se encuentra en diferentes fases mineralógicas. En el concentrado de Real del Monte se observó únicamente sulfuro de plata (Acantita,  $\text{Ag}_2\text{S}$ , Ramsdell, 1943, Taylor, 1969, Shuey, 1975, Mineral Powder, 1986). En el caso de Las Torres, se detectaron cuatro fases mineralógicas que contenían plata, indicadas en la Tabla V.

La fase de sulfuro de plata (acantita) presente en Real del Monte se muestra en la Figura 5. De la figura se puede diferenciar claramente el sulfuro de plata por ser una fase brillante, que

se encuentra libre de otras fases metálicas. En la Figura 6 se presenta el sulfuro de plata asociado con otras fases mineralógicas. Pese a la presencia de otras fases mineralógicas, la única especie de plata en este concentrado es acantita.

Tabla V. Fases mineralógicas de plata contenidas en el concentrado de Las Torres.

Especies de plata	Fórmula	Abundancia relativa (%)
Aguilarita	$\text{Ag}_4\text{SeS}$ (Earley, 1950)	80.4
Freibergita	$(\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Zn}, \text{Fe})_{12}.\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	14.3
Polibasita	$9\text{Ag}_2\text{S}.\text{Sb}_2\text{S}_3$	3.9
Hesita	$\text{Ag}_2\text{Te}$	1.4
	Total	100.0 %

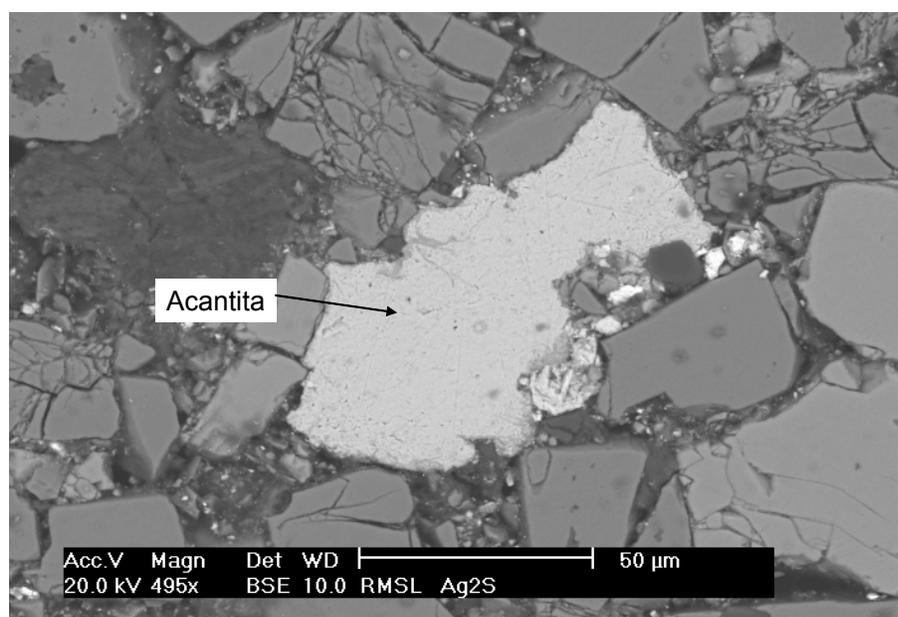
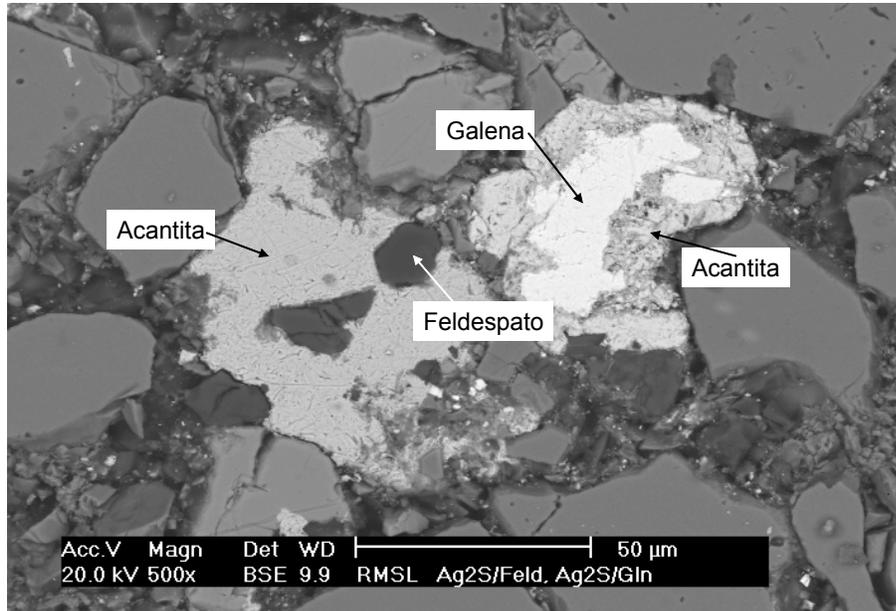


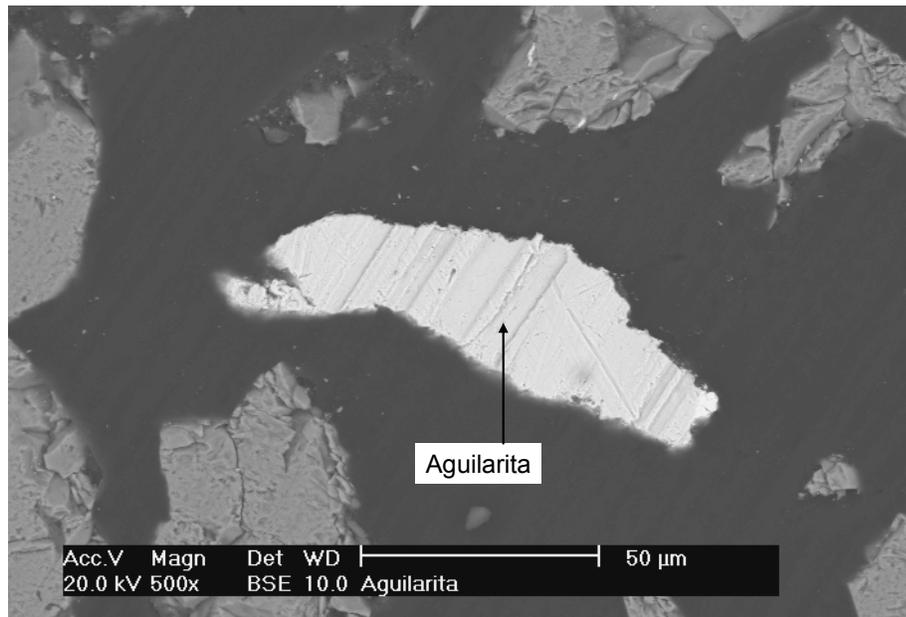
Figura 5. Imagen de microscopía de barrido electrónico para el concentrado Real del Monte. La imagen muestra la fase de acantita ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) libre.

En el concentrado de Las Torres se observaron cuatro fases mineralógicas que contienen plata, encontrándose en mayor abundancia la aguilarita (80%). En la Figura 7 se presenta dicha fase, libre y de gran tamaño. Además, se observa que el tamaño de aguilarita (60 micras) es parecido al obtenido para la acantita en Real del Monte (Figura 5, 50 micras), con la diferencia de que la estructura de la primera fase contiene selenio, además del azufre. En la

Figura 8 se presenta la freibergita, la segunda en abundancia después de la aguilarita. Como puede notarse el brillo de la freibergita es menor que la aguilarita, y su morfología es distinta (forma redonda para la freibergita y alargada para la aguilarita).

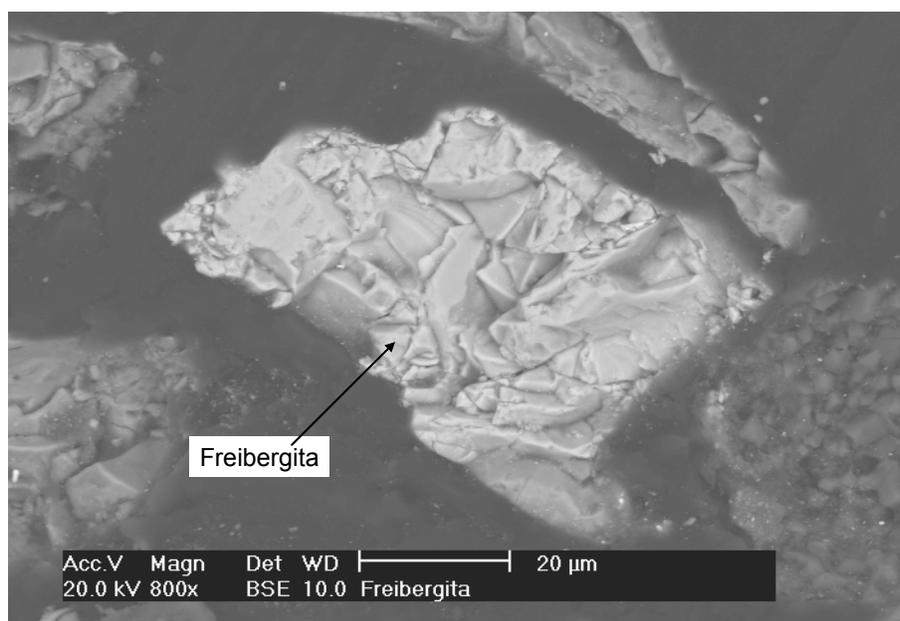


**Figura 6.** Imagen de microscopía de barrido electrónico para el concentrado Real del Monte. La imagen muestra diferentes fases mineralógicas: acantita con feldespato y acantita con galena (PbS).



**Figura 7.** Imagen de microscopía de barrido electrónico para el concentrado de Las Torres. La imagen muestra la fase de aguilarita libre.

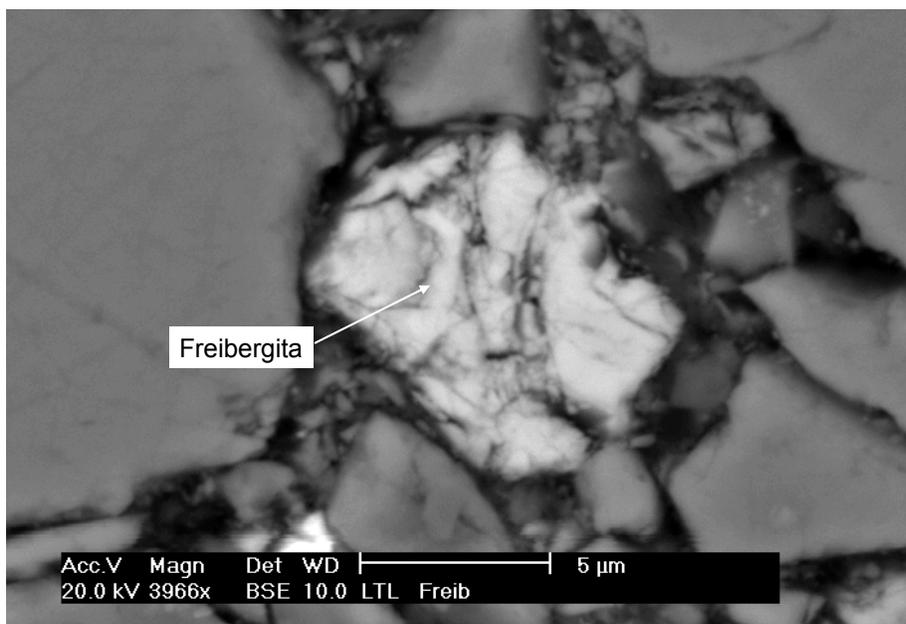
La presencia de diversas fases mineralógicas de plata contenidas en el concentrado de Las Torres, podría explicar la lentitud de la extracción de plata debido a que el 1.2% de plata total está distribuida en las cuatro fases y posiblemente, en algunas de estas fases es difícil disolver la plata. Para corroborar estas suposiciones, se aplicó la técnica de SEM a los residuos de los concentrados lixiviados de Las Torres y Real del Monte con 0.3 M NaCN. En el caso de Las Torres la presencia de aguilarita fue nula, en tanto que la freibergita, polibasita y hesita permanecieron en el residuo. En la Figura 9 se observa por ejemplo, la presencia de freibergita en el residuo. Esto indica que la única fase que se disolvió fue la aguilarita, la cual constituye el 80% de la plata total.



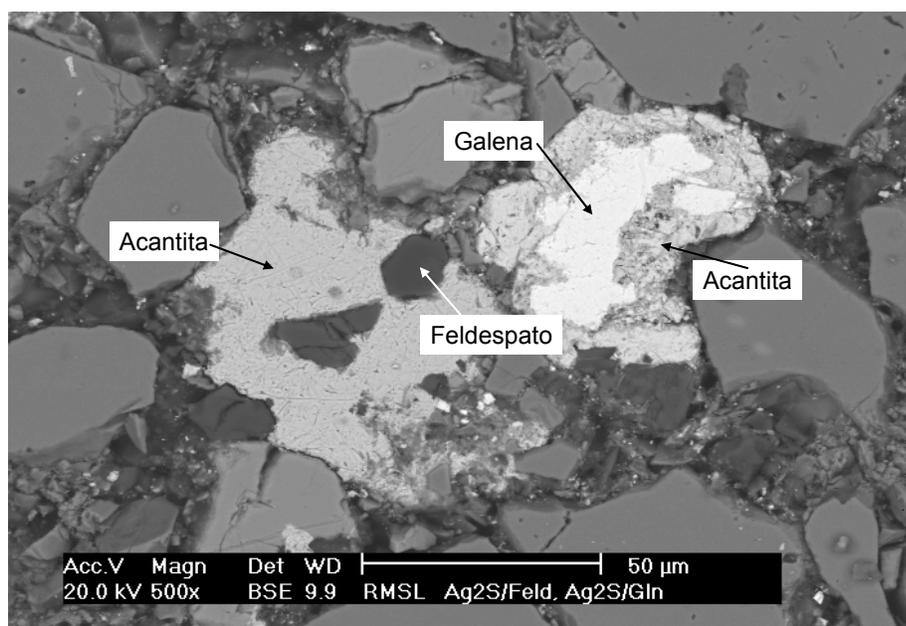
**Figura 8.** Imagen de microscopía de barrido electrónico para el concentrado de Las Torres. La imagen muestra la fase de freibergita libre.

En el residuo de Real del Monte se observa, que solamente una pequeña cantidad de acantita (3%) permanece en el residuo, la cual no fue lixiviada debido a que se encuentra ocluida en otras fases mineralógicas tales como piritita ( $\text{FeS}_2$ ) y galena ( $\text{PbS}$ ), como se muestra en la Figura 10. El análisis de los residuos de los concentrados explica el comportamiento de la plata durante la lixiviación. Mientras que en Real del Monte se extrajo casi toda la plata, en

Las Torres la plata contenida en las fases refractarias no es lixiviable a las condiciones experimentales utilizadas.



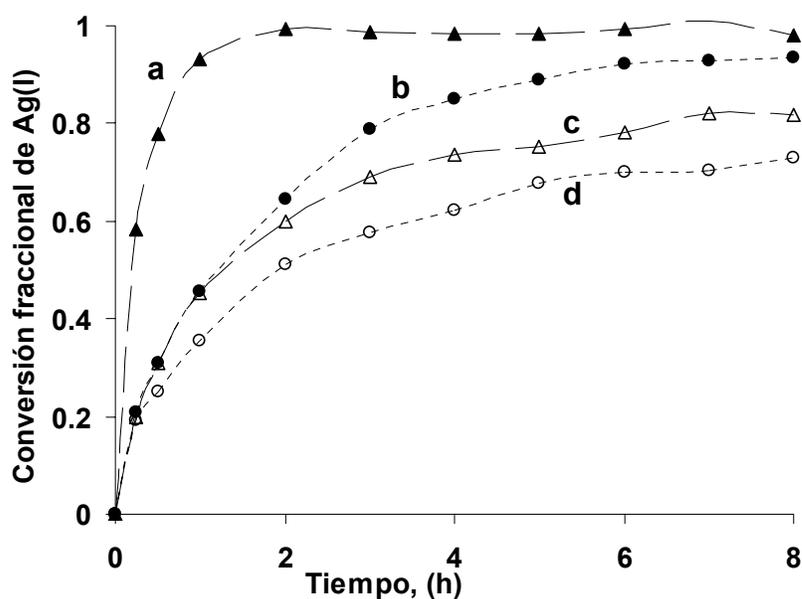
**Figura 9.** Imagen de microscopía de barrido electrónico del residuo de Las Torres. La imagen muestra la fase de freibergita libre.



**Figura 10.** Imagen de microscopía de barrido electrónico del residuo de Real del Monte. La imagen muestra la fase de acantita que no fue lixiviada.

Los resultados obtenidos de SEM aplicados a los concentrados y los residuos indican que, en el caso de Las Torres, la aguilarita es la fase que se lixiviana y representa el 100% de las fases lixiviables. Con base en esto, se normalizaron las conversiones de plata de ambos concentrados (acantita (97%) en Real del Monte y aguilarita (80%) en Las Torres) para el análisis de la cinética.

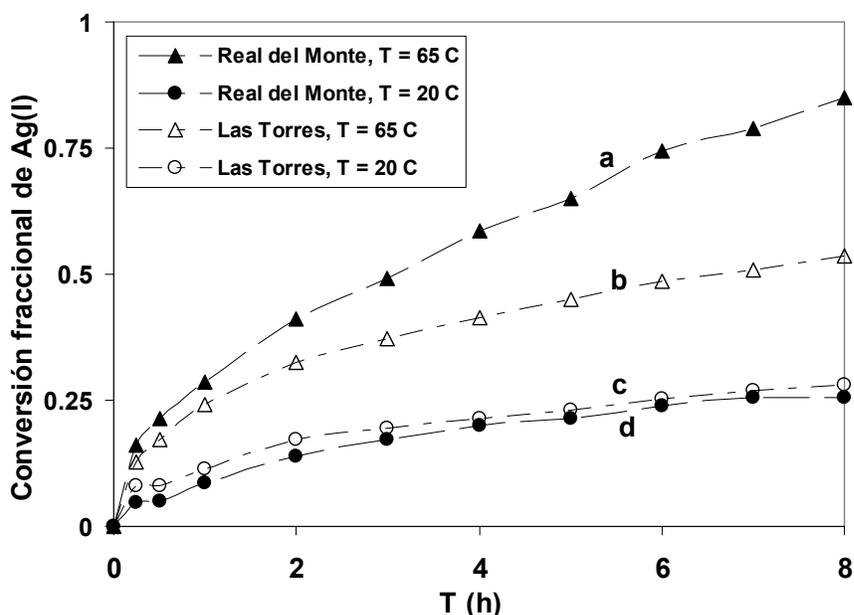
La cantidad de plata extraída de cada concentrado se presenta en la Figura 11, como conversión de plata (normalizada) contra tiempo, a dos diferentes concentraciones de cianuro. En el caso de la muestra de Real del Monte (Luna, 1999) (Figura 11a y b) se observa una conversión rápida de plata en ambas concentraciones. En cambio, el concentrado proveniente de Las Torres, muestra cinéticas de reacción más lentas (Figura 11c y d).



**Figura 11.** Comparación entre el comportamiento de lixiviación de dos diferentes concentrados de plata (10 g de concentrado/L solución lixiviana) a dos concentraciones de cianuro y  $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Datos normalizados al 100% de la fase lixiviana, acantita en Real del Monte y aguilarita en Las Torres.

Las tendencias de las conversiones cuando se utilizó 0.1 M de cianuro son similares para ambos concentrados en los primeros minutos de reacción sin embargo, después de 8 hs. de

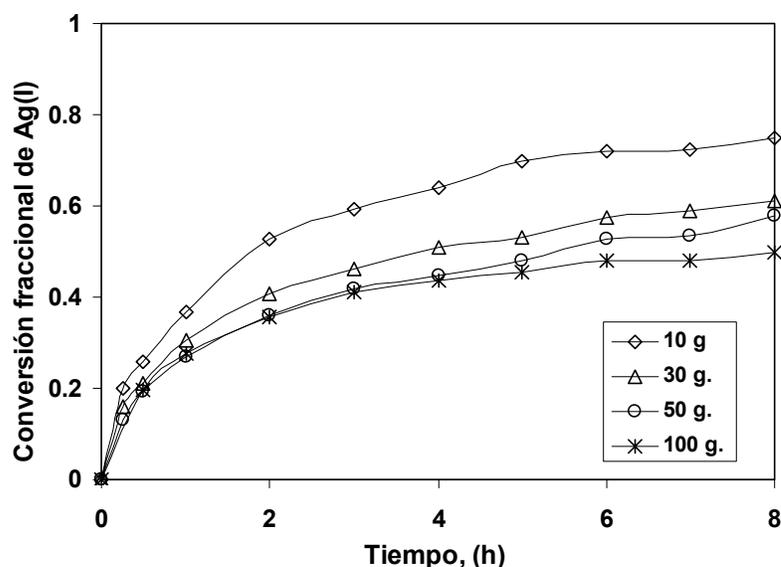
iniciada la reacción existe una diferencia de 17% entre éstos, aún considerando la normalización (Figuras 11b y d). Cuando se utilizó una concentración de 0.3 M de cianuro (Figuras 11a y c), la tendencia de extracción de plata es totalmente diferente. En el concentrado de Real del Monte se alcanzó la máxima conversión a los pocos minutos de haber iniciado la lixiviación, mientras que en el mineral de Las Torres, la cinética de extracción es lenta desde el inicio y sigue la tendencia que aquella mostrada para 0.1 M de cianuro (Figura 11d). La diferencia en el comportamiento de las cinéticas se deriva de la velocidad distinta con la que el oxígeno ataca a la aguilarita y a la acantita, siendo más lenta la primera. Cabe recordar que la aguilarita contiene selenio además de azufre, mientras que la acantita sólo contiene el azufre. El ataque del oxígeno hacia la aguilarita podría estar provocando una competencia entre el selenio y el azufre para ser oxidados de manera que, la cinética se vuelva más lenta.



**Figura 12.** Comparación del comportamiento de lixiviación entre dos concentrados de plata diferentes (10 g de concentrado/L solución lixivante) a  $T = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $\text{NaCN} = 0.01\text{ M}$ . Normalizado a 100% de las fases lixiviables; acantita en Real del Monte y aguilarita en Las Torres.

Una de las variables que favorecen la extracción de metales es la temperatura, la cual aumenta la velocidad de extracción de la plata en la cianuración, aún cuando la solubilidad del oxígeno disminuye. En la Figura 12 se presentan los resultados normalizados de las

lixiviaciones con los dos concentrados a 20 y 65 °C y una concentración de cianuro mucho menor (0.01 M NaCN). Para Real del Monte (Luna y col., 2000) (Figura 12a) se nota una tendencia ascendente de conversión, al término del tiempo de la lixiviación. En el caso de Las Torres (Figura 12b), se observa también una mayor extracción de plata proveniente de aguilarita, cuando se aumenta la temperatura; sin embargo, la diferencia en la cinética con respecto al Real del Monte es notable. Esto se debe a que la expresión cinética de éstos, es diferente debido a la composición química de cada fase mineralógica ( $\text{Ag}_2\text{S}$  en Real del Monte y  $\text{Ag}_4\text{SeS}$  en Las Torres). A pesar de que, la cantidad de plata extraída a 20 °C en ambos concentrados (Figuras 12c y d) es muy parecida, este fenómeno está relacionado con la complejidad de la cinética de la aguilarita. Debido a los bajos niveles de extracción a esas condiciones, no se justifica un estudio más profundo.

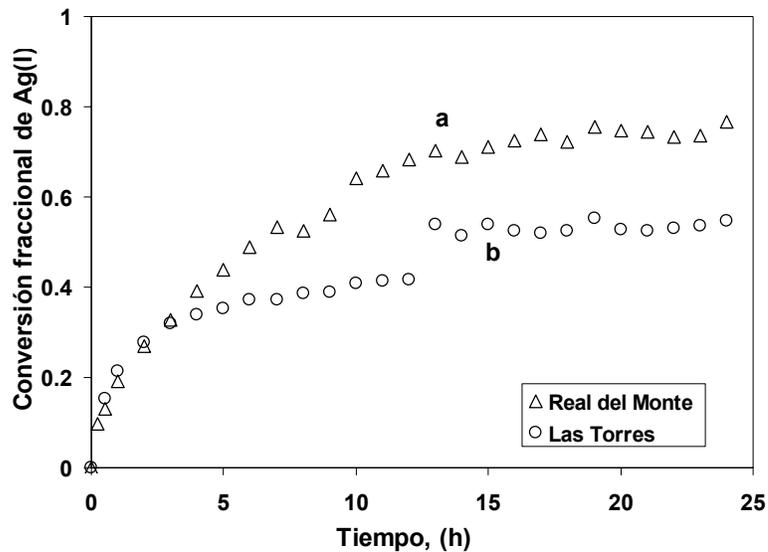


**Figura 13.** Lixiviaciones del concentrado de Las Torres a diferentes porcentajes de sólidos (g concentrado/L solución lixivante) a 0.1 M NaCN y  $T = 20$  °C. Datos normalizados con respecto a la aguilarita (fase lixiviable de este concentrado).

Otro de los estudios importantes que se realizó para el concentrado de Las Torres fue las lixiviaciones a diferentes porcentajes de sólidos, a una sola concentración de cianuro (0.1 M) (Figura 13). El objetivo de estos experimentos fue establecer las conversiones que se alcanzan cuando la relación sólido/líquido aumenta. Dado que tanto el agente complejante como el oxidante se encontraban en exceso en todos los experimentos, se esperaba que la conversión

de plata fuera la misma para todas las relaciones consideradas. Sin embargo, se observa (Figura 13) que, al aumentar el porcentaje de sólidos en las lixiviaciones, disminuye la extracción de plata del mineral. Se nota un estancamiento en la interfase mineral/solución para los experimentos con alto contenido en sólidos (Figura 13d). Esto puede ser explicado con base en la expresión cinética (Ecuación [31]), donde la velocidad de reacción es una función tanto del producto de solubilidad, como de la concentración local del ión plata libre. Esto indica que hay una alta cantidad de plata que se ha disuelto rápidamente y se ha alcanzado el producto iónico de la especie en la superficie, limitando que ésta se siga disolviendo.

Por otro lado, en la Figura 14 se comparó el comportamiento de extracción de los concentrados (Real del Monte y Las Torres) a una relación sólido/líquido elevada.



**Figura 14.** Comparación del comportamiento de lixiviación entre dos concentrados de plata diferentes a 0.1 M NaCN, 100 g concentrado/L solución lixivante y  $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Normalizado a 100% de las fases lixiviables; acantita en Real del Monte y aguilarita en Las Torres.

Las lixiviaciones fueron realizadas a la misma concentración de agente complejante (0.1 M NaCN) para una masa de 100 g concentrado/L solución lixivante durante 24 hs. Es notoria la diferencia que existe al lixiviar los dos concentrados. En el caso de Las Torres (Figura 14b), a las primeras cuatro horas de lixiviación se observa una extracción muy semejante a aquélla de Real del Monte (Figura 14a). Después de este tiempo, se presenta un fenómeno de saturación,

manifestándose en un estancamiento hasta el término de la lixiviación. Para el otro mineral (Real del Monte), este fenómeno se hace presente después de las primeras 10 hs de lixiviación. La presencia del fenómeno de saturación a distintos valores de tiempo, se debe a que se tienen distintas fases mineralógicas en ambos concentrados, y cada fase tiene diferente valor de constante de solubilidad. Como se ha encontrado en este trabajo, en Las Torres la mayor parte de plata extraída proviene de la aguilarita, la cual tiene un valor de producto de solubilidad mucho menor que el sulfuro de plata (Smith y col., 1976). Esto explica por qué, a las mismas condiciones de operación en esta figura, se tienen diferencias en las cantidades de plata extraída.

Los valores experimentales de lixiviación de Las Torres fueron simulados exitosamente, utilizando el mismo modelo que se usó en Real del Monte. En el Apéndice 9, se presentan y discuten los resultados obtenidos.

En resumen, se observaron diferentes cinéticas para cada concentrado, Real del Monte y Las Torres, a pesar de que ambos contenían la misma cantidad de plata total (1.2%). Esta diferencia se debió a que en el primero, la única fase de plata detectada por análisis de SEM fue sulfuro de plata; mientras que en el segundo, se observaron cuatro fases de plata, de las cuales la de mayor abundancia fue la aguilarita. Por otro lado, el análisis de los residuos comprueba que la aguilarita fue la única fase lixiviable por cianuración, mientras que las otras tres fueron refractarias a este proceso. La cinética de reacción en Las Torres fue más lenta que en Real del Monte, debido a que por un lado, la aguilarita ( $\text{Ag}_4\text{SeS}$ ) contiene dos especies químicas (Se (-II) y S (-II)) que podrían estar compitiendo por el agente oxidante, mientras que en Real del Monte sólo existen iones sulfuro. Por otra parte, el valor de solubilidad para aguilarita es mucho menor que la acantita, indicando una menor disolución de la primera que la segunda, evitando de esta manera una cinética rápida en la extracción de plata.

## **V.2 Estudios voltamperométricos**

El electrodo de trabajo utilizado en este estudio fue elaborado de pasta de carbono (CPE) y la especie electroactiva (concentrado y/o residuo). La reproducibilidad de los resultados

usando este tipo de electrodo de trabajo, ha sido confirmada por otros autores (Ahlberg y col., 1993, Lázaro, y col., 1995, Cisneros-González y col., 1999). Una de las principales ventajas de estos electrodos es la homogeneidad que se obtiene al preparar la pasta (polvo de grafito natural, concentrado y/o residuo y aceite de silicón) la cual se renovó después de cada barrido voltamperométrico. Esta metodología evita los problemas de reproducibilidad que se presentan al utilizar electrodos de trabajo con minerales encapsulados en resinas epóxicas. Asimismo, el empleo de estos electrodos permite considerar velocidades de barrido mayores que las utilizadas comúnmente, para electrodos de cristales de mineral, o bien, CPE con aglomerante conductor (ver más detalles en Capítulo IV).

Es necesario indicar que en toda la sección electroquímica los valores de potenciales mostrados son referidos al electrodo de referencia de óxido de mercurio, el cual se representa como:  $\text{Hg}/\text{HgO}_{(s)}/1 \text{ M KOH}$ , indicado como  $\text{HgO}$ ,  $E = 0.925 \text{ V vs. NHE}$  (Ives y col., 1960). Dicho electrodo de referencia fue seleccionado con el fin de evitar contaminación de iones cloruro así como la formación de especies de azufre indeseables.

### *V.2.1 Estudio del electrolito*

En la primera etapa de este estudio, se llevó a cabo un análisis de los límites de oxidación y reducción del electrolito (cianuro 0.3 M, ver Sección IV.2), con el fin de determinar los límites de electroactividad de la interfase CPE-cianuro. Para esto se utilizó únicamente polvo de grafito y aceite de silicón en el electrodo de trabajo.

En la Figura 15 se muestran los resultados típicos de oxidación y reducción del electrolito, cuando el barrido de potencial se realiza en dirección positiva (Figuras 15ai y 15bi) y en dirección negativa (Figuras 15aai y 15bii). Se nota de la Figura 15a que en ambas direcciones de barrido de potencial, entre el OCP y 700 mV, no existe ningún proceso de oxidación. A valores mayores de 700 mV, se observa la oxidación de una especie química que puede asociarse a la oxidación del cianuro a cianato, sin pasar por cianógeno, como ha sido reportado en la literatura (Lambert, 1953). En la zona catódica (Figura 15b), se puede notar la presencia

de un proceso de reducción que se manifiesta a valores mayores de -300 mV para ambas direcciones de barrido. La especie química reducida en la zona catódica no puede ser adjudicada a la especie química oxidada durante el barrido anódico, debido a que no corresponden, ni en forma ni en cantidad de corriente a ésta. Debido a la magnitud de corriente asociada, este proceso podría ser adjudicado a la reducción de una impureza (oxígeno residual) contenida en el electrolito.

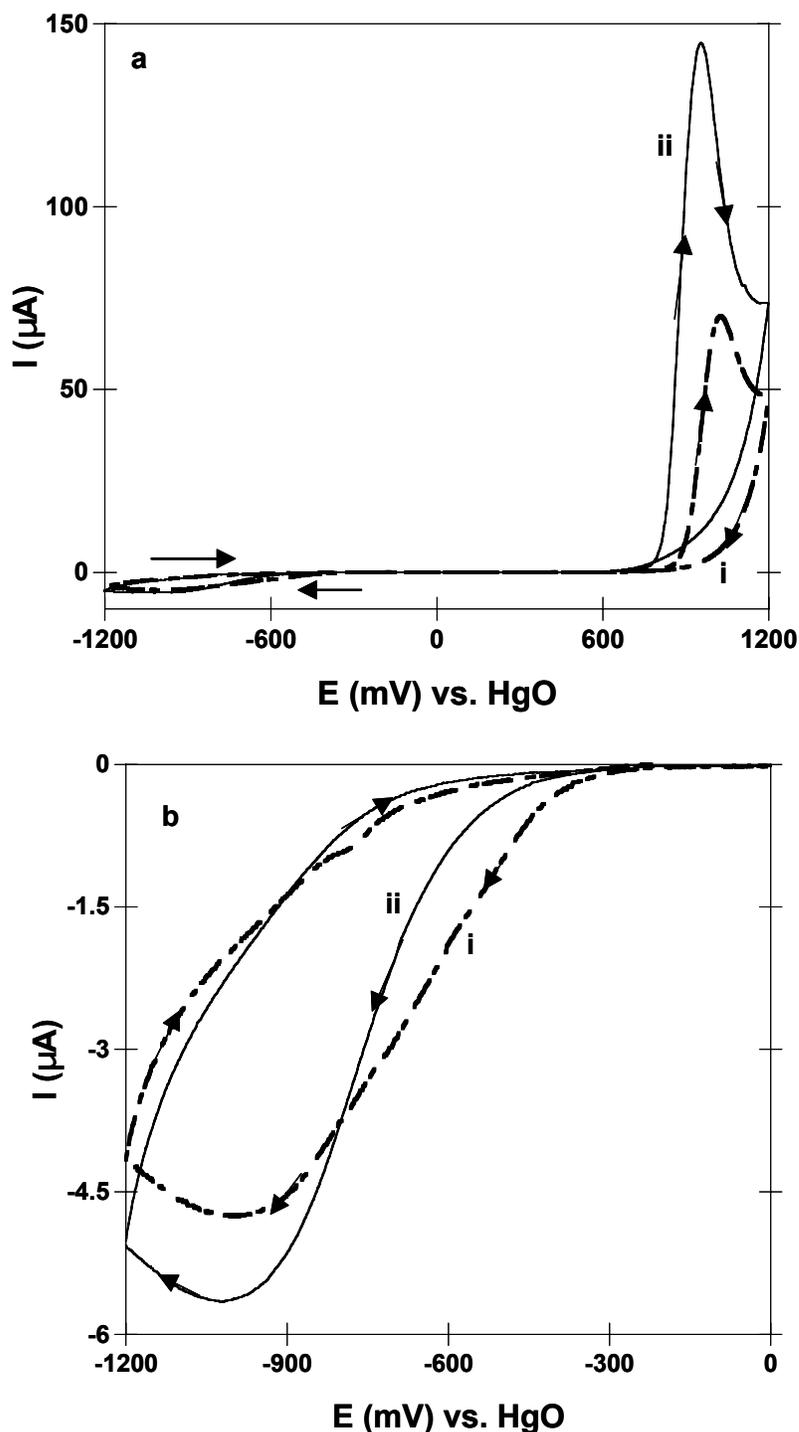
El comportamiento del electrolito mostrado en la Figura 15a, presenta sólo un pico de oxidación. En la zona anódica, las especies químicas reducidas son de forma semejante pero de intensidad de corriente distinta indicando, la presencia de la misma especie química. Esto muestra que cuando el barrido de potencial inicia en dirección negativa, se modifican los procesos adsorptivos del cianuro en la superficie aumentando, la velocidad de oxidación del cianuro al invertir el potencial (Figura 15a<sub>ii</sub>). Este comportamiento ha sido reportado previamente (Reyes y col., 2002) en estudios de oxidación de cianuro.

#### *V.2.2 Estudio de los voltamperogramas de los concentrados minerales*

En los concentrados de Real del Monte y Las Torres, además de las fases de plata, el sulfuro de hierro se encuentra presente en grandes cantidades en éstos. Por eso, el estudio electroquímico se lleva a cabo considerando también, dos sulfuros de alta pureza (Acanita de Echo Bay y Pirita de Fresnillo) (ver Tabla VI). Esto se realiza con el objetivo de hacer un análisis comparativo.

**Tabla VI. Porcentaje de cada metal contenido en los concentrados de alta pureza.**

<b>Metal</b>	<b>Echo Bay (Acanita) (%)</b>	<b>Fresnillo (Pirita) (%)</b>
Plata (Ag)	86.27	-----
Cobre (Cu)	0.87	0.47
Hierro (Fe)	2.54	47.80



**Figura 15.** Voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos para el sistema CPE (sin concentrado) en solución acuosa de  $[\text{CN}^-] = 0.3 \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 10.60$ . El potencial de barrido fue iniciado desde el OCP hacia la dirección correspondiente: i) Dirección positiva y ii) Dirección negativa y  $\nu = 25 \text{ mVs}^{-1}$ . a) Zona anódica y catódica y b) Zona catódica.

Uno de los objetivos del presente estudio es establecer la oxidación de las especies de plata contenidas en los concentrados sulfurados. Por eso, las voltamperometrías que se presentarán a lo largo de esta sección se realizaron en el sentido del barrido positivo, comenzando desde el OCP de cada especie electroactiva en dirección anódica hasta 1200 mV, invirtiendo el potencial de barrido en dirección catódica hasta -1200 mV, y finalmente invirtiendo de nuevo el potencial hasta el OCP. Es importante hacer notar, que se realizó un estudio sistemático del comportamiento voltamperométrico de los concentrados y sus residuos de lixiviación considerando las siguientes variables:

- a) Iniciando el barrido de potencial desde el OCP, tanto en dirección positiva, como en dirección negativa.
- b) Se modificó el potencial de inversión de barrido anódico o catódico, según el caso, para asociar los potenciales en donde se inician procesos de oxidación.

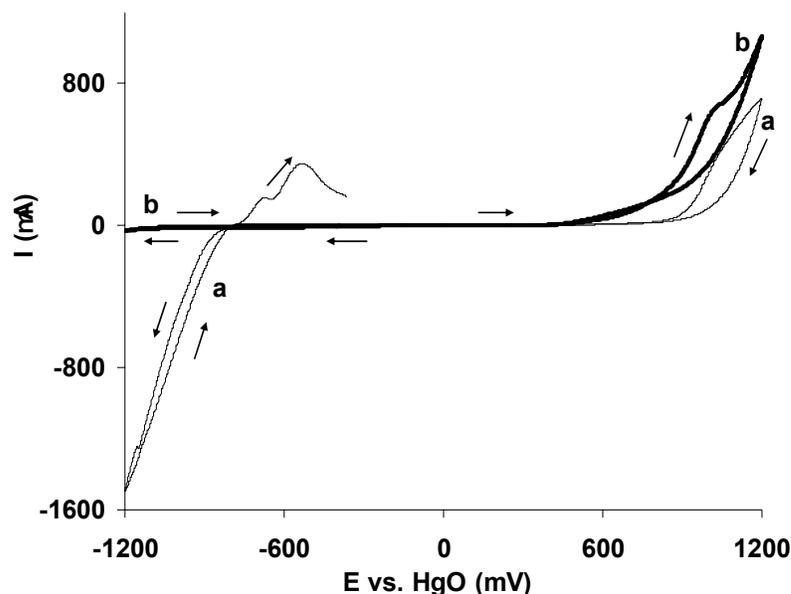
Parte de esta información se reporta y discute en el Apéndice A7; sin embargo, se ha considerado presentar a continuación, sólo los comportamientos típicos y relevantes, que permiten mostrar de manera esquemática, los alcances de la voltamperometría para identificar fases refractarias.

Primero, se presentan voltamperogramas de los concentrados de alta pureza (acantita y pirita) con el objeto de determinar los procesos de oxidación y reducción. Posteriormente, se muestran los voltamperogramas de acantita y pirita con los concentrados de Real del Monte y Las Torres, con el fin de establecer los comportamientos del sulfuro de hierro y las especies de plata contenidas en estos concentrados.

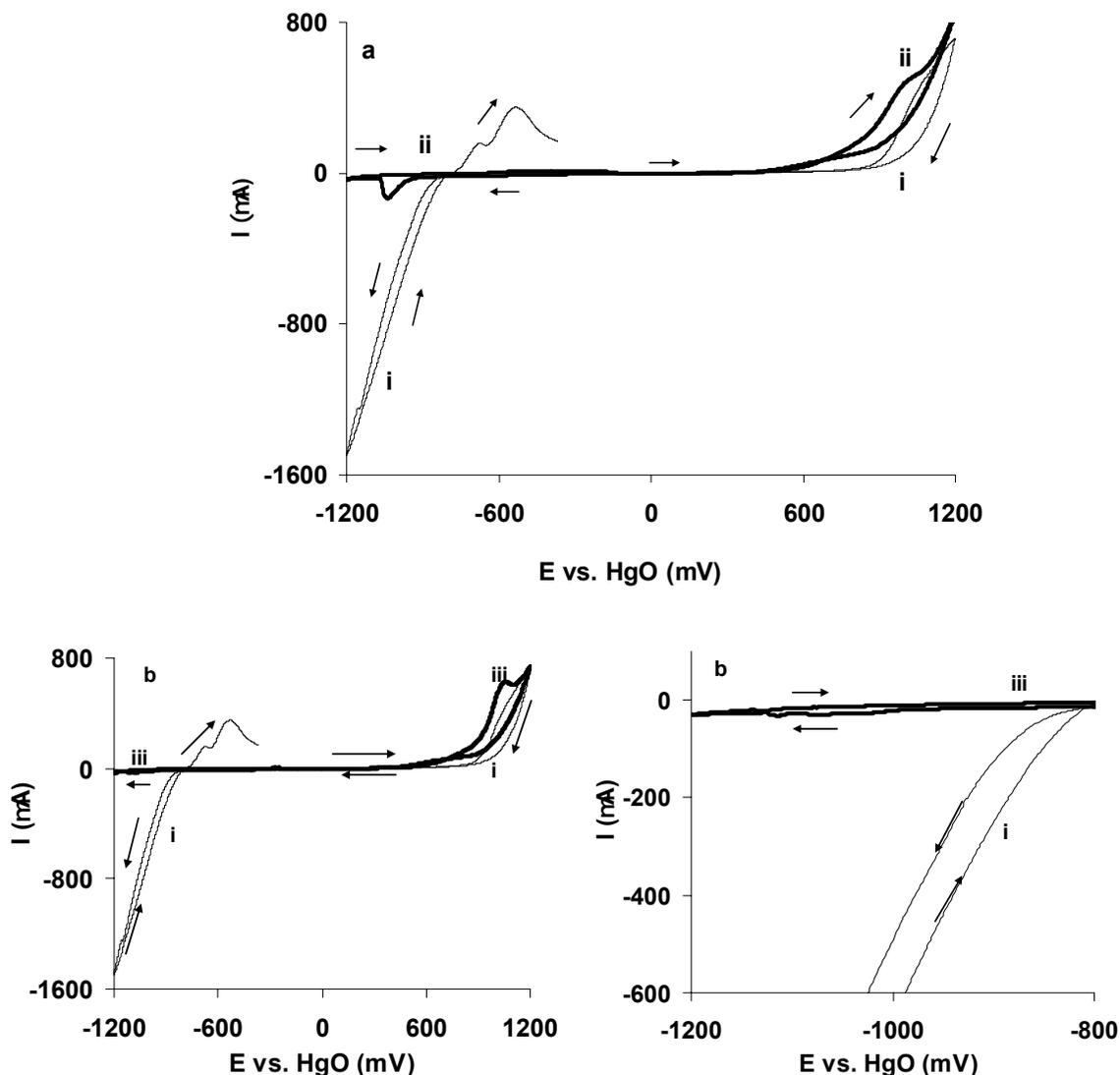
En la Figura 16 se muestran las respuestas voltamperométricas típicas de los concentrados de acantita y pirita. Puede notarse de la figura, que el primer proceso de oxidación en la pirita (Figura 16b) inicia a potenciales menores de 600 mV, mientras que para la acantita (Figura 16a), la oxidación comienza a manifestarse en 900 mV. Al invertir el barrido de potencial, los productos de oxidación en la pirita siguen siendo oxidados; en cambio para acantita, la corriente llega casi a cero. Esto indica que la naturaleza de los productos de oxidación es

eléctricamente diferente. Debido a que la oxidación de la pirita, inicia a valores de potencial menor que acantita, ésta se traslapa con el proceso de oxidación del sulfuro de plata cuando ambos sulfuros están presentes, evitando que sea detectada la presencia de las especies de plata en los concentrados minerales que contengan pequeñas cantidades de estas especies.

Cuando el barrido de potencial se lleva a la zona catódica, el proceso de reducción que se manifiesta en acantita muestra una cantidad de corriente considerable, y está relacionada con la reducción de las especies oxidadas en el barrido positivo y con el sulfuro de plata que no fue oxidado en esa zona. Al invertir nuevamente el barrido de potencial se detectan dos picos que se atribuyen a la reoxidación de la plata metálica a plata (I). Esto indica que sólo a través de los procesos de reducción, la plata producida en el barrido directo puede ser identificada. El concentrado de pirita no presenta procesos de reducción significativos ni cuando se aplica el potencial de inversión catódico (Figura 16b) comparados con aquéllos obtenidos para acantita.



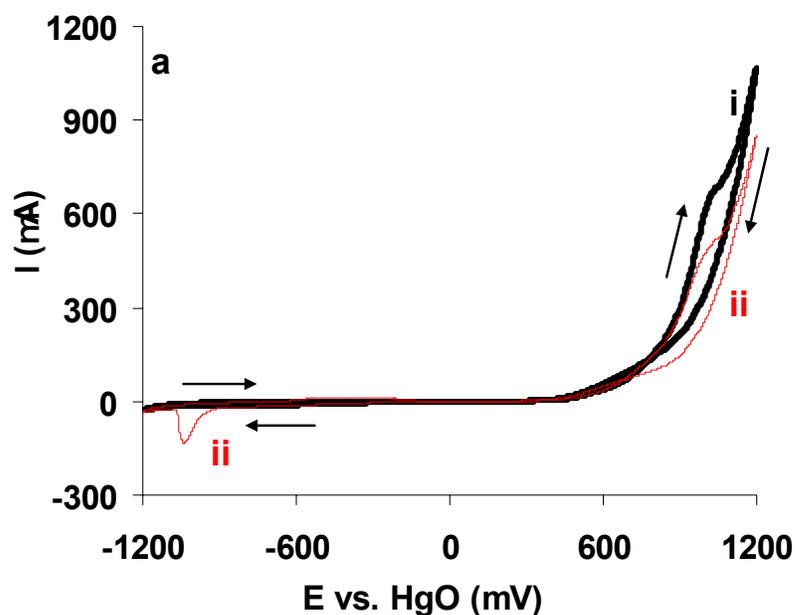
**Figura 16.** Voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos para el concentrado-CPE (30% w) en solución acuosa de  $[\text{CN}^-] = 0.3 \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 10.60$ . Concentrados empleados: a) Acantita y b) Pirita. El potencial de barrido fue iniciado desde el OCP hacia la dirección positiva a  $\nu = 25 \text{ mVs}^{-1}$ .



**Figura 17.** Voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos para el concentrado-CPE (30% w) en solución acuosa de  $[\text{CN}^-] = 0.3 \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 10.60$ . Concentrados empleados: i) Acantita, ii) Real del Monte y iii) Las Torres. a) Sistema Acantita-Real del Monte y b) Sistema Acantita-Las Torres (Esquema de lado derecho es una ampliación de b). El potencial de barrido fue iniciado desde el OCP hacia la dirección positiva a  $v = 25 \text{ mVs}^{-1}$ .

En la Figura 17 se muestran las respuestas voltamperométricas de Real del Monte (Figura 17aii) y Las Torres (Figura 17biii) con respecto al de acantita (Figura 17ai y 17bi). Por otro lado, en la Figura 18 dichas respuestas se comparan con la pirita. Las notables diferencias que se tienen en los comportamientos de acantita y pirita permitirán identificar en los concentrados de Real del Monte y Las Torres, la manifestación de cada una de las especies que se están oxidando o reduciendo. Puede notarse que, en el barrido directo de potencial, en ambos

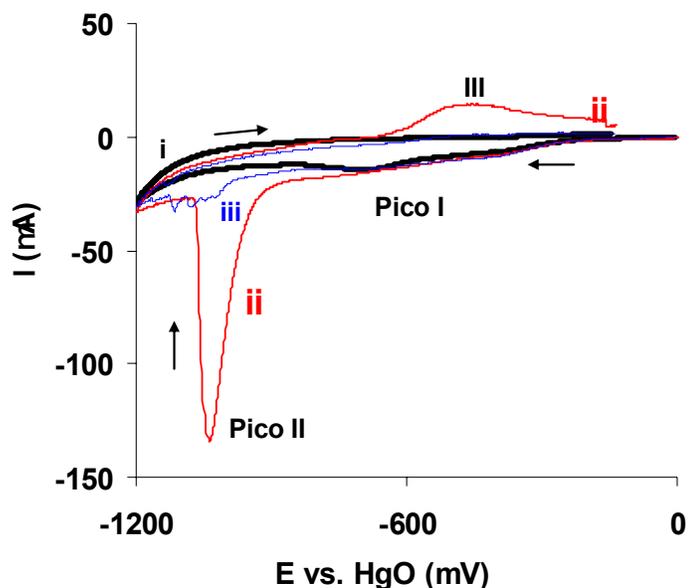
concentrados (ii y iii), la oxidación inicia en valores menores a 600 mV, similar al potencial donde inicia la oxidación de la pirita (Figura 18ai) y menos positivos comparado con el proceso de acantita (Figuras 17ai y 17bi). En los concentrados de Real de Monte y Las Torres, la respuesta de los procesos de oxidación de sulfuro de plata no es fácilmente distinguible debido a un enmascaramiento de la acantita por la pirita. Algunos autores (Metha y col., 1983, Nowak y col., 1984) explican que tal enmascaramiento o protección galvánica se debe al contacto entre dos concentrados en sulfuros, dado que la oxidación se lleva a cabo en el mineral que tiene el potencial de reposo menor. En el barrido inverso en la zona catódica de Real del Monte (Figura 17aii) se puede apreciar un pequeño pico que comienza a manifestarse en valores de  $-900$  mV. En tanto que para Las Torres (Figura 17biii) ese pico es poco distinguible.



**Figura 18.** Voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos para el concentrado-CPE (30% w) en solución acuosa,  $[\text{CN}^-] = 0.3 \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 10.60$ . Concentrados empleados: i) Pirita, ii) Real del Monte y iii) Las Torres. a) Sistema Pirita-Real del Monte y b) Sistema Pirita-Las Torres. El potencial de barrido fue iniciado desde el OCP hacia la dirección positiva a  $v = 25 \text{ mVs}^{-1}$ .

En la Figura 19, se muestra la zona catódica del voltamperograma de la Figura 18 ampliada. Al aplicar el barrido de potencial inverso, se observa la formación de una pequeña onda (Pico I en la Figura 19i) para pirita. Este pico se manifiesta en los concentrados

(Figuras 19ii y 19iii) y puede ser adjudicado a la reducción de las especies de hierro que se formaron durante el barrido directo. Sin embargo, a potenciales más negativos, tanto en Real de Monte como en Las Torres, aparece un segundo pico (Pico II, figuras 19ii y 19iii), donde la contribución de la cantidad de corriente esta asociada a la reducción de especies químicas formadas durante el barrido directo, así como al sulfuro de plata que no fue oxidado. En el caso de Real del Monte (Figura 19ii) el pico II inicia alrededor de  $-900$  mV y muestra una tendencia muy similar a acantita (17ai). Al invertir el barrido del potencial, se manifiesta una reoxidación de la plata metálica a plata (I) (Pico III). Con respecto a Las Torres (Figura 19iii), la cantidad de iones plata reducidos es menor, indicando que sólo alguna de las fases de plata contenidas en este concentrado es oxidada electroquímicamente.



**Figura 19.** Voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos para el concentrado-CPE (30% w) en solución acuosa de  $[CN^-] = 0.3$  M,  $pH = 10.60$ . Concentrados empleados: i) Pirita, ii) Real del Monte y iii) Las Torres. El potencial de barrido fue iniciado desde el OCP hacia la dirección positiva a  $v = 25$   $mVs^{-1}$ . La zona catódica de los voltamperogramas de la Figura 18 se muestra amplificada.

Es importante mencionar que aunque ambos concentrados tienen sólo el 1.2% de plata total, es posible detectar la manifestación de las diferentes fases de plata (Tabla V), contenidas en éstos, a través de los estudios voltamperométricos. Las fases de plata que se observaron en los concentrados son diferentes es decir, en Real del Monte, sólo se detectó acantita, en tanto

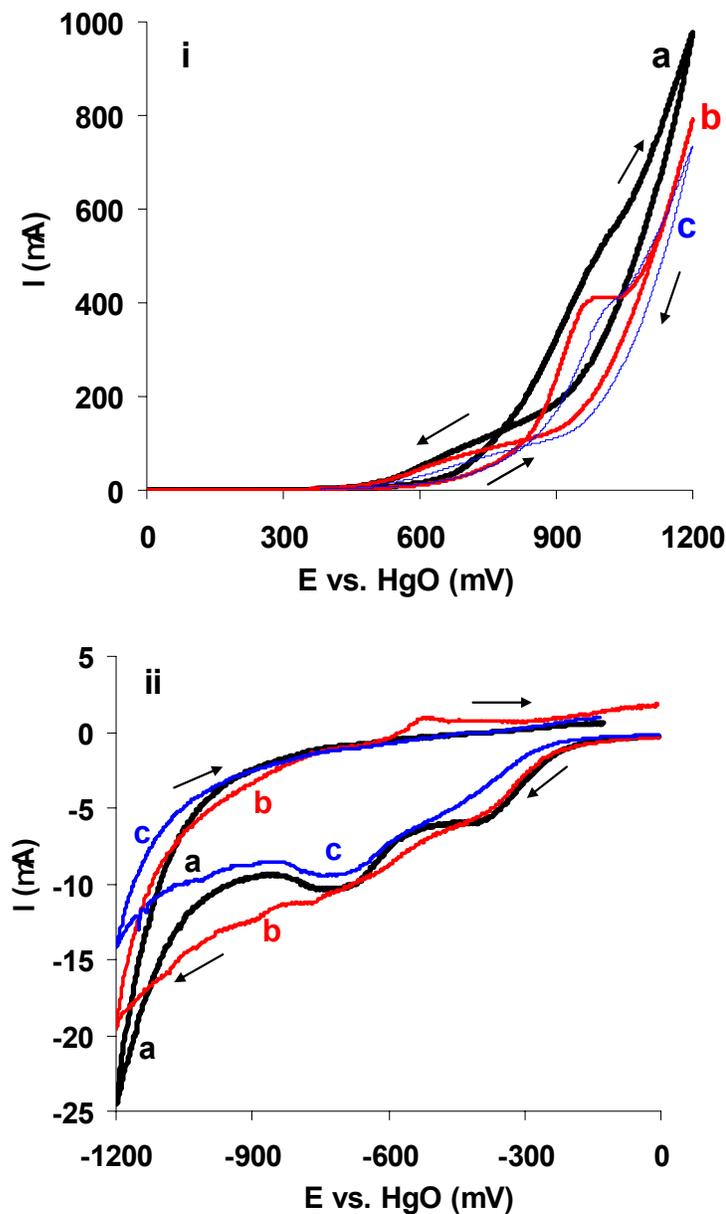
que en Las Torres se tienen cuatro fases de plata, siendo la aguilarita la de mayor abundancia. Por eso, el comportamiento de Real del Monte es más parecido a acantita, pero la corriente generada en la reducción de iones plata liberada en la oxidación, es menor que acantita por tener una concentración mucho más baja. Aún cuando es sabido que la cantidad de corriente es proporcional a la concentración de alguna especie, difícilmente ésta es aplicable en la caracterización de los productos de reducción. Esto se debe a que las fases mineralógicas contenidas en éstos, son distintas por lo que sus productos de oxidación deben no sólo contener plata (I), sino otras especies que podrían ser reducibles y que contribuyen en el proceso de reducción.

Se ha visto hasta el momento que el comportamiento electroquímico de la plata contenida en Real del Monte es similar a acantita, lo cual verifica la presencia de una sola fase mineralógica de plata (sulfuro de plata). Mientras que en Las Torres, el comportamiento de plata presenta mayor similitud a la pirita que a acantita. Esto se debe a que la aguilarita (fase mineralógica de mayor abundancia) difícilmente muestra una cantidad de corriente similar a acantita. Recordando que los estudios de SEM mostraron las fases de plata contenida en cada concentrado y sus residuos, la alta sensibilidad de la voltamperometría cíclica podría indicar la presencia de plata en los residuos, lo cual llevaría a pensar que la utilización de esta técnica sería una opción confiable y rápida de análisis cualitativo.

### *V.2.3 Estudio voltamperométrico aplicado a los residuos de lixiviación*

Los mismos estudios voltamperométricos arriba mostrados fueron aplicados a los residuos de los concentrados lixiviados químicamente. La Figura 20 muestra los resultados de los residuos provenientes de la lixiviación de la pirita (Figura 20a) y de los dos concentrados (Real del Monte, Figura 20b y Las Torres, Figura 20c). En la zona anódica se presentan nuevamente los procesos de oxidación que aparecen en la Figura 18, aunque con menor intensidad debido a que los concentrados han sido ya lixiviados (ver Capítulo IV). En la inversión del barrido de potencial en la zona catódica (Figura 20), es notable observar que los procesos de reducción obtenidos en las respuestas voltamperométricas de los residuos de Las Torres y Real del Monte (Figura 20b y c), muestran un comportamiento similar a la pirita

lixiviada (Figura 20a) detectándose la desaparición del pico de reducción asociado a la reducción de los iones plata (Pico II), en ambos concentrados. Asimismo, Esto indica que la plata que se encontraba presente en los concentrados ha sido extraída en las lixiviaciones.



**Figura 20.** Voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos para los residuos-CPE (30% w) en solución acuosa de  $[\text{CN}^-] = 0.3 \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 10.60$ . Residuos: a) Pirita, b) Real del Monte y c) Las Torres. El potencial de barrido fue iniciado desde el OCP hacia la dirección positiva a  $\nu = 25 \text{ mVs}^{-1}$ . i) Zona Anódica y ii) Zona catódica.

Hasta este momento, el estudio de los resultados voltamperométricos obtenidos para los concentrados y sus residuos, ha sido de forma cualitativa y comparativa. Se observó en los concentrados, que la respuesta obtenida en la oxidación, difícilmente permite dilucidar los picos de oxidación de los sulfuros de hierro y plata. Como se ha argumentado, esto se debe a la presencia de una protección galvánica (Metha y col., 1983, Nowak y col., 1984) de los dos sulfuros, así como de la oxidación del cianuro del electrolito y por eso, no fue posible establecer la oxidación del sulfuro de plata contenido en los concentrados. Sin embargo, se observa en las figuras 18 y 19, una respuesta en la zona catódica, distinta a la que presenta la pirita y muy semejante a la acantita. Esto indica que realizando un análisis detallado de estos voltamperogramas en la zona catódica, es posible detectar, en los concentrados, el potencial al cual se lleva a cabo la oxidación del sulfuro de plata, así como las otras fases de plata que no fueron observadas cualitativamente.

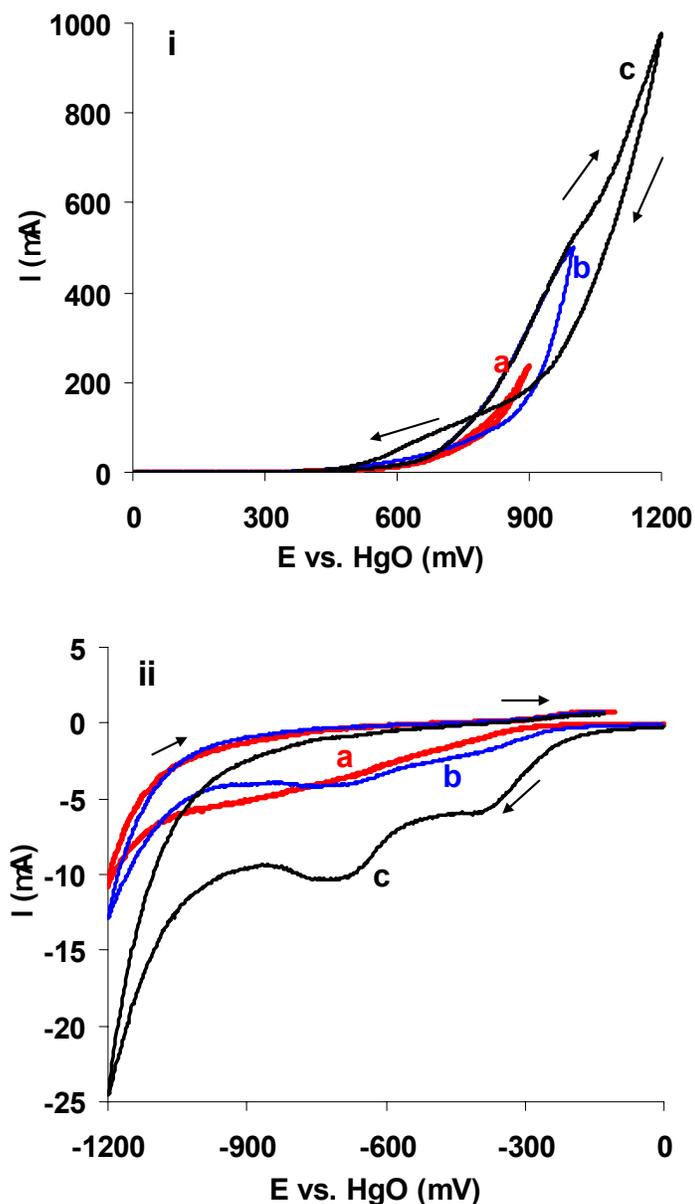
Para esto, se determinó la cantidad de carga asociada a los procesos de reducción, la cual fue evaluada a partir de la cantidad de corriente obtenida en función del tiempo. La expresión matemática que define esto se representa de la siguiente manera:

$$Q = \int i(t) dt$$

La expresión arriba mostrada, representa el área bajo la curva de los picos de reducción. Con el objeto de estudiar detalladamente la presencia de las diferentes fases de plata, se modificó de manera gradual el potencial de oxidación en el barrido directo y se analizó su efecto sobre los procesos de reducción. Este estudio se aplicó tanto a los concentrados como a sus residuos. La potencialidad de este estudio radica en demostrar que al modificar el potencial de inversión en el barrido, se puede observar la evolución de los procesos de oxidación o reducción cuando la superficie se modifica energéticamente.

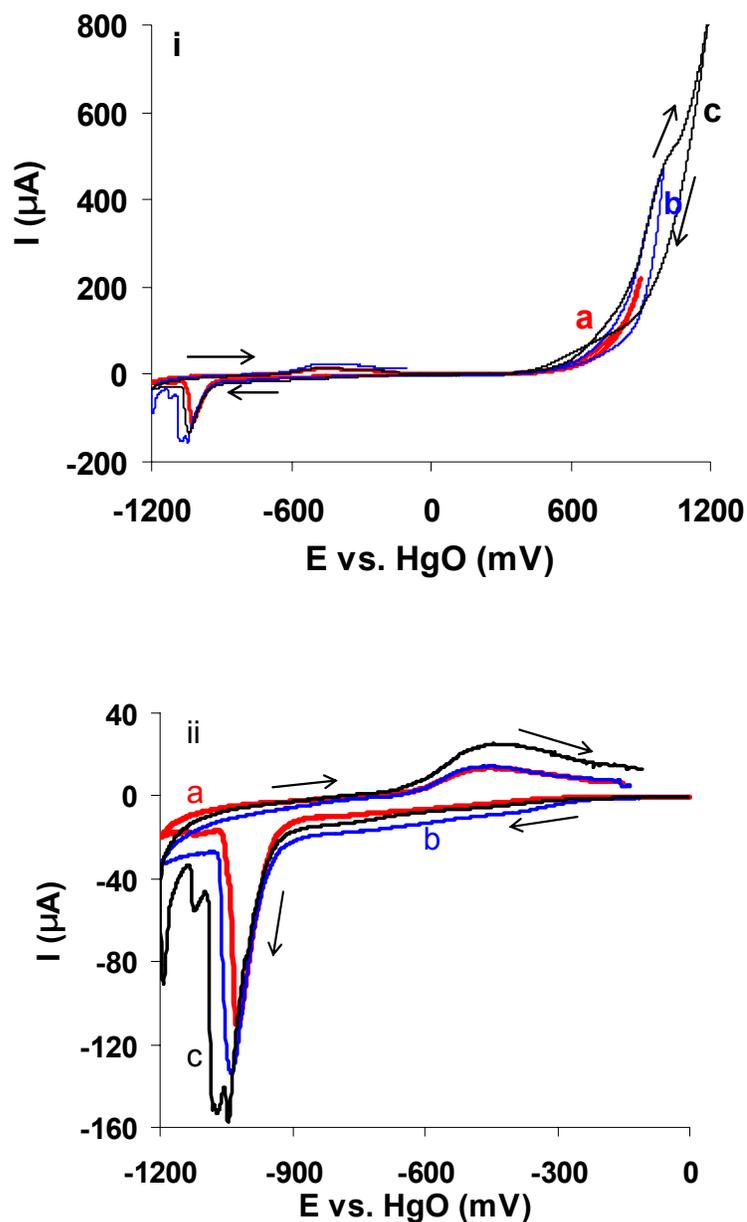
La metodología que se utilizó para realizar el análisis arriba descrito se describe a continuación. Se inicia el barrido positivo desde el OCP hasta un valor  $E_{\lambda}$ , donde se invierte el barrido de potencial. El potencial de  $E_{\lambda}$  varía desde 800 hasta 1200 mV, porque a estos valores de potencial se observa en la zona catódica la respuesta de los procesos de reducción de las

especies de plata oxidadas. En todos los casos el barrido inverso de potencial se vuelve a invertir hasta  $-1200$  mV para terminar el barrido en el OCP. A continuación se presentan la respuesta en los voltamperogramas de los concentrados. Posteriormente, se muestran las cargas (de forma gráfica) totales.

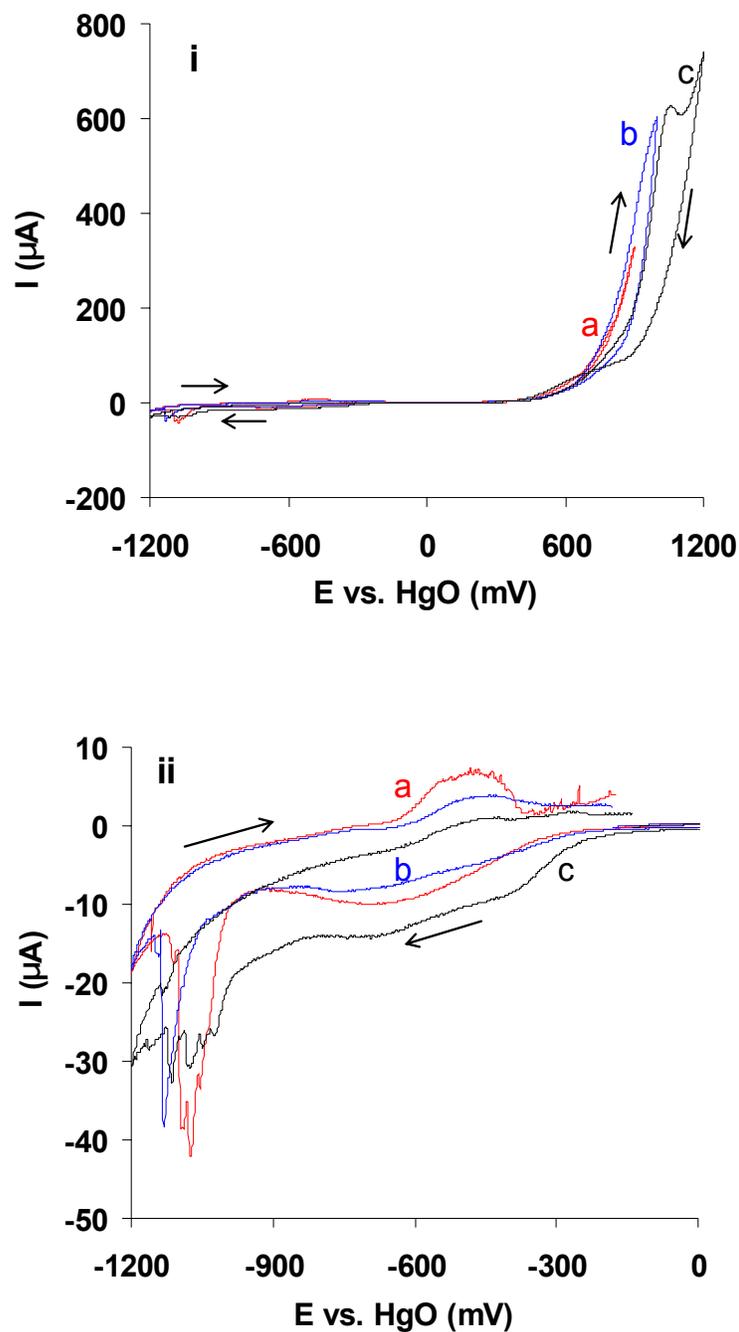


**Figura 21.** Voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos para el concentrado de pirita-CPE (30% w) en solución acuosa de  $[\text{CN}^-] = 0.3$  M,  $\text{pH} = 10.60$ . La dirección del potencial de barrido fue iniciada en la dirección positiva desde el OCP ( $-145$  mV vs. HgO) hasta un valor de  $E_l$ , donde la dirección de barrido fue invertida. a)  $E_\lambda = 900$  mV, b)  $E_\lambda = 1000$  mV y c)  $E_\lambda = 1200$  mV. El potencial de inversión en la zona catódica se mantuvo constante en  $-1200$  mV. La velocidad de barrido  $v = 25$   $\text{mVs}^{-1}$ . i) Zona Anódica y ii) Zona catódica.

En la Figura 21 se muestra, un estudio típico de  $E_\lambda$  para pirita donde se presentan algunos voltamperogramas a diferentes potenciales de inversión. De la figura se observa la evolución del proceso oxidativo que tiene lugar a potenciales de inversión mayores a 900 mV. El incremento en el  $E_\lambda$  va definiendo los procesos de oxidación del sulfuro de hierro y otras especies químicas de azufre. Esto se refleja cuando se invierte el barrido de potencial, ya que en la zona catódica se observa un comportamiento voltamperométrico diferente conforme el  $E_\lambda$  es más positivo. Se observa un comportamiento similar para el concentrado de Las Torres (Figura 23), no así para Real del Monte (Figura 22) ya que en este caso aparecen otros picos asociados a la reducción de los iones plata.



**Figura 22.** Voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos para el concentrado de Real del Monte-CPE (30% w) en solución acuosa de  $[\text{CN}^-] = 0.3 \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 10.60$ . La dirección del potencial de barrido fue iniciada en la dirección positiva desde el OCP ( $-125 \text{ mV vs. HgO}$ ) hasta un valor de  $E_l$ , donde la dirección de barrido fue invertida. a)  $E_\lambda = 900 \text{ mV}$ , b)  $E_\lambda = 1000 \text{ mV}$  y c)  $E_\lambda = 1200 \text{ mV}$ . El potencial de inversión en la zona catódica se mantuvo constante en  $-1200 \text{ mV}$ . La velocidad de barrido  $\nu = 25 \text{ mVs}^{-1}$ . i) Zona Anódica y ii) Zona catódica.

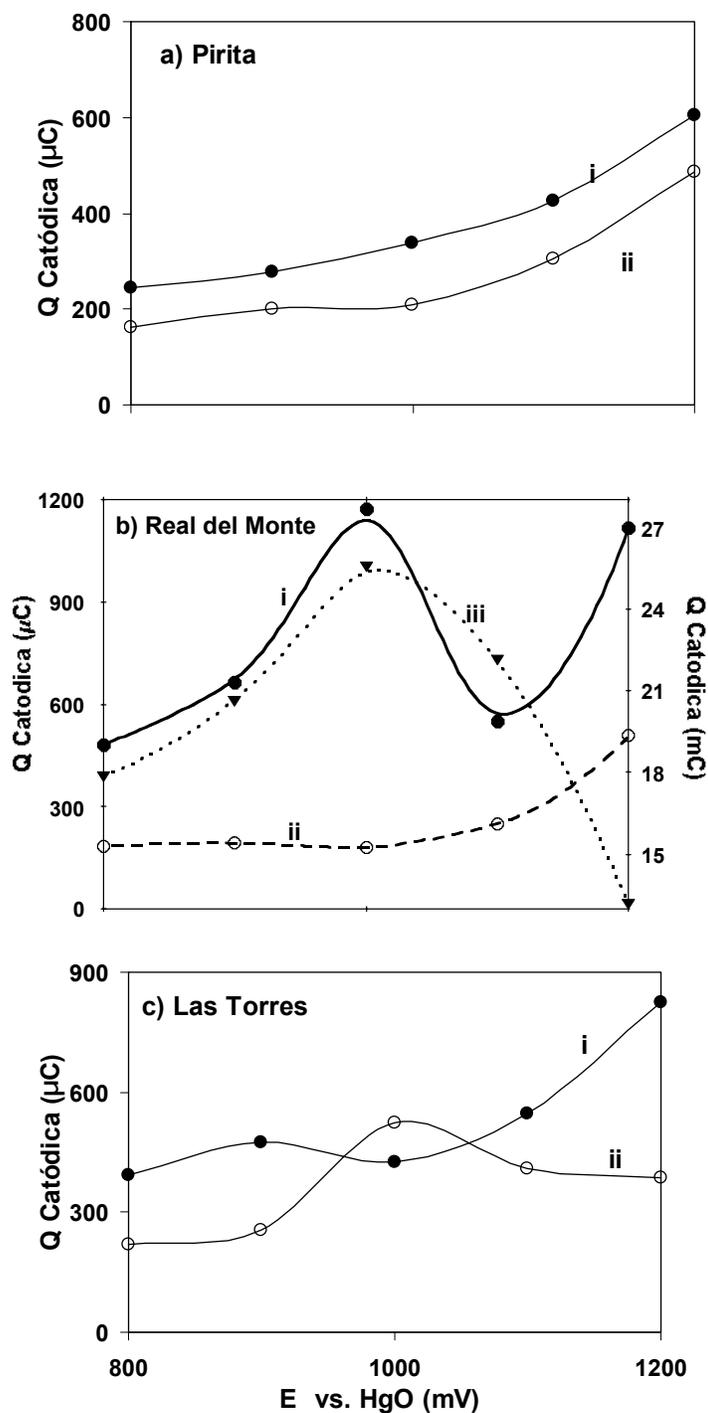


**Figura 23.** Voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos para el concentrado de Las Torres-CPE (30% w) en solución acuosa,  $[\text{CN}^-] = 0.3 \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 10.60$ . La dirección del potencial de barrido fue iniciada en la dirección positiva desde el OCP hasta un valor de  $E_\lambda$ , donde la dirección de barrido fue invertida. a)  $E_\lambda = 900 \text{ mV}$ , b)  $E_\lambda = 1100 \text{ mV}$  y c)  $E_\lambda = 1200 \text{ mV}$ . El potencial de inversión en la zona catódica se mantuvo constante en  $1200 \text{ mV}$ . La velocidad de barrido  $\nu = 25 \text{ mVs}^{-1}$ . i) Zona anódica y ii) Zona catódica.

El valor de la carga catódica se refiere a la carga total asociada a la reducción de las especies formadas, cuando se realizó el barrido de potencial en dirección positiva hasta un potencial ( $E_c$ ). Las cargas totales asociadas a la reducción de los productos formados durante la oxidación voltamperométrica con respecto al potencial máximo de oxidación ( $E_{\lambda}$ ) para los tres concentrados y sus residuos (pirita (a), Real del Monte (b) y Las Torres (c)) se presentan en la Figura 24.

Se puede notar que en el caso de la pirita (Figura 24a), los valores de cargas totales de reducción son muy similares antes y después de lixiviar el concentrado, lo cual indica que la superficie del lixiviado es poco modificada por la cianuración. Este comportamiento de la Pirita es comparable con los resultados de la AAS y el balance metalúrgico aplicado al mismo, dado que en éstos se mostró que se extrajo sólo el 1.5% de hierro en una lixiviación.

Con respecto a Real del Monte (Figura 24bi), el aumento en la cantidad de carga, hasta un potencial máximo ( $E_c$ ) de 1000 mV, se atribuye a la reducción de las especies de plata (iones plata). Al aumentar el potencial de oxidación ( $E_c$ ), la cantidad de carga de reducción, disminuye por una desaparición de las especies de plata presentes en la interfase, debido a su difusión hacia el seno de la solución. Sin embargo, cuando la oxidación se lleva a cabo a potenciales mayores de 1100 mV, en el proceso de reducción se involucran las especies de hierro ( $[Fe(CN)_6]^{3-}$  y  $Fe(OOH)$ ), de acuerdo a la literatura, Osseo-Asare y col., 1984 y Zhang y col., 1997) que fueron formadas en el proceso de oxidación a estos potenciales. Este comportamiento se debe a que el sulfuro de hierro es el primero en ser oxidado; sin embargo, a valores de potenciales más positivos inicia la oxidación del sulfuro de plata, que se detecta solamente en la zona catódica. Cuando la cantidad de sulfuro de plata se agota, hay una desprotección de las especies de hierro, que continúan oxidándose. Por esta razón, la forma de las curvas ( $Q_{cat}$  vs.  $E_c$ ) de Real del Monte difiere de acantita, cuando los potenciales se incrementan arriba de 1100 mV.



**Figura 24.** Cargas totales asociadas al proceso de reducción para las especies químicas formadas durante la oxidación voltamperométrica para los concentrados minerales y sus residuos como función del potencial donde el potencial de barrido fue invertido. a) Pirita, b) Real del Monte y c) Las Torres. i) Círculos rellenos, concentrados y ii) Círculos huecos, residuos. La carga de la acantita (biii) sin lixiviar es medida de acuerdo a la escala vertical de lado derecho.

El comportamiento de acantita (Figura 24biii) y Real del Monte son similares pero en este caso, la cantidad de carga en acantita disminuye a valores mayores de 1000 mV. Se esperaría un aumento en la cantidad de carga como en Real del Monte por el contenido de sulfuro de hierro (2.54%) en este concentrado. Sin embargo, no se observa un aumento en la carga debido, a que el sulfuro de hierro queda enmascarado ya que la cantidad de sulfuro de plata es muy alta y no permite la manifestación del sulfuro de hierro que está siendo oxidado. Los fenómenos de protección y enmascaramiento entre las fases mineralógicas que se dan en los concentrados minerales ha sido estudiada por otros autores (Cruz y col., 2000, Madhuchhanda y col., 2000). El comportamiento del residuo (Figura 24bii) de Real del Monte, es semejante a pirita (Figura 24aii) debido a que el sulfuro de plata que contenía el concentrado ha sido lixiviado.

En el caso del concentrado de Las Torres (Figura 24ci), sucede algo similar como en Real del Monte. En el intervalo de potencial de oxidación ( $E_{ox}$ ) de 800 a 1000 mV, se evidencia una cantidad de carga que se asocia a la reducción de alguna de las especies oxidadas en el barrido directo proveniente principalmente de las fases mineralógicas, como aguilarita. En este caso, cuando el valor del potencial es mayor a 1000 mV, la desprotección de las fases mineralógicas de hierro, se lleva a cabo a potenciales menos positivos que en el caso de Real del Monte y se observa posteriormente, la oxidación del sulfuro de hierro. Con respecto al residuo (Figura 24cii), se nota la reducción de las especies químicas formadas en el barrido directo, al mismo valor del potencial que en Real del Monte (Figura 24bi). Esto indica, la presencia todavía de las otras fases de plata (freibergita, polibasita y hesita) que permanecen en el residuo y que manifiestan un valor en la carga de reducción. A valores de potencial más positivos, se nota que la cantidad de carga se mantiene constante. En este caso, es probable un continuo enmascaramiento del sulfuro de plata con respecto a las especies químicas de hierro, debido a que por un lado, las especies de plata no fueron oxidadas en su totalidad, como lo demuestra la cantidad de carga de reducción comparada con Real del Monte. Por otra parte, las fases mineralógicas contenidas en Las Torres son más complejas que el sulfuro de plata contenido en Real del Monte o bien la aguilarita, debido a la cantidad de elementos que éstas contienen.

Pese a que los concentrados Real del Monte y Las Torres contenían la misma cantidad de plata total (1.2%), el comportamiento de Real del Monte se asemeja al concentrado de alta

pureza de acantita, ya que ambos contienen la misma fase mineralógica de plata (sulfuro de plata) fácil de lixiviar por cianuración. En el caso de Las Torres, el concentrado contiene cuatro fases mineralógicas de plata, de las cuales ninguna es sulfuro de plata, lo cual hace que el comportamiento a la cianuración con respecto a la acantita sea diferente. El análisis de las cargas totales se utilizó como una manera de establecer los valores de potencial a los cuales se manifiestan las fases mineralógicas de la plata. La aplicación de la voltamperometría cíclica a los concentrados minerales y sus residuos, permitió establecer por un lado, los procesos de oxidación y reducción de cada uno de éstos y por el otro, establecer la presencia de las fases de plata. Debido a la alta sensibilidad de dicha técnica fue posible identificar la presencia de plata contenida en los concentrados y aquella refractaria a la cianuración que permaneció en los residuos.

## **Capítulo VI. Resultados y discusión (Parte II). Estudio comparativo de la evaluación de la velocidad de reacción del sulfuro de plata.**

La velocidad de disolución del sulfuro de plata se puede calcular de dos maneras: mediante estudios de oxidación y reducción electroquímicos y a partir de los resultados del modelo matemático. En el primer caso, se realiza a partir de la construcción de los diagramas de Evans, en los cuales se obtienen por separado la oxidación del metal de interés y por el otro, la reducción del oxígeno. El punto en el cual se cruzan ambas corrientes obtenidas, determina tanto el potencial como la corriente de corrosión, la cual permite evaluar la velocidad de reacción de óxido-reducción del sistema. En el caso del modelado matemático, se determina un valor de número de Damnköhler, que indica si el sistema se encuentra controlado por reacción o difusión, justo en la pared externa de la partícula. Este dato es utilizado para calcular el valor de la cinética de extracción (sin efectos difusivos) de la plata en los sistemas químicos.

Para llevar a cabo el cálculo del valor de velocidad de reacción de óxido-reducción en la sección electroquímica, se propuso inicialmente utilizar los concentrados minerales de Real del Monte y Las Torres. Desafortunadamente, la cantidad de sulfuro de hierro presente en los concentrados minerales es muy superior a las fases de plata, provocando un enmascaramiento del comportamiento oxidativo electroquímico de las fases de plata, como se describió en el capítulo anterior. Por esta razón, en estos estudios sólo se utilizará un concentrado mineral de alta pureza (acantita, 97 %, ver Tabla V, CapítuloV) y sulfuro de plata reactivo analítico (SPRA). Se comparan los valores obtenidos de las velocidades, con el objeto de proponer los diagramas de Evans como una metodología para el cálculo de velocidades de reacción en otros concentrados.

## **VI.1 Cálculo de la velocidad de reacción a partir de técnicas electroquímicas**

### *VI.1.1 Generalidades*

Los estudios de oxidación de metales y reducción de oxígeno o hidrógeno han sido estudiados desde el punto de vista de la corrosión. Para que esto se lleve a cabo, existe una condición única y suficiente, que indica que la reacción de disolución del metal y alguna reacción de electroreducción se lleven a cabo simultáneamente en la interfase metal-medio ambiente. En este caso, es necesario que la diferencia de potencial a través de la interfase sea más positiva que el potencial de equilibrio de la reacción de disolución del metal, y más negativo que el potencial de equilibrio de la reacción de electroreducción, el cual involucra un aceptor de electrones contenidos en el electrolito (Mecanismo de Wagner-Troude, Bockris y col., 1970). Para favorecer la oxidación o reducción del sistema, se requiere mover el potencial de corrosión (polarización) del sistema hacia la parte anódica o catódica y limitar el flujo de electrones del oxidante o reductor. En estos estudios, el sustrato se encuentra presente en la reducción del agente oxidante y viceversa. La aplicación de estos estudios es en fases metálicas y en el electrolito se tiene siempre el par redox (curvas de polarización).

Otros estudios donde se utiliza la teoría de potenciales mixtos (Piron, 1991), que consiste en realizar la reducción del agente oxidante y la oxidación del metal de interés de manera independiente, utilizan la técnica de disco rotatorio. De esta manera, se obtienen valores de corriente en función del potencial y se superponen ambas curvas de corriente en el mismo diagrama (Diagramas de Evans). La intersección de las corrientes (anódica y catódica) indica que la velocidad (corriente) es cero. Realizando la extrapolación hacia el potencial, se obtiene el potencial de corrosión del sistema. Desafortunadamente, en la literatura, se ha manejado de manera indistinta el término de curvas de polarización y diagramas de Evans.

Los diagramas de Evans (una forma más simplificada que la teoría de potenciales mixtos) han sido construidos a partir de datos voltamperométricos, por un lado de la oxidación del metal (oro y plata) y por el otro, la reducción del oxígeno (Finkelstein, 1972, Wadsworth, 1989, Fleming, 1992, Jeffrey y col., 2001). Rand, 1977 aplicó la misma técnica a minerales

concentrados en sulfuros, realizando la oxidación (minerales) y reducción (oxígeno) de manera conjunta (curvas de polarización). Sin embargo, los diagramas obtenidos por el autor fueron construidos en un intervalo de potencial tal que no hay procesos de oxidación considerables de la especie sulfurada.

Generalmente, las curvas de polarización o bien los diagramas de Evans en los estudios de minerales se construyen a partir de datos voltamperométricos en disco rotatorio. La validez de dicha técnica para concentrados minerales es cuestionable por la manera en que se desarrollan los experimentos. La técnica consiste en iniciar el barrido de potencial de circuito abierto del sistema, hasta un valor de potencial de oxidación o reducción seleccionado. Este procedimiento se realiza generalmente, agitando la solución a una velocidad específica constante. A medida que avanza el barrido de potencial (anódico o catódico), la superficie del sólido expuesta en el electrolito (interfase) va siendo modificada. Esto es por la generación, tanto de las especies químicas que quedan adsorbidas a cada incremento del valor de potencial, así como aquellas especies que no se difunden a la solución (son función de la solubilidad). Una vez alcanzado el valor del potencial seleccionado, el valor de la corriente obtenida corresponde, a las corrientes de cada especie química acumulada en la interfase y a las no difundidas, más las especies químicas que son oxidadas o reducidas, al potencial específico. Estas experiencias se repiten a diferentes velocidades de agitación de la solución, con el objetivo de establecer diferentes grosores en los espesores de capa de difusión, formados en la interfase expuesta. Posteriormente, se grafica el inverso del valor de la corriente contra el inverso de la velocidad de agitación elevada a la un medio. Se realiza una extrapolación de los valores de velocidad de agitación infinita y la intersección del eje de la corriente (Ecuación de Dens-Levich, Bard y col., 1980). Con este valor de corriente se calcula el valor de la velocidad de reacción ya sea de oxidación o reducción libre del efecto difusional.

Debido a la gran cantidad de especies insolubles que son susceptibles de formarse durante la oxidación voltamperométrica de un sulfuro mineral, la metodología descrita provoca asignaciones erróneas de velocidades de oxidación a un potencial determinado. Con el fin de evitar estos problemas, en este trabajo se decidió utilizar otra metodología que se describe a continuación.

La construcción de los Diagramas de Evans se realizó partiendo de los resultados obtenidos por la técnica de cronoamperometría de pulso directo aplicada, por un lado, a la oxidación del sulfuro y por el otro, a la reducción del oxígeno. Se realizó este procedimiento debido a que el sustrato contiene tres fases mineralógicas, que no permiten definir el par redox de una de ellas exclusivamente. Por otro lado, el sistema sulfuro de plata-oxígeno en medios cianurados es muy reactivo, es decir, una vez que entran en contacto la interfaz sólido-líquido, inicia una serie de reacciones del sistema.

En los estudios cronoamperométricos se inicia en el valor de potencial de circuito abierto y se impone un potencial de oxidación o reducción específico, seleccionando un tiempo de respuesta óptimo. El valor de la respuesta del proceso es la corriente, que está en función del tiempo y que corresponde exclusivamente a la oxidación o reducción de la especie química en la interfase. A tiempos cortos ( $<0.1$  s), los valores de corriente obtenidos corresponden a la carga de la doble capa, a medida que aumenta el tiempo, comienza a formarse la capa de difusión de las especies químicas que están en la superficie de la interfase. A tiempos mayores ( $>5$  s), se llega a un régimen estacionario donde las especies químicas generadas en la interfase han sido difundidas. Estos experimentos se repiten a diferentes valores de potencial. Como ha sido mencionado anteriormente, cambiando la velocidad de agitación se logra controlar el espesor de la capa de difusión formada. Otra manera de controlar este espesor, es muestreando la corriente obtenida a distintos tiempos, de cada valor de potencial. Los valores de corriente muestreados, son graficados contra el potencial para cada tiempo establecido.

En este trabajo, uno de los objetivos es comparar el valor de la velocidad de reacción óxido-reducción y, el valor de la cinética de extracción de plata. Para realizar esta comparación, las respuestas de corriente contra tiempo a un determinado potencial impuesto, se extrapolan a tiempo igual a cero, con el fin de disminuir al máximo los fenómenos difusivos y obtener el valor de la corriente real en la interfase expuesta. Esta extrapolación es similar a la que se lleva a cabo con la ecuación de Dens-Levich. El valor de la corriente correspondiente a tiempo igual a cero, se grafica contra el potencial tanto para el oxidante como para el reductor. El cruce entre ambas curvas, permite calcular tanto el valor de la corriente que se utiliza para determinar el valor de la velocidad de reacción óxido-reducción.

### *VI.1.2 Construcción de Diagramas de Evans*

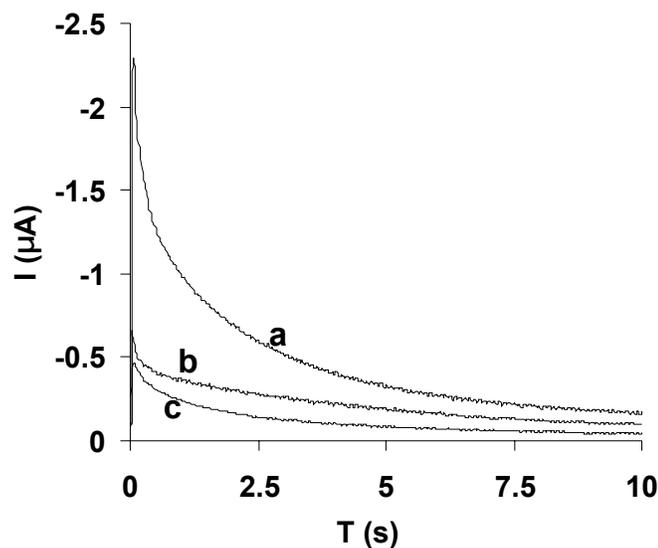
El electrodo de trabajo utilizado en este capítulo fue elaborado de pasta de carbono (CPE) y la especie electroactiva (concentrado y/o residuo) al igual que en el capítulo V. Esta metodología evita, como ya se ha mencionado, los problemas de reproducibilidad que se presentan al utilizar electrodos de trabajo con minerales encapsulados en resinas epóxicas.

La construcción de los Diagramas de Evans (ver metodología en el Apéndice A.6) fue realizada utilizando los datos obtenidos de la oxidación de sulfuro de plata por un lado, y la reducción de oxígeno por el otro. Para la oxidación de sulfuro de plata, se utilizó un concentrado de acantita (Tabla V, Capítulo V), y un reactivo analítico (99.9995%  $\text{Ag}_2\text{S}$ ). Para la reducción de oxígeno se utilizó como electrodo de trabajo solamente polvo de grafito y aceite de silicón. Se burbujeó, en la solución de cianuro, oxígeno en lugar de nitrógeno para mantener el electrolito rico en oxígeno y llevar a cabo la reducción de éste. Se impone un programa de pulsos de potencial desde el OCP correspondiente hasta un valor,  $E$ , de potencial dado durante un tiempo de 10 s. Los pulsos de potencial impuestos para acantita y SPRA variaron de  $-100$  a  $-300$  mV vs. HgO. Por otro lado, los valores de potencial impuesto para la reducción de oxígeno se establecieron en el intervalo de 0 a  $-300$  mV vs. HgO. Los valores de OCP de cada sistema fueron: acantita y SPRA =  $-355$  mV y Oxígeno = 50 mV. Para la metodología en la preparación del electrodo de trabajo y el electrolito, ver el Capítulo IV.

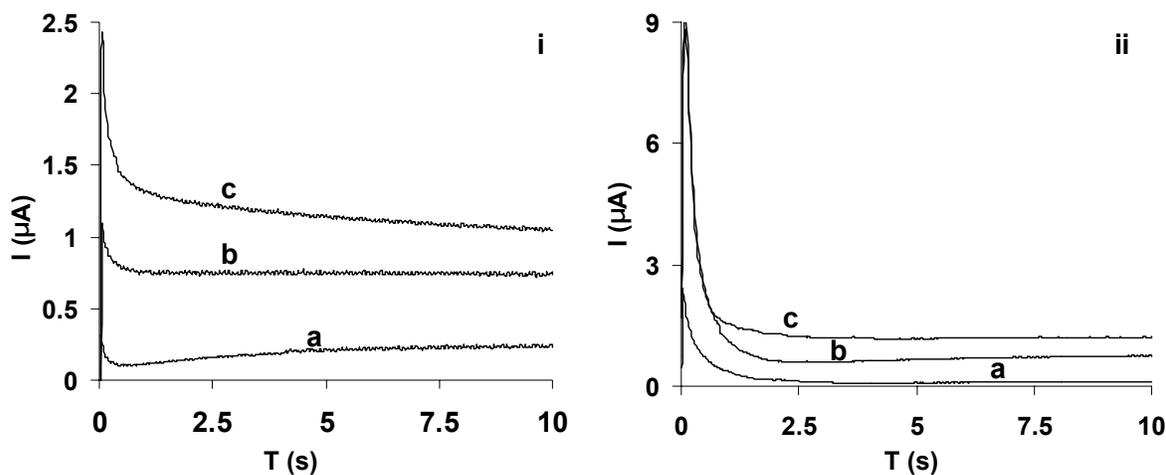
Es importante hacer notar que todos los potenciales considerados para el estudio cronoamperométrico, se localizan en la zona en donde no existen corrientes de oxidación o reducción debidas al electrolito (ver Figura 15). De esta manera, las corrientes de oxidación y reducción sólo están relacionadas a los procesos de oxidación y reducción del sulfuro de plata y oxígeno.

En la Figura 25 se muestran algunos cronoamperogramas típicos para la reducción de oxígeno a tres distintos potenciales impuestos. De la figura puede notarse que el incremento de corriente, se obtiene a valores de potencial impuesto más negativos, dado que se favorece la reducción de oxígeno en esta forma. Se realizaron experimentos similares para acantita y

SPRA, pero en estos casos, se impusieron potenciales que favorecieran la oxidación (a partir del OCP de cada concentrado hacia valores más positivos) siempre burbujeando nitrógeno en el electrolito para mantener la atmósfera inerte.

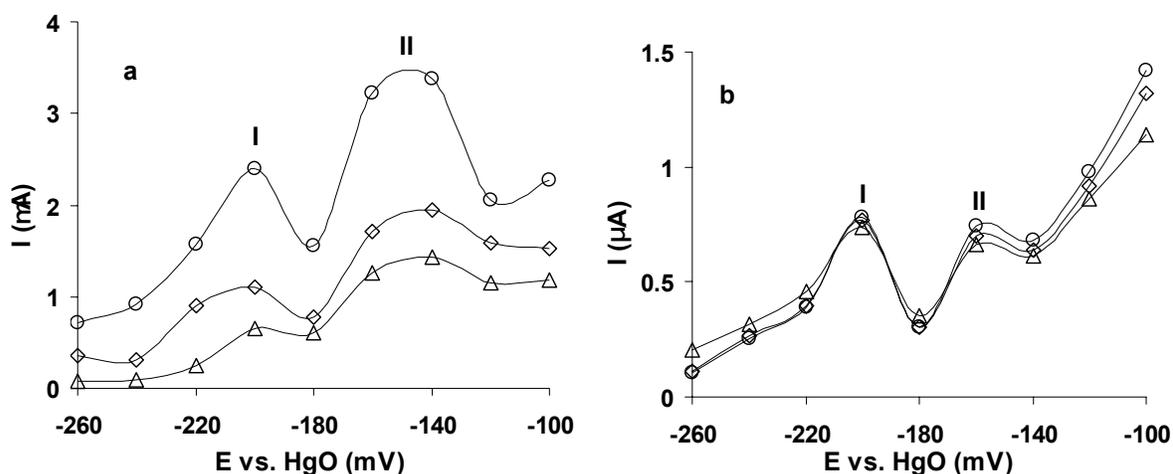


**Figura 25.** Cronoamperogramas típicos de pulso directo obtenidos para la reducción del oxígeno con el CPE sin concentrado, solución acuosa de  $[\text{CN}^-] = 0.3 \text{ M}$  y  $\text{pH}=10.60$ . Los pulsos de potencial impuesto fueron a)  $-260 \text{ mV}$ , b)  $-200 \text{ mV}$  y c)  $-100 \text{ mV}$ .



**Figura 26.** Cronoamperogramas típicos de pulso directo obtenidos para el concentrado-CPE (30 % w) solución acuosa de  $[\text{CN}^-] = 0.3 \text{ M}$  y  $\text{pH}=10.60$ . Los pulsos de potencial impuesto fueron a)  $-260 \text{ mV}$ , b)  $-200 \text{ mV}$  y c)  $-100 \text{ mV}$ . i) acantita y ii) sulfuro de plata reactivo analítico (SPRA).

En la Figura 26 se muestran dos gráficas que contienen cronoamperogramas típicos tanto para la oxidación de sulfuro de plata (acantita, Figura 26i), como de Sulfuro de Plata Reactivo Analítico (SPRA, Figura 26ii), obtenidos a diferentes potenciales impuestos. A otros potenciales se obtienen cronoamperogramas similares con corrientes asociadas distintas. Se nota de la figuras, que la cantidad de corriente es mayor para SPRA (Figura 26ii), que para acantita (Figura 26i). Sin embargo, la cantidad de carga asociada a la oxidación de la acantita para el cronoamperograma de  $-100$  mV por ejemplo, (Figura 25ic,  $Q = 11.78 \mu\text{C}$ ) es ligeramente menor que la observada para SPRA (Figura 26iic,  $Q = 14.41 \mu\text{C}$ ). Esto se puede atribuir al efecto detrimental del sulfuro de hierro (Habashi, 1967, Liu y col., 1995) en la velocidad de lixiviación de la acantita, aún cuando la cantidad de sulfuro de hierro es baja (ver Tabla V, Capítulo V).



**Figura 27.** Gráficas de corriente-potencial construidas de los datos potenciostáticos de la corriente transiente para el concentrado-CPE (30 % w) en solución acuosa de  $[\text{CN}^-] = 0.3 \text{ M}$  y  $\text{pH} = 10.60$ . a) Sulfuro de plata reactivo analítico (SPRA), b) Acantita. La corriente fue muestreada a diferentes tiempos:  $T = 0.5 \text{ s}$  (Círculos),  $T = 1 \text{ s}$  (Rombos) y  $T = 5 \text{ s}$  (Triángulos).

Con los resultados de los distintos cronoamperogramas, obtenidos a diferentes potenciales impuestos, como aquéllos mostrados en las figuras 25 y 26, puede realizarse la construcción de curvas típicas de potencial contra corriente (Curvas I/E) a diferentes tiempos de muestreo (Figura 27). Pese a las diferencias cuantitativas de corriente entre SPRA (Figura 27a) y acantita (Figura 27b), se nota claramente la similitud en el comportamiento entre ambos

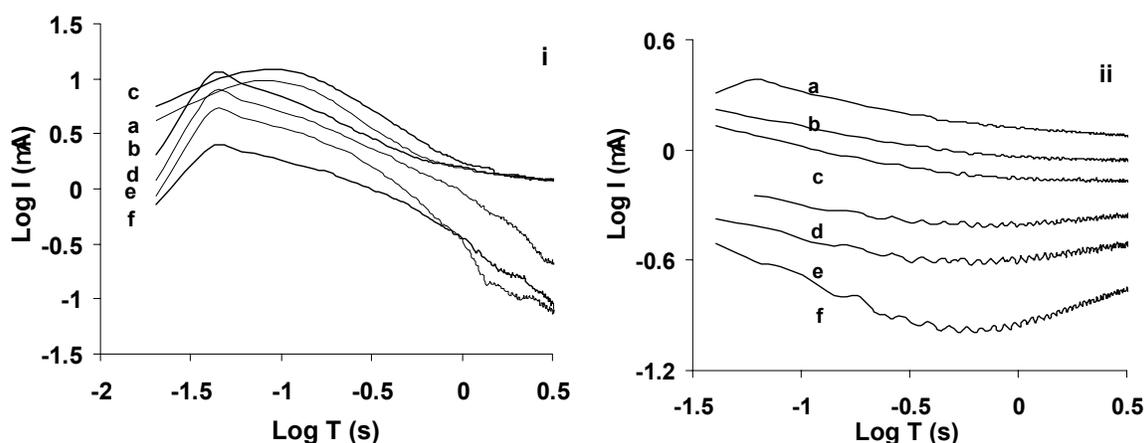
concentrados. Es evidente la presencia de dos picos (I y II) de oxidación en las curvas I/E de ambos (Figura 27a y 27b,  $-200$ , y  $-160$  mV, respectivamente). Generalmente, en curvas (I/E) estos máximos (picos I y II) están asociados a una disminución del proceso de oxidación, sea por procesos difusionales o de pasivación. De acuerdo a los resultados obtenidos hasta el momento, estos podrían asociarse a procesos de pasivación y reactivación. Sin embargo, en este estudio no se analizó qué tipo de especies químicas provocan este efecto. No obstante eso, se observa de la Figura 27a (SPRA) que al imponer un potencial de  $-140$  mV, la cantidad de corriente empieza a disminuir ligeramente; para potenciales menos negativos, la cantidad de corriente se mantiene prácticamente constante, lo que indicaría que probablemente las especies, que estaban siendo oxidadas en la interfase, han sido agotadas.

Respecto a acantita, el efecto es contrario al de SPRA, a valores de potencial de  $-120$  mV, la cantidad de corriente comienza a aumentar, lo cual indicaría que algunas de las especies químicas (ej. Pirita) presentes en la interfase comienzan a ser oxidadas a partir de esos potenciales. Este mismo comportamiento se observó en el estudio de cargas a partir de los resultados de los voltamperogramas (ver Capítulo V). Como se mencionó anteriormente, el contacto entre distintos sulfuros provoca una protección galvánica entre éstos y da lugar a una oxidación del sulfuro que presenta el menor valor de potencial de reposo (Nowak y col., 1984; Metha y col., 1986; Cruz y col., 2000 y Madhuchhanda y col., 2000).

Para el caso de SPRA, se observa que las curvas I/E dependen del tiempo de muestreo, sugiriendo la presencia de procesos difusivos, mientras que para el caso de acantita las curvas I/E no se modifican considerablemente con el tiempo de muestreo, a potenciales menos negativos que  $-180$  mV, indicando un control por transferencia de carga (Bard y col., 1980, Pág. 138).

Una manera de diferenciar los procesos difusivos o aquéllos de transferencia de carga de manera cuantitativa, es construyendo gráficas logarítmicas de corriente contra tiempo (Bard y col. 1980) para la oxidación de los concentrados. En la figuras 28i y 28ii se observan los resultados para SPRA y acantita, respectivamente. Para SPRA (Figura 28i) se nota claramente que la cantidad de corriente obtenida a tiempos menores a  $0.1$  s, es resultado de la carga de la

doble capa, así como procesos de adsorción. Posteriormente, se observa un cambio de signo de la pendiente que indica el inicio del proceso oxidativo que se está llevando a cabo en la interfase. Estas tendencias son iguales para todos los potenciales impuestos. Los valores de las pendientes obtenidas para dichos potenciales fueron aproximadamente de  $-0.5$ , lo cual indica que en este caso, el proceso controlante es de tipo difusivo (Sigue el comportamiento de Cotrell, Bard y col. 1980, Pág. 171-172).

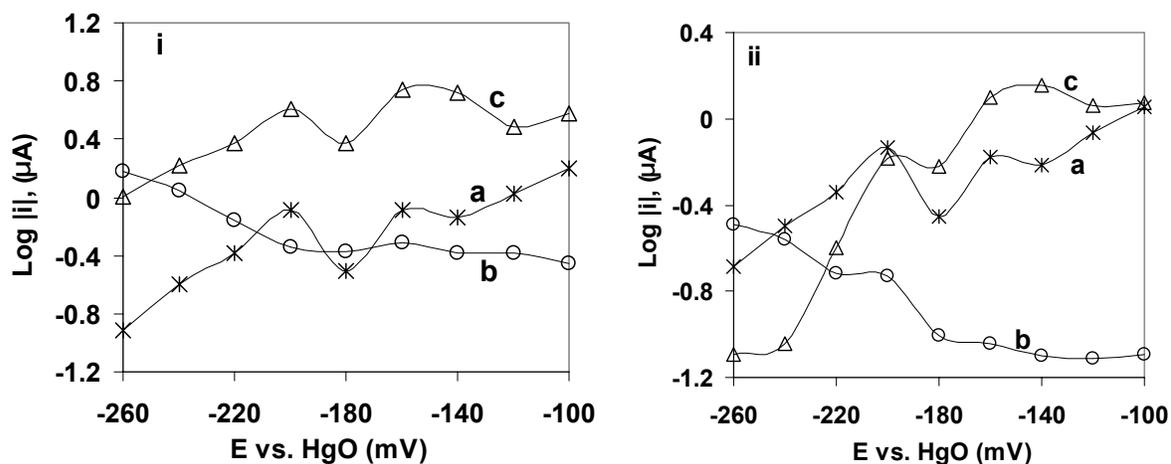


**Figura 28.** Gráficas de Log de la Corriente-Log del tiempo construidas de los datos potencioestáticos de corriente transiente para el concentrado-CPE (30 % w) en solución acuosa de  $[CN^-] = 0.3$  M y  $pH = 10.60$ . La variación del pulso del potencial impuesto fue: a) -100 mV, b) -120 mV, c) -160 mV, d) -220 mV, e) -240 mV y f) -260 mV vs. HgO. i) SPRA y ii) Acanthita.

En el caso de la acantita (Figura 28ii), el comportamiento de la carga de la doble capa es diferente. Por otro lado, la forma de las corrientes obtenidas en acantita revela que a potenciales impuestos más negativos (Figuras 28ii, incisos d-f), existe cambio de control entre los fenómenos difusivos y de reacción después de 1 s. Cuando los potenciales son menos negativos, el cambio de control (Figuras 28ii, incisos a-c) es imperceptible. Los valores de las pendientes (menores a  $-0.3$ ) indican que el tipo de control que se está llevando a cabo, es mixto (reacción y difusión). Los valores de pendiente menores a éste, establecen un control completamente por reacción (Bard y col., 1980).

En la Figura 29, se muestran los diagramas de Evans (curvas I/E) construidos a partir de los valores de corriente obtenidos a diferentes potenciales impuestos a dos distintos tiempos de

muestreo para acantita, SPRA y oxígeno. Las curvas I/E para la acantita y el oxígeno, así como para el SPRA y el oxígeno, permiten establecer el punto de cruce donde la corriente (velocidad) de la oxidación del sulfuro de plata se iguala a la corriente de reducción de oxígeno ( $I_{\text{corr}}$ ). En teoría este punto representa el proceso de disolución química, donde no pasa corriente neta, es decir que las velocidades de oxidación del mineral y reducción del oxígeno son las mismas. Los puntos de cruce muestran cambios a medida que aumenta el tiempo. En la Figura 29i se observan tres puntos de cruce entre la acantita (a) y el oxígeno (b), de los cuales a medida que se incrementa el tiempo los dos últimos desaparecen, mientras que el primero se desplaza hacia la zona negativa (Figura 29ii). En el caso de SPRA (c) y oxígeno (b), el punto de cruce es más negativo que aquél de acantita y oxígeno, pero a medida que se incrementa el tiempo (Figura 29ii), el cruce es menos negativo. Esto puede adjudicarse a los fenómenos de control que se observaron en cada sólido (Figura 28).



**Figura 29.** Diagramas de Evans para el sistema ( $\text{O}_2/\text{Ag}_2\text{S}$ ), concentrado-CPE (30 % w) en solución acuosa de  $[\text{CN}^-] = 0.3$  M y  $\text{pH} = 10.60$ . Las curvas I/E fueron construidas de los datos potencioestáticos correspondientes a las corrientes transientes y la corriente fue muestreada a diferentes tiempos: i)  $t = 0.3$  s y ii)  $t = 5$  s. a) Acantita, b)  $\text{O}_2$ . y c) SPRA

Debido a que uno de los objetivos de construir los diagramas de Evans es determinar la velocidad de reacción (Vilchis-Carbajal y col., 2000) entre el oxígeno y el sulfuro de plata contenido en los concentrados minerales, se eligió la acantita para calcular tal valor. Para evaluar la velocidad de reacción se considera la siguiente expresión (Bard y col., 1980):

$$r = \frac{I_{corr}}{nFA}$$

donde :  $I_{corr}$  corresponde al punto de cruce de la oxidación del sulfuro de plata y reducción del oxígeno.

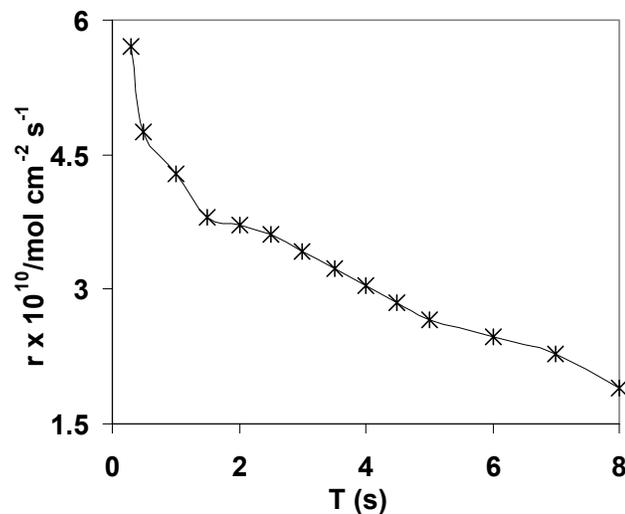
$n$  es el número de electrones transferidos igual a cuatro.

$A$  es el área expuesta.

$F$  es el valor del número de la constante de Faraday.

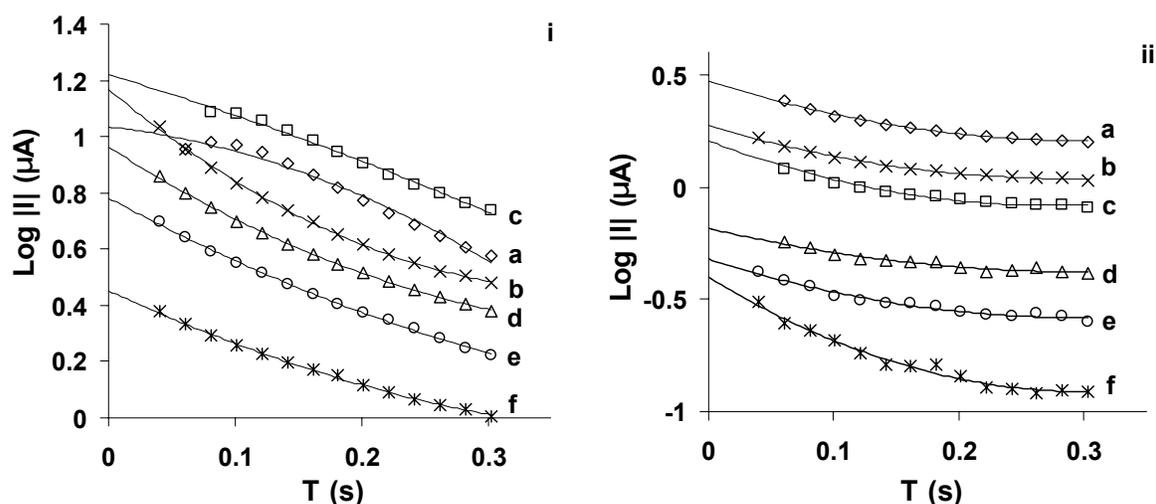
El área real de la especie electroactiva (acantita) expuesta en la superficie, la cual se estimó con base al por ciento en volumen (ver Apéndice 8).

En la Figura 30 se presenta la variación de la velocidad de reacción para la acantita a diferentes tiempos de muestreo. De ésta se observa que antes de 1 s, ocurre una caída rápida en los valores de la velocidad de reacción, debido al control difusional que presenta el sistema a ese tiempo. Posteriormente, a medida que se incrementa el tiempo, la disminución de la velocidad de reacción es más gradual lo cual indica la modificación de la interfase del sistema, debida probablemente a los productos de reacción de las especies electroactivas.



**Figura 30.** Variación de la velocidad de reacción en función del tiempo de muestreo obtenida a partir de los valores de  $I_{corr}$  de los diagramas de Evans.

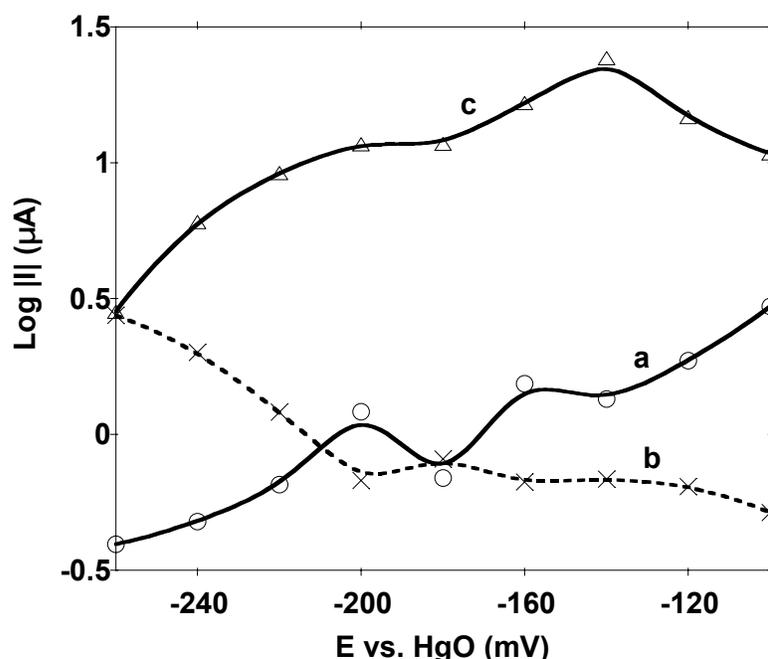
En los sistemas químicos, el valor de la velocidad de reacción se toma en la interfase en función de la concentración local, dicho valor considera los gradientes difusionales del sistema (Luna y col., 2000). Para un estudio comparativo posterior de los sistemas electroquímicos con éstos, es necesario determinar el valor de la velocidad de reacción a tiempos iguales a cero, partiendo de las corrientes obtenidas a cada potencial impuesto. La determinación de la corriente a tiempo igual a cero difícilmente se puede obtener de los cronoamperogramas debido a que al imponer el pulso de potencial, la caída ohmica y la carga de la doble capa no pueden ser anuladas. Por eso, para obtener los valores de corriente a tiempo igual a cero, se llevó a cabo una extrapolación de los segmentos lineales de cada una de las curvas ( $\text{Log } |I|$  vs.  $t$ ) entre 0.1 y 0.5 s (Figura 31). De esta manera, se eliminan los valores de corriente provenientes de las cargas de la doble capa y caída ohmica. Los valores de corriente así obtenidos así son más cercanos a la situación real porque se considera el estado inicial de la interfase del sistema.



**Figura 31.** Gráficas de Log de la Corriente-Tiempo construidas a partir de los datos potencioestáticos de corriente transiente para el concentrado-CPE (30 % w) en solución acuosa de  $[\text{CN}^-] = 0.3 \text{ M}$  y  $\text{pH} = 10.60$ . La variación del pulso del potencial impuesto fue: a) -100 mV, b) -120 mV, c) -160 mV, d) -220 mV, e) -240 mV y f) -260 mV vs. HgO. i) SPRA y ii) Acanthita.

El mismo procedimiento antes descrito se aplicó tanto para la oxidación de SPRA, como en la reducción del oxígeno. Esta forma de obtener el valor de la velocidad, a tiempos iguales a cero en cronoamperometría, es similar a aquella que se aplica en disco rotatorio a velocidades

infinitas de rotación. En este caso, la extrapolación de la corriente está en función de la velocidad de rotación (Finkelstein, 1972; Rand, 1977; Wadsworth, 1989; Fleming, 1992 y Jeffrey y col., 2001).



**Figura 32.** Diagramas de Evans para el sistema ( $O_2/Ag_2S$ ), concentrado-CPE (30 % w) en solución acuosa de  $[CN^-] = 0.3$  M y  $pH = 10.60$ . Las curvas I/E fueron construidas de los datos potencioestáticos correspondientes a las corrientes transientes y la corriente fue obtenida por extrapolación a  $t = 0$  s. a) Acantita, b)  $O_2$  y c) SPRA.

Una vez determinados los valores de corriente a tiempo cero, se graficó la corriente obtenida por extrapolación contra el valor de potencial impuesto (Diagramas de Evans). Los resultados para los pares acantita-oxígeno y SPRA-oxígeno se muestran en la Figura 32. En el sistema acantita-oxígeno (Figura 32, líneas a y b) se puede observar que el primer punto de cruce se presenta a un valor de potencial más positivo que el observado para el sistema SPRA-oxígeno (Figura 32, curvas b y c). Los valores de los puntos de cruce se presentan en la Tabla VII. Se puede observar de la tabla, que el valor de la corriente de cruce es mayor en SPRA que en acantita. Como se ha mencionado anteriormente, la acantita utilizada contiene sulfuro de hierro como impureza, el cual modifica la oxidación del sulfuro de plata con respecto a la de SPRA. Este comportamiento se atribuye a que en las asociaciones del sulfuro de plata y hierro contenidas en el mineral, se forma una protección (Nowak y col., 1984; Metha y col., 1986;

Cruz y col., 2000 y Madhuchhanda y col., 2000) entre fases que disminuye primeramente, la oxidación de los iones sulfuro provenientes del sulfuro de plata, lo cual se refleja en la cantidad de corriente menor en acantita que SPRA. En el caso de los cronoamperogramas, a valores mayores de -140 mV (Figura 32a) de potencial impuesto, la cantidad de corriente en acantita empieza a aumentar debido a la contribución de la oxidación de los iones sulfuro provenientes del hierro, no así en SPRA (Figura 32c).

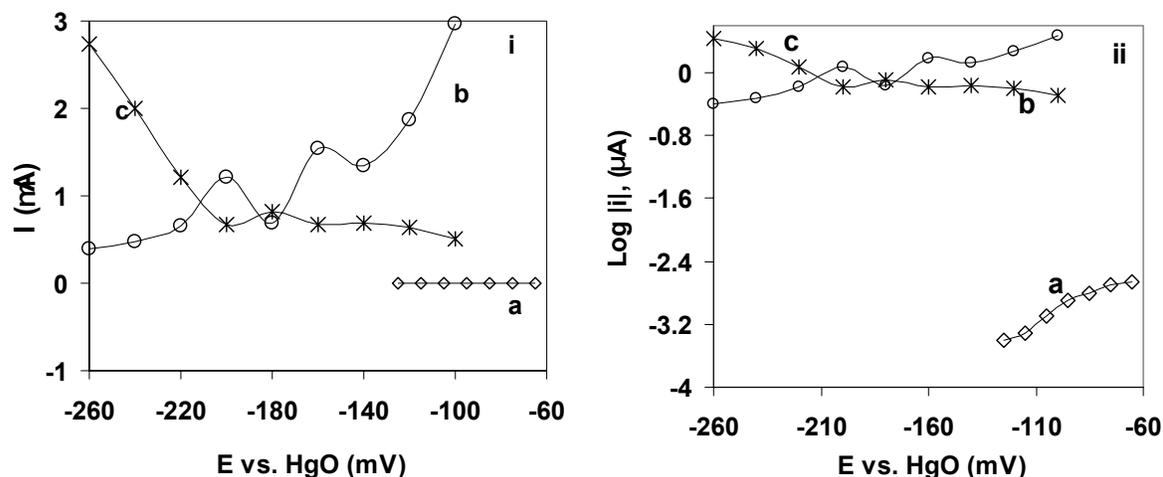
**Tabla VII. Potenciales y corrientes de cruce obtenidos de los diagramas de Evans en soluciones de 0.3 M NaCN a pH= 10.6.**

Concentrado	$E_{\text{corr}}$ (mV)	$I_{\text{corr}} \times 10^6$ (mA)	$r \times 10^{10}$ (mol cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )
Acantita	-211	0.925	8.8
SPRA	-260	3.0	28.5

En la literatura y en la práctica industrial se ha observado que la cianuración es selectiva para los metales preciosos que están en forma metálica o sulfurada (Liu y col., 1995, Deschênes y col., 1998). Cuando el sulfuro de hierro se encuentra como pirita, éste es esencialmente inerte a la cianuración. Para verificar electroquímicamente lo anterior, se aplicó el mismo tratamiento a un concentrado en sulfuro de hierro (ver Capítulo IV).

Los resultados obtenidos para la pirita (ver Tabla III, Capítulo V) se pueden observar en la Figura 33a. El potencial impuesto para la oxidación de la pirita comienza en valores de -135 mV, debido a que su OCP es de -140 mV. Los procesos oxidativos más importantes de la pirita pura, se observan a potenciales mucho más positivos (0 mV, no mostrados en la figura) que los de acantita. Sin embargo, la protección entre la pirita pura y el mineral explica la oxidación más importante de la pirita contenida en el mineral (Figura 33b). En la Figura 33b, el aumento de la corriente a potenciales menos negativos que -140 mV, muestra la gran influencia que ejerce el sulfuro de hierro contenido en la acantita, a pesar de la pequeña cantidad de esta fase contenida en el concentrado. Por otro lado, la protección galvánica provoca que la presencia de sulfuro de plata también influya sobre el sulfuro de hierro, disminuyendo enormemente el potencial requerido para comenzar su proceso oxidativo. Esto ha sido corroborado por Cruz y col. (2000) dado que mostraron que aún cuando la pirita se

encuentra porcentajes de pureza altos (>90%), la presencia de pequeñas impurezas tales como esfalerita y galena, modifica el comportamiento de ésta durante el proceso oxidativo.

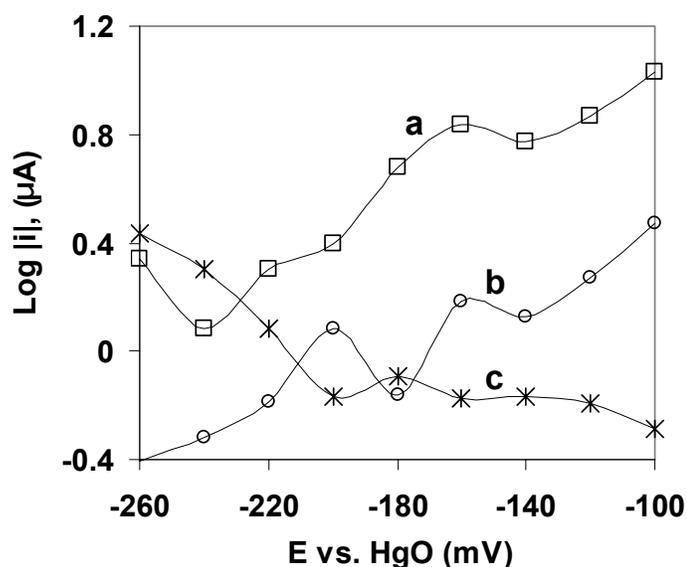


**Figura 33.** Diagramas de Evans para el sistema ( $O_2/Ag_2S$ ), concentrado-CPE (30 % w) en solución acuosa de  $[CN^-] = 0.3$  M y  $\text{pH} = 10.60$ . Las curvas I/E fueron construidas de los datos potencioestáticos correspondientes a las corrientes transientes y la corriente fue obtenida por extrapolación a  $t = 0$  s. a) Pirita, b) Acanthita. y c)  $O_2$ . i) Escala normal y ii) Forma logarítmica.

Hasta el momento se ha determinado que la presencia del sulfuro de hierro, contenido en la acanthita modifica el comportamiento de ésta durante la cianuración. Esto se debe a la protección de las fases minerales de sulfuros, siendo el sulfuro de hierro una especie química que retarda la velocidad de extracción de la plata. Esto corrobora lo informado por otros autores utilizando técnicas distintas (Lorenzen y col., 1992). Sin embargo, existen otras especies químicas que pueden acelerar la extracción de plata por este proceso. Se ha informado en la literatura ciertos efectos de aceleración en la cinética de cianuración de plata y oro metálicos, en presencia de iones de plomo (Lorenzen y col., 1992, Liu y col., 1995, Tshilombo y col., 2001); aunque los autores no explican la naturaleza de la interacción de éstos. Jeffrey y col., (2001) explican el efecto de plomo en oro metálico, pero el manejo de cómo influye el plomo en los sitios activos del cianuro es diferente cuando se encuentra el mineral en forma de sulfuros (en el caso de la plata).

En el presente trabajo se realizaron experimentos, tanto electroquímicos como de lixiviación, donde se adicionaron iones plomo al electrolito con el objeto de observar su efecto

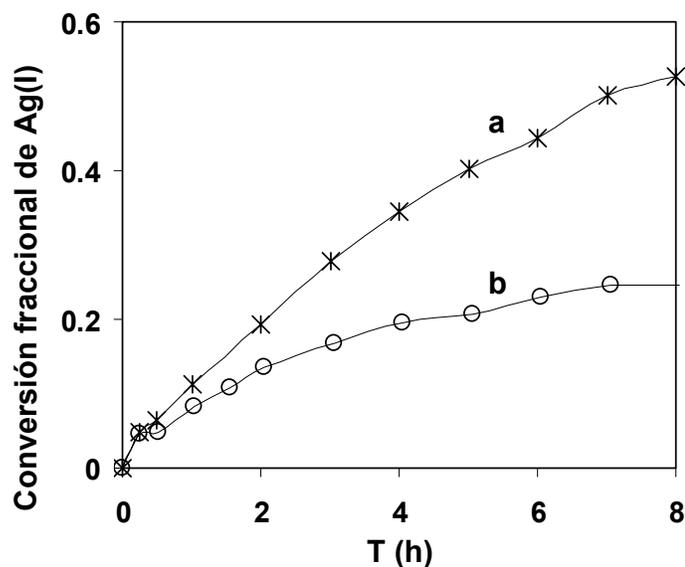
sobre los procesos oxidativos de los concentrados de sulfuro de plata. En los sistemas electroquímicos se construyeron los diagramas de Evans con y sin iones plomo (Figura 34). El sistema acantita(Pb)-oxígeno (Figura 34a-c) muestra un solo punto de cruce a valores de potencial más negativos que el primer punto de cruce del sistema acantita-oxígeno (Figura 34b-c). De lo anterior, se puede interpretar que la presencia de iones Pb ( $[Pb^{2+}] = 0.01 \text{ M}$ ) en efecto, favorecen la velocidad de oxidación de los iones sulfuro, lo cual se refleja en una liberación más rápida de iones plata.



**Figura 34.** Diagramas de Evans para el sistema (O<sub>2</sub>/Ag<sub>2</sub>S), concentrado-CPE (30 % w) en solución acuosa de  $[CN^-] = 0.3 \text{ M}$  y  $\text{pH} = 10.60$ . Las curvas I/E fueron construidas de los datos potencioestáticos correspondientes a las corrientes transientes y la corriente fue obtenida por extrapolación a  $t = 0 \text{ s}$ . a) Acantita (CPE) con iones plomo en la solución, b) Acantita. y c) O<sub>2</sub>.

Para corroborar lo anterior, se llevaron a cabo dos lixiviaciones de un concentrado mineral (Luna y col., 2000) que contenía 1.2 % de sulfuro de plata (acantita) y 21% de sulfuro de hierro (pirita) con y sin iones plomo adicionados en la solución de cianuro. Los resultados mostrados en la Figura 35, establecen un comportamiento similar del efecto positivo del plomo en la cianuración. Se propone que el plomo pudiera actuar como agente secuestrante de iones hidróxilo y/o sulfuro, y a medida que éstos se van formando en la interfase permiten que los iones plata se liberen paulatinamente. Kameda (1949), menciona que las sales de plomo son de gran ventaja para la cianuración de plata, ya que pueden remover los iones sulfuro y

entonces acelerar la disolución del sulfuro de plata. Por otro lado, la presencia de complejos de plomo con tiosulfato que estuvieran presentes en la solución, no retardarían ni acelerarían el proceso de extracción de la plata. En este caso no se ha definido cómo actúa realmente el plomo en este proceso, lo que si es observado es el efecto positivo en la extracción de plata.



**Figura 35.-** Cianuración de un concentrado de bajo grado (Mineral de Real del Monte) como una función del tiempo en 0.01 M NaCN, a pH = 10.60, T = 20 ±C y 10 g concentrado/L solución lixivante. a) Con acetato de plomo en la solución y b) Sin acetato de plomo (Luna y col., 2000).

En resumen, los resultados obtenidos en los estudios cronoamperométricos permitieron establecer el comportamiento del sulfuro de plata proveniente de un concentrado de alta pureza (acantita, Echo Bay), así como de un reactivo analítico (SPRA). Se observó que la etapa controlante de la oxidación del sulfuro de plata difiere en ambos sistemas, siendo para SPRA un control difusivo, y uno mixto para acantita, a pesar de las similitudes entre ambos reactivos. El control mixto de acantita se adjudicó a la impureza de sulfuro de hierro que el concentrado contenía. Por otro lado, se observó que el sulfuro de plata favorece la oxidación del sulfuro de hierro contenido en el concentrado.

A partir de las corrientes de corrosión de los diagramas de Evans, se determinaron velocidades de reacción para el sulfuro de plata contenido en el reactivo analítico y en el

concentrado de acantita, las cuales difieren mucho. Esto se debe a dos cuestiones: el reactivo analítico se encuentra en forma de polvo, lo cual modifica la disolución de la plata. En el caso de la acantita, la distribución de tamaños no era tan fina y el proceso de disolución es más lento. Por otra parte, aún cuando la cantidad de sulfuro de hierro es tan pequeña comparada con la de sulfuro de plata, se observó una gran influencia en el comportamiento de la acantita a potenciales menos negativos. Finalmente, se realizó un estudio del efecto de especies químicas en la solución que benefician la velocidad de extracción de plata. Se observó que, tanto para los sistemas químicos como los electroquímicos, los iones plomo en la solución ayudan a la extracción de plata en concentraciones muy bajas de cianuro.

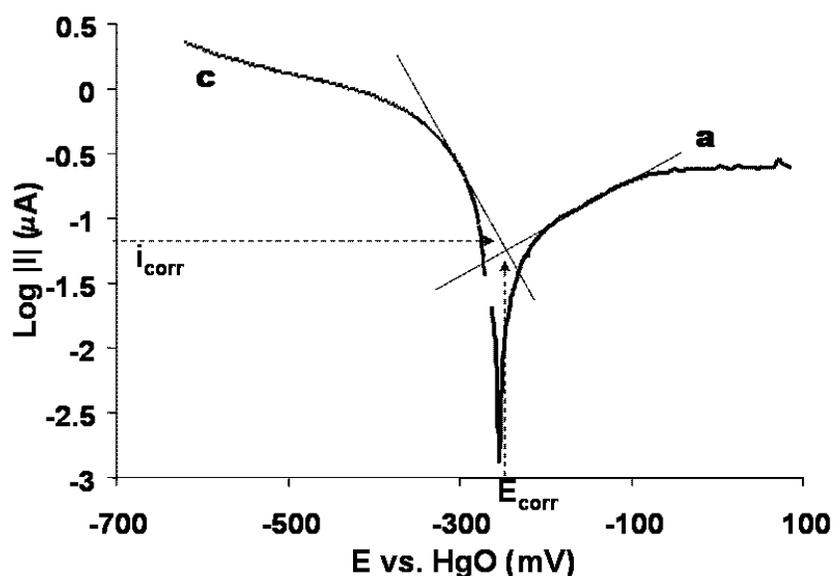
### *VI.1.3 Curvas de polarización*

Con el objetivo de simular más cercanamente (electroquímicamente) las condiciones a las cuales se lleva a cabo la velocidad de reacción en los sistemas químicos, se realizó un estudio de polarización (Piron, 1991). Este fenómeno está asociado con la teoría de potenciales mixtos en donde la corriente y el potencial de corrosión se obtienen a partir del cruce de las líneas catódicas y anódicas obtenidas simultáneamente, es decir, tanto el oxidante como el reductor se encuentran en el mismo ambiente. Los valores de potencial en equilibrio corresponden a una corriente nula de la reacción entre el oxidante y el reductor.

Los estudios de polarización consisten en imponer un potencial más activo que induzca a un pequeño desplazamiento del potencial del electrodo hacia valores que favorezcan a valores más activos del oxidante (oxígeno) o del reductor (mineral). De esta manera, se obtiene en pequeños valores de polarización un comportamiento del tipo de Tafel tanto para la sección anódica como en la catódica.

Para este estudio se empleó la técnica de voltamperometría lineal. El electrodo de trabajo utilizado, se preparó de acuerdo a la metodología descrita en el Capítulo IV (acantita-CPE, 30% w). La solución de cianuro se preparó de la misma manera que en todas las pruebas electroquímicas, con la diferencia, de que en este caso se burbujeó oxígeno todo el tiempo. El potencial de barrido en dirección anódica (oxidación del mineral) se inició en el OCP del

sistema (-270 vs. HgO/mV) hasta 80 mV. Posteriormente, se renovó la superficie expuesta en la solución y se inició, nuevamente, otro barrido pero en dirección catódica (reducción de oxígeno), partiendo del OCP hasta -620 mV. En este caso la velocidad de barrido fue de  $0.1 \text{ mVs}^{-1}$ , como es recomendado para este tipo de estudios. Las curvas de polarización (oxidación y reducción) se muestran en la Figura 36, donde se presenta el procedimiento de extrapolación para obtener el potencial de corrosión del sistema acantita/oxígeno.



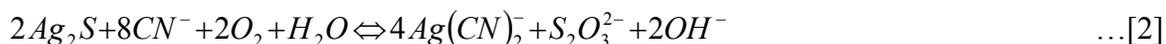
**Figura 36.** Curvas de polarización obtenidas a partir de datos potenciodinámicos para acantita-CPE (30 % w) en solución acuosa de  $[\text{CN}^-] = 0.3 \text{ M}$  y  $\text{pH} = 10.60$ . Las curvas anódica y catódicas fueron determinadas de manera independiente. a) Curva anódica y c) curva catódica. La velocidad de barrido fue de  $v = 0.1 \text{ mVs}^{-1}$ .

El cálculo de la velocidad de reacción entre la acantita y el oxígeno fue realizado utilizando el valor de la corriente de corrosión obtenido de la Figura 36. El valor de la velocidad obtenido fue de  $2.85 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Se observa que este valor difiere dos órdenes de magnitud de aquél obtenido con los resultados de los cronoamperogramas.

## **VI.2 Cálculo de la velocidad de reacción a partir del modelo matemático**

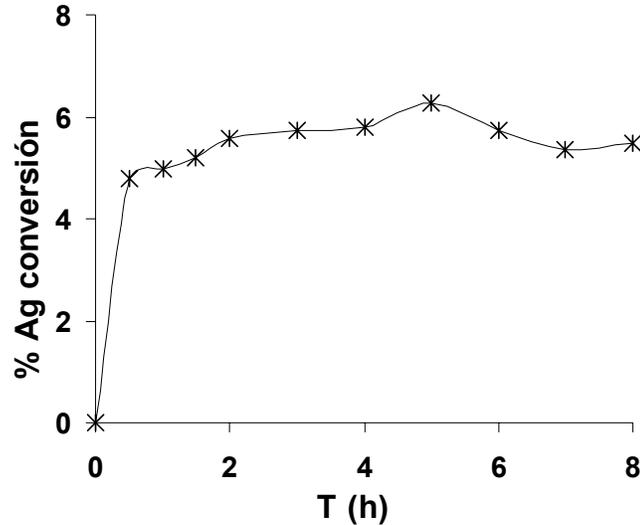
Se realizó la lixiviación de acantita (Echo Bay, 97% pureza en sulfuro de plata) utilizando la misma metodología que el concentrado de Las Torres (ver Capítulo IV), con el objetivo de determinar la velocidad de reacción del sulfuro de plata en los sistemas químicos y compararla con la obtenida en los sistemas electroquímicos. Los resultados se presentan en la Figura 37.

De la figura se nota una disolución casi instantánea de la plata, seguida por una pasivación abrupta y casi total. Esto difiere del comportamiento de lixivitaciones de concentrados minerales con menor concentración de sulfuro de plata (1.4%) (Luna y col., 2000) y las del concentrado de Las Torres (Figura 38). Cuando se terminó el tiempo de lixiviación, se decidió medir el valor del pH en el seno de la solución, con el objetivo de determinar si existió una producción de iones  $\text{OH}^-$  de acuerdo a la reacción ya establecida (Luna, 1999). Se registró un valor de  $\text{pH} = 11.25$ . Se mostró anteriormente que la reacción de oxidación de acantita en presencia de cianuro es la siguiente:



El comportamiento diferente de la acantita, concentrado de alta pureza, con el de sulfuro de plata contenido en los concentrados minerales se debe a que en el primer caso, la alta cantidad de plata en acantita (97%) alcanza rápidamente el límite de solubilidad del sulfuro de plata en la interfase concentrado-electrolito ( $1 \times 10^{-50}$ ) limitando una continua extracción de plata (Luna y col., 2000). Este mismo fenómeno se observó al lixiviar sulfuro de plata reactivo analítico. Aunado a lo anterior, se tiene la rápida producción local del ion hidroxilo, lo cual produce un cambio drástico del pH interfacial, que podría causar una pasivación por formación de óxido de plata. En cambio, a bajas concentraciones (1.4%  $\text{Ag}_2\text{S}$ ) en los concentrados, la cantidad de plata y la producción de iones hidroxilo en la interfase son relativamente bajas y por eso se mantiene elevada la solubilidad interfacial, de tal manera que la extracción de plata es continua y ascendente. Estos resultados experimentales se compararon con los obtenidos del modelo matemático y en éste se obtienen valores semejantes a los experimentales. Es importante resaltar que el comportamiento de acantita podría

confundirse con el agotamiento de alguno de los reactivos tales como el oxígeno y el cianuro, sin embargo éstos se encuentran en exceso en la solución.



**Figura 37.** Resultados experimentales obtenidos para acantita (Echo Bay) en 10 g concentrado/L solución lixiviante y 0.3 M NaCN. El pH fue ajustado a 10.60 y T = 20 ±C.

Debido a la pasivación que presenta la acantita es difícil aplicar el modelo de núcleo decreciente que simula el comportamiento de los concentrados minerales. Como se muestra en el Capítulo III, las hipótesis bajo las cuales se rige el modelo no contemplan este fenómeno. Por eso, en este caso la aplicación del modelo matemático carece de validez.

Dado que los fenómenos, anteriormente mencionados, que se presentan en la cianuración de acantita (Echo Bay) no permitieron obtener parámetros (número de Damnköhler) para el cálculo de la velocidad de reacción, se procedió a calcularlo con un de los concentrados (Real del Monte). El cálculo de la velocidad de reacción  $r_{S_2O_3^{2-}}$  de cianuración de sulfuro de plata en los sistemas químicos se determinó, a partir de la Ecuación [31]:

$$r_{S_2O_3^{2-}} = k_c \left[ \frac{K_{ps}}{(Ag^+)^2} \right] [O_2] \quad \dots[31]$$

La Ecuación [31] es válida en la frontera  $R_n$  (interfase acantita-solución). Se observa que la expresión de la velocidad de reacción, es función del producto de solubilidad del sulfuro de plata. Esto implica que el cálculo de la velocidad se lleve a cabo con el concentrado de Real del Monte (Luna y col., 2000), por tener éste únicamente sulfuro de plata. Por otro lado, la constante cinética de reacción  $k_c$ , es calculada de la siguiente manera:

$$k_c = \frac{D_{O_2} \text{ (Damn)}}{R_p [O_2]}$$

El único valor desconocido de la expresión anterior es el número de Damnköhler. Este número se calculó ajustando los resultados experimentales de lixiviación con base al modelo matemático propuesto. Se obtuvo un valor del número de Damnköhler en las simulaciones de  $5 \times 10^{-5}$ . Recordando que el número de Damnköhler representa los fenómenos de reacción y difusión, este valor indica que hay un control por reacción en el sistema.

El valor de la constante del producto de solubilidad para el sulfuro de plata utilizado fue de  $1.15 \times 10^{-50}$ . Para uniformizar el cálculo de la velocidad en ambos sistemas (electroquímicos y químicos), se normalizó ésta (Ecuación [31]) por unidad de área de acantita expuesta (ver Apéndice 8). El valor de la velocidad de reacción para el sulfuro de plata obtenido en los sistemas químicos fue de  $5 \times 10^{-13} \frac{\text{mol}}{(\text{cm}^2_{\text{Ag}_2\text{S}})\text{s}}$ .

### **VI.3 Comparación de los valores de velocidad de reacción para acantita.**

En la Tabla VIII se presentan los valores de velocidad de reacción calculados electroquímica y químicamente.

Como se puede notar de la tabla, el valor de la velocidad de reacción para los sistemas químicos fue tres órdenes de magnitud menor que aquél obtenido por diagramas de Evans. Esto podría asociarse a que existen diferentes ambientes químicos en los dos sistemas.

**Tabla VIII. Velocidades de reacción obtenidas por diferentes técnicas en soluciones 0.3 M de NaCN**

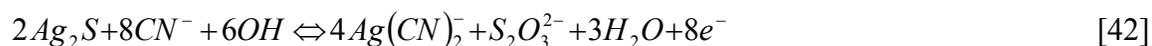
Técnica	$r / \text{mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \times 10^{11}$
Diagramas de Evans (acantita, pH = 10.60)	88
Modelo de los sistemas químicos (pH = 10.60)	0.05*
Curvas de polarización (acantita, pH = 10.60)	2.85
Diagramas de Evans (Ag <sub>2</sub> S, pH = 12.00)	270

\*Luna y col., 2000

Se observa que la reacción global (sistemas lixiviantes) una producción neta de iones hidroxilo y por eso, la solución cerca de la superficie de la partícula de acantita que está reaccionando tendrá un valor de pH mucho mayor que en la solución lejos de la interfase.



En los estudios electroquímicos, las reacciones que tienen lugar durante la cianuración se estudian de manera independiente como medias reacciones y son representadas como sigue:



Se observa que la Ecuación [2] consume una cantidad considerable de iones hidroxilo, lo cual indica que el pH superficial puede ser menor que aquél de la solución. Este fenómeno es opuesto a lo que sucede en los sistemas químicos. Esto indica que la oxidación puede ser una función del pH local, lo cual refleja un comportamiento distinto en ambos sistemas. Una manera de observar el efecto del pH local, fue cambiando el valor del pH de la solución (Tabla VII). Se nota que el valor de la velocidad de reacción aumenta, lo cual indica que si existe una relación positiva por la presencia de iones hidroxilo en la oxidación electroquímica del sulfuro de plata.

Respecto al valor de la velocidad de reacción obtenido por curvas de polarización (Tabla VII), éste se encuentra entre los valores obtenidos a través del modelo y de los diagramas de Evans. Esto indica que aún cuando se realizaron experimentos electroquímicos donde se llevó a cabo la reducción de oxígeno sobre el sustrato, aún existen diferencias en los valores de la velocidad de reacción entre sistemas químicos y electroquímicos. Tal efecto puede deberse a que existen especies que pasivan la lixiviación del concentrado y no permiten que los comportamientos sean comparativos con respecto a los sistemas electroquímicos. Algunos autores (Rand, 1977) han trabajado en la reducción del oxidante sobre el sustrato (mineral) y la oxidación de éste, en medio reductor; sin embargo, los resultados que presentan en los diagramas de polarización muestran que los intervalos de potencial en los cuales hacen el barrido son muy pequeños, lo cual evita que el concentrado, se oxide apreciablemente cuando se está reduciendo el oxígeno. Estas condiciones son totalmente diferentes a lo que ocurre en el sistema concentrado-oxígeno-cianuro.

Como ha sido discutido anteriormente, los valores de velocidad de reacción para la cianuración de acantita, dependen de la técnica haya sido empleada para su determinación.

## **Capítulo VI. Conclusiones**

La importancia del método de cianuración para la extracción de plata radica en la selectividad del medio hacia los metales preciosos. Sin embargo, debido a la variación del comportamiento de las lixiviaciones de plata en los distintos concentrados minerales, a veces la operatividad del proceso es incierta. Por eso, el estudio y análisis realizado de los resultados obtenidos a partir de determinaciones electroquímicas y de lixiviaciones, permitieron establecer las limitantes para la extracción de plata cuando se encuentra en diferentes fases mineralógicas y en presencia de impurezas.

Se llevaron a cabo lixiviaciones en reactores de tanque agitado por lotes de dos concentrados minerales (Real del Monte y Las Torres), que contenían la misma cantidad de plata total (1.2%). Sin embargo, el comportamiento de la extracción de plata fue diferente. En Real del Monte, la velocidad de extracción de plata fue más rápida y completa que en Las Torres. La aplicación del análisis de SEM, reveló la presencia de diferentes fases de plata. En Real del Monte se observó una sola fase mineralógica de plata (acantita), mientras que en Las Torres se detectaron cuatro fases de plata, siendo la más abundante aguilarita, la cual contiene selenio y azufre, lo que diferencia la cinética entre ambas fases.

La aplicación de SEM a los residuos de cianuración de los concentrados permitió, corroborar que en Real del Monte la presencia de sulfuro de plata es casi nula al final de la lixiviación. En cambio, en Las Torres, se observó la presencia de las tres fases mineralógicas de plata (freibergita, polibasita y hesita), las cuales son especies químicas refractarias a la cianuración, mientras que la aguilarita fue lixiviada totalmente.

De aquí se concluye que las fases mineralógicas en las que se encuentra la plata, son importantes en cuanto al grado de refractariedad de los concentrados a la cianuración. Esta es la primera vez en donde se presentan evidencias experimentales para comprobar lo anterior.

Con el fin de establecer una estrategia para poder evaluar rápidamente la refractariedad de un concentrado mineral, se llevó a cabo un estudio voltamperométrico a diferentes concentrados minerales, utilizando electrodos de pasta de carbono. La técnica se aplicó primeramente, a dos concentrados de alta pureza en sulfuros de plata y hierro para establecer los procesos oxidativos y reductivos, respectivos. Posteriormente, se estudiaron los concentrados que contenían 1.2% plata: Real del Monte y Las Torres.

Con el fin de establecer una estrategia para poder evaluar rápidamente la refractariedad de un concentrado mineral, se llevó a cabo un estudio voltamperométrico aplicado a diferentes concentrados minerales, utilizando electrodos de pasta de carbono. La técnica se aplicó primeramente, a dos concentrados de alta pureza en sulfuros de plata y hierro para establecer los procesos oxidativos y reductivos, respectivos. Posteriormente, se estudiaron los concentrados que contenían 1.2% plata: Real del Monte y Las Torres.

Debido a la gran cantidad de sulfuros de hierro contenido en ambos concentrados, la oxidación de las fases de plata fue enmascarada por los procesos de oxidación de la pirita. Como ha sido informado en la literatura, existe una protección galvánica entre fases que ayuda a que se lleve a cabo la oxidación del potencial con el menor potencial de reposo. Esto indica que la oxidación de plata fuera más favorable que la del sulfuro de hierro; sin embargo, la baja cantidad de sulfuro de plata fue difícilmente identificable. No obstante eso, se realizó el análisis de los productos de oxidación formados voltamperométricamente. El análisis de la carga asociada a estos procesos en función del potencial de oxidación, permitió detectar ambas fases de plata: refractarias y lixiviables. Asimismo, se aplicó la misma técnica a los residuos de la lixiviación, mostrándose una remoción total de la plata de Real del Monte y la presencia de las fases de plata refractarias en Las Torres. Estos resultados muestran la potencialidad de esta técnica para evaluar la refractariedad de los concentrados minerales.

Una vez determinadas las fases lixiviables en cada concentrado, se llevó a cabo un estudio cinético sobre éstas. Utilizando el modelo de núcleo decreciente presentado por Luna y col. (2000), fue posible describir adecuadamente el comportamiento de la extracción de plata con respecto al tiempo, a diferentes condiciones experimentales (relación sólido/líquido,

concentración de cianuro y temperatura), ajustando únicamente un parámetro cinético para todos los casos, que es el número de Damnköhler. Este valor sirvió para evaluar la velocidad de lixiviación de la plata en los sistemas de cianuración, para Real del Monte en un trabajo previo (Luna y col., 2000) y Las Torres en éste. No obstante eso, la complejidad que representa las diferentes fases de plata contenidas en Las Torres, así como la baja solubilidad de la aguilarita (fase de mayor abundancia) no permitió establecer la reacción de oxidación de ésta en medios cianurados. Por eso, el valor del número de Damnköhler fue distinto en cada caso, siendo mayor el valor en este concentrado pero único para todas las lixivitaciones.

Con el fin de describir microscópicamente el proceso de lixiviación de los concentrados, se determinó la velocidad de oxidación de las fases de plata utilizando los diagramas de Evans por un lado, y las curvas de polarización por el otro. Debido a que los concentrados (Real del Monte y Las Torres) contenían una gran cantidad de sulfuro de hierro no fue posible usar éstos en este estudio. Por eso, se desarrollaron estudios en un concentrado de alta pureza de sulfuro de plata (acantita) y se compararon con sulfuro de plata en reactivo analítico.

A partir de las corrientes de corrosión de los diagramas de Evans, se determinaron velocidades de reacción para el sulfuro de plata contenido en el reactivo analítico y en el concentrado de acantita, los cuales difieren mucho, a pesar de las similitudes químicas entre ambos. En SPRA se manifestó la difusión como el fenómeno controlante, mientras que para la oxidación de acantita se obtuvo un comportamiento mixto (difusión y transferencia de carga). Estas diferencias se atribuyeron a la protección galvánica debida a la presencia de una pequeña cantidad de sulfuro de hierro (2.57%) en acantita.

Asimismo, a través de los diagramas de Evans, se corroboró el efecto positivo que tiene la adición de iones plomo a la solución de cianuro, en la velocidad de oxidación de sulfuro de plata. Es importante mencionar que, esta es la primera vez que se muestra la construcción de los diagramas de Evans utilizando sulfuro de plata contenido en los concentrados minerales, y no en forma metálica, aplicando una técnica electroquímica distinta (cronoamperometría de pulso directo) pero con resultados confiables y reproducibles a aquélla (disco rotatorio) que generalmente se utiliza en el ámbito electroquímico para la construcción de estos diagramas.

En los diagramas de Evans, el valor estimado de la velocidad de reacción del sulfuro de plata resultó ser tres órdenes de magnitud mayor que el que se obtuvo en los sistemas de lixiviación. Esta gran diferencia, fue atribuida al hecho de que tanto la oxidación del sulfuro de plata, como la reducción del oxígeno por separado, modifican el pH interfacial, creando un ambiente químico diferente a cuando los dos procesos se llevan a cabo simultáneamente (lixiviaciones). Por otro lado, el valor de la velocidad de reacción obtenida en las curvas de polarización, donde la reducción de oxígeno se realiza en presencia del concentrado se obtiene un valor de velocidad de reacción intermedio entre los sistemas arriba descritos. Esto muestra que, aún cuando se lleva a cabo el estudio electroquímico de la oxidación del sulfuro de plata y la reducción del oxígeno en el mismo sistema, el medio químico que se establece es distinto al que se presenta en las lixiviaciones.

El estudio integral desarrollado en este trabajo, muestra la importancia de realizar un análisis combinado de los resultados en los sistemas experimentales (electroquímicos y de lixiviación) y de modelado, para complementar el estudio fenomenológico del comportamiento de plata u otros metales contenidos en cualquier concentrado en sulfuros.

### **Perspectivas del trabajo**

Generalmente, los pocos trabajos que han abordado el estudio de lixiviación de sulfuros metálicos han utilizado concentrados de alta pureza en una sola fase mineralógica con una mínima cantidad de impurezas de otras fases. Sin embargo, pocas menas contienen grandes cantidades y fases mineralógicas únicas. En este trabajo se abordó el estudio de fases mineralógicas de plata en bajas concentraciones y altos contenidos en pirita. Sin embargo, algunas incógnitas quedaron sin resolver, que pueden representar líneas de investigación a futuro.

- 1) Establecer las condiciones experimentales, tanto en los estudios electroquímicos como en los químicos, que permitan la comparación entre sí de las velocidades obtenidas por ambos métodos.

- 2) Se pretende realizar el estudio de la reactividad de algunas fases mineralógicas puras de la plata, por separado, para determinar los parámetros cinéticos (velocidades de reacción) de cada fase utilizando técnicas electroquímicas, en cianuro y otros medios lixiviantes.
- 3) Desarrollar estudios que permitan entender y predecir el efecto de pasivación que se presenta en fases mineralógicas puras como el caso del sulfuro de plata en reactores de tanque agitado. En este caso, realizar variaciones con respecto a concentraciones de oxígeno para establecer los límites que indiquen la formación de capas de óxido a partir de la producción de iones hidroxilo.
- 4) Proponer en el modelo matemático y condiciones de frontera, el efecto de pasivación a medida que este se va formando para simular los resultados experimentales de la plata en medios cianurados.

## **Bibliografía**

Ahlberg, E. y Ásbjörnsson, J., 1993, Carbon paste electrodes in mineral processing: an electrochemical study of galena, *Hydrometallurgy*, **34**, 171-185

Bard, A.J. y Faulkner, L.R. 1980, *Electrochemical Methods: Fundamentals and applications*, John Wiley & Sons, N.Y., pp.718.

Bard, A.J., Parsons, R. y Jordan, J., 1985, *Standard potentials in aqueous solution*, Edit International Union of Pure and Applied Chemistry., N.Y. Cap. 4, pp. 321

Bek, R.Y. y Rogozhnikov, N.A., 1998, Kinetics of electrochemical processes in the system: silver/cyanide solutions, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **447**, 109-115.

Bockris, J.O'M., y Reddy, A.K.N., 1970, *Modern electrochemistry 2*, Plenum Press, New York, 1265-1281.

Cisneros-González, I., Oropeza-Guzmán, M.T., y González, I., 1999, Cyclic voltammetry applied to the characterisation of galena, *Hydrometallurgy*, **53**, 133-144

Choi, Y.U., Lee, E.C. y Han, K.N., 1991, The dissolution behavior of metals from Ag/Cu and Ag/Au alloys in acidic and cyanide solutions, *Metallurgical Transactions B*, **22**, 755-764.

Cruz, R., Lázaro, I., Rodríguez, J.M., Monroy, M. y González, I., 1997, Surface characterisation of arsenopyrite in an acidic médium by triangular scan voltammetry on carbon paste electrodes, *Hydrometallurgy*, **46**, 303-319.

Cruz, R., Bertrand, V., Monroy, M. y González, I., 2000, Effect of sulfide impurities on the reactivity of pyrite and pyritic concentrates: a multi-tool approach, *Applied Geochemistry*, **0**, 1-17.

Dana, E.S. y Ford, W.E. 1986, *Tratado de mineralogía*, CECSA., pp.912.

Deitz, G.A., y Halpern, J.M., 1953, Reaction of silver with aqueous solutions of cyanide and oxygen, *Journal of Metals*, **5**, 1109-1116. (Citado por Habashi, F., 1967, Kinetics and Mechanism of Gold and Silver Dissolution in Cyanide Solution. *Bulletin* **59**, State of Montana Bureau of Mines and Geology, 1-42).

Deschênes, G., Rousseau, M., Tardif, J. y Prud'homme, P.J.H., 1998, Effect of the composition of some sulphide minerals on cyanidation and use of lead nitrate and oxygen to alleviate their impact, *Hydrometallurgy*, **50**, 205-221.

Early, J.M., 1950, Description and synthesis of the selenide minerals, *American Mineralogist*, **35**, 337-364

Evans, D.H., O'Connell, K.M., Petersen, R.A. y Kelly, M.J., 1983, Cyclic Voltammetry, *Journal of Chemical Education*, **60**, (4), 290-292

Fink, C.E. y Putnam, E.L., 1950, The action of sulphide ions and of metal salts on the distribution of gold in cyanide solutions, *Transactions AIME*, **187**, 952-955. (Citado por Fleming, C.A., 1992, Hydrometallurgy of precious metals recovery, *Hydrometallurgy*, **30**, 127-162).

Finkelstein, N.P., 1972, The chemistry of the extraction of gold from its ores. In: R.J. Adamson (Editor), *Gold Metallurgy in South Africa*, Cape and Transvaal Printers, Cape Town, 284-398

Fleming, C.A., 1992, Hydrometallurgy of precious metals recovery, *Hydrometallurgy*, **30**, 127-162.

Gasparini, C., 1984, The mineralogy of silver and its significance in metal extraction, CIM, *Bulletin*, **77**, (866), 99-110

Greef, R., 1993, *Instrumental methods in electrochemistry*, Ellis Horwood Limited, pp. 443.

Habashi, F., 1967, Kinetics and Mechanism of Gold and Silver Dissolution in Cyanide Solution. *Bulletin* **59**, State of Montana Bureau of Mines and Geology, 1-42.

Hovarth, A.L., 1985, *Handbook of aqueous electrolyte solutions: Physical properties, estimation and correlation methods*, Edit. Ellis Horwood Limited, pp. 285-298

Ives, D.J.G. y Janz, G.J. 1961, *Reference electrodes: Theory and Practice*, Academic Press.

Jeffrey, M.I. y Ritchie, I.M., 2000, The leaching of gold in cyanide solutions in the presence of impurities, I. The effect of lead, *Journal of the Electrochemical Society*, **147**, (9), 3257-3262.

Jeffrey, M.I. y Ritchie, I.M., 2000, The leaching of gold in cyanide solutions in the presence of impurities, I. The effect of silver, *Journal of the Electrochemical Society*, **147**, (9), 3272-3276.

Jeffrey, M.I. y Ritchie, I.M., 2001, The leaching and electrochemistry of gold in high purity cyanide solutions, *Journal of the Electrochemical Society*, **148**, (4), D29-D36.

Kameda, M., 1949, Fundamental Studies on Dissolution of Gold in Cyanide Solutions: III. Effects of Alkalis, Lead Acetate and Some Impurities Contained in Foul Cyanide Solutions. *Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ.*, Ser. A, **1**, 435-444.

Kudryk, V. y Kellogg, H.H., 1954, Mechanism and rate-controlling factors in the dissolution of gold in cyanide solutions, *Journal of Metals*, **6**, 541-548. (Citado por Habashi, F., 1967, Kinetics and Mechanism of Gold and Silver Dissolution in Cyanide Solution. *Bulletin* **59**, State of Montana Bureau of Mines and Geology, 1-42).

Lambert, J.R., 1953, The mechanism of cyanidation, *Mining Journal*, **April**

Lapidus, G. y Mosqueira, M.L., 1988, The effect of product solubility on the leaching kinetics of non-porous minerals, *Hydrometallurgy*, **20**, 49-64

Lapidus, G., 1992, Mathematical modelling of metal leaching in nonporous minerals, *Chemical Engineering Science*, **47**, (8), 1933-1941

Lapidus, G., 1993, Modelado matemático de la lixiviación de argentita con sulfato férrico y tiourea, Tesis doctoral., pp.191

Lázaro, I., Martínez-Medina, N., Rodríguez, I., Arce, E., y González, I., 1995, The use of carbon paste electrodes with non-conducting binder for the study of minerals: Chalcopyrite, *Hydrometallurgy*, **38**, 277-287

Levenspiel, O., 1972, *Chemical reaction engineering*, 2<sup>nd</sup> Edition, Wiley, N.Y., pp. 361-377.

Liu, G.Q., and Yen, W.T., 1995, Effects of sulfhide minerals and dissolved oxygen on the gold and silver dissolution in cyanide solution, *Minerals Engineering*, **8**, (1/2), 111-123

Lorenzen, L., y Van Deventer, J.S.J., 1992, Electrochemical interactions between gold and its associated minerals during cyanidation, *Hydrometallurgy*, **30**, 177-194

Luna Sánchez R.M., 1999, Cinética y modelado de la cianuración de sulfuro de plata a partir de concentrados minerales, Tesis de Maestría, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa, pp. 61.

Luna, R.M., y Lapidus, G.T., 2000, Cyanidation kinetics of silver sulfide, *Hydrometallurgy*, **56**, 171-188.

Lund, V., 1951, The corrosion of silver by potassium cyanide solutions and oxygen, *Acta Chimica Scandinavica*, **5**, 267-271. (Citado por Habashi, F., 1967, Kinetics and Mechanism of Gold and Silver Dissolution in Cyanide Solution. *Bulletin* **59**, State of Montana Bureau of Mines and Geology, 1-42).

Madhuchhanda, M., Devi, N.B., Rao, K.S., Rath, P.C. y Paramguru, R.K., 2000, Galvanic interaction between sulfide minerals and pyrolusite, *Journal of Solid State Electrochemistry*, **4**, 189-198.

Meng, X. y Han, K.N., 1993, A kinetic model for dissolution of metals-The role of heterogeneous reaction and mass transfer, *Minerals and metallurgical processing*, **August**, 128-134

Metha, A.P. y Murr, L.E., 1983, Fundamental studies of the contribution of galvanic interaction to acid-bacterial leaching of mixed metal sulfides, *Hydrometallurgy*, **9**, 235-256

Mineral Powder Diffraction File, 1986, Ed. International Centre for Diffraction Data, USA.

Nicol, M.J., Schalch, E., Balestra, P. y Hegedus, H., 1979, A modern study of the kinetics and mechanism of the cementation of gold, *Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy*, **February**, 191-198.

Nicol, M.J., 1980, The anodic behaviour of gold, Part II. Oxidation in alkaline media, *Gold Bulletin*, **13**, (37), 105-111.

Nowak, P., Krauss, E. y Pomianowski, A., 1984, The electrochemical characteristics of the galvanic corrosion of sulphide minerals in short-circuited model galvanic cells, *Hydrometallurgy*, **12**, 95-110

Osseo-Asare, K., Xue, T., y Ciminelli, V.S.T., 1984, Solution Chemistry of Cyanide Leaching Systems. *In: Precious Metals: Mining, Extraction and Processing*. Eds. V. Kudryk, D.A. Corrigan and W.W. Lang, Metallurgical Society of AIME, 173-197.

Pérez-Correa, S. 2000, Cinética de cianuración del oro, Tesis de Licenciatura en Ingeniería Química, Facultad de Química, UNAM, 65p.

Piron, D.L., 1991, *The electrochemistry of corrosion*, Pub. NACE (National Association of Corrosion Engineers), pp. 105-117.

Pritzker, M.D., 1995, The role of migration in shrinking-core leaching reactions controlled by pore transport, *Metallurgical and Materials Transactions B*, **26**, 901-910

Ramsdell, L.S., 1943, The Crystallography of Acanthite, Ag<sub>2</sub>S. *The American Mineralogist*, **28**, (7/8), 401-425.

Rand, D.A.J., 1977, Oxygen reduction on sulphide minerals: Part III. Comparison of activities of various copper, iron, lead and nickel mineral electrodes, *Journal Electroanalytical Chemistry*, **83**, 19-32.

Reyes Cruz V., Oropeza; M.T., González I., y Ponce de León, C., 2002, Electrochemical recovery of silver from cyanide leaching solutions, *Journal of Applied Electrochemistry*, **32**, 473-479.

Rubisov, D.H., Papangelakis, V.G. y Kondos, P.D., 1996, Fundamental kinetic models for gold ore cyanide leaching, *Canadian Metallurgical Quarterly*, **35**, (4), 353-361

Shoemaker, R.S. y Dasher, J., 1980, Recovery of gold and silver from ores, Int. Precious Metals Inst. seminar on Refining of Precious Metals., Skytop, Pa, 669. 21/23 (082). (Citado por Fleming, C.A., 1992, Hydrometallurgy of precious metals recovery, *Hydrometallurgy*, **30**, 127-162)

Shuey, R.T., 1975, *Developments in Economic Geology*, Semiconducting Ore Minerals. Edit. Elsevier, Scientific Publishing Company. 328-329

Smith, R.M., y Martell, A.E., 1976, *Critical Stability Constants*; **4**, Inorganic Complexes. Edit. Plenum Press. N.Y.

Sohn, H.Y. y Xia, Y.N., 1986, Effect of nonuniform distribution of solid reactant on fluid-solid reactions. 1. Initially nonporous solids, *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, **25**, 386-394.

Sohn, H.Y. y Wadsworth, M.E., 1986, *Cinética de los procesos de la metalurgia extractiva*, 1ª. Edición, Ed. Trillas, pp. 545.

Sun, X., Charles, G.Y., y Han, K.N., 1996, Electrochemical behavior of the dissolution of gold-silver alloys in cyanide solutions, *Metallurgical and Materials Transactions B*, **27**, 355-361.

Taylor, L.A., 1969, The Significance of Twinning in Ag<sub>2</sub>S. *The American Mineralogist*, **54**, 961-963.

Taylor, P.M., De Matos, M., y Martins, G.P., 1983, Modelling of non-catalytic fluid-solid reaction: The quasi-steady state, *Metallurgical Transactions B*, **14**, 49-53.

Teutli, L.M.M.M., 1990, Cinética de cementación de plata desde soluciones lixiviantes de tiourea usando aluminio, Tesis de Maestría, UAM-I, pp.2-20

Tshilombo, A.F. y Sandenbergh, R.F., 2001, An electrochemical study of the effect of lead and sulphide ions on the dissolution rate of gold in alkaline cyanide solutions, *Hydrometallurgy*, **60**, 55-67.

Uytenbogaardt, W. y Burke, E.A.J., 1985, *Tables for microscopic identification*, Edit. Dover Publications, Inc, New York, pp.72

Vilchis-Carbajal, S., González, I. y Lapidus, G.T., 2000, An electrochemical study of gold cementation with zinc powder at low cyanide concentration in alkaline solutions, *Journal of Applied Electrochemistry*, **30**, 217-229.

Wadsworth, M.E., 1989, Precious Metals Industries and the Role of Cyanide. *In: Precious and Rare Metal Technologies*, Eds. A.E. Torma and I.H. Gundiler, Elsevier, Amsterdam, 3-15.

Wadsworth, M.E., 1991, Rate Processes in the Leaching of Gold and Other Metals Forming Stable Complexes. *In: Proceedings of the H.H. Kellogg International Symposium-Quantitative Description of Metal Extraction Processes*. Eds. N.J. Themelis and P.F. Doby, The Minerals, Metals and Materials Society, 197-216.

Xue, T., y Osseo-Asare, K., 1985, Heterogeneous equilibria in the Au-CN-H<sub>2</sub>O and Ag-CN-H<sub>2</sub>O systems, *Metallurgical Transactions B*, **16**, September, 455-463

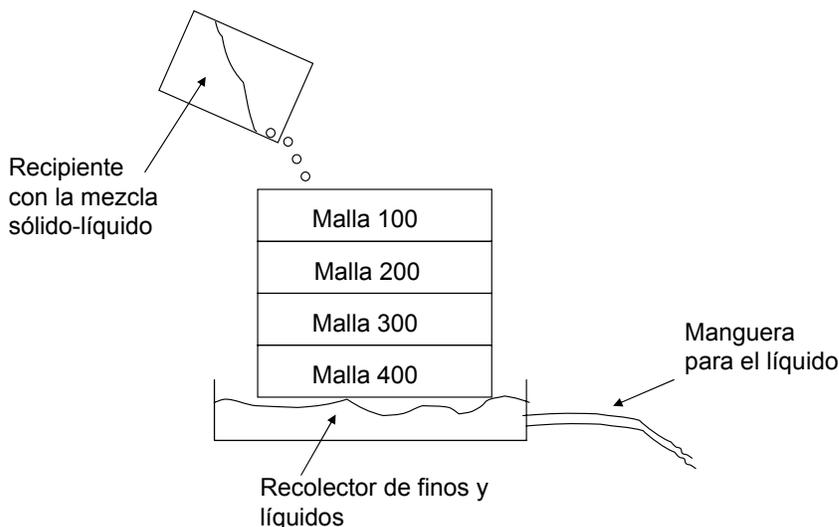
Yagi, S. y Kunii, D., 1955, Studies on combustion of carbon particles in flames and fluidized beds, *In: Proceedings of 5th Internacional Symposium on Combustión*; Reinhold, New York, pp.231-244 (Citado por Lapidus, G., 1992, Mathematical modeling of metal leaching in nonporous minerals, *Chemical Engineering Science*, **47**, (8), 1933-1941).

Zhang, Y, Fang, Z., y Muhammed, M., 1997, On the Solution Chemistry of Cyanidation of Gold and Silver Bearing Sulphide Ores. A Critical Evaluation of Thermodynamic Calculations. *Hydrometallurgy*, **46**, 251-269.

### Apéndice A.1.- Tamizado del mineral de Las Torres.

El concentrado mineral obtenido de la flotación contiene una amplia distribución de tamaños de partícula. Para seleccionar un intervalo estrecho de tamaños de partícula, se llevó a cabo el tamizado del concentrado de Las Torres por vía húmeda. A continuación se describe brevemente la metodología.

Primeramente, se pone en contacto el sólido con agua corriente en un recipiente. Se mezcla manualmente con el fin de quitar el exceso de los reactivos utilizados en el proceso de flotación. Posteriormente, se vierte la suspensión sobre los tamices (ver Figura A.1.1). Al final de los tamices, se coloca un recolector de agua. Se continúa agregando agua sobre el primer tamiz, hasta que el agua recolectada salga transparente, lo cual indica que el mineral se encuentra libre de partículas finas.



**Figura A.1.1.** Dispositivo experimental para el tamizado del concentrado mineral.

Una vez limpio el concentrado, se remueven los lodos (concentrado) con una espátula, que quedaron en cada tamiz, cuidando de no romper la malla del tamiz. Se extienden sobre una superficie (papel) y se dejan secar. Al final, se concentran los sólidos de cada tamiz y se pesan para determinar la masa retenida en cada malla.

## Apéndice A.2.- Condiciones de operación en la Absorción Atómica (Varian, Modelo Spect AA-20)

La cuantificación de las especies químicas mediante el análisis de espectrofotometría de absorción atómica se llevó a cabo bajo en las siguientes condiciones:

Especie	Corriente de la lámpara (mA)	Longitud de onda (nm)	Apertura (nm)	Intervalo óptimo de lectura (ppm)
Ag	3.5	338.3	0.5	3 – 12
Au	3.5	242.8	1.0	5 - 20
Cu	3.5	324.7	0.5	2 – 8
Fe	5	372.0	0.2	25 – 100
Pb	5	283.3	0.5	10 – 40
Zn	5	213.9	1.0	0.4 – 1.6

Se utilizó una flama de tipo oxidante, con acetileno ( $0.25 \text{ Kg}_f \text{ cm}^{-2}$ ) como combustible y aire ( $2.5 \text{ Kg}_f \text{ cm}^{-2}$ ) como soporte. Los patrones fueron preparados de acuerdo a al intervalo óptimo de cada metal con agua desionizada ( $18 \text{ M}\Omega$ ). Ésta fue además utilizada como blanco.

### Digestión de minerales:

Se pesa 1 g. de mineral y se vierte en un vaso de precipitados que contenga los ácidos (dependiendo que se va a analizar, ver Capítulo IV) y un agitador magnético. Se pone en una parrilla con agitación suave y a una temperatura de  $150 \pm \text{C}$ , aproximadamente. Dejar vaporizando hasta que la cantidad de solución sea 50 mL. Se deja enfriar y se le agrega poco agua desionizada, cuidando de no absorber los vapores. Posteriormente, se vierte en un matraz de 100 mL y se afora.

Para el análisis en el equipo de absorción atómica, se hacen diluciones de 1:10 y se cuantifica la cantidad de metal. En ocasiones es necesario diluir aún más, pero eso dependerá

de los valores obtenidos durante la calibración (depende de la marca del equipo de absorción) para el metal. Todos los metales fueron analizados por el método de integración excepto el oro.

La cuantificación de oro (Au) se realizó con el método de las adiciones debido a que la cantidad de este metal en los concentrados es muy baja. Este método se utiliza cuando la cantidad de metal es muy baja y difícilmente se observa por integración. Consiste en agregar una cantidad de metal de una solución patrón (adquirida) a la solución problema. Generalmente, se utilizan cuatro matraces volumétricos de 25 mL. A los cuatro matraces se le vierte 10 mL de la solución problema. El primero se afora con  $\text{HNO}_3$ ; al segundo, se le agregan 5 mL de la solución patrón y se afora; al tercero, se le agregan 10 mL de patrón y se afora; finalmente al cuarto se le agregan 15 mL de patrón. Con estas soluciones se opera el sistema de método de adiciones en el equipo de absorción y se determina la cantidad de metal presente en la solución del primer matraz (solución problema).

### Apéndice A.3.- Valores de las constantes de equilibrio y de los coeficientes de difusión

El valor de la constante de equilibrio indica la estabilidad de un complejo. Estos valores (Smith y col., 1976) permiten calcular las cantidades de los complejos que se forman durante la cianuración del sulfuro de plata y el oxígeno a 20° C. Las diversas especies químicas que pueden estar presentes en la solución son las siguientes:

1) $\text{Ag}^+ + 2\text{CN}^- \Leftrightarrow \text{Ag}(\text{CN})_2^-$	$\log K=20$
2) $\text{Ag}^+ + 3\text{CN}^- \Leftrightarrow \text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}$	$\log K=20.3$
3) $\text{Ag}^+ + 4\text{CN}^- \Leftrightarrow \text{Ag}(\text{CN})_4^{3-}$	$\log K=20.8$
4) $\text{Ag}^+ + \text{SO}_3^{2-} \Leftrightarrow \text{Ag}(\text{SO}_3)^-$	$\log K= 5.6$
5) $\text{Ag}^+ + 2\text{SO}_3^{2-} \Leftrightarrow \text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}$	$\log K= 7.8$
6) $\text{Ag}^+ + 3\text{SO}_3^{2-} \Leftrightarrow \text{Ag}(\text{SO}_3)_3^{5-}$	$\log K= 9.0$
7) $\text{Ag}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \Leftrightarrow \text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)^-$	$\log K= 8.82$
8) $\text{Ag}^+ + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \Leftrightarrow \text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$	$\log K=12.63$
9) $\text{Ag}^+ + 3\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \Leftrightarrow \text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$	$\log K=12.8$
10) $2\text{Ag}^+ + 4\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \Leftrightarrow \text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_4^{6-}$	$\log K=26.3$
11) $3\text{Ag}^+ + 5\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \Leftrightarrow \text{Ag}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_5^{7-}$	$\log K=39.8$
12) $6\text{Ag}^+ + 8\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \Leftrightarrow \text{Ag}_6(\text{S}_2\text{O}_3)_8^{10-}$	$\log K=78.6$

La formación de los complejos arriba mostrados, implica que las especies químicas que termodinámicamente (debido al valor de su constante de equilibrio) pueden existir en el seno del fluido son aquéllas mostradas en la Tabla I.

Por otro lado, los valores de los potenciales electroquímicos de media celda para las reacciones redox son los siguientes (Bard y col., 1985):



Los valores de las difusividades de las diferentes especies químicas, utilizadas en el programa computacional, se tomaron de la literatura y otras se calcularon por correlaciones (Tiosulfato de sodio e hidróxido de sodio).

**Tabla A.3.1. Valores de las difusividades de las distintas especies químicas.**

<b>Compuesto</b>	<b>Difusividad x 10<sup>5</sup> (cm<sup>2</sup>/s)</b>	<b>Referencia</b>
Cianuro de sodio	1.83	Habashi, 1967
Oxígeno	2.76	Habashi, 1967
Tiosulfato de sodio	1.13	Horvath, 1985 Correlación
Hidróxido de sodio	2.72	Horvath, 1985 Correlación
Dicianurato de plata	1.28	Wadsworth, 1991

La concentración de O<sub>2</sub> disuelto en la solución se calculó empleando la constante de Henry (Wadsworth, 1991):

$$K_H = 7.97 \times 10^{-8} \text{ mol/cm}^3 \text{ psi} = \text{Constante de Henry para el oxígeno a } 25 \text{ }^\circ\text{C}.$$

#### Apéndice A.4.- Resultados experimentales de las lixiviaciones del concentrado de Las Torres.

A continuación se presentan los resultados obtenidos de las lixiviaciones del concentrado mineral de Las Torres y los valores normalizados con respecto a agularita a 0.3 M NaCN. En todos los casos, a menos que otra cosa se especifique, la velocidad de agitación fue de 520 r.p.m., el pH inicial de la solución de 10.6, el flujo de O<sub>2</sub>=20 mL/s, el volumen de la solución lixivante 1000 mL y la temperatura de reacción de 20° C. El tiempo de lixiviación fue de 8 hs., a menos que otra cosa se especifique.

##### Lixiviación No. 1

**Condiciones de operación:** [NaCN] = 0.1 M, Masa mineral en un litro de solución = 10 g

Tiempo (h)	Ag (I) (ppm)	Conversión fraccional de Ag (I)	Conversión fraccional normalizada de Ag (I)
0.25	18.92	0.15437337	0.1929
0.5	24.86	0.20182523	0.2522
1	35.2	0.2843342	0.3554
2	51.04	0.41020235	0.5127
3	57.75	0.46177383	0.5772
4	62.59	0.49792143	0.6224
5	68.53	0.54238006	0.6779
6	71.17	0.56037084	0.7004
7	71.72	0.56177546	0.7022
8	74.8	0.58284922	0.7285

Cantidad de Au en la solución final (después de 8 hs) = 8.9 g Au/ton mineral

Cantidad de Au en el residuo = 10.48 g Au/ton mineral

**Lixiviación No. 2**

**Condiciones de operación:** [NaCN] = 0.1 M, Masa mineral en un litro de solución = 30 g.

Tiempo (h)	Ag (I) (ppm)	Conversión fraccional de Ag (I)	Conversión fraccional normalizada de Ag (I)
0.25	48.88	0.1266	0.1616
0.5	64.48	0.1662	0.2122
1	93.6	0.2401	0.3065
2	124.54	0.3178	0.4057
3	142.74	0.3624	0.4627
4	157.82	0.3986	0.5090
5	165.1	0.4149	0.5297
6	179.66	0.4491	0.5734
7	185.12	0.4604	0.5878
8	192.92	0.4773	0.6094

Cantidad de Au en la solución final (después de 8 hs) = 9.0 g Au/ton mineral

Cantidad de Au en el residuo = 9.98 g Au/ton mineral

**Lixiviación No. 3**

**Condiciones de operación:** [NaCN] = 0.1 M, Masa mineral en un litro de solución = 50 g.

Tiempo (h)	Ag (I) (ppm)	Conversión fraccional de Ag (I)	Conversión fraccional normalizada de Ag (I)
0.25	67	0.1006	0.1298
0.5	100	0.1494	0.1928
1	139.5	0.2073	0.2677
2	189	0.2795	0.3609
3	219.5	0.3229	0.4170
4	236.5	0.3462	0.4470
5	255.5	0.3721	0.4804
6	282.5	0.4093	0.5284
7	287.5	0.4144	0.5350
8	311.5	0.4466	0.5767

Cantidad de Au en la solución final (después de 8 hs). No se cuantificó.

Cantidad de Au en el residuo. No se cuantificó.

**Lixiviación No. 4**

**Condiciones de operación:** [NaCN] = 0.01 M, Masa mineral en un litro de solución = 10 g

Tiempo (h)	Ag (I) (ppm)	Conversión fraccional de Ag (I)	Conversión fraccional normalizada de Ag (I)
0.25	7.92	0.0651	0.0814
0.5	7.98	0.0653	0.0816
1	11.28	0.0918	0.1148
2	16.98	0.1375	0.1719
3	19.26	0.1552	0.1940
4	21.36	0.1713	0.2141
5	23.22	0.1852	0.2315
6	25.44	0.2019	0.2523
7	27.24	0.2150	0.2688
8	28.44	0.2233	0.2792

Cantidad de Au en la solución final (después de 8 hs). No se cuantificó.

Cantidad de Au en el residuo. No se cuantificó.

**Lixiviación No. 5**

**Condiciones de operación:** [NaCN] = 0.3 M, Masa mineral en un litro de solución = 10 g.

Tiempo (h)	Ag (I) (ppm)	Conversión fraccional de Ag(I)	Conversión fraccional normalizada de Ag(I)
0.25	31.29	0.15987565	0.19984456
0.5	42.42	0.24798744	0.30998431
1	59.64	0.36125461	0.45156826
2	76.02	0.47852332	0.59815415
3	78.33	0.5511593	0.68894912
4	84	0.58803996	0.73504995
5	86.52	0.6025751	0.75321887
6	90.3	0.62565944	0.78207429
7	95.13	0.65570979	0.81963723
8	95.55	0.65517452	0.81896815

Cantidad de Au en la solución final (después de 8 hs) = 10.49 g Au/ton mineral.

Cantidad de Au en el residuo = 8.97 g Au/ton mineral.

**Lixiviación No. 6**

**Condiciones de operación:** [NaCN] = 0.1 M, Masa mineral en un litro de solución = 100 g.  
(24 hs. de lixiviación)

Tiempo (h)	Ag (I) (ppm)	Conversión fraccional de Ag (I)	Conversión fraccional normalizada de Ag (I)
0.5	174	0.1533	0.1917
1	245.5	0.2152	0.2691
2	318.5	0.2778	0.3473
3	368.5	0.3198	0.3998
4	393	0.3394	0.4243
5	411.5	0.3535	0.4420
6	436.5	0.3731	0.4664
7	438.5	0.3729	0.4661
8	458	0.3874	0.4843
9	461	0.3879	0.4850
10	487	0.4077	0.5096
11	498.5	0.4151	0.5189
12	504.5	0.4179	0.5224
13	655	0.5397	0.6746
14	626	0.5130	0.6413
15	661	0.5388	0.6735
16	648	0.5253	0.6567
17	645	0.5200	0.6501
18	653	0.5236	0.6546
19	694	0.5534	0.6919
20	665	0.5274	0.6593
21	666	0.5252	0.6566
22	677	0.5309	0.6637
23	686	0.5350	0.6688
24	707	0.5482	0.6853

Cantidad de Au en la solución final (después de 24 hs) = 9.5 g Au/ton mineral.

Cantidad de Au en el residuo = 8.6 g Au/ton mineral.

**Lixiviación No. 7**

**Condiciones de operación:** [NaCN] = 0.01 M, Masa mineral en un litro de solución = 10 g y  
T = 65 °C.

Tiempo (h)	Ag (I) (ppm)	Conversión fraccional de Ag (I)	Conversión fraccional normalizada de Ag (I)
0.25	12.9	0.1002	0.1287
0.5	17.3	0.1337	0.1717
1	24.4	0.1876	0.2410
2	33	0.2524	0.3243
3	38.2	0.2907	0.3736
4	42.6	0.3226	0.4145
5	46.6	0.3510	0.4511
6	50.4	0.3777	0.4853
7	53.2	0.3966	0.5096
8	56.2	0.4168	0.5356

Cantidad de Au en la solución final (después de 8 hs) = 11.0 g Au/ton mineral.

Cantidad de Au en el residuo = 9.5 g Au/ton mineral.

**Apéndice A.5.- Ecuaciones de difusión adimensionales.**

La adimensionalización de las ecuaciones diferenciales parciales no lineales se lleva a cabo con respecto a la ecuación [14]. Los valores de la concentración son expresados en función de los grupos de especies químicas totales, como se muestra a continuación:

$$\text{Azufre total} = [A_T] = 2 \left[ S_2O_3^{2-} \right] + 2 \left[ Ag(S_2O_3)^- \right] + 4 \left[ Ag(S_2O_3)_2^{3-} \right] + 6 \left[ Ag(S_2O_3)_3^{5-} \right]$$

$$\text{Plata Total} = [P_T] = [Ag^+] + \left[ Ag(CN)_2^- \right] + \left[ Ag(CN)_3^{2-} \right] + \left[ Ag(CN)_4^{3-} \right] + \left[ Ag(S_2O_3)^- \right] + \left[ Ag(S_2O_3)_2^{3-} \right] + \left[ Ag(S_2O_3)_3^{5-} \right]$$

$$\text{Cianuro Total} = [CI_T] = [CN^-] + 2 \left[ Ag(CN)_2^- \right] + 3 \left[ Ag(CN)_3^{2-} \right] + 4 \left[ Ag(CN)_4^{3-} \right]$$

$$\text{Agente Oxidante Total} = [AO_T] = [O_2]$$

$$\text{Hidróxido Total} = [OH_T] = [OH^-]$$

A continuación se presenta en forma dimensional la ecuación de difusión de reactivos y productos en la capa de inertes (Levenspiel, 1972):

$$\varepsilon \frac{\partial [C_T]}{\partial t} = \sum_{j=1}^n \left\{ \frac{D_j}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left( R^2 \frac{\partial C_j}{\partial R} \right) \right\} + r_f - r_d \quad \dots[7]$$

La Ecuación [8], contempla los términos de velocidad de formación y de desaparición; sin embargo, los términos se cancelan al aplicar las concentraciones de los grupos totales. A continuación se muestra, a manera de ejemplo, la concentración de cianuro total aplicada a esta ecuación:

$$[CI_T] = [CN]_T + 2[Ag(CN)_2^-] + 3[Ag(CN)_3^{2-}] + 4[Ag(CN)_4^{3-}] \dots [10]$$

Aplicando la Ecuación [11] en [8] se llega a la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} \epsilon \frac{\partial [CT]}{\partial t} = & \frac{D_{[CN]_L}}{R} \left\{ R^2 \frac{\partial C_{[CN]_L}}{\partial R} \right\} + r_{f[CN]_L} - r_{d[CN]_L} + \\ & 2 \left[ \frac{D_{Ag[CN]_2^-}}{R} \left\{ R^2 \frac{\partial C_{Ag[CN]_2^-}}{\partial R} \right\} + r_{f_{Ag[CN]_2^-}} - r_{d_{Ag[CN]_2^-}} \right] + \\ & 3 \left[ \frac{D_{Ag[CN]_3^{2-}}}{R} \left\{ R^2 \frac{\partial C_{Ag[CN]_3^{2-}}}{\partial R} \right\} + r_{f_{Ag[CN]_3^{2-}}} - r_{d_{Ag[CN]_3^{2-}}} \right] + \\ & 4 \left[ \frac{D_{Ag[CN]_4^{3-}}}{R} \left\{ R^2 \frac{\partial C_{Ag[CN]_4^{3-}}}{\partial R} \right\} + r_{f_{Ag[CN]_4^{3-}}} - r_{d_{Ag[CN]_4^{3-}}} \right] \\ & \dots [i] \end{aligned}$$

Por otro lado, las velocidades de formación y desaparición se calculan con base a las constantes de equilibrio, establecidas como:

$$\frac{[Ag(CN)_2^-]}{[Ag^+][CN^-]^2} = \frac{k_f}{k_d} \dots [ii]$$

$$\frac{[Ag(CN)_3^{2-}]}{[Ag^+][CN^-]^3} = \frac{k_f}{k_d} \dots [iii]$$

$$\frac{[Ag(CN)_4^{3-}]}{[Ag^+][CN^-]^4} = \frac{k_f}{k_d} \quad \dots[\text{iv}]$$

Sustituyendo las ecuaciones [ii]-[iv] en los términos de velocidad de la Ecuación [i] se puede observar la eliminación de éstos:

$$\begin{aligned} & k_f [Ag(CN)_2^-] [Ag(CN)_3^{2-}] [Ag(CN)_4^{3-}] - \\ & k_d [CN^-]^2 [CN^-]^3 [CN^-]^4 [Ag^+]^3 + \\ & k_f [Ag^+] [CN^-]^2 - k_d [Ag(CN)_2^-] + \\ & k_f [Ag^+] [CN^-]^3 - k_d [Ag(CN)_3^{2-}] + \\ & k_f [Ag^+] [CN^-]^4 - k_d [Ag(CN)_4^{3-}] \end{aligned} \quad \dots[\text{v}]$$

Por lo tanto la Ecuación [i] queda expresada, en forma dimensional como sigue:

$$\begin{aligned} \epsilon \frac{\partial [CT]}{\partial t} = & \frac{D_{[CN]_L}}{R} \left\{ R^2 \frac{\partial C_{[CN]_L}}{\partial R} \right\} + \frac{2D_{Ag[CN]_2^-}}{R} \left\{ R^2 \frac{\partial C_{Ag[CN]_2^-}}{\partial R} \right\} + \\ & \frac{3D_{Ag[CN]_3^{2-}}}{R} \left\{ R^2 \frac{\partial C_{Ag[CN]_3^{2-}}}{\partial R} \right\} + \frac{4D_{Ag[CN]_4^{3-}}}{R} \left\{ R^2 \frac{\partial C_{Ag[CN]_4^{3-}}}{\partial R} \right\} + \end{aligned} \quad \dots[\text{vi}]$$

Para fijar numéricamente la frontera móvil (núcleo) se utilizan las siguientes variables adimensionales sugeridas por Taylor y col. (1983):

$$\eta = \frac{R - R_n}{R_p - R_n}, \quad \phi = \frac{R_n}{R_p}$$

Se utilizó el valor de difusividad del oxígeno y las concentraciones iniciales del oxígeno y del cianuro como referencia para adimensionalizar las concentraciones y el tiempo.

$$C_j^* = \frac{C_j}{C_j^o}, \quad [C_T]^* = \frac{[C_T]}{C_j^o}, \quad \tau = \frac{D_{O_2} t}{R_p^2}, \quad \Delta j = \frac{D_j}{D_{O_2}}$$

Sustituyendo las variables adimensionales en la ecuación [i] (sin los términos de velocidad de formación y desaparición) se obtiene (Taylor y col., 1983):

$$\left. \frac{\partial [C_T]^*}{\partial \tau} \right|_R = \sum_{j=1}^n \left\{ \frac{\Delta j R_p^2}{\varepsilon} \left[ \frac{\partial^2 C_j^*}{\partial R^2} + \frac{2 \partial C_j^*}{R \partial R} \right] \tau \right\} \quad \dots[\text{vii}]$$

$$\left. \frac{\partial [C_T]^*}{\partial \tau} \right|_R = \left. \frac{\partial C_j^*}{\partial R} \right|_{\eta} + \left. \frac{\partial C_j^*}{\partial \eta} \right|_{\tau} \left. \frac{\partial \eta}{\partial \tau} \right|_R \quad \dots[\text{viii}]$$

Dado que la variable adimensional,  $\eta$ , es función de  $R$  y  $R_n(t)$ ,  $R$  queda expresada como:

$$\partial R = R_p (1 - \phi) \partial \eta \quad \dots[\text{ix}]$$

y, consecuentemente  $\eta$ :

$$\left. \frac{\partial \eta}{\partial \tau} \right|_R = - \frac{(1 - \eta)(1 - \phi)}{(1 - \phi)^2} \frac{d\phi}{d\tau} \quad \dots[\text{x}]$$

donde:  $d\phi/d\tau$  = Velocidad de encogimiento del núcleo

Sustituyendo las ecuaciones [ix] y [x] en la ecuación [viii], se llega a la siguiente expresión:

$$\varepsilon \frac{\partial [C_T]^*}{\partial \tau} \Big|_{\eta} = \sum_{j=1}^n \left\{ \frac{\Delta j}{(1-\phi)^2} \left[ \frac{\partial^2 C_j^*}{\partial \eta^2} + \frac{\partial C_j^*}{\partial \eta} \left\{ \frac{2(1-\phi)}{\eta(1-\phi) + \phi} + \frac{\varepsilon(1-\eta)(1-\phi)}{\Delta j} \frac{d\phi}{d\tau} \right\} \right] \right\} \dots[\text{xi}]$$

La ecuación [xi] es la ecuación de difusión en términos adimensionales y puede ser utilizada para evaluar cualquier grupo de especies químicas totales. Su intervalo de validez es de:

$$0 < \eta < 1$$

La velocidad de encogimiento en forma adimensional está dada por la expresión:

$$\frac{d\phi}{d\tau} = \frac{C_j^*}{\rho_M} \frac{\Delta_{Ag}}{(1-\phi)} \frac{dC_{PT}}{d\eta} \dots[\text{xii}]$$

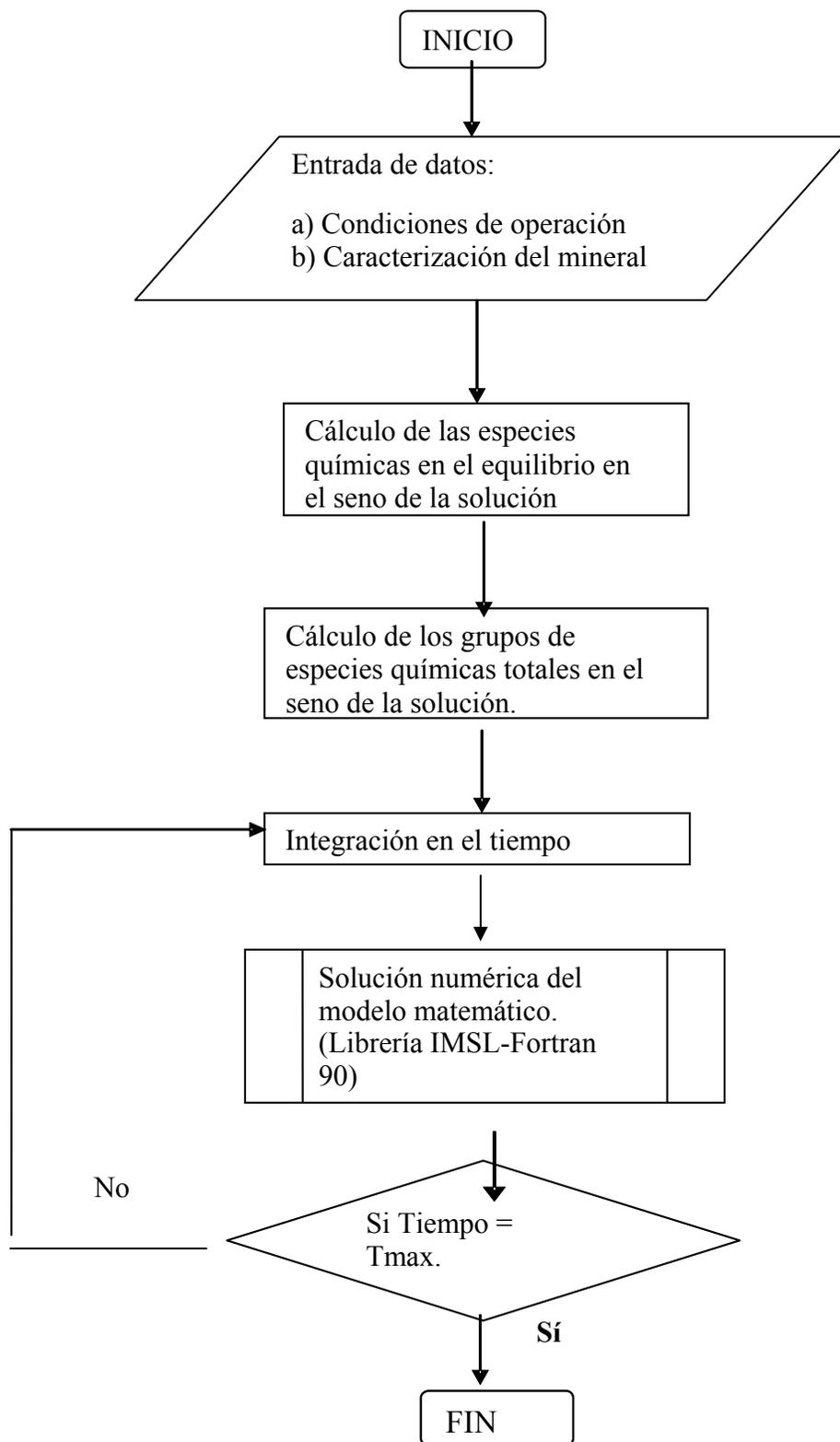
y la conversión se representa como:

$$X = 1 - \phi^3 \dots[\text{xiii}]$$

Se discretizan las ecuaciones de difusión y las condiciones de frontera utilizando los métodos de Colocación Ortogonal y de Euler, para las dimensiones radial y temporal, respectivamente (Lapidus, 1993).

El programa computacional, que resuelve el sistema de ecuaciones adimensionalizadas, se puede conceptualizar mediante el siguiente diagrama de bloques.

Diagrama de bloques



## **A.6.- Descripción de las técnicas electroquímicas**

Las técnicas electroquímicas utilizadas en este trabajo fueron: voltamperometría cíclica y cronoamperometría de pulso directo. A continuación se realiza una breve descripción de cada una de éstas.

**Voltamperometría cíclica.-** Es un método simple y directo para medir el potencial formal de una media reacción cuando ambas formas, reducida y oxidada, son estables durante el tiempo requerido para obtener el voltamperograma (Evans y col., 1983). Esta técnica permite establecer los límites de potencial para llevar a cabo la reacción en cuestión. Los picos de oxidación o reducción a diferentes potenciales y las corrientes indican la forma en que está cambiando una especie química. El cambio en la forma, posición o magnitud de un pico conocido pueden indicar algunos fenómenos tales como, pasivación superficial por una especie o la formación de otra especie conocida o desconocida.

En un principio, se establece el potencial en el cual no ocurre reacción en el electrodo. Posteriormente, se aplican potenciales más positivos o más negativos, provocando la oxidación o reducción de las especies químicas a estudiar. La velocidad de barrido de potencial permite definir la escala de tiempo de las etapas que pueden ser detectadas por esta técnica. Si el potencial se mueve hacia la oxidación, una vez que se alcanza el potencial máximo establecido, el potencial de barrido se invierte, donde se lleva a cabo la reducción de las especies químicas formadas durante el proceso de oxidación (manifestada por picos u ondas en el diagrama). Asimismo, al término del proceso de reducción, el potencial de barrido vuelve a ser invertido y llega a su término en donde se comenzó el ciclo. De igual manera, las especies químicas formadas durante la reducción pueden ser oxidadas nuevamente. En ocasiones, se llevan a cabo varios ciclos subsecuentes con el objetivo de determinar el efecto de la modificación de la interfase sobre los procesos de oxidación y reducción de especies químicas.

**Cronoamperometría.-** Se realiza un estudio de las gráficas de corriente generada como función de tiempo para diferentes potenciales impuestos (Greef, 1993). Cada potencial

impuesto establece diferentes condiciones energéticas superficiales. Las figuras mencionadas pueden indicar posibles limitaciones por difusión o bien control cinético. La combinación de los dos procesos anteriores, define a un régimen de control mixto. Para comprobar estos fenómenos se puede proceder a graficar la corriente contra el potencial impuesto. Los resultados que presenten ciertas mesetas definirán la existencia del control por difusión. Por otro lado, una relación lineal establecerá un control cinético.

El experimento inicia cuando un potencial  $E_1$  es seleccionado de manera que no se reduzca el oxidante. Instantáneamente (a tiempo igual a cero), se cambia el potencial a  $E_2$  donde la reducción del oxidante se lleva a cabo de una manera controlada en la interfase de manera que se evite la difusión. Los resultados de corriente contra tiempo obtenidos, permiten llevar a cabo la obtención de datos cinéticos de las reacciones químicas.

Los datos de la cronoamperometría permiten llevar a cabo la construcción de los diagramas de Evans (Teutli, 1990), los cuales se utilizan para la determinación de la corriente (velocidad) de la reacción.

Construcción de los diagramas de Evans:

1.- Se grafican los diferentes datos de las corrientes obtenidas a un potencial impuesto a través del tiempo para la oxidación de la especie química de interés por un lado, y por el otro, el agente reductor. La Figura A.6.1 muestra los cronoamperogramas a cuatro potenciales impuestos distintos.

2.- Se establecen los valores de tiempo en los cuales se tiene interés examinar. A tiempos muy cortos, por ejemplo menores a 0.1 s, la presencia de la carga de la doble capa está presente en los valores de corriente, lo cual influenciará en el valor de la velocidad de reacción. Una vez determinados los tiempos de análisis, se obtienen los datos de corriente para cada potencial impuesto, como se observa en la Figura A.6.2. En la figura se puede observar que a cada  $t$ , existen cuatro valores de corriente que se encuentran en cada cronoamperograma de cada potencial impuesto,  $E$ .

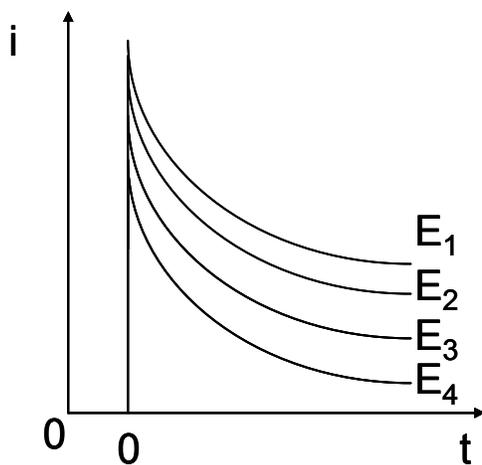


Figura A.6.1

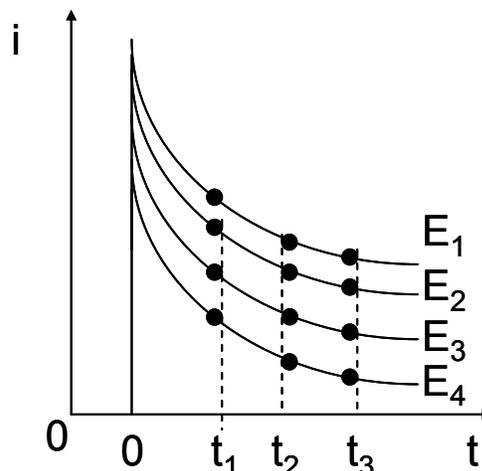


Figura A.6.2

3.- Una vez obtenidos los datos de corriente a cada potencial impuesto, se grafican éstos (el valor de la corriente debe tomarse como valor absoluto) para cada tiempo, como se observa en las Figuras A.6.3 (oxidante) y A.6.4 (reductor). En este ejemplo, ahora se generarán sólo tres curvas dado que se seleccionaron sólo tres tiempos de muestreo.

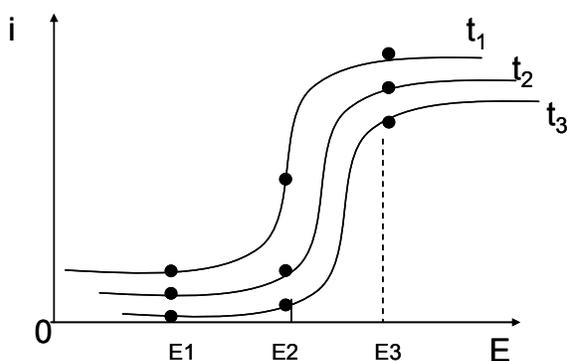


Figura A.6.3

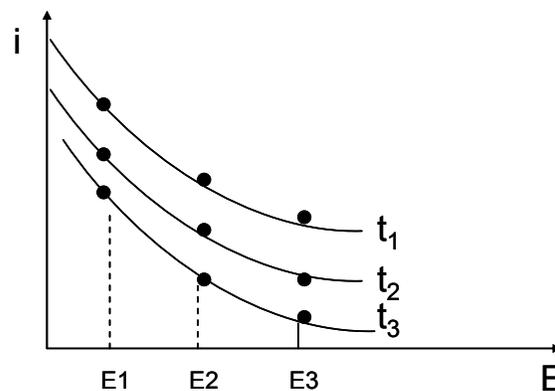


Figura A.6.4

4.- Una vez obtenidas las curvas tanto para el oxidante como para el reductor, se grafican ambas curvas a cada tiempo seleccionado en una sola gráfica, como se observa en la Figura A.6.5. En este momento la determinación de la velocidad de reacción se obtiene en cada cruce de la curva generada por el oxidante con aquella del reductor al mismo valor de tiempo seleccionado. Por ejemplo, en la figura se muestra con círculos huecos, cada cruce a cada

tiempo. En cada círculo, se establecen el valor de potencial de cruce al cual se obtiene la velocidad de reacción (corriente). Este punto de cruce entre ambas curvas representa el potencial cuando las velocidades de oxidación y de reducción son iguales e indicará si la reacción tiene un control cinético o difusivo.

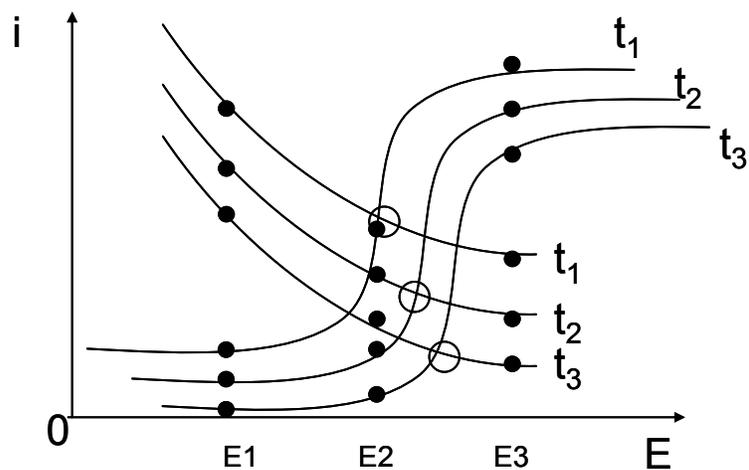
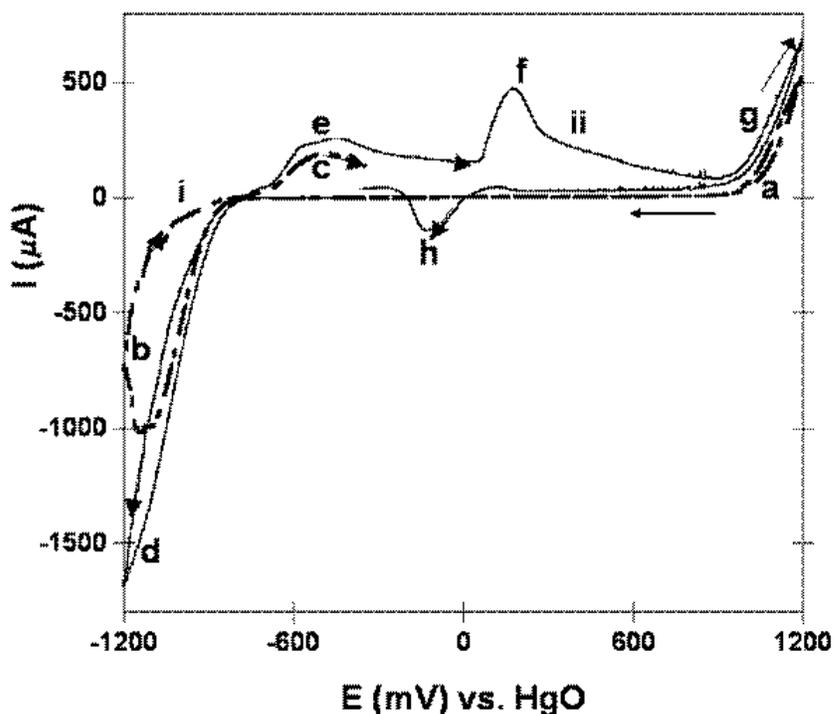


Figura A.6.5

### Apéndice A.7 Estudio voltamperométrico de los concentrados y sus residuos

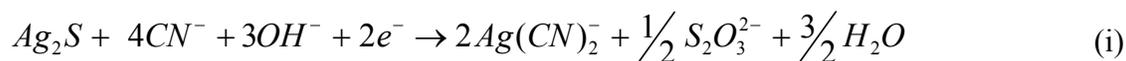
En el presente apartado se muestran los voltamperogramas obtenidos para los concentrados de alta pureza (Acantita, Pirita y reactivo analítico, SPRA), así como para los concentrados minerales (Real del Monte y Las Torres) y sus residuos, respectivamente. Los barridos de potencial se iniciaron, desde el valor del OCP resultante, en sentido positivo (1200 a -1200 mV), como en negativo (-1200 a 1200 mV), referidos al electrodo de óxido de mercurio, Hg/HgO<sub>(s)</sub>/1 M KOH, representado como HgO, E = 0.925 vs. NHE. (Ives y col. 1961)

Los voltamperogramas típicos para el reactivo analítico (SPRA) pueden observarse en la Figura A.7.1. Se realizaron los barridos de potencial iniciando en ambas direcciones: sentido positivo (Figura A.7.1i) y en sentido negativo (Figura A.7.1ii).



**Figura A.7.1.** Voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos para SPRA-CPE (30% w) en solución acuosa de  $[CN^-] = 0.3$  M, pH = 10.60. El potencial de barrido fue iniciado desde el OCP hacia: i) Dirección positiva y ii) Dirección negativa. La velocidad de barrido es  $v = 25$  mVs<sup>-1</sup>.

Cuando se realiza el barrido de potencial en sentido positivo (Figura A.7.1i), se observa una oxidación de especies químicas a valores mayores de 800 mV (pico a). Este pico corresponde a la oxidación del sulfuro de plata, que se representa como:



La especie de azufre se asume que forma iones tiosulfato, como fue identificado en trabajos previos (Luna y col., 2000).

Al invertir el barrido de potencial, se puede notar que la superficie queda ligeramente activa. A valores de potencial más negativos los procesos de reducción se manifiestan sólo hasta valores de -900 mV. El pico b de la zona catódica corresponde por un lado, a la reducción de las especies oxidadas en el barrido positivo y por el otro, al sulfuro de plata que no fue oxidado en esa zona. Las reacciones que representan el pico b son las siguientes:



Posteriormente, al invertir nuevamente el barrido de potencial se presenta un pico ancho (pico c). Este pico corresponde a la reoxidación de la plata metálica a plata (I), representada por la siguiente reacción:



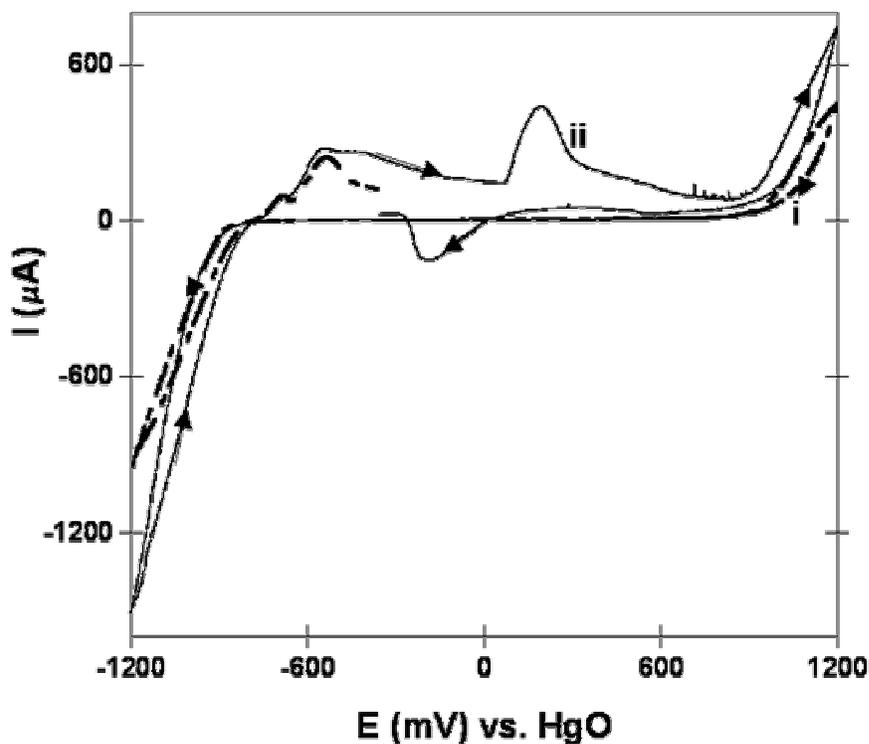
Cuando el barrido de potencial se inicia en sentido negativo (Figura A.7.1ii), se observa un pico de reducción (pico d) mayor que aquél obtenido durante el barrido de potencial positivo (pico b). En este caso se observa que la reducción de las especies químicas presentes en la interfase, requieren de una energía mayor que cuando el barrido de potencial se inicia en el sentido opuesto. La reacción química que se presenta es la siguiente:



Al invertir el barrido de potencial, se manifiesta un pico ancho de oxidación (pico e, que corresponde a la reacción iv) que posteriormente se pasiva. Cuando el barrido de potencial alcanza valores de 200 mV, se observa el rompimiento de dicha pasivación y la presencia de un pico de oxidación (pico f). A valores de potencial más positivos, se observa otro pico de oxidación (pico g) similar, en magnitud y forma, a aquél obtenido durante el barrido de potencial iniciado en sentido positivo (pico a) y que representa la oxidación de la reacción (i). Al reinvertir nuevamente el barrido de potencial, se observa que a valores de 200 mV y menos positivos se manifiesta un pico de reducción (pico h), el cual representa la reducción de las especies de plata formadas durante el barrido de potencial positivo (pico f).

Se analizaron por un lado, los valores de potencial a los cuales se manifiestan los procesos oxidativos y reductivos del sulfuro de plata. Por otra parte, se estudiaron los resultados del comportamiento voltamperométrico del blanco (electrolito, Figuras 15a y b). Una vez analizados los límites de trabajo, se procedió a realizar las voltamperometrías de acantita (concentrado de alta pureza en sulfuro de plata), la pirita (concentrado de alta pureza en sulfuro de hierro) y su residuo así como, los concentrados minerales (Real del Monte y Las Torres) y sus residuos de lixiviación.

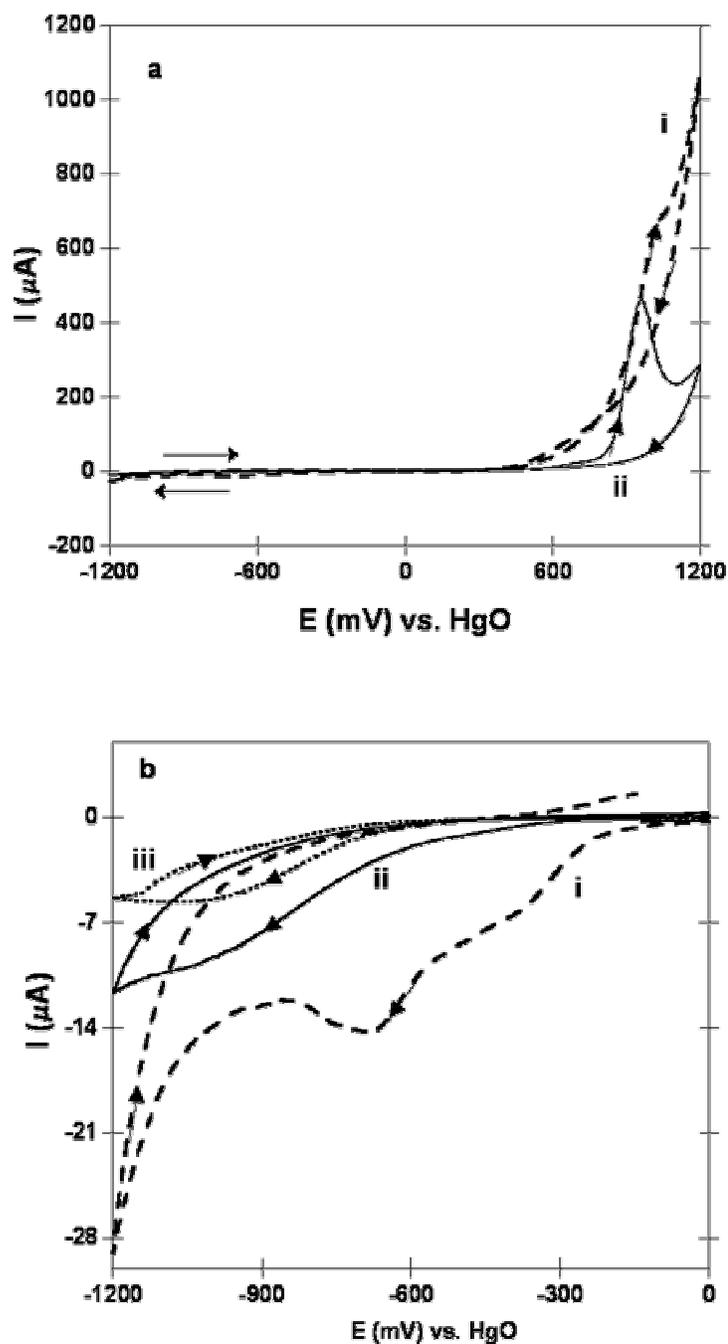
En la Figura A.7.2 se muestran los resultados típicos de algunos voltamperogramas para acantita. Puede notarse de la figura que la respuesta de los procesos de oxidación y reducción es muy similar a aquélla obtenida para SPRA, lo cual confirma la pureza en sulfuro de plata del concentrado mineral de Echo Bay (acantita). Sin embargo, cuando se inicia el barrido de potencial en sentido positivo, la reducción de las especies químicas que se forman durante la oxidación del mineral en SPRA y acantita es diferente (Figuras A.7.1i y A.7.2i). Esto indica que a pesar de que en ambos casos se oxida el sulfuro de plata, la presencia del sulfuro de hierro (contenido en acantita), modifica la interfase expuesta de tal manera que la reducción de Ag(I) requiere de un sobrepotencial más importante.



**Figura A.7.2.** Voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos para Acantita-CPE (30% w) en solución acuosa de  $[\text{CN}^-] = 0.3 \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 10.60$ . El potencial de barrido fue iniciado desde el OCP hacia: i) Dirección positiva y ii) Dirección negativa. La velocidad de barrido es  $\nu = 25 \text{ mVs}^{-1}$ .

En la Figura A.7.3 se presenta el comportamiento voltamperométrico del concentrado de alta pureza en sulfuro de hierro. Al iniciar el barrido de potencial en sentido positivo (Figura A.7.3ai), se obtiene un proceso de oxidación que inicia en valores mayores a 500 mV y continúa hasta 1200 mV (límite de barrido). Al invertir el barrido de potencial, se observan dos picos de reducción en -300 y -600 mV (Figura A.7.3bi). Al reinvertir el barrido de potencial, la formación de picos de reoxidación es nula.

Cuando el barrido de potencial se inicia en sentido negativo (Figura A.7.3ii), la respuesta es similar a la obtenida en el blanco (electrolito, Figura A.7.3iii). Al invertir el barrido de potencial, sólo a valores de potencial muy positivos ( $>600 \text{ mV}$ ) se observa el inicio de la oxidación de una especie química. Al reinvertir nuevamente el barrido de potencial la manifestación de procesos de reducción de las especies químicas oxidadas es nula.



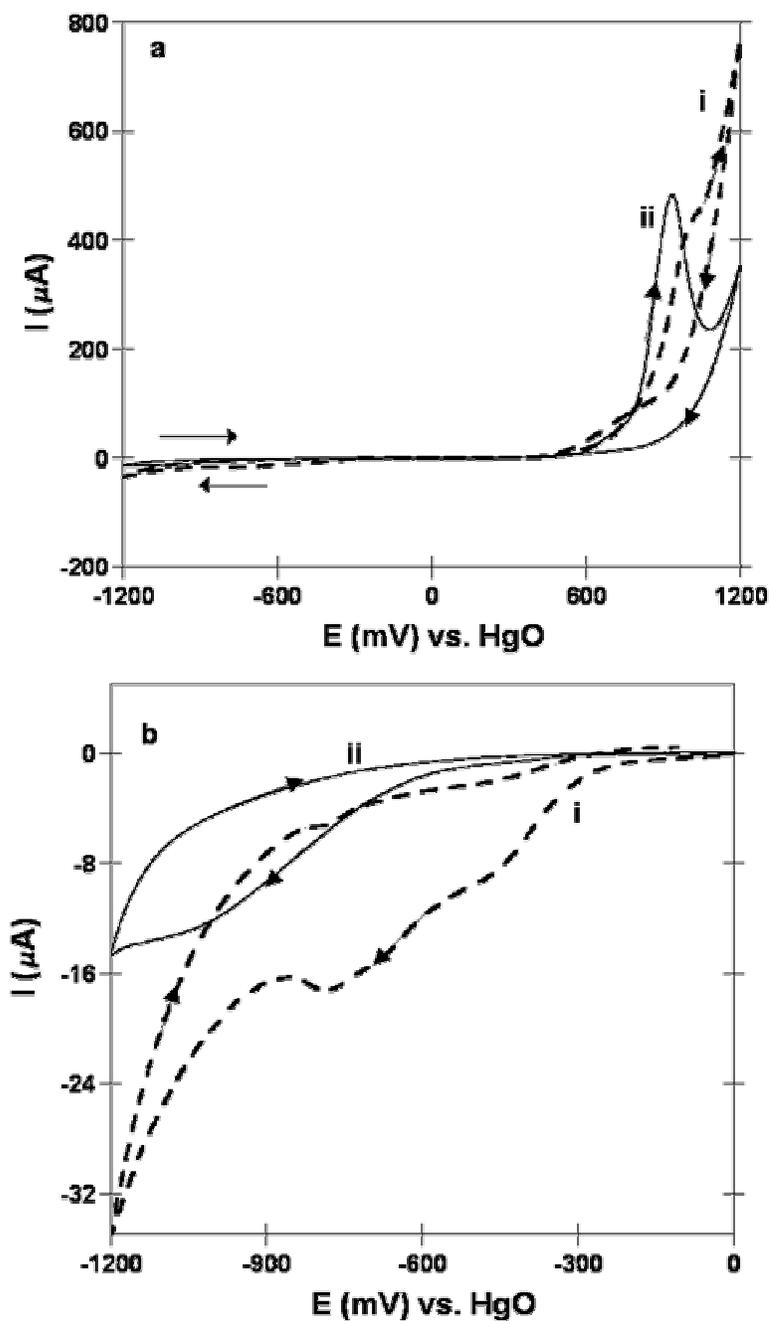
**Figura A.7.3.** Voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos para Pirita-CPE (30% w) en solución acuosa de  $[\text{CN}^-] = 0.3 \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 10.60$ . El potencial de barrido fue iniciado desde el OCP hacia: i) Dirección positiva, ii) Dirección negativa y iii) Dirección negativa del electrolito. La velocidad de barrido es  $v = 25 \text{ mVs}^{-1}$ . b) Ampliación de la zona catódica.

En la Figura A.7.3b se observa un comportamiento distinto de la pirita que depende de la dirección del barrido de potencial. Puede notarse de la figura que los dos picos de reducción formados (zona catódica) cuando el barrido de potencial comienza en sentido positivo (Figura A.7.3bi), no se observan cuando éste se inicia en el sentido opuesto (Figura A.7.3bii). Esto indica que probablemente, los cianuros del electrolito se adsorben en la interfase y la energía aplicada es insuficiente para reducir las especies químicas que se encuentran expuestas. Una vez que se invierte el potencial de barrido, las especies químicas presentes en la interfase son más difíciles de oxidar por lo que el pico de oxidación (Figura A.7.3aii) aparece a potenciales más positivos. Por esta razón, la oxidación del sulfuro de hierro es incompleta lo cual se refleja en la forma y magnitud del pico. Por otro lado, en la Figura A.7.3bi se observa que la cantidad de corriente generada por las especies químicas reducidas, no corresponde a las especies químicas oxidadas en el barrido de potencial positivo (Figura A.7.3ai), sino a otras especies químicas presentes en la interfase.

De acuerdo con la literatura (Osseo-Asare y col., 1984 y Zhang y col., 1997), las posibles especies químicas de sulfuro de hierro que podrían formarse en las condiciones experimentales utilizadas en este trabajo son:  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  y  $Fe(OOH)$ . Con respecto al ión sulfuro, éste puede ser oxidado hasta sulfatos (Zhang y col., 1997) a valores de potencial muy positivos.

Las respuestas de los procesos de oxidación y reducción para la pirita, permitirán identificar en los concentrados y sus residuos el comportamiento de ésta en los concentrados y sus residuos.

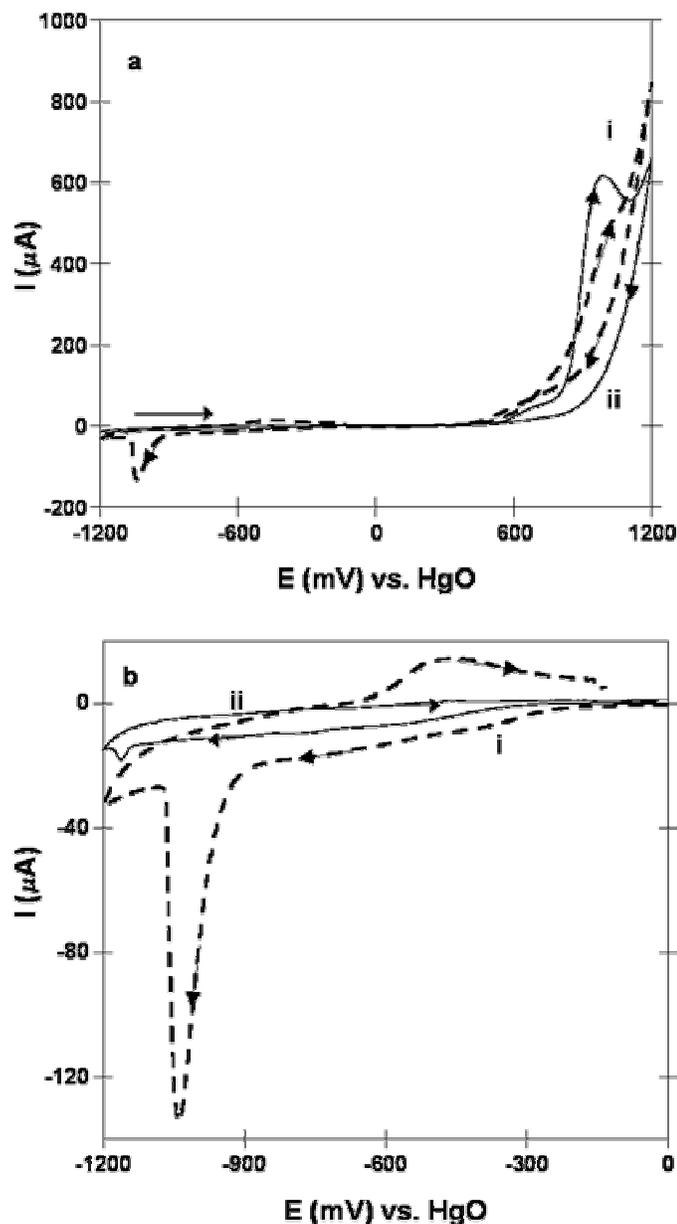
La selectividad en la cianuración de las fases de hierro es baja, lo cual fue confirmado con el balance metalúrgico (<5%) de la lixiviación de pirita en medios cianurados. Las respuestas voltamperométricas de los residuos de pirita (Figura A.7.4a) confirman este hecho. Se observa de la figura (Figuras A.7.4a y b) que la forma de los procesos de oxidación y reducción en ambos sentidos de iniciado el barrido de potencial, es similar a la Figura A.7.3a y b, que corresponde al concentrado de pirita. La cantidad de corriente para cada proceso obtenido en ambos barridos de potencial, es ligeramente menor que la del concentrado. Esto es un indicativo de la baja cantidad de hierro que se lixivia al contacto con cianuro.



**Figura A.7.4.** Voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos para el residuo de Pirita-CPE (30% w) en solución acuosa de  $[\text{CN}^-] = 0.3 \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 10.60$ . El potencial de barrido fue iniciado desde el OCP hacia: i) Dirección positiva y ii) Dirección negativa. La velocidad de barrido es  $v = 25 \text{ mVs}^{-1}$ . b) Ampliación de la zona catódica.

La respuesta del comportamiento voltamperométrico del concentrado de Real del Monte se muestra en las Figuras A.7.5a y b. En la zona anódica (Figura A.7.5a), se observa que los

picos de oxidación formados durante el barrido de potencial tanto en sentido positivo (Figura A.7.5ai) como en negativo (Figura A.7.5aii), presentan un comportamiento muy similar a aquéllos obtenidos para el concentrado de pirita (Figura A.7.3ai y aii).



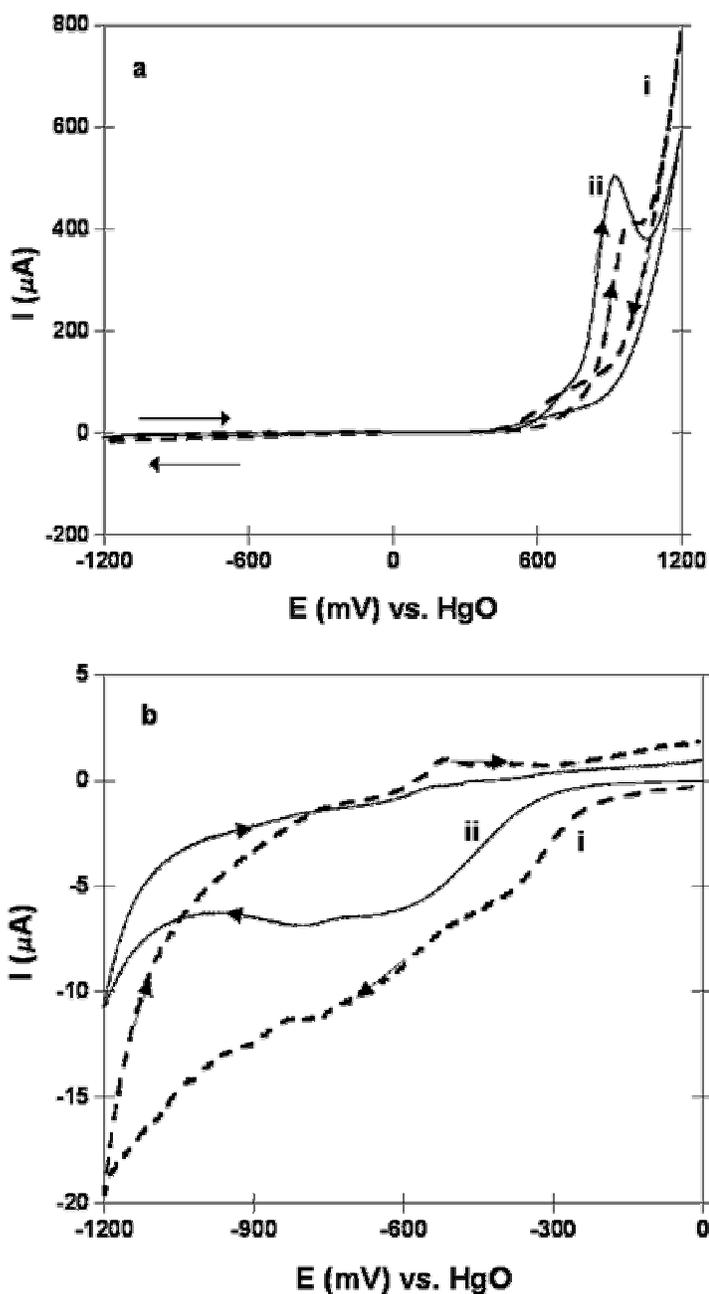
**Figura A.7.5.** Voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos para Real del Monte-CPE (30% w) en solución acuosa de  $[\text{CN}^-] = 0.3 \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 10.60$ . El potencial de barrido fue iniciado desde el OCP hacia: i) Dirección positiva y ii) Dirección negativa. La velocidad de barrido es  $\nu = 25 \text{ mVs}^{-1}$ . b) Ampliación de la zona catódica.

En cambio, las respuestas de los picos obtenidos en la zona catódica (Figura A.7.3bi y bii) para ambas direcciones de iniciado el barrido de potencial, son semejantes a acantita (Figura A.7.2).

Cuando el barrido de potencial se inicia en sentido negativo (Figura A.7.5bii), se observa un comportamiento del concentrado semejante al del electrolito (Figura 15b) sin embargo, a valores de potencial muy negativos (-1200 mV) se aprecia un pico de reducción de las especies químicas expuestas en la interfase. Cuando se invierte el barrido de potencial (Figura A.7.5aii), la oxidación de las especies químicas presentes se lleva a cabo con mayor dificultad que cuando el barrido de potencial se inicia en sentido positivo, debido a la cantidad de iones cianuro adsorbidos en la superficie de la interfase, como sucede en pirita. El pico de oxidación formado, presenta la misma forma que en pirita sin embargo, la magnitud de corriente es mayor en este caso, debido probablemente a la presencia del sulfuro de plata.

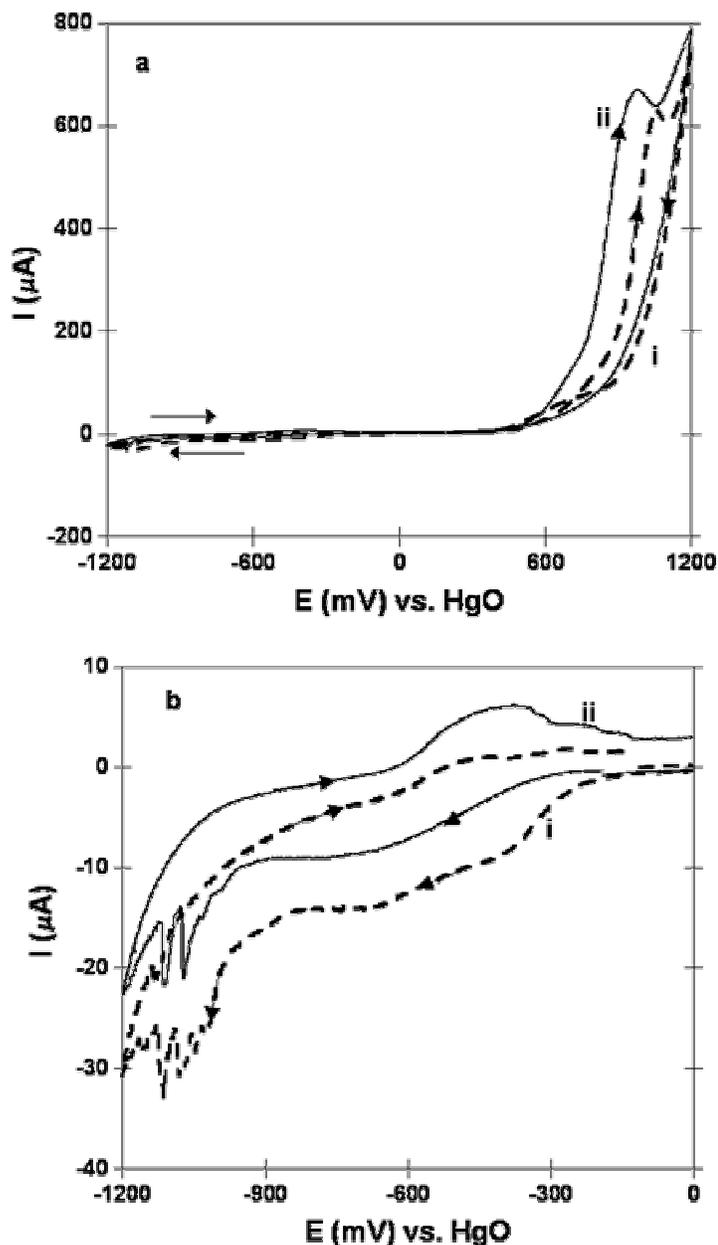
Al iniciar el barrido de potencial en sentido positivo, el pico de reducción formado en la zona catódica (Figura A.7.5bi) presenta la misma forma que aquéllos obtenidos para SPRA (Figura A.7.1i) y acantita (Figura A.7.2i). En este caso la intensidad de corriente es mucho menor debido a que la cantidad de sulfuro de plata en este concentrado es pequeña. Por otro lado, al reinvertir el barrido de potencial nuevamente, se observa la misma reoxidación que en acantita y SPRA. Esto indica que las reacciones que representan los picos mostrados obedecen a la reducción de iones plata (reacciones ii y iii), que fueron formados durante la oxidación y la reoxidación de plata metálica a plata (I) (reacción iv).

El pico formado durante la oxidación (Figura A.7.5ai) es semejante a la pirita, pero la cantidad de corriente registrada es menor que en el caso de pirita. Esto probablemente se debe a una competencia en la oxidación de los iones sulfuro provenientes tanto del hierro como de la plata. La oxidación del sulfuro de hierro no es clara porque existe un enmascaramiento en presencia del sulfuro de plata sin embargo, la presencia en el sulfuro de plata se ve reflejada en la zona catódica. La oxidación de especies químicas en este concentrado son distintas a aquéllas observadas en la pirita (Figura A.7.3bi) como se nota en la Figura A.7.5bi. En este caso los picos de reducción observados en pirita no son detectados para Real del Monte.



**Figura A.7.6.** Voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos para el residuo de Real del Monte-CPE (30% w) en solución acuosa de  $[\text{CN}^-] = 0.3 \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 10.60$ . El potencial de barrido fue iniciado desde el OCP hacia: i) Dirección positiva y ii) Dirección negativa. La velocidad de barrido es  $\nu = 25 \text{ mVs}^{-1}$ . b) Ampliación de la zona catódica.

Los voltamperogramas de los residuos de lixiviación de Real del Monte (Figura A.7.6a) muestran que en la zona anódica, los procesos de oxidación son parecidos a los manifestados en el concentrado (Figura A.7.5a), en ambas direcciones de iniciado el barrido de potencial.



**Figura A.7.7.** Voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos para Las Torres-CPE (30% w) en solución acuosa de  $[\text{CN}^-] = 0.3 \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 10.60$ . El potencial de barrido fue iniciado desde el OCP hacia: i) Dirección positiva y ii) Dirección negativa. La velocidad de barrido es  $\nu = 25 \text{ mVs}^{-1}$ . b) Ampliación de la zona catódica.

En cambio en la zona catódica (Figura A.7.6b), el pico de reducción de las especies químicas oxidadas (reducción de iones plata) es nulo, lo cual indica que la extracción del sulfuro de plata fue casi total, como se determinó en las lixiviaciones (Capítulo V). Los

procesos de reducción obtenidos en el residuo son similares a los de Pirita (Figura A.7.3bi), tanto en la zona anódica como en la catódica.

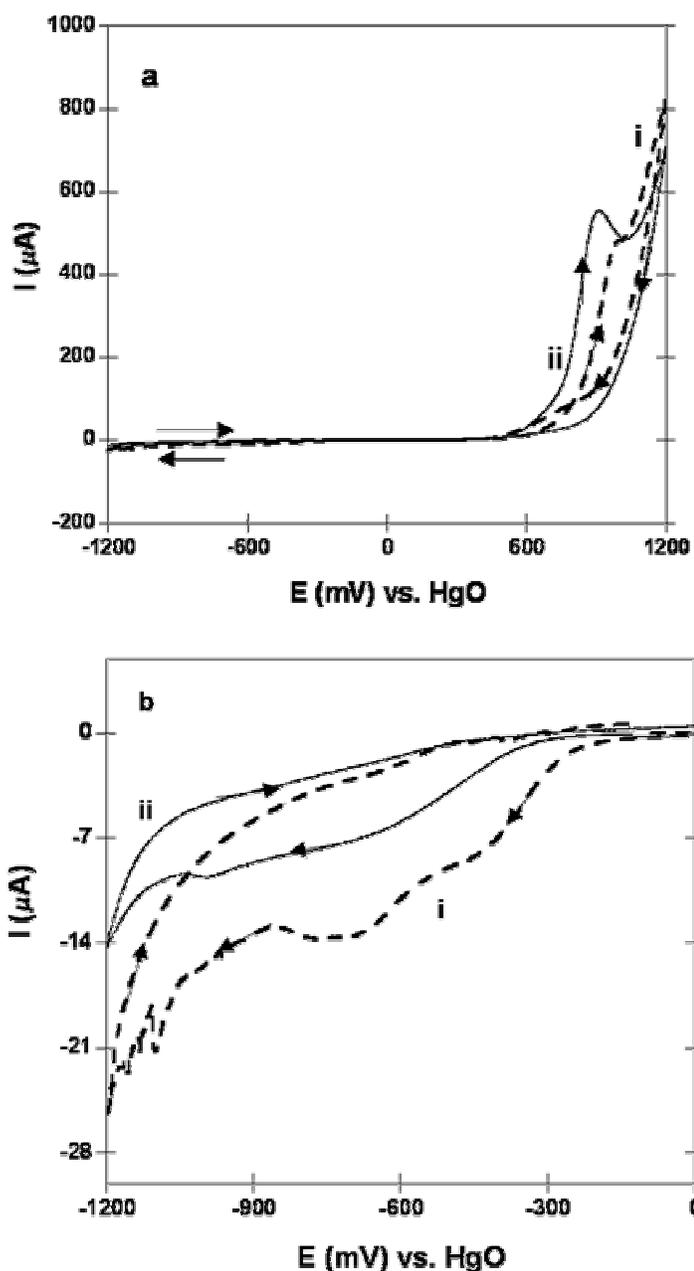
Para el concentrado de Las Torres (Figuras A.7.7a), el comportamiento de las especies químicas en la oxidación (zona anódica) es muy similar a Real del Monte (Figura A.7.5a) y pirita (Figura A.7.3a). En la zona catódica, la reducción tanto de las especies químicas oxidadas (barrido de potencial en sentido positivo), como aquéllas presentes en la interfase (barrido de potencial en sentido negativo) presentan picos muy similares. En ambas figuras (Figura A.7.7bi y bii), se observan ligeros procesos de reducción. A valores de potencial más negativos ( $>-900$  mV), se observan 3 picos de especies reducidas que son cercanos entre sí y poco definidos. Al invertir el barrido de potencial en ambos casos, se aprecia una pequeña onda de reoxidación de una especie química (adjudicada a la reacción v), que es ligeramente mayor cuando el barrido de potencial se inicia en sentido negativo. La forma de los picos indica la reducción de los iones plata que fueron oxidados y que provienen de la aguilarita (fase mineralógica de mayor abundancia) principalmente.

Al iniciar el barrido de potencial en sentido negativo (Figura A.7.7bii), la plata que se está reduciendo puede provenir de cualquiera de las fases mineralógicas. Este fenómeno probablemente se debe a que cuando se realiza la modificación de la interfase (barrido de potencial), alguna de las fases de plata pudiera quedar desprotegida de las otras fases de plata y hierro y manifestarse de la misma manera que cuando se oxida primero. Esto se ve reflejado en la zona anódica donde se obtiene el mismo pico de oxidación de Real del Monte (Figura A.7.5aii), pero con mucha menor cantidad de corriente. La protección entre fases mineralógicas y metales puede favorecer la cinética de extracción del metal de interés.

Los voltamperogramas típicos del residuo de Las Torres se presentan en la Figura A.7.8.

El comportamiento del residuo en la zona anódica es bastante parecido a pirita y Real del Monte (Figuras A.7.3a y A.7.5a). Mientras que en la zona catódica se observan cambios en la reducción de las especies químicas presentes. Cuando el barrido de potencial se inicia en el sentido positivo, los picos de reducción de las especies químicas formadas durante la oxidación, presentan el mismo comportamiento que la pirita pero con cantidad de corriente mayor. Los picos de reducción asociados a los iones plata formados durante la oxidación, han

disminuído a dos, lo cual indica que todavía permanece cierta cantidad de plata que es refractaria a la cianuración. Respecto a los picos de reducción cuando el barrido de potencial se inicia en sentido negativo, han desaparecido, lo cual indica que la plata que era reducida ha sido extraída.



**Figura A.7.8.** Voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos para el residuo de Las Torres-CPE (30% w) en solución acuosa de  $[\text{CN}^-] = 0.3 \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 10.60$ . El potencial de barrido fue iniciado desde el OCP hacia: i) Dirección positiva y ii) Dirección negativa. La velocidad de barrido es  $v = 25 \text{ mVs}^{-1}$ . b) Ampliación de la zona catódica.

Esto no implica una lixiviación total de la plata, sino que las fases de plata remanentes en el residuo probablemente, se están protegiendo con el sulfuro de hierro que se encuentra en mayor cantidad. La forma de la voltamperometría en este sentido del barrido, es muy semejante al de pirita en forma y cantidad.

Los resultados de las respuestas voltamperométricas obtenidos para los concentrados y sus residuos, indican que el comportamiento del concentrado de Real del Monte es similar a acantita en la zona catódica. Mientras que en la zona anódica se asemeja en forma y magnitud de corriente a Pirita. El residuo de Real del Monte es parecido a pirita, aún cuando algunos picos de reducción no están completamente definidos como en éste.

En el caso de Las Torres, los procesos de reducción en la zona catódica son distintos a acantita, pero se observa la reducción y reoxidación de las especies de plata que provienen de alguna de las fases mineralógicas (aguilarita, por ser la más abundante) contenidas en éste. Los procesos de la zona anódica son más semejantes a pirita, al igual que su residuo, lo cual se debe a que en Las Torres se tiene un 38% de sulfuro de hierro en el concentrado.

**A.8.- Cálculo de áreas.***Área total de sulfuro de plata expuesta en los electrodos de pasta de carbono*

El área del electrodo de trabajo se refiere a la superficie de la jeringa expuesta. Dicha área tiene un valor de  $0.0314 \text{ cm}^2$ . Sin embargo, el área total no contiene solo sulfuro de plata, se encuentra el polvo de grafito y el aceite de silicón, por lo tanto se cuantifica el % volumen que hay de sulfuro de plata. Los datos para preparar la pasta se presenta en la Tabla A.8.1.

**Tabla A.8.1 Datos de propiedades extensivas de los compuestos del electrodo de pasta de carbono.**

Variable	Grafito	Aceite de silicón	Acantita
Masa (g)	0.7	2.1972*	0.3
Densidad (g/mL)	2.267	7.324	5.1387
Volumen (mL)	0.3087*	0.3	0.058*

\* Datos calculados

Con los datos obtenidos de la tabla, se calcula el volumen total de la mezcla,  $V_M$  y se obtienen los porcentajes de cada compuesto que integra el electrodo de pasta de carbono.

$$V_M = 0.6667 \text{ mL}$$

$$\% \text{ Vol. Grafito} = 46.30$$

$$\% \text{ Vol. Silicón} = 44.99$$

$$\% \text{ Vol. Acantita} = 8.69$$

Entonces el área de sulfuro de plata expuesta en la superficie del electrodo de pasta de carbono es:  $A = 0.0314 \text{ cm}^2 \times 0.0869 = 2.72 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ . Este valor de área es el que se utiliza para calcular las velocidades de reacción en los sistemas electroquímicos.

*Área total de sulfuro de plata expuesta en los reactores agitados por lotes*

En este caso, la partícula expuesta en los reactores es toda la partícula mineral, pero sólo ciertas secciones de la superficie contienen sulfuro de plata. Esto indica que es necesario

realizar una relación de % volumen a % de área expuesta de sulfuro de plata. A continuación se muestra esta relación:

$$\% vol = \frac{vol.Ag_2S}{vol.mineral} \quad \dots[1]$$

$$\% vol = \frac{\frac{g Ag_2S}{g Ag_2S cm^{-3}}}{\frac{g mineral}{g mineral cm^{-3} mineral}}} \quad \dots[2]$$

La Ecuación [2] se puede expresar en función de las densidades del mineral y del sulfuro de plata, de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$área = Ag_2S(concentrado) \times \frac{\rho_{mineral}}{\rho_{Ag_2S}} \quad \dots[3]$$

La densidad del mineral es 5.13 g/mL de mineral.

La densidad del sulfuro de plata es 7 g/mL (Lange).

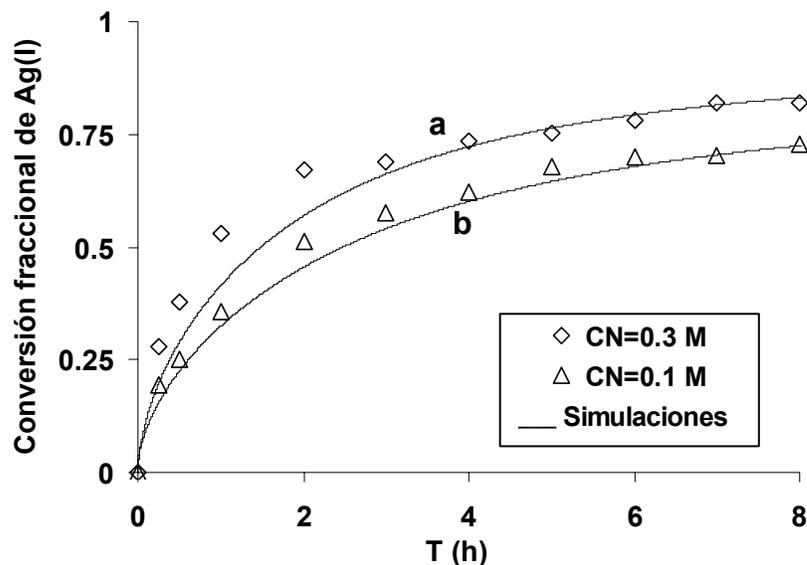
La cantidad de sulfuro de plata contenida en el mineral es de 1.2%.

El área de sulfuro de plata calculada es  $8.8 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ min/cm}^3 \text{ Ag}_2\text{S}$ . Esto indica cuánto sulfuro de plata se encuentra expuesto en la superficie de la partícula. Este valor es el que se utiliza para calcular la velocidad de reacción en los sistemas químicos.

### A.9.- Modelado de las lixiviaciones de Las Torres

Se aplicó el mismo modelo matemático, utilizado para el concentrado de Real del Monte (Luna y col., 2000), para describir la lixiviación de aguilarita. Aunque son dos fases distintas, ambos están controlados por la oxidación del sulfuro. Se dejó como variable ajustable el valor de la constante de solubilidad,  $K_{ps}$ , que no está reportado para esta fase,  $Ag_4SeS$ .

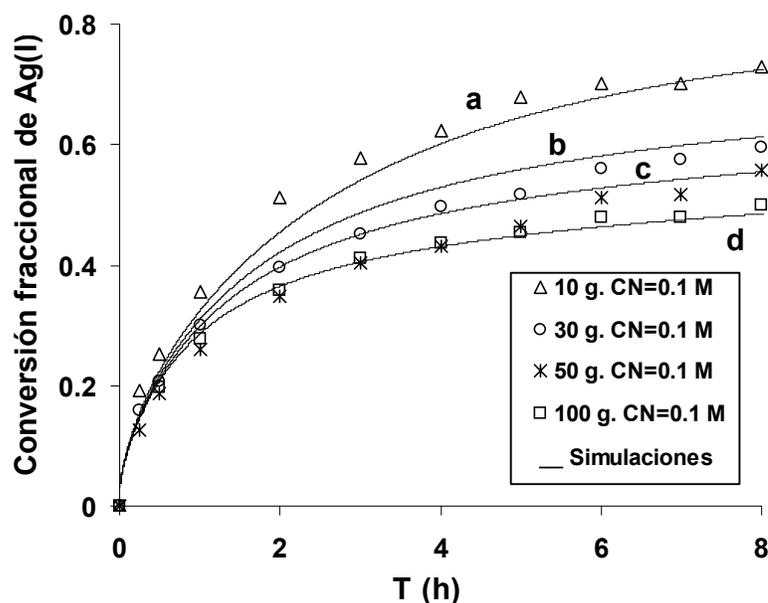
Los resultados de las simulaciones y los valores experimentales obtenidos para el concentrado de Las Torres se muestran en la Figura 38. El valor del número de Damnköhler que mejor ajusta los datos experimentales fue de  $3 \times 10^{-3}$ , el cual indica un control por la reacción. Por otro lado, el valor de la constante de solubilidad obtenido corresponde a  $2.8 \times 10^{-55}$ , el cual es cinco órdenes de magnitud menor que el correspondiente para el sulfuro de plata ( $1.15 \times 10^{-50}$ ) y se acerca al del selenuro de plata (Smith y col., 1976).



**Figura A.9.1.** Resultados del modelo comparados con los datos experimentales obtenidos para Las Torres a 10 g de concentrado/L solución lixivante y distintas concentraciones de cianuro. El pH fue ajustado a 10.60 y  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Es evidente de la figura que aún cuando la concentración de cianuro varía, las simulaciones predicen el comportamiento de las lixiviaciones utilizando el mismo valor del número de Damnköhler, así como la constante del producto de solubilidad (Luna y col., 2000). En este

caso a primera instancia parecería que no hay un efecto de la concentración de cianuro en la velocidad de reacción; sin embargo, dado que esta es una de las condiciones de frontera del modelo y está expresada en función del  $K_{ps}$ , se decidió analizar cómo afectaba la concentración de cianuro en los iones plata y sulfuro que iban siendo liberados (Luna y col., 2000). Se concluye que a medida que la concentración de cianuro aumenta, los iones de plata libre van disminuyendo y la cantidad de iones sulfuro aumenta.



**Figura A.9.2.** Resultados del modelo comparados con los datos experimentales obtenidos para Las Torres a la misma concentración de cianuro y distintas relaciones de sólido/L solución lixivante. El pH fue ajustado a 10.60 y  $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

En la Figura A.9.2 se observa que cuando la relación de sólido/líquido es pequeña (Figura A.9.2a), la fracción de metal extraída es más alta. En cambio cuando dicha relación es muy grande (Figura A.9.2d), el porcentaje de metal lixiviado es bajo debido a que la interfase se satura. En este caso, el ajuste del modelo es muy cercano a los resultados experimentales, a pesar de la variación en la relación de sólido/líquido.

Es importante aclarar que la expresión de la velocidad de reacción (Ecuación [31]), tiene sentido físico para el sulfuro de plata, pero no para la aguilarita cuya fórmula es  $\text{Ag}_4\text{SeS}$  (ver Sección V.2). En esta fase, el agente oxidante puede actuar sobre las especies de azufre y de

selenio, lo cual podría generar una competencia entre ambas especies por el oxígeno. Dicha competencia puede retardar la liberación de los iones plata y por ende la extracción de ésta. La complejidad de la oxidación de la aguilarita requiere mayor estudio para una mejor interpretación de la velocidad de extracción, sin embargo, dada la escasez y baja rentabilidad de este mineral, se decidió no indagar más.