

**“PRETRATAMIENTO REDUCTIVO
ELECTRO-ASISTIDO PARA
LIXIVIACIÓN DE METALES
PRECIOSOS A PARTIR DE FASES
REFRACTARIAS”**

QUE PRESENTA

Dafnis Aguilar Farrera

**PARA OBTENER EL GRADO DE
Maestro en Ciencias (Ingeniería
Química)**



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
DIVISIÓN CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
ASESOR:**

Dra. Gretchen Lapidus Lavine

Viernes 25 Junio 2010

AGRADECIMIENTOS

Un agradecimiento muy especial a mi asesora Dra. Gretchen Lapidus por su infinita paciencia y por su apoyo incondicional, en el desarrollo de este proyecto.

Al jurado revisor

Rosa Luna

Alejandro Alonso

Por su apoyo y las valiosas aportaciones, que me ayudaron a enriquecer el trabajo de investigación.

A mis todos mis camaradas de quienes he aprendido mucho en especial de Alan y Juan.

A mis compañeros: Agus, Rocha, Alex, Vicky, Luis, Mat, el Doc, Lety, Liz, Eliezer, Paty, J.C. y Lucy, Juan Carlos (ESEF)..... gracias por las porras.

A todos los maestros de la UAM por las lecciones de vida

DEDICATORIA

A mi madre María Luisa (Malicha) Farrera Escobar, por todo su cariño, apoyo y paciencia. Por todas las muestras de amor que me ha dado toda la vida, pero principalmente en los días de la operación, cuando pudimos dedicarnos más tiempo para conocernos.

A mi padre Francisco Fernando Aguilar Méndez sin cuyo apoyo no habría podido seguir en este proyecto empezado en el 2006 y cuya educación ha marcado mi vida para siempre.

A mi princesa Iraida (Dada), por estar a mi lado a cada momento, en las buenas y en las malas. Por ser mi mayor motivación e inspiración en la vida.

A mis hermanos Fernando y Francisco, por compartir tantos momentos y esperando que hagan realidad sus sueños, y los busquen en el lugar que sea necesario..... hasta encontrarlos.

A mis camaradas del MILITANTE y la Corriente Marxista .Internacional.

RESUMEN:

En el presente trabajo, se muestra el estudio de la extracción de plata por lixiviación con Tiourea-DSFA contenida en el concentrado mineral de Las Torres, el cual previamente fue sometido a un proceso reductivo. Esto último fue realizado en reactores tipo batch, donde se colocó un electrolito (H_2SO_4) y se agitó mecánicamente. Se aplicó una corriente empleando una fuente de poder y dos electrodos, el cátodo de Aluminio Reticulado. y el ánodo de DSA® (Titanio recubierto de óxido de Rutenio), modificando posteriormente cuatro variables que influían en el proceso: temperatura del electrolito (H_2SO_4), concentración del electrolito (pH), intensidad de corriente (i), y la configuración de la celda electroquímica.

Inicialmente se analizó la lixiviación directa del mineral, posteriormente el efecto de ácido sulfúrico 1.0 M como pretratamiento del mismo, sin embargo, se determinó que aún cuando la cantidad de plata es muy pequeña (1%), el proceso reductivo mejoraba significativamente la lixiviación posterior. Durante el proceso reductivo se dio seguimiento a los iones de hierro (Fe^{2+}) como los indicativos de la desintegración del mineral, la extracción de éstos fueron en la mayoría de los casos directamente proporcionales a la extracción de plata en la lixiviación.

Las concentraciones del electrolito analizadas fueron 0.5 M, 1.0 M y 2.0 M de ácido sulfúrico, la intensidad de corriente empleada fueron 0.7 A, 1.0 A y 1.3 A y las celdas empleadas fueron dos diferentes, una de las cuales tenía una membrana aniónica que separaba el material en contacto en el ánodo y en el cátodo; en la otra celda el material está en contacto con ambos electrodos. En todos estos casos la extracción de hierro fue proporcional a la posterior lixiviación de plata. Cuando se estudió el efecto de la temperatura del electrolito (a 25 °C y 40 °C.) se determinó que el único caso donde este fenómeno no se confirmó fue cuando se elevó 40 °C esto probablemente se deba a la reacción con hierro de las fases no refractarias o a la modificación del mineral que evitó una buena lixiviación.

Para analizar los residuos sólidos de cada uno de los procesos, se realizaron con ellos electrodos de pastas de carbono, los cuales fueron analizados mediante la técnica electroquímica de voltamperometría cíclica. Por este estudio se determinó que el proceso de reducción activa la superficie del mineral dejando expuestas algunas fases de plata que son más fácilmente lixiviables.

INDICE

1.INTRODUCCION	2
2. ANTECEDENTES	6
2.1 Procesos Oxidativos	6
Cianuración	7
Tiosulfato	8
Tiourea	9
2.2 Procesos Reductivos	10
3. DEFINICION DEL PROBLEMA	14
4.OBJETIVOS	15
4.1 Objetivo General	15
4.2 Objetivos Particulares	15
5. METODOLOGIA	16
5.1 Diagramas de predominancia de tipo Pourbaix (Eh vs pH)	17
6. METODOS EXPERIMENTALES	19
6.1 Equipo y materiales	20
6.2 Metodología para estudio cuantitativo (Macroelectrolisis)	21
7 RESULTADOS	25
7.1 Diagramas de tipo Pourbaix	25
7.2 Reducciones Electro-asistidas	32
Configuración de celda	33
Efecto de la intensidad de corriente	37
Efecto de la concentración de H ₂ SO ₄	33
Efecto de la Temperatura	41
7.3 Caracterización del residuo Sólido	43
8. DISCUSIÓN	50
9. CONCLUSIÓN	53
BIBLIOGRAFIA	55
APENDICES	58
APENDICE A: Mineralogía de la Plata	58
APENDICE B: Constantes de Formación	59
APENDICE C: Reacciones de lixiviación de Tiourea	60

1.INTRODUCCION

A lo largo de la corteza terrestre se encuentran distribuidos todos los elementos, incluso aquellos que, como el hierro y el níquel, se hallan concentrados principalmente a grandes profundidades. Así pues, el hombre puede disponer para su uso de todos los metales que integran la tierra. Sin embargo, la extracción de estos metales se ha enfrentado con un problema grande, ya que generalmente en las menas, el mineral y el material de poco valor (ganga), se encuentran íntimamente mezclados. Además, es muy frecuente que las mezclas resultan en combinaciones químicas muy estables, que se ve reflejado en una dificultad para su extracción selectiva (Morral y cols, 1982).

Durante el 2008 México ocupó el segundo lugar a nivel mundial en producción de Plata (Ag), la cual alcanzó un volumen de 3,241 toneladas (103.3 millones de onzas Troy). El precio promedio de la plata en 2008 fue de 15.0 US\$/oz, lo cual generó \$22,467 millones de pesos. La industria minera tiene una contribución importante en la economía nacional; la aportación de la minería es del 1.1% del producto interno bruto, y el valor de su producción equivale al 79% de los ingresos generados por el turismo (CAMIMEX, 2008).

No obstante, debido a que con el paso de los años las menas ricas en Plata han disminuido, se ha puesto atención en el tratamiento de minerales que contengan pequeñas cantidades de Plata y que al mismo tiempo su extracción sea económicamente redituable. Además, es cada vez más frecuente hallar la Plata en fases difíciles de lixiviar. Este es el caso del mineral proveniente de Industria Minera Las Torres S.A. (Guanajuato), en cuyos estudios mineralógicos se han encontrado fases sulfuradas complejas que contienen Plata. En la naturaleza la Plata puede existir en diversas fases mineralógicas, las cuales dependiendo de sus minerales huéspedes reaccionan de manera distinta ante los procesos extractivos (Gasparrini, 1984). Actualmente se conocen más de 200 fases mineralógicas de Plata y es tarea de la metalurgia extractiva separar los metales de mayor interés hasta la producción en un estado de relativa pureza para poder utilizarlos.

Para liberar los valores metálicos, el pretratamiento mas usado para este tipo de concentrados sulfurados es de tipo pirometalúrgico, conocido como “tostado” (roasting), el cual consiste en aplicar calor en presencia de oxígeno y quemar el azufre de los minerales, lo cual provoca

grandes emisiones de dióxido de azufre. Actualmente las normas ambientales prohíben mandar dicho contaminante hacia la atmósfera, por lo cual muchas industrias se han visto en la necesidad de invertir en costosos sistemas que atrapan el dióxido de azufre y que posteriormente utilizan para producir ácido sulfúrico como subproducto. La combinación de los altos costos operacionales y las restricciones ambientales, incrementaron el costo de la extracción de metales preciosos por pirometalurgia (Mariden, y House, 2006).

Como una alternativa a esta técnica, hace aproximadamente dos siglos, se introdujeron comercialmente los procesos hidrometalúrgicos para la recuperación de metales preciosos, caracterizándose por el empleo de soluciones acuosas. Entre las ventajas de los tratamientos hidrometalúrgicos, es que generalmente se llevan a cabo a menos de 100°C y las corrientes de proceso son diluidas, esto significa un ahorro de combustible y menor riesgo de originar fenómenos de corrosión (Mariden, y House, 2006).

El tratamiento hidrometalúrgico mas usado desde fines del siglo XIX para extracción de Plata, conocido como cianuración, presenta bajas eficiencias de recuperación en minerales con alto contenido de sulfuros, ya que el agente oxidante no actúa sobre el metal, sino sobre el anión (S^{2-} o una variante oxidable). Por eso, su comportamiento es distinto al de la Plata metálica. Este tipo de minerales son conocidos como fases refractarias.

Durante los últimos 40 años, muchos investigadores han enfocado su esfuerzo en el tratamiento de estas fases refractarias. De esta forma varias líneas de investigación se han desarrollado, como la oxidación a alta presión de fases sulfuradas, la cual demostró ser eficiente, pero los altos costos operacionales han dado pauta a nuevas búsquedas. Durante los años 70 y 80's del siglo pasado, se realizaron investigaciones para desarrollar oxidaciones con bacterias para tratar fases refractarias; este tipo de tecnología tiene como ventaja un ahorro de costos importantes y ventajas ambientales, debido a que casi no contaminan. El único inconveniente es que los tiempos de operación son sumamente largos comparados con la pirometalurgia u otros métodos. Por lo anterior, en los últimos años el desarrollo de los proyectos se ha encaminado al estudio de nuevos tratamientos de los minerales, así como a la búsqueda de nuevos agentes lixiviantes que mejoren la eficiencia de extracción de los metales de interés.

El presente trabajo, se desarrolló para determinar los parámetros que afectan la cinética de reducción de fases refractarias, con contenido de Plata en fases refractarias; esta reducción a su vez, se verá reflejada en la subsecuente lixiviación. De esta manera, la observación de comportamientos en los concentrados minerales que fueron sometidos a una reducción mediante el uso de técnicas electroquímicas, variando los parámetros, ayudaron en la interpretación de los resultados obtenidos en los sistemas.

El trabajo se encuentra estructurado en nueve capítulos más que a continuación se describen brevemente:

Capítulo 2. Antecedentes.- En este capítulo se muestra una revisión del estado del arte en los ámbitos electroquímico y químico que se han desarrollado para interpretar los procesos oxidativos y reductivos en el tratamiento de los minerales. Los aciertos y deficiencias de los trabajos que han sido desarrollados a la fecha dan la base para plantear los objetivos, alcances y aportaciones del presente trabajo.

Capítulo 3. Definición del problema.- En el contenido de éste se plasman las hipótesis y restricciones bajo las cuales fue estructurado el problema propuesto. Las limitaciones, producto de reacciones parásitas que afectan la concentración de reactivos, intervienen en la reacción de reducción del mineral.

Capítulo 4. Objetivos.- En este capítulo se describen las metas que se buscan alcanzar, haciendo uso de los métodos teóricos y el desarrollo experimental.

Capítulo 5. Métodos Teóricos.- Aquí se describe el uso de los Diagramas de tipo Pourbaix, mediante los cuales se describen el comportamiento de los minerales comprendidos en el estudio cuando se cometen a procesos de reducción y oxidación. Este tipo de diagramas ayuda a conocer las especies estables durante el proceso redox.

Capítulo 6. Métodos Experimentales.- 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 lixivaciones en el reactor de tanque agitado por lotes, como los variantes medibles que se manejaron, tales como, intensidad de corriente,

I.Q. Dafnis Aguilar Farrera
concentración de ácido sulfúrico, temperaturas y porcentaje de sólidos en el pretratamiento reductivo. De la misma manera, en la parte electroquímica, se describe la preparación del electrodo de trabajo utilizado (electrodos de pasta de carbono) para los estudios de caracterización del concentrado y de los residuos. Finalmente, se menciona el estudio mismo de la caracterización mineralógica, aplicada a los concentrados y sus residuos.

Capítulo 7. Resultados.- En este capítulo se muestra el estudio integral de las lixiviaciones, tanto reductiva (electro-asistido) como oxidativa (con soluciones de tiourea/DSFA [agente oxidante]) y los resultados de las caracterizaciones por voltamperometría, aplicada al concentrado mineral y los residuos de las lixiviaciones. Además, se comparan las caracterizaciones de los diferentes residuos, relacionándolas con las condiciones de pretratamiento.

Capítulo 8. Discusión.- Se analizan los resultados obtenidos y se realiza una breve discusión sobre las posibilidades de mejorar la extracción de Plata.

Capítulo 9. 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. Los datos de las constantes de formación que fueron necesarias para realizar los diagramas de tipo Pourbaix, así como las reacciones que se llevan a cabo en el proceso de oxidación de la Tiourea para la formación de Disulfuro de Formamidina (DSFA), que se encuentran reportado en la literatura, son referenciados en esta sección.

2. ANTECEDENTES

En la hidrometalurgia se utilizan procesos oxidativos o reductivos para extraer el metal de interés; éstos pueden ser empleados como el proceso principal o como pretratamientos, es decir como un paso previo al proceso principal. En este capítulo se analizan los métodos hidrometalúrgico que han sido desarrollados para el tratamiento y extracción de metales preciosos (Oro, Plata y Cobre) hasta la actualidad.

La lixiviación (ó extracción líquido-sólido) es un método hidrometalúrgico adecuado en el uso de menas de baja ley ya que, debido a su alta selectividad, se obtienen productos de alta pureza. Una solución lixivante consiste en agentes químicos disueltos en agua (u otro solvente polar), los cuales tienen la función de disolver al ión metálico, y de mantenerlo complejado en la misma solución. Posteriormente, se recuperan los iones metálicos por diversos métodos, tales como cementación ó electro-recuperación directa (Habashi, 1992).

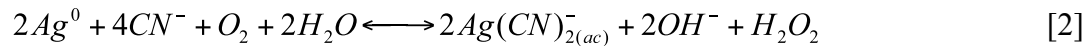
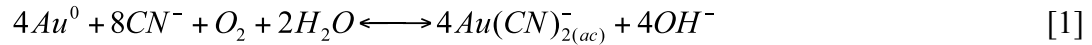
Existen una serie de variables que influyen decisivamente en la elección del agente lixivante idóneo para cada operación, como son las siguientes: naturaleza de la mena o del material que hay que disolver, posibilidades de regeneración, precio y acción corrosiva del agente lixivante y condiciones operacionales, tales como la temperatura, el tiempo de contacto, la concentración y el pH. En cualquier procedimiento de lixiviación, hay tres factores importantes: poner el disolvente en contacto con el material que se ha de lixiviar, con el fin de permitir la disolución del metal; separar la solución formada del residuo sólido y precipitar el metal de la solución.

2.1 Procesos Oxidativos

Un proceso oxidativo consiste en utilizar algún agente para oxidar alguno de los elementos en la fase que contiene la Plata. Se ha investigado extensamente la extracción de metales preciosos en este tipo de proceso, ya que incluyen una gama amplia de sistemas y por su aparente sencillez.

Cianuración

Desde su invención, la cianuración ha sido el método estándar en la recuperación de metales preciosos. Las reacciones generales que se presentan en la recuperación de oro y plata metálicos son las siguientes (Habashi, 1967):



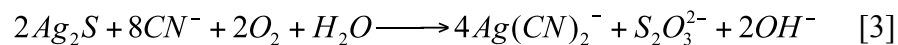
Debido a su alto grado de complejación con la plata, el ión cianuro es muy eficiente en la extracción de este metal en estado nativo (Smith y Martell, 1976). Las condiciones de operación establecen que la solución lixiviante deberá mantenerse a un valor de pH alrededor de 10, con adiciones de cal o sosa,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

Aunque el proceso de cianuración se aplica industrialmente, éste presenta algunos inconvenientes importantes:

- La velocidad de lixiviación es muy baja, debido a las mismas condiciones de operación dictadas por la toxicidad del cianuro, en las cuales no es posible utilizar agentes oxidantes más fuertes, como el Fe^{3+} . Asimismo, el oxígeno en bajas concentraciones no tiene la capacidad necesaria para atacar la estructura cristalina que tiene la plata en los minerales refractarios y/o arcillosos, por lo que la cianuración resulta incosteable para el uso directo de estos minerales.
- El ión cianuro tiene una baja selectividad como agente complejante, actuando sobre otros iones producidos en la oxidación (metales cianicidos), tales como el hierro, cobre, plomo y arsénico, que provocan consumos excesivos de cianuro. Debido a esto, se someten los minerales a un proceso de concentración por flotación. Aun así, la extracción de plata a veces es poco rentable al concentrarse los metales cianicidos (Charley, 1983). En el caso particular del plomo, éste pasiva la superficie de la plata formando un complejo sólido con el cianuro (Habashi, 1970, Hiskey, 1984).

- La elevada toxicidad del cianuro ocasiona problemas operacionales, con severas restricciones ambientales y elevados costos en el tratamiento de la solución lixivante para la descarga de desechos al ambiente.

En el año 1999, Luna Sanchez y cols investigaron la reacción de cianuración del sulfuro de Plata usando el oxígeno como agente oxidante, y determinaron que el paso controlante de la velocidad de disolución de la plata era la oxidación del ión sulfuro para formar la especie química de tiosulfato, liberando el complejo predominante dicianurato de plata.



Los investigadores determinaron que la efectividad de este método está relacionada con la complejidad de las fases sulfuradas que se lixivian. Para el caso de la Acantita (Ag_2S), la eficiencia en la recuperación es muy alta, sin embargo el estudio comparativo con otras fases sulfuradas demostró que las fases Freibergita ($Ag_6Cu_4Fe_2Sb_3AsS_{13}$), Polibasita ($Ag_{12}Cu_4Sb_2S_{11}$) y Hesita (Ag_2Te), son especies químicas refractarias a la cianuración, mientras que la Aguilarita (Ag_4SeS) fue lixiviada lenta, pero totalmente.

Tiosulfato

Entre la variedad de alternativas al proceso de cianuración sobresale el Tiosulfato, el cual se emplea principalmente en los lugares donde las regulaciones ambientales no permiten el uso de Cianuro. El Tiosulfato ha sido investigado con fases refractarias, debido a que a pesar de su limitada extracción, no se consume en grandes cantidades. Las investigaciones han demostrado que el Tiosulfato como medio lixivante es más efectivo cuando contiene un agente oxidante como Cu^{2+} ó Fe^{3+} . Utiliza además un estabilizador del oxidante amoniaco para el cobre y oxalato para hierro.

Briones y Lapidus (1998) realizaron un estudio para lixiviación de un sulfuro de Plata en un sistema Tiosulfato-amoniaco-ion cúprico. Demostraron que la proporción de amoniaco/Tiosulfato

influye en la velocidad de extracción de Plata. La solubilidad de Plata y su extracción se vieron favorecidas a pequeños valores de esta razón.

Por su parte Jeffrey (2001) realizó una investigación, lixiviando oro y plata metálicos en el sistema Tiosulfato-amoniaco-ion cúprico usando una microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo rotatoria (REQCM), mediante la cual midieron los cambios de masa, con lo cual obtuvo la velocidad de lixiviación para un amplio rango de concentraciones en la solución. Se encontró que la velocidad de lixiviación de Plata esta limitada por la difusión de la tetramina cúprica y que en el estado estacionario la reacción depende de la concentración de Tiosulfato, amoniaco y cobre.

No obstante lo anterior, se ha observado que la inestabilidad de tiosulfato no permite la utilización de agentes oxidantes ó reductores fuertes, necesarios para liberar la Plata de las fases refractarias. Además, cualquier pretratamiento puede incidir negativamente en el balance químico delicado de la lixiviación posterior con el sistema de Tiosulfato.

Tiourea

La Tiourea sobresale como agente lixivante, debido a su alto grado de complejación y selectividad para la Plata y el Oro. Además, las soluciones de Tiourea presentan menos toxicidad que el cianuro. Se han realizado estudios comparativos del uso de cianuración y acidotiureación con diversos agentes oxidantes como ion férrico (Fe^{3+}), peróxido de hidrogeno (H_2O_2) y oxígeno (O_2) a elevada presión, sobre minerales con contenido de Oro, Plata y Cobre (Piper y Hendrix, 1981; Bilston y cols, 1984; Gabra, 1984; Nomvalo, 1986; Sandberg y Huiatt, 1986; Maldonado y Lapidus, 1991, Antonijevic 2004). Como producto de estos estudios se concluyó que el sistema donde se utiliza ion férrico como agente oxidante en Tiourea era el más eficaz para la extracción del metal de interés.

Estudios posteriores determinaron que estos agentes oxidaban parcialmente la propia Tiourea a Disulfuro de Formamidina (DSFA, la cual procede lentamente en presencia de oxigeno, pero es acelerado por agentes oxidantes más poderosos como el ion férrico, peróxido de hidrogeno o ozono):



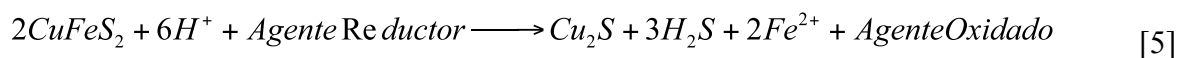
El DSFA es capaz de oxidar Oro y Plata en soluciones de Tiourea. En la literatura se ha reportado la oxidación química del DSFA, en sistemas poco controlados y por esa razón ha habido mucha destrucción, es decir, el paso de DSFA a azufre elemental y cianida. (Preisler y Berger, 1947, Hiskey, 1984)

López-Escutia y cols. investigaron la electro-oxidación de Tiourea en una reacción anódica bien controlada, con buena eficiencia y minimizando la degradación irreversible. El DSFA es el primer paso en el proceso de oxidación de Tiourea y cuyo proceso es reversible. Las propiedades del Disulfuro de Formamidina (DSFA), como agente oxidante fueron probadas en un concentrado de sulfuros; esta investigación concluyó que el uso de este agente oxidante presenta mejor eficiencia de recuperación de metales preciosos que el uso del sistema ión férrico-Tiourea. Además, se puede lograr en el sistema Tiourea/DSFA extracciones más rápidas y cuantitativas debido a su poder oxidativo, comparadas con las logradas con cianuro. Por eso, es un sistema excelente para seguir cualquier pretratamiento.

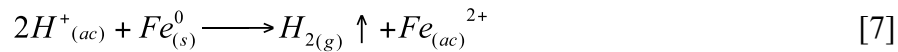
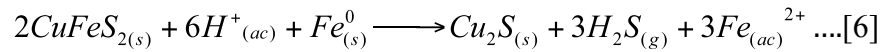
2.2 Procesos Reductivos

Un proceso reductivo es aquel donde se emplea un agente para reducir alguno de los elementos de una fase sulfurada, transformándola a otra menos refractaria. Los procesos reductivos han sido estudiados principalmente en fases refractarias con contenido de Cobre; existen muchas investigaciones de Calcopirita (CuFeS_2) sobre las cuales se aplicaron diversos agentes reductores en medio ácido. Los agentes reductores más estudiados son H_2 , SO_2 , Cu^0 , Fe^0 , Pb^0 y Al^0 (Dreisinger, y Abed, 2002, Lapidus y Doyle 2006, Hiskey, y Wadsworth, 1975, Sohn, 1980, Chae, 1979; Shirts y cols.,1974).

La reacción típica que ocurre en los procesos reductivos de calcopirita es la siguiente:



Se ha estudiado la lixiviación reductiva de calcopirita empleando hierro metálico, en soluciones ácidas de ácido sulfúrico o clorhídrico. De acuerdo con los estudios de Dreisinger y Abed (2002), las reacciones que ocurren son las siguientes:



Como se puede apreciar, cuando se emplea como agente reductor al hierro, se tiene como reacción competitiva, la generación de hidrógeno. Shirts y cols. (1974) reportaron que las extracciones de hierro a partir de la calcopirita fueron mayores en el sistema con ácido clorhídrico que en el de ácido sulfúrico. La condición óptima para extraer el 92% del hierro de la calcopirita, fue empleando soluciones 3.2N de HCl por una hora. La relación molar óptima de Fe^0 : CuFeS_2 fue de 2:1 a 95°C y de 4:1 a 65°C. El consumo de hierro metálico por la reacción de producción de hidrógeno, es aproximadamente la mitad del hierro suministrado a la reacción, por lo que para obtener conversiones del 92% se necesita introducir el doble de hierro de la cantidad teórica.

Este método tiene varias ventajas, entre las cuales se encuentran el bajo costo del hierro y la gran disponibilidad de éste y que no se presenta pasivación. Sin embargo, las desventajas son varias. Debido a las altas cantidades de hierro y ácido que se requieren, este proceso es muy costoso. Además, la elevada temperatura y la generación de desechos tóxicos como el ácido sulfhídrico resultan problemáticos.

El inconveniente que estos procesos presentan son: que las soluciones terminan con una concentración elevada de iones metálicos provenientes de la oxidación de los mismos metales, y en consecuencia, se requiere utilizar una cantidad grande de reactivos y por otro lado la producción de ácido sulfhídrico.

Otros estudios (Mahalangu y cols, 2006) demuestran que el uso hierro metálico en ácido clorhídrico para reducir Stibnita (Sb_2S_3), como un tratamiento previo a un proceso oxidativo, incrementa los niveles de extracción, comparándolo al tratamiento donde solo se llevó a cabo una lixiviación oxidativa. Además, los autores identificaron el efecto negativo de la oxidación de hierro (Ecuación [9]) en la eficiencia del proceso global, así como la formación de ácido sulfhídrico como las principales desventajas.

Un método alternativo propuesto por Biegler y Constable (1975) para transformar electrodos hechos de calcopirita, es la electrolixiviación, que consiste en reducir la Calcopirita (CuFeS_2) a

Calcocita (Cu_2S) u otro sulfuro de cobre de fácil extracción, aplicando una corriente eléctrica en una solución ácida (Figura 1). Este método muestra varias ventajas comparado con los agentes reductores mencionados anteriormente: la facilidad de controlar los productos de la reacción, controlando los potenciales de la celda electroquímica, el proceso se lleva a cabo a temperatura ambiente y no se necesitan más reactivos que el ácido. Sin embargo, las desventajas que limitan la aplicabilidad del método son la generación del gas tóxico H_2S , y sobre todo, la construcción de los electrodos del mineral.

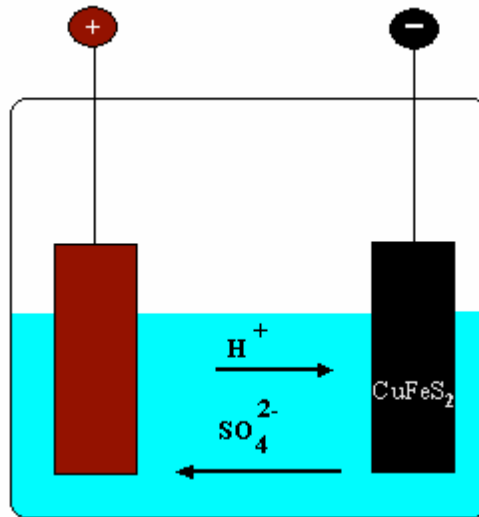
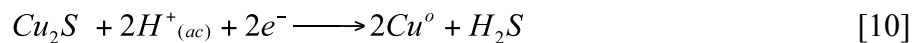
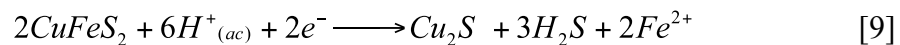
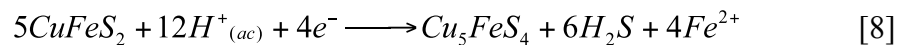


Fig. 1 Reducción catódica de la Calcopirita

Biegler y Swift (1976) propusieron reducir el electrodo de calcopirita en una solución de H_2SO_4 2M a 25°C . Estos autores propusieron que a estas condiciones también se reduce el medio ácido a hidrógeno gas, lo cual constituye una reacción parásita. Los autores mencionan que se obtienen diferentes especies de cobre con distintas intensidades de corriente. Las reacciones que ocurren son las siguientes:



Cada una de las reacciones se lleva a cabo a distintos valores de potencial; a potenciales menos negativos, las reacciones cuantitativas son la (8) y (9), la calcopirita se reduce a bornita (Cu_5FeS_4) y calcocita (Cu_2S), pero a potenciales más negativos el producto mayoritario es cobre (Cu^0).

Otros investigadores han realizado experimentos aplicando corriente eléctrica sobre residuos de lixiviados de zinc en celdas electroquímicas (Bhat y cols, 1987). Estos investigadores, variaron la Intensidad de Corriente, la concentración molar del medio (ácido) y el tiempo de tratamiento, concluyendo que el incremento de cualquiera de ellas, incrementaba la extracción de zinc del sistema.

Fuentes-Aceituno y col. (2008) presentaron una modificación realizada al proceso propuesto por Biegler; en este caso, se utilizó una celda electrolítica sin separación de los compartimentos catódico y anódico que utiliza como cátodo Aluminio. De esta forma al hacer pasar una corriente eléctrica en medio ácido, se genera sobre el cátodo de Aluminio, un reactivo transitorio conocido como hidrogeno monoatómico o “naciente”(Shreir, 1976), que a su vez actúa como un poderoso reductor. Este estudio concluyó que los factores que afectaban más fuertemente a la cinética de reducción de Calcopirita eran la densidad de corriente, el pH, la temperatura y el porcentaje de sólidos. De igual forma, otra ventaja era que el H_2S se puede oxidar hasta Azufre en el ánodo.

Finalmente se utilizó el procedimiento anterior como un pretratamiento (Velázquez-Cuero y Lapidus, 2007) de minerales refractarios con contenido de Plata, concluyendo que el tiempo de pretratamiento incide en la destrucción de la matriz mineral y que algunas de las fases encapsulantes, que impiden la liberación de la Plata, se reducen con la consiguiente liberación de iones a la solución ácida. De esta forma queda una fase menos refractaria, más susceptible a una posterior lixiviación por un método oxidativo convencional.

3. DEFINICION DEL PROBLEMA

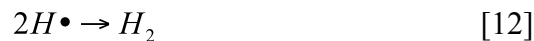
Después de analizar los métodos reductivo y oxidativo, en las secciones anteriores, se puede concluir que el uso de un método de reducción electro-asistido como pretratamiento permite convertir las fases refractarias de Plata en otras que se podrían oxidar más fácilmente.

Es por eso que el presente trabajo se propone analizar el pretratamiento de reducción electro-asistido, así como los factores que maximicen el proceso de reducción en el mineral de Industria Minera las Torres S.A., formado principalmente por cuatro fases refractarias: Aguilarita (Ag_4SeS), Freibergita ($\text{Ag}_6\text{Cu}_4\text{Fe}_2\text{Sb}_3\text{AsS}_{13}$), Polibasita ($\text{Ag}_{12}\text{Cu}_4\text{Sb}_2\text{S}_{11}$) y Hesita (Ag_2Te).

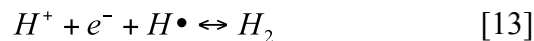
Este trabajo introduce una producción intencional de hidrogeno monoatómico sobre Aluminio (cátodo) para tratar a las fases refractarias ya mencionadas. La reacción de formación del hidrogeno monoatómico en medio ácido está dada por:



También, se llevan a cabo las reacciones consideradas parásitas porque compiten por el agente reductor: la recombinación del Hidrogeno monoatómico vía química



Y la recombinación vía electroquímica



Por lo anterior, uno de los factores de interés es conocer las condiciones de trabajo en donde se priorice la formación de hidrogeno monoatómico [11] y se reducen las reacciones parasitas [12] y [13].

Para conocer la cantidad de Plata lixiviable obtenida del proceso de reducción electro-asistido, se utiliza Tiourea como agente complejante y Disulfuro de formamidina (DSFA) como agente oxidante, generado este último electroquímicamente.

4.OBJETIVOS

Basado en la revisión de la literatura, en la cual se han llevado a cabo experimentos similares al descrito en el planteamiento del problema de investigación, se propone el pretratamiento reductivo electro-asistido como un método económico y ecológico.

Se propone encontrar condiciones de la temperatura, la acidez del medio al igual que la intensidad de corriente que mejoren la cinética de las reacciones químicas que determinan la velocidad de reducción y que este procedimiento promueve una mejoría sensible en la extracción posterior de Plata de los minerales refractarios.

4.1 Objetivo General

Estudiar los parámetros que afectan a la cinética del tratamiento de reducción electro-asistida de fases de Plata refractarias contenidas en el concentrado de la Industria Minera Las Torres S.A. y caracterizar los productos y mecanismos involucrados en el proceso con el propósito de proponer una alternativa a la industria para tratar dichos minerales.

4.2 Objetivos Particulares

Para cumplir con el objetivo general se proponen los siguientes objetivos particulares:

1. Identificar las reacciones mediante el cual se libera la Plata del mineral refractario.
2. Identificar las especies menos refractarias a la que se reduce la fase inicial.
3. Estudiar los parámetros que afectan la cinética y la eficiencia de la lixiviación reductiva electro-asistida.

- Temperatura
- Acidez de la Solución
- Intensidad de Corriente

Configuración de la celda con ó sin membrana aniónica (compartimientos anódicos y catódicos separados ó uno solo)

5. METODOLOGIA

En este capítulo se presenta la descripción del mineral de estudio, el cual ha sido caracterizado con anterioridad; además se describe la técnica conocida como diagramas de tipo Pourbaix, las cuales se utilizarán para conocer las fases refractarias que termodinámicamente tienen probabilidades de reducirse durante el pretratamiento de dicho mineral.

El mineral empleado para realizar todos los experimentos del estudio fue un concentrado de sulfuros de la Compañía Minera Las Torres S.A. de C.V. cuyas fases de Plata se encuentran con la siguiente composición mineralógica:

Tabla 1. Fases mineralógicas de plata contenidas en el concentrado de Las Torres.

Especies de plata	Fórmula	Abundancia relativa (%)
Aguilarita	Ag_4SeS	80.4
Freibergita	$\text{Ag}_6\text{Cu}_4\text{Fe}_2\text{Sb}_3\text{AsS}_{13}$	14.3
Polibasita	$\text{Ag}_{12}\text{Cu}_4\text{Sb}_2\text{S}_{11}$	3.9
Hesita	Ag_2Te	1.4
Total		100.0 %

Tanto el contenido metálico, como la ley de Plata, del mineral se muestran en la Tabla 2:

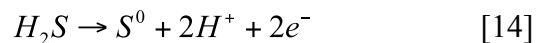
Tabla 2. Porcentaje de cada metal contenido en el concentrado de Las Torres.

Metal	Las Torres (%)
Plata (Ag)	1.23
Cobre (Cu)	0.93
Plomo (Pb)	0.47
Hierro (Fe)	37.95
Zinc (Zn)	0.66
Oro (Au)	0.00808

Se tamizó el mineral en húmedo, empleando agua desionizada a temperatura ambiente, para obtener una distribución acotada de tamaños de partícula de -400+500 malla (0.031 a 0.037 mm). Posteriormente se dejó secar al aire y se almacenó.

Las reacciones que se llevan a cabo en el cátodo son, en primer lugar, la formación del Hidrogeno naciente o monoatómico como agente reductor. Dicha reacción se considera reversible y puede representarse como una adsorción del Hidrogeno monoatómico sobre la superficie del metal (M-Hads) (reacción [11]). A partir del hidrógeno monoatómico, se llevan a cabo tanto las reacciones de reducción de las fases refractarias como las parásitas (reacciones [12] y [13]). Estas últimas reacciones disminuyen la eficiencia de reducción del mineral refractario.

El hecho de trabajar en una celda electrolítica sin la separación de los compartimentos catódico y anódico permite la posibilidad de observar las reacciones anódicas como la oxidación del ion sulfuro, liberando de nuevo el ácido y eliminando la producción de gases tóxicos como el ácido sulfhídrico



5.1 Diagramas de predominancia de tipo Pourbaix (Eh vs pH)

El diagrama de Pourbaix (también denominado diagrama de potencial-pH o diagrama de predominancia-área) es una gráfica de potencial redox, en función del pH de la solución, que muestra la especie mayoritaria termodinámicamente estable para un elemento dado en un sistema electroquímico acuoso.

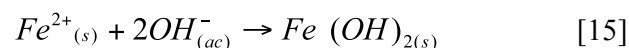
La aplicación de los diagramas de Pourbaix es fundamental para el manejo y control del equilibrio químico y la formación de especies deseadas (evitando la formación de especies no deseadas) en los procesos de síntesis inorgánicas. Se puede favorecer la existencia de ciertas especies químicas mediante el control de los valores de pH y potenciales de oxidorreducción de las especies presentes (Delahay, 1950). En este caso, los diagramas de predominancia ayudan a visualizar las especies que se podría formar bajo determinadas condiciones de trabajo, pero sin tomar en cuenta la cinética de la reacción; de tal forma que las reacciones descritas en estos diagramas pueden llevarse a cabo en un rango de tiempo muy amplio.

Para esto, se debe entender la composición de las fases. De esta forma, la fase Aguilarita (Ag_4SeS) es en realidad ($\text{Ag}_2\text{S} \bullet \text{Ag}_2\text{Se}$) un complejo de sulfuro de Plata (Ag_2S), y selenuro de plata (Ag_2Se). La fase freibergita ($\text{Ag}_6\text{Cu}_4\text{Fe}_2\text{Sb}_3\text{AsS}_{13}$) es un complejo de sulfuro de Plata $3(\text{Ag}_2\text{S})$, sulfuro de cobre $2(\text{Cu}_2\text{S})$, sulfuro de hierro $2(\text{FeS})$, sulfuro de Antimonio (Sb_2S_3), y sulfuro de Arsénico (As_2S_3). La polibasita ($\text{Ag}_{12}\text{Cu}_4\text{Sb}_2\text{S}_{11}$) está compuesta por ($\text{Ag}_{12}\text{S}_6 \bullet \text{Cu}_4\text{S}_2 \bullet \text{Sb}_2\text{S}_3$) sulfuro de Plata $6(\text{Ag}_2\text{S})$, sulfuro de cobre $2(\text{Cu}_2\text{S})$, sulfuro de Antimonio (Sb_2S_3) y finalmente la Hesita es telururo de Plata (Ag_2Te).

A pesar de que todos los elementos presentes afectan la reducción de las especies, un primer acercamiento, cuando no se cuenta con datos termodinámicos de las fases específicas, son los diagramas de predominancia, las cuales permitirán conocer a qué potenciales se reduce u oxida determinado sulfuro.

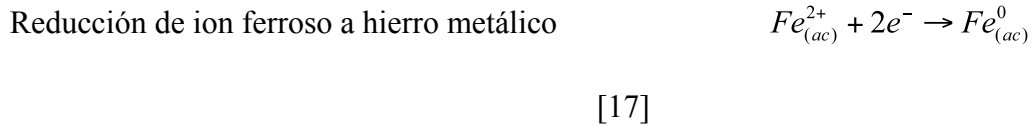
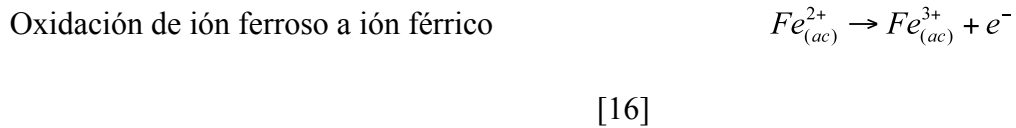
Para la construcción de los diagramas tipo Pourbaix se consideran que se llevan a cabo dos tipos de reacciones químicas: redox y no redox. Las reacciones químicas no redox son aquellas donde solo intervienen moléculas neutras además de iones cargados positiva o negativamente, excluyendo a los electrones. Para cualquier reacción de este tipo, existe una constante de equilibrio, cuyo valor a una temperatura y presión dadas, es una función de la presión parcial de las sustancias reactivas en el gas y de la actividad de las sustancias reactivas disueltas. De este razonamiento se desprende que algunas especies químicas se ven favorecidas por la presencia de iones cargados en el medio (H^+ , OH^- , SO_4^{2-} , etc). Esto tiene una relación directa con la medición del pH del medio.

Todas las evoluciones de reacciones químicas no redox se representan en los diagramas de tipo Pourbaix, por medio de líneas verticales, paralelas al eje del potencial de celda. Por ejemplo, una de las ecuaciones químicas que pueden llevarse a cabo es precipitación de hidróxido ferroso, la cual se representa por la siguiente ecuación



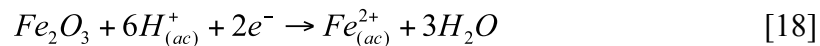
Las otras reacciones que se llevan a cabo son de tipo oxido-reducción (redox), las cuales son definidas como aquellas reacciones que involucran moléculas, iones y electrones. La reacción se llama oxidación si la reacción procede a la liberación de un electrón y reducción si se trata de la

recepción de un electrón. Todas las reacciones de tipo redox se representan en los diagramas de tipo Pourbaix mediante líneas horizontales, paralelas al eje del pH.



Para cada reacción redox, también existe una constante de equilibrio, cuyo valor depende de la presión parcial, de la actividad y además de una diferencia de potencial eléctrico. Esta diferencia de potenciales es asociada a una medida estándar (medida con respecto al electrodo estándar de hidrogeno) y se conoce como potencial estándar de referencia, E^0 .

Las líneas diagonales son una representación de que se lleva a cabo una reacción donde intervienen tanto concentración de iones en el medio y el intercambio de electrones. Una línea diagonal implica que además de cambiar el complejante, también se cambia el estado de oxidación.



Los diagramas de tipo Pourbaix se realizaron empleando el Chemical Equilibrium Software © (MEDUSA). Este programa utiliza el algoritmo reportado por Eriksson en 1979, el cual se basa en la minimización de la energía libre de cada reacción considerada. El programa, cuenta con una base de datos (HYDRA), en donde se encuentran constantes de complejación de un número limitado de ligandos y agentes complejantes; por ello, en los casos necesarios, se combinó su uso con la base de datos del National Institute of Standard and Technology (NIST).

6. METODOS EXPERIMENTALES

Este capítulo describe los procedimientos empleados para dar seguimiento al mineral empleado, durante el proceso de reducción y la caracterización del mismo, después de haberse llevado a cabo el pretratamiento. Finalmente se describe el proceso de lixiviación con Tiourea-DSFA y los procedimientos de seguimiento y caracterización del mineral después del proceso oxidativo.

Todos los equipos y materiales empleados durante los experimentos están descritos a continuación

6.1 Equipo y materiales

Se realizaron los experimentos de Macroelectrolisis en dos celdas electrolíticas por lotes. La primera de las celdas (Figura 2) tiene los siguientes accesorios: vaso de precipitado de 1 litro y un agitador mecánico marca Caframo con flecha de Teflón. Se aplicó una corriente empleando una fuente de poder de marca B.K. Precision y dos electrodos, el cátodo de Aluminio Reticulado (10 ppi) de alta pureza proporcionada por Energy Research and Generation Inc. y el ánodo de DSA® (Dimensionally Stable Anode) proporcionado por Eltech de Titanio recubierto de oxido de Rutenio, este último con área geométrica de 4 cm^2 . La segunda celda (Figura 3) consiste de un vaso de precipitado de dos litros, dividido a la mitad por una membrana iónica, la cual permite el paso de los aniones. Los demás elementos son idénticos a los de la primera celda.

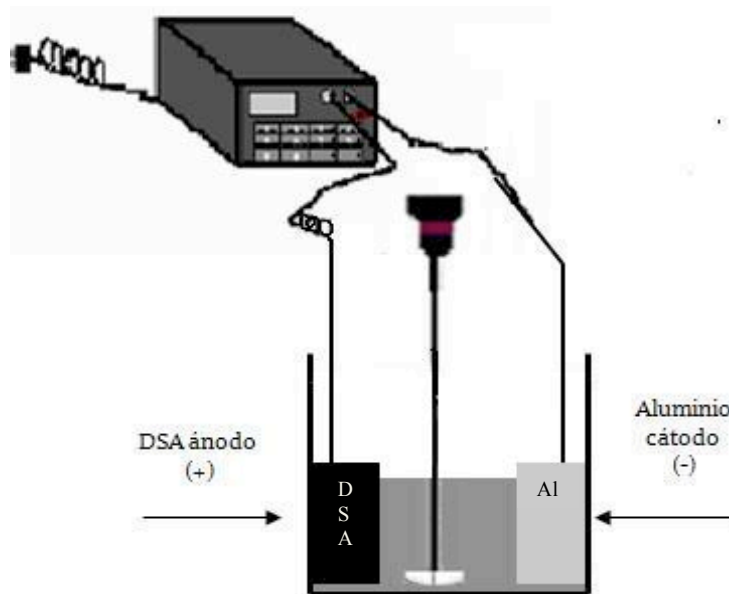


Fig. 2 Celda sin separación, el mineral está en contacto con el cátodo y ánodo.



Fig.3 Celda con membrana de separación iónica, el mineral solo está en contacto con el cátodo

Para determinar la concentración de iones metálicos contenidos en las muestras líquidas extraídas a lo largo del periodo de experimentación, se utiliza un espectrofotómetro de absorción atómica Spectra AA220 (marca Varian).

En todos los experimentos se utilizaron ácido sulfúrico (H_2SO_4) marca J.T. Baker (99.2% de Pureza) y agua desionizada para lavar el residuo del mineral y preparar las muestras líquidas para evaluar.

Para la preparación de la pasta de carbón, se empleó polvo de grafito (Alfa Aesar 99.99%, 2-15 μ), así como aceite de silicón (Sigma, S = 0.96g/ml) como aglomerante. Adicionalmente se utilizó, como contenedor de la pasta de carbón, una jeringa de polietileno (0.7cm de largo y 0.2cm de diámetro interno), así como un alambre de platino unido a uno de cobre con soldadura de plata como contacto eléctrico.

6.2 Metodología para estudio cuantitativo (Macroelectrolisis)

Se llevó a cabo un estudio de las variables que afectan directamente a la cinética de reducción. Se empleó un ánodo DSA® de titanio recubierto de óxido de rutenio porque se ha visto en la industria, que este material es un excelente electrocatalizador para llevar a cabo solamente la

reacción de oxidación del agua. El cátodo fue escogido debido a un estudio comparativo que demostró que el aluminio reticulado era el mejor productor del agente reactivo en la reducción (Fuentes Aceituno, Lapidus, 2008)

En esta sección se describe la metodología empleada para llevar a cabo los experimentos cinéticos de reducción electroasistida de mineral en medio ácido a nivel macroelectrólisis, en las celdas electroquímicas descritas anteriormente. Para determinar la cinética de reducción se realizaron reducciones, variando los siguientes parámetros: configuración de la celda, la intensidad de corriente, concentración de ácido sulfúrico y temperatura de la solución.

De manera general, el procedimiento consistió en cargar, en la celda electrolítica, distintas cantidades de concentrado (12.5 g ó 25 g), en el rango acotado de tamaños de partícula del concentrado entre mallas (-400+500). Se adicionaron 250 mL de una solución de ácido sulfúrico (0.5M, 1M ó 2M). Se suspendió el concentrado por medio de agitación mecánica a una velocidad de 400 rpm para formar una pulpa (lodo) homogénea, a una temperatura predeterminada (25°C ó 40°C). Después se aplicó, por medio de la fuente de poder, una intensidad de corriente (0.7 A, 1A ó 1.3A), para dar inicio a la reacción de reducción del mineral. Durante el período de experimentación se retiraron cada hora muestras de la solución y se analizó la cantidad de hierro en el espectrofotómetro de absorción.

Una vez concluida la reacción, se filtró y lavó el residuo sólido con agua desionizada y se dejó secar al aire. Posteriormente, se le hizo una digestión en ácido nítrico y se analizó el hierro y la Plata para realizar los balances metalúrgicos.

Una vez seco el residuo, se apartó 0.2 g (para el análisis y la caracterización) y el sobrante se lixivió en 250 mL de una solución de 0.4M Tiourea electro-oxidada, la cual tenía como agente oxidante el disulfuro de formamidina (DSFA). Durante el proceso de lixiviación, se tomaron muestras de la solución cada hora para analizar la cantidad de plata en el espectrofotómetro de absorción atómica.

Del sólido lixiviado (segundo residuo), se tomó 0.1 g para llevar a cabo una digestión en 100 mL de ácido nítrico, para realizar los balances metalúrgicos de Plata (lixiviada por Tiourea y

I.Q. Dafnis Aguilar Farrera
contenida en el segundo residuo). Para caracterizar este segundo residuo mediante una pasta de carbón (CPE-M), se tomó 0.1 g para elaborar la pasta de carbón.

6.3 Metodología para caracterización de residuos y productos de reacción

Para caracterizar las fases de Plata que aun permanecen en el residuo después de haber sido realizada la reducción electroasistida, se elaboraron electrodos de pastas de carbón con el siguiente procedimiento: se mezcla en un mortero de ágata, 0.4 g de polvo de grafito con 0.1 g del residuo mineral de la reducción, incorporando gotas de aceite de silicón hasta obtener una pasta homogénea (Lázaro y cols., 1995). Una vez lista la pasta, se introdujo ésta en una jeringa de polietileno (1 mL) y se compactó, haciendo presión con el émbolo de la jeringa. Para lograr contacto eléctrico con el potencióstato, se sumergió un alambre de platino en la pasta; el cual esta unido por medio de soldadura de Plata a un alambre de cobre.

Para caracterizar los electrodos de pasta de carbón con la especie electroactiva (CPE-M), se empleó una celda electroquímica de tres electrodos (Figura 4) que consta de un electrodo de referencia de sulfatos $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ (saturado), un contraelectrodo de grafito y el electrodo de trabajo (CPE-M).

En esta celda se vertieron 50 mL del electrolito (0.025 M ó 0.25 M H_2SO_4) a temperatura ambiente; enseguida se colocaron el electrodo de referencia así como el contraelectrodo de grafito, y se burbujeó nitrógeno durante 20 minutos para desplazar todo el O_2 y CO_2 disuelto en la solución. Después de este tiempo, se rotó la válvula de suministro de nitrógeno hacia la parte superior de la solución para lograr una atmósfera inerte. Una vez purgado el sistema, se introdujo la jeringa que contenía el CPE-M.

Finalmente se conectó la celda a un potencióstato/galvanostato modelo PAR 263A, y se realizaron voltamperogramas, iniciando en el potencial de circuito abierto (OCP) en sentido catódico, en un intervalo de potencial de -1.75 V hasta 1.5 V vs SSE a una velocidad de barrido de 25 mV/s. Cabe destacar que después de cada prueba, se renovó la superficie del CPE-M , retirando la pasta que existe en la superficie del electrodo de trabajo con la finalidad de remover

los productos formados, posteriormente se lijo la superficie con una lija 1200 para tener la superficie mas pulida.

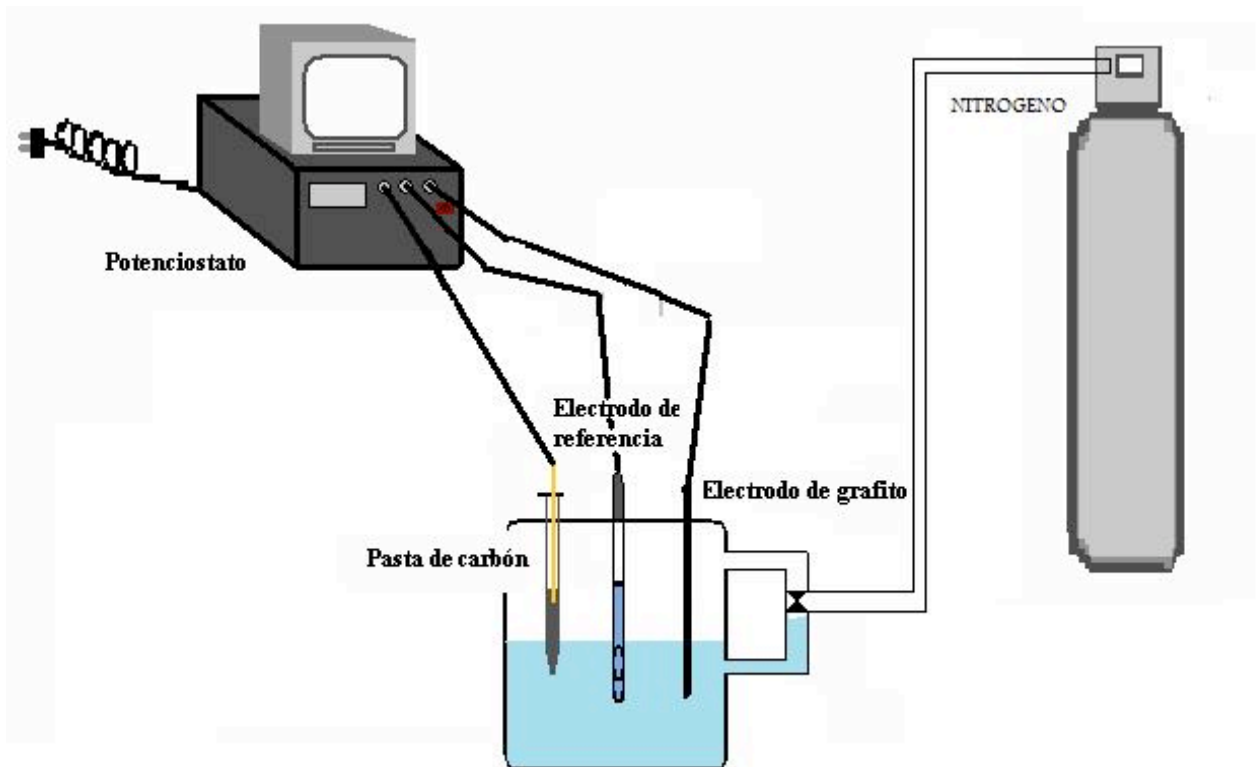


Figura 4. Esquema del equipo la celda de tres electrodos para caracterizar las fases electroactivas en los electrodos de pasta de carbón (CPE-M).

7 RESULTADOS

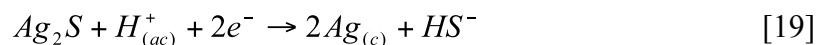
En este capítulo se describe la importancia y relevancia de cada uno de los experimentos realizados para alcanzar los objetivos propuestos. Primero se muestran los resultados de las diagramas de Pourbaix, para dilucidar las posibles reacciones de descomposición de cada fase refractaria. Además, se presentan, por medio de gráficas, los resultados encontrados cuando fueron modificadas las cuatro condiciones durante la reducción para un mejor y más fácil análisis comparativo, que afectan el desarrollo del proceso. Cada una de las variables fue analizada por separado en los apartados siguientes.

7.1 Diagramas de tipo Pourbaix

Dado que las cuatro fases refractarias de Plata (Aguilarita, Freibergita, Polibasita y Hesita) están compuestos por sulfuros complejos, en ausencia de los datos termodinámicos de dichas fases, se utilizará en este estudio los comportamientos reductivos de los sulfuros simple (Ag_2S , Ag_2Se , As_2S_3 , Cu_2S , FeS_2 , Sb_2S_3) como aproximación a la desintegración de dichas fases. Por lo tanto, a continuación se presentan los diagramas de Pourbaix correspondientes.

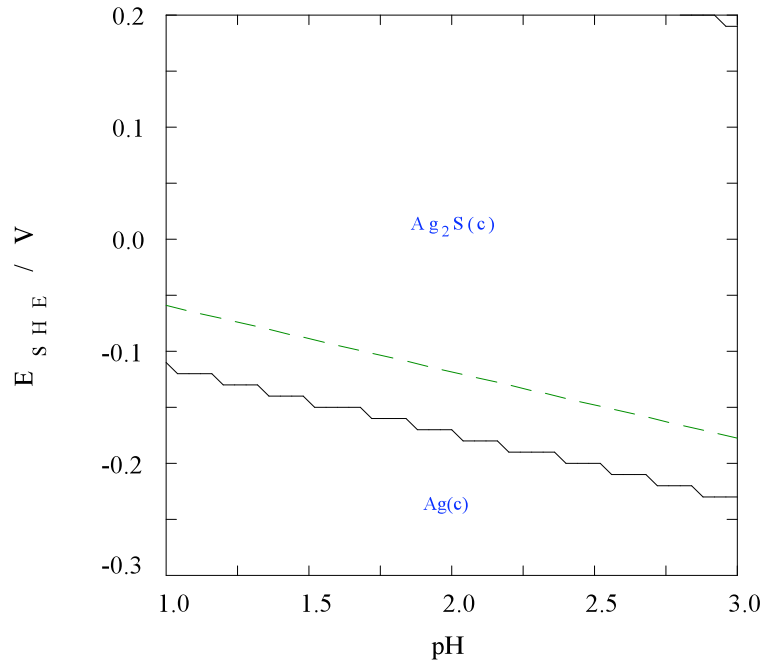
En la Figura 5 se observan los potenciales de celda para la reducción del Sulfuro de Plata, referidos al Electrodo Estándar de Hidrogeno (SHE por sus siglas en Inglés). Se puede notar que la línea inferior que hace referencia al proceso reductivo del sulfuro de plata en los rangos de pH que fueron utilizados, es muy cercano a un potencial de -0.1 Volts. Las condiciones utilizadas para construir esta figura son concentración de iones de Plata en el medio es 1×10^{-5} M, la concentración de iones Azufre en el medio es 1M y la temperatura 25° C.

La reacción que se lleva a cabo esta dada por:



$$[\text{HS}^-]_{\text{TOT}} = 1.00 \text{ M}$$

$$[\text{Ag}^+]_{\text{TOT}} = 10.00 \text{ } \mu\text{M}$$

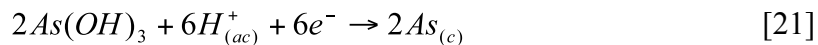
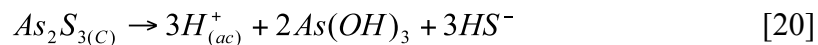


$t = 25^\circ \text{C}$

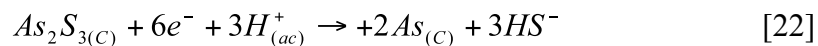
Figura. 5 Diagrama de predominancia para complejos de plata. Condiciones: La concentración de iones de Plata en medio es $1 \times 10^{-5} \text{ M}$, la concentración de iones Azufre en el medio es 1 M , Temperatura 25°C .

Para construir el diagrama para el sulfuro de arsénico, se utilizaron condiciones similares. La línea superior de la Figura 6 muestra los potenciales a los cuales se reduce el sulfuro de arsénico. Cabe hacer notar que en los rangos de pH que fueron utilizados, es muy cercano a un potencial de -0.02 V .

La reacción que se lleva a cabo esta dada por:



Aplicando la Ley de Hess, se obtiene



$$[\text{As}(\text{OH})_3]_{\text{TOT}} = 10.00 \mu\text{M}$$

$$[\text{HS}^-]_{\text{TOT}} = 1.00 \text{ M}$$

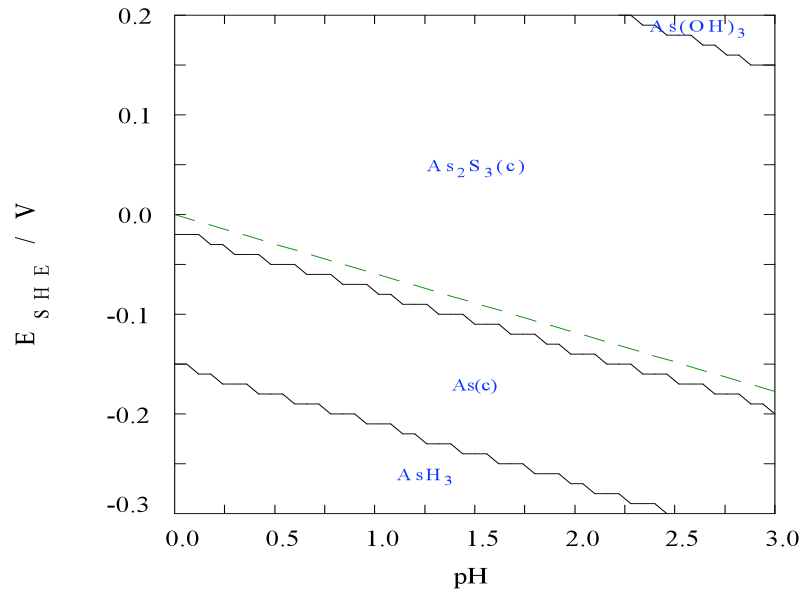
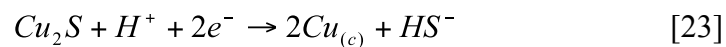


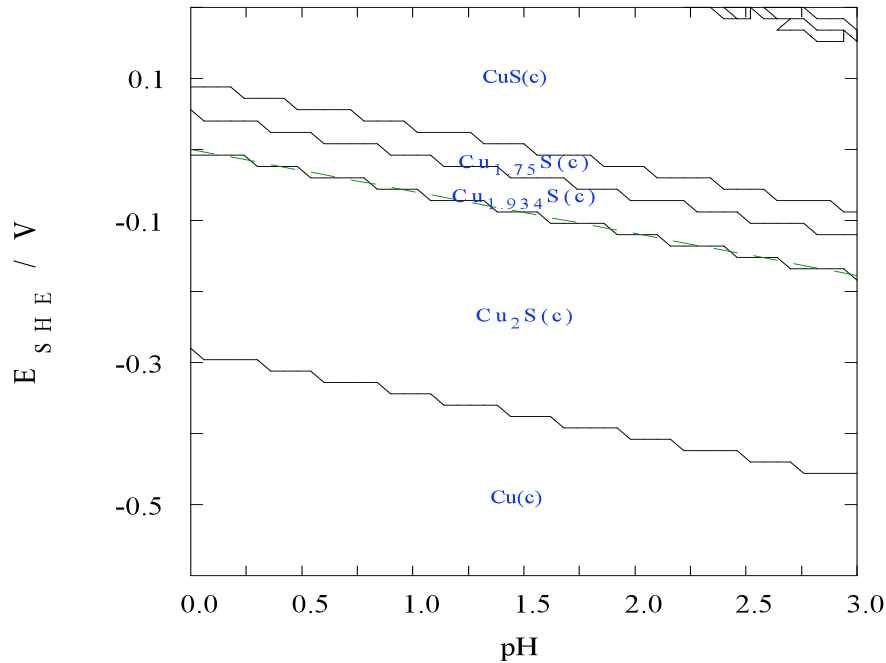
Figura 6. Diagrama de predominancia para complejos de Arsénico. Condiciones: La concentración de iones de Arsénico en medio es 1×10^{-5} M, la concentración de iones Azufre en el medio es 1M, Temperatura 25°C .

La Figura 7 muestra la reducción del sulfuro de cobre $\text{Cu}_2\text{S}_{(c)}$ en potenciales cercano a -0.3 V , lo cual indica que para poder llevarse a cabo la reducción de cobre, es probable que ya se hayan realizado la reducción de Plata y Arsénico con anterioridad, debido a que estos tienen un potencial de reducción más positivos que el Cobre. Las condiciones utilizadas para construir esta figura son concentración de iones de cobre en medio es 1×10^{-5} M, la concentración de iones Azufre en el medio es 1M, Temperatura 25°C . La reacción que se lleva a cabo está dada por:



$$[\text{Cu}^+]_{\text{TOT}} = 10.00 \mu\text{M}$$

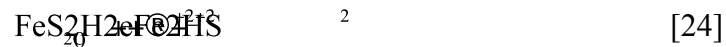
$$[\text{HS}^-]_{\text{TOT}} = 1.00 \text{ M}$$



$t = 25^\circ \text{C}$

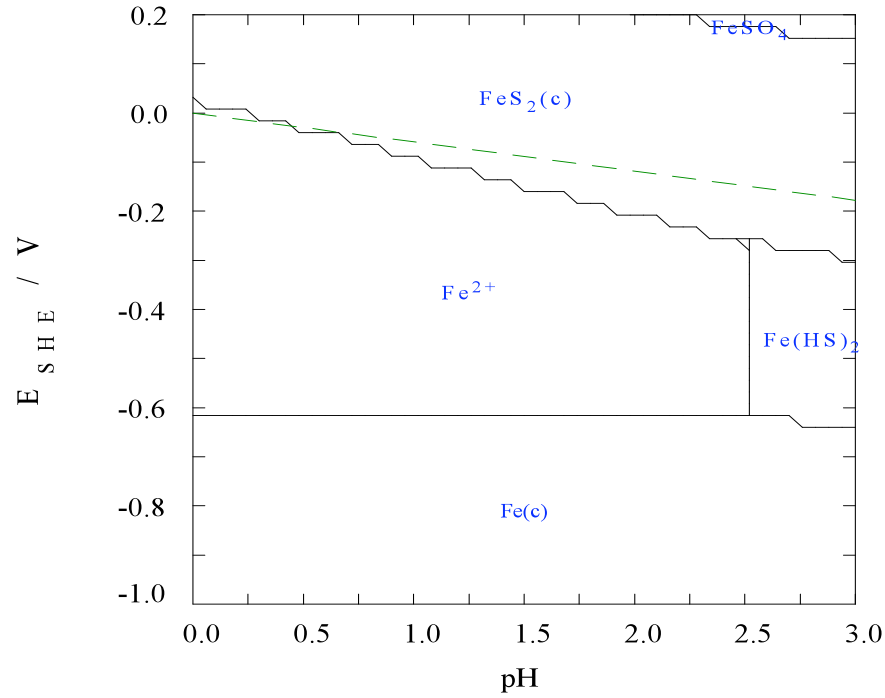
Figura. 7 Diagrama de predominancia para complejos de Cobre. Condiciones: La concentración de iones de Cobre en medio es $1 \times 10^{-5} \text{ M}$, la concentración de iones Azufre en el medio es 1 M , Temperatura 25°C .

En la Figura 8 se muestra que la reducción del sulfuro de hierro $\text{FeS}_{2(\text{c})}$ pasa por la reducción del S_2^{2-} hasta 2S^{2-} antes de poder reducir el ion Fe^{2+} hasta hierro metálico Fe^0 en potenciales inferiores a -0.61 V , por lo cual para poder llevarse a cabo la reducción de hierro, es probable que ya se hayan realizado la reducción de otros componentes. Sin embargo, para desintegrar la fase, quizás es suficiente reducir únicamente el bisulfuro. La reacción que se lleva a cabo esta dada por:



$$[\text{Fe}^{2+}]_{\text{TOT}} = 10.00 \mu\text{M}$$

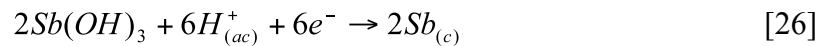
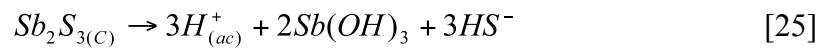
$$[\text{HS}^-]_{\text{TOT}} = 1.00 \text{ M}$$



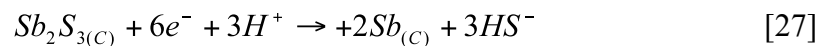
$t = 25^\circ\text{C}$

Figura. 8 Diagrama de predominancia para complejos de Hierro. Condiciones: La concentración de iones de Hierro en medio es $1 \times 10^{-5} \text{ M}$, la concentración de iones Azufre en el medio es 1 M , Temperatura 25°C .

En la Figura 9 se muestra que la reducción del sulfuro de antimonio $\text{Sb}_2\text{S}_3(\text{c})$ pasa por la reducción hacia su forma elemental Sb^0 en potenciales inferiores a -0.15 V .



Aplicando la Ley de Hess, se obtiene



$$[\text{Sb}(\text{OH})_3]_{\text{TOT}} = 10.00 \mu\text{M}$$

$$[\text{HS}^-]_{\text{TOT}} = 1.00 \text{ M}$$

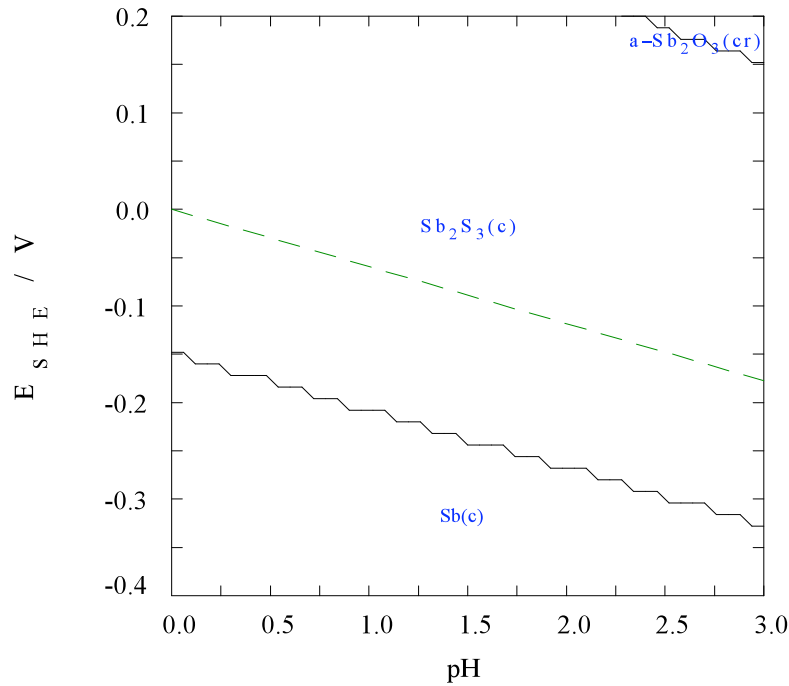
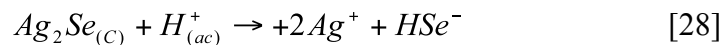


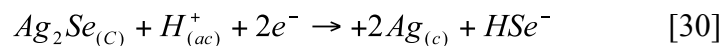
Figura. 9 Diagrama de predominancia para complejos de Antimonio. Condiciones: La concentración de iones de Antimonio en medio es 1×10^{-5} M, la concentración de iones Azufre en el medio es 1M, Temperatura 25°C .

En el diagrama de tupo Pourbaix de la Figura 10 para el Selenuro de Plata, se nota el potencial de reducción a Plata metálica es -0.28 V , comparados con el electrodo de Hidrogeno Estándar.

Las reacciones características de este sistema están dadas por las ecuaciones siguientes:



O Aplicando la Ley de Hess



Es de notar que dicho potencial, es mucho más reductor que el correspondiente para la fase de Sulfuro de Plata, significando que esta última fase, probablemente se reduce antes ó, como en el caso de aleaciones, la reducción de Plata en Aguilarita ocurre en un potencial que es un promedio de los valores de cada uno de los sulfuros simples. Eso explicaría la observación por Luna-Sánchez (2003) que es más refractaria la Aguilarita que la Acantita.

$$[\text{Ag}^+]_{\text{TOT}} = 10.00 \mu\text{M} \qquad [\text{HSe}^-]_{\text{TOT}} = 1.00 \text{ mM}$$

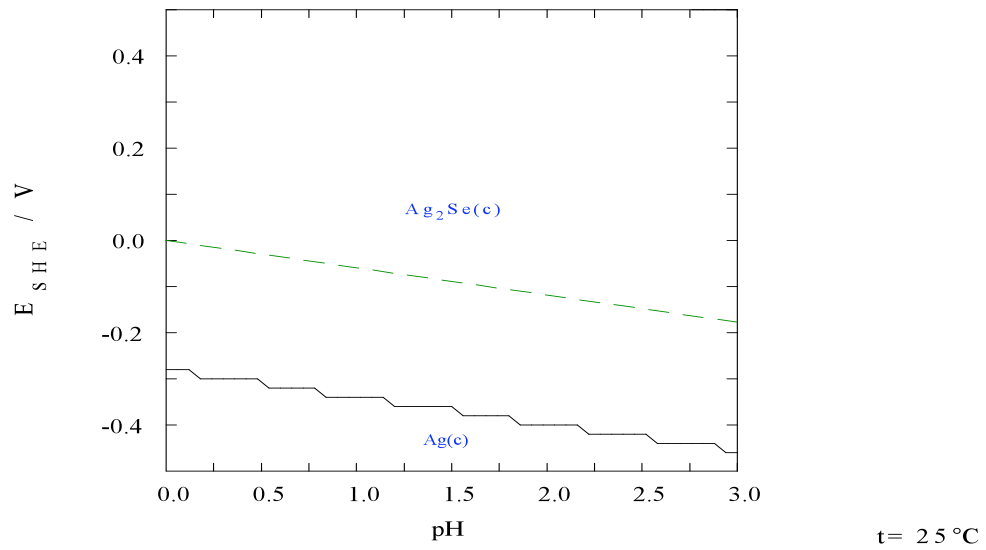


Figura. 10 Diagrama de predominancia para complejos de Seleniuro de Plata. Condiciones: La concentración de iones de plata en medio es 1×10^{-5} M, concentración de iones selenio en el medio es 1mM, Temperatura 25°C ,

En resumen, de acuerdo con los diagramas de Pourbaix de los sulfuros simples, es más fácil reducir las fases que contienen Hierro, Arsénico y Plata, seguido por Antimonio y Cobre. Las de Seleniuro se alean con los sulfuros para imprimir más estabilidad y refractariedad a las fases complejas.

7.2 Reducciones Electro-asistidas

En este apartado, se encuentran los datos obtenidos en el proceso de reducción electro asistido. En cada experimento se modificó alguna de las variables para identificar su impacto sobre el proceso reductorio.

En la Figura 11 se presentan los resultados de dos experimentos: en el primero de ellos, el mineral fue expuesto durante 6 horas a una concentración de ácido sulfúrico 1M sin un pretratamiento reductorio y posteriormente lixiviado con Tiourea-DSFA. para conocer el porcentaje de extracción de Plata. El segundo fue una lixiviación directa del mineral Las Torres sin exposición a ácido sulfúrico ni tratamiento reductorio.

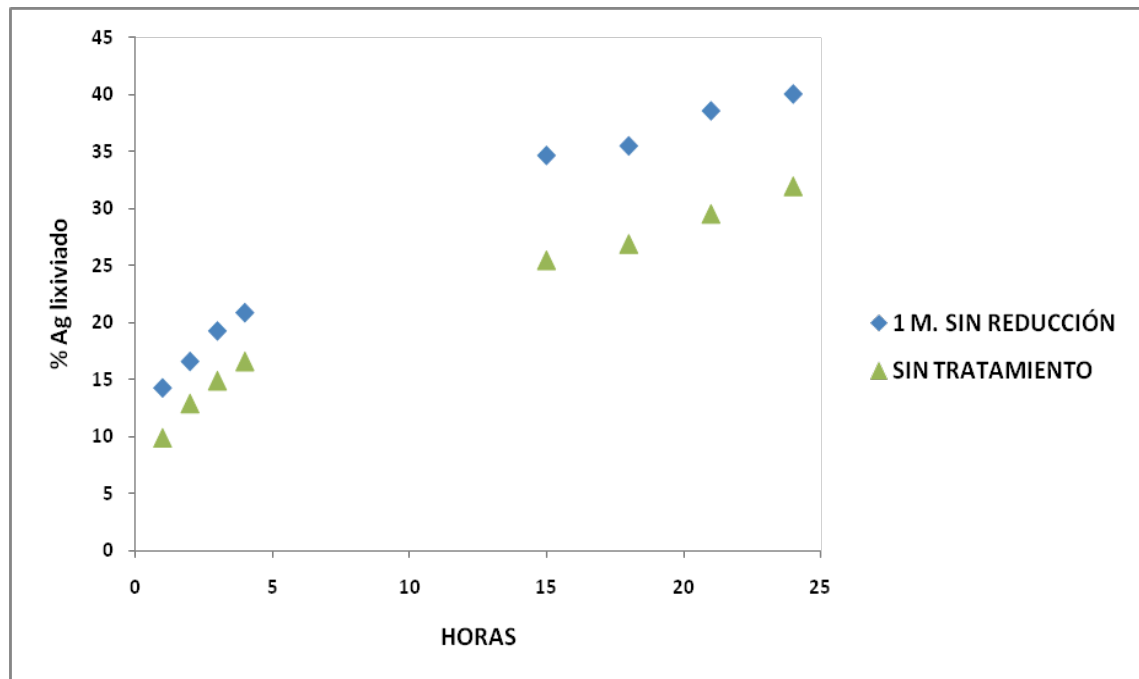


Figura 11 Efecto de la lixiviación de plata con mineral sin pretratamiento y tratado con 1 M H_2SO_4 sin reducción Condiciones: 25 g de mineral. Tiourea electro-oxidada 0.4 M, conversión 6% DSFA. Temperatura $25^\circ C$ con agitación durante 24 horas.

Esta información es de importancia para hacer la comparación de la eficiencia de los pretratamientos reductorios. En este gráfico se puede apreciar una baja recuperación de plata, debido a que las fases presentes en el mineral son altamente refractarias, solo se alcanza un 32% de plata recuperada para el mineral sin tratamiento y el 40% para el mineral que es expuesto al

I.Q. Dafnis Aguilar Farrera
ácido sulfúrico después de 24 horas de exposición a la solución lixivante. Cabe señalar que, aunque la tendencia es todavía ascendente, tiempos tan largos hace poco práctica la utilización de la lixiviación oxidativa con dicho concentrado mineral.

Efecto de la concentración de H₂SO₄

Para poder realizar un análisis comparativo del efecto de la concentración de ácido sulfúrico, se toman en cuenta los dos experimentos previos, cuyos resultados están expresados en la Figura 11, además de los experimentos, variando la concentración del ácido sulfúrico. La concentración de ácido sulfúrico en el electrolito es importante evaluarla debido a que la concentración del ion H⁺ interviene en las reacciones de producción y recombinación electroquímica del Hidrogeno monoatómico.

Se evaluó la velocidad de reacción para tres concentraciones (0.5M, 1M y 2M H₂SO₄) con 12.5 g de mineral a temperatura ambiente. En la Figura 12, se observa la velocidad de extracción de Hierro más elevada para una concentración de 2 M H₂SO₄, alcanzando casi el 7% en 6 horas. Para una concentración de 0.5M, se nota que la velocidad de extracción disminuye desde los primeros minutos del experimento alcanzando sólo el 5.5 % en el mismo tiempo. En la misma figura, se compara la extracción de Hierro con una los obtenidos en la Figura 11..

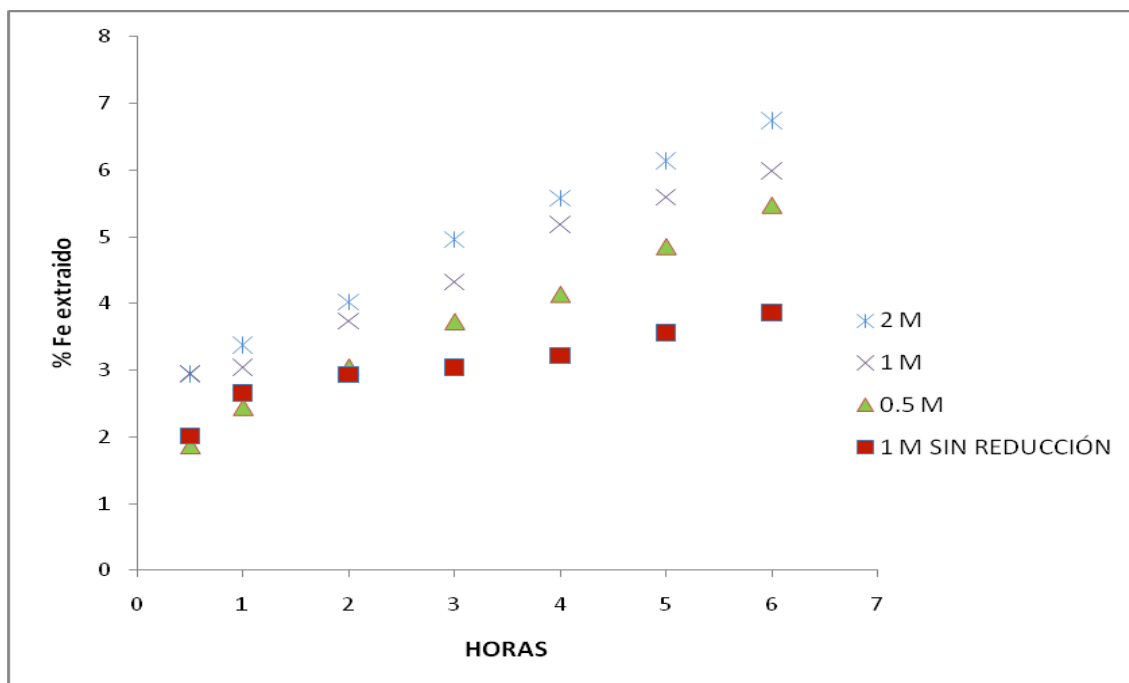


Figura 12 Extracción de ión ferroso contra tiempo durante la reducción a tres diferentes concentraciones de ácido sulfúrico en solución, usando como ánodo DSA

y como cátodo Aluminio reticulado para muestras de 12.5 g de mineral, a una intensidad de corriente constante de 0.7 A y 400 rpm de agitación y 25°C.

Es notable que el incremento de la concentración de ácido sulfúrico durante la reducción del mineral de Las Torres, ayuda al incremento de la extracción de ion ferroso, esto aunado al hecho de que a mayor concentración de ácido existen más iones en la solución que facilitan el transporte de carga, es decir, la disminución en el voltaje de la celda electroquímica, hacen de este una opción atractiva para el proceso. Además, como se puede observar en la Figura 13, el incremento de la concentración de ácido sulfúrico es proporcional a la extracción de plata en la lixiviación oxidativa, siendo la reducción llevada a cabo con una concentración 2 M de H_2SO_4 la que mejor extracción de plata se obtuvo llegando a 81% de extracción a las 24 horas de lixiviación.

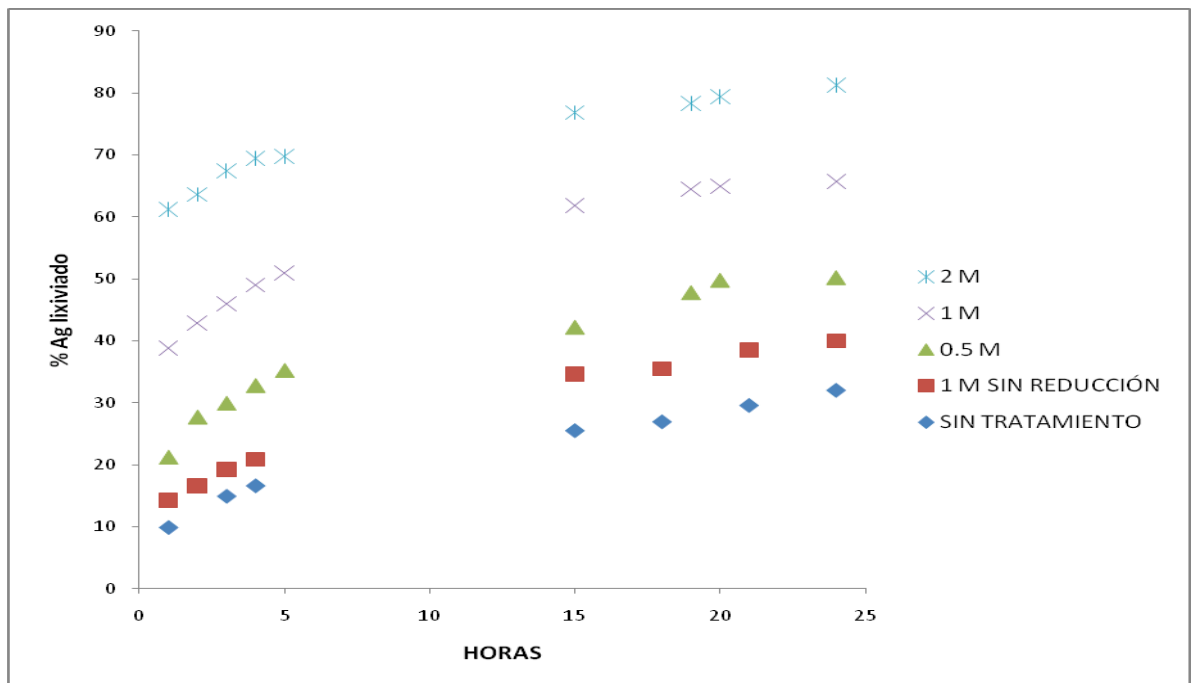


Figura 13 Efecto de la extracción de plata con minerales tratados a diferentes concentraciones de H_2SO_4 Condiciones: Tiourea electro-oxidada 0.4 M, Conversión 6% DSFA. Temperatura 25°C con agitación durante 24 horas.

Configuración de celda

Se realizaron los experimentos iniciales de pretratamiento en dos celdas electroquímicas por lotes descritas anteriormente en el Capítulo 6 (Figuras 2 y 3). Como medida del grado de avance en el proceso de reducción de las fases refractarias, se midió la concentración del ion ferroso en solución a diferentes tiempos. La extracción de Hierro ha sido anteriormente analizada (Velazquez-Cuero 2007) y está relacionado con la mejora en la lixiviación de Plata con Tiourea.

La importancia de poder llevar a cabo este experimento, es debido a que en ocasiones, algunos iones presentes en la solución podrían inhibir el proceso de reducción electro asistido. Lo anterior se debe a que o bien los iones que llegan al ánodo (DSA) pueden oxidarse y luego competir por el agente reductor o algunos pueden formar capas pasivas, que dificulten la destrucción de la matriz mineral. En este experimento se colocaron 25 g de mineral en cada una de las celdas, así como ácido sulfúrico 1 M. Ambos experimentos son comparados en la Figura 14 con el efecto que tiene a la exposición de ácido sulfúrico 1M únicamente.

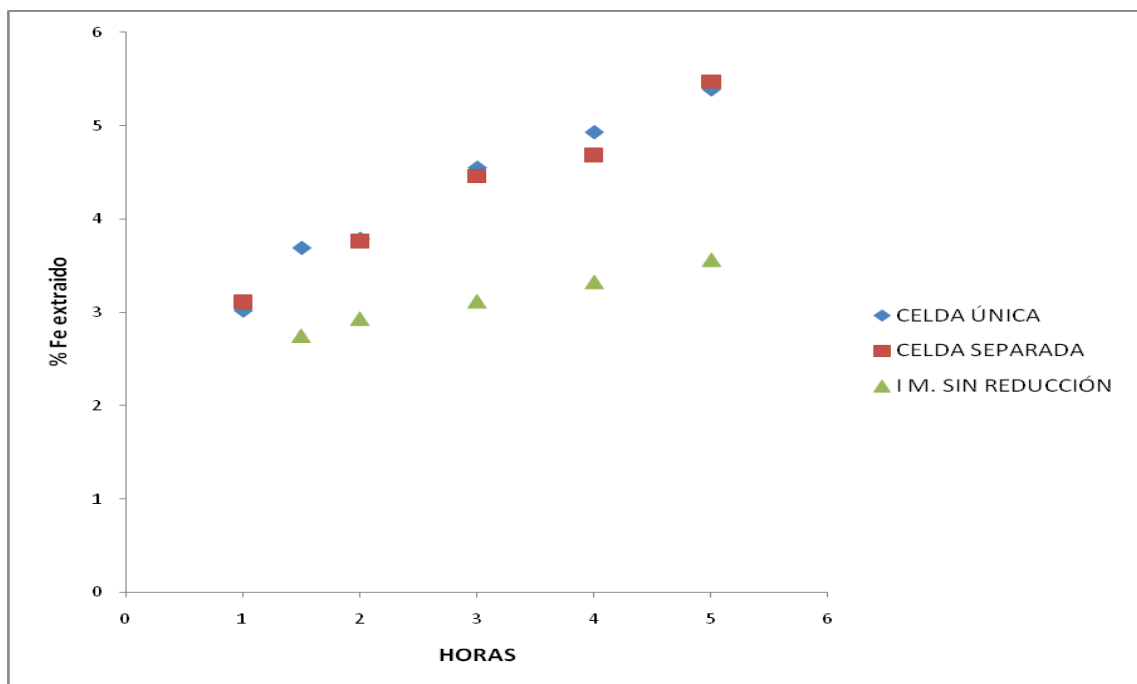


Figura 14 Extracción de ión ferroso contra tiempo durante la reducción cambiando el tipo de celda electrolito 1 M H_2SO_4 en solución, usando como ánodo DSA y como cátodo Aluminio reticulado para muestras de 25 g de mineral, a una intensidad de corriente constante de 0.7 A y 400 rpm de agitación y $25^\circ C$.

Debido a que a tiempos cortos el efecto de la configuración de la celda no es apreciable, es necesario un tiempo considerable de exposición del mineral a la reducción, a pesar de ello, es notable la diferencia que existe entre la extracción de Hierro entre las reducciones electroasistidas de cualquiera de las celdas con respecto al mineral que solo se expuso al ácido.

En la Figura 15 se incrementan a 11 horas de reducción del mineral para ver el efecto de cada celda. En el caso de la celda separada, por un lado, el concentrado contacta únicamente el cátodo y el hierro removido permanece como ion ferroso (Fe^{2+}). En cambio, cuando se lleva a cabo el proceso en una celda única, el sólido tiene la oportunidad de oxidarse tanto por el contacto directo con el ánodo como por acción del ion férrico en solución, formado al oxidarse el ion ferroso en el ánodo. Se aprecia que el efecto de la configuración de la celda fue el mismo que en la reducción de 6 horas, no observándose diferencias cualitativas entre ambas.

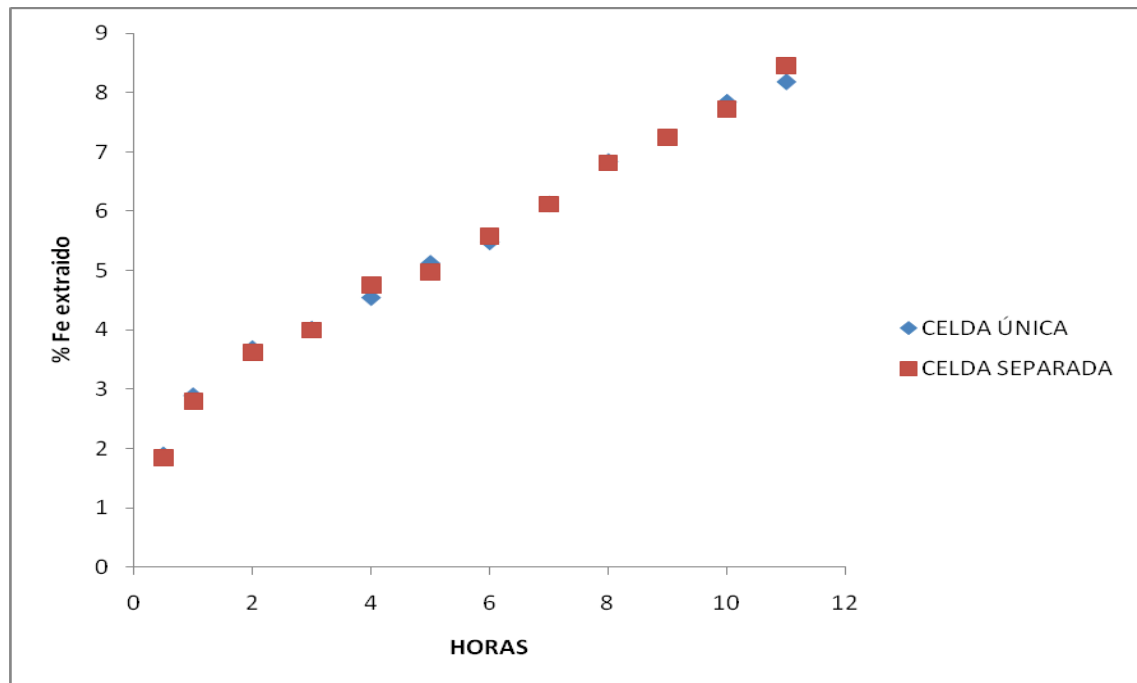


Figura 15 Extracción de ión ferroso cambiando el tipo de celda a una concentración 1 M de H_2SO_4 en solución, usando como ánodo DSA y como cátodo Aluminio reticulado para muestras de 12.5 g de mineral, a una intensidad de corriente constante de 0.7 A y 400 rpm de agitación y 25°C .

Al comparar los efectos que tiene la configuración de la celda sobre la recuperación de plata, cuando es lixiviada por tiourea electro-oxidada (Figura 16), se observa que la recuperación es mayor cuando la reducción se realiza en una celda con separación de membrana aniónica. Sin

embargo, esta recuperación no es muy significativa, ya que no rebasa un 5% de la recuperación llevada a cabo en la celda única. Por otro lado, es importante mencionar que la extracción de ion Ferroso es casi similar en ambas celdas a pesar de haberse llevado una reducción de 11 horas. Por otro lado, se debe considerar que el uso de la membrana iónica, incrementa aproximadamente un 50% la resistencia al paso de corriente, lo que se ve reflejado en un incremento sustancial del voltaje de la celda (1.5 Vols). Esto trae como consecuencia un aumento en los costos operacionales del sistema. Es importante notar que después de 11 horas de reducción, la plata lixiviada solo alcanza un 64% en peso del total que existe en la muestra en el caso de la celda con membrana aniónica y solo 59% en la celda que no tenía separación.

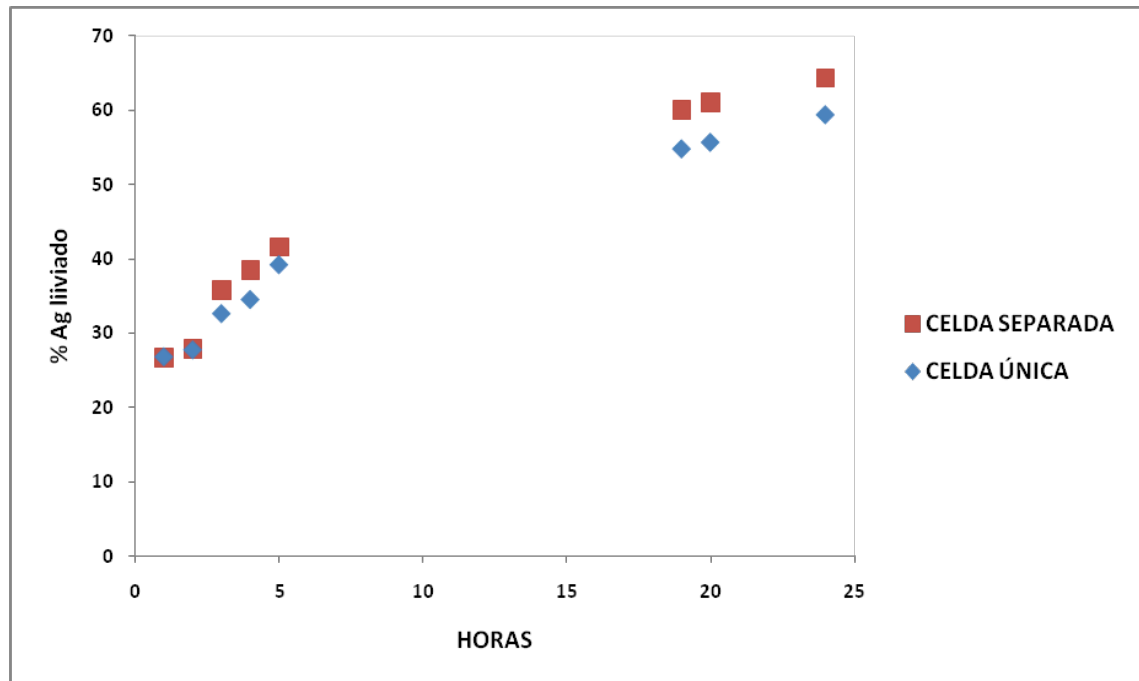


Figura 16 Efecto de la configuración de la celda sobre el mineral al lixiviar el mineral de Las Torres. Condiciones: Tiourea electro oxidada 0.4 M, Conversión 6% DSFA. Temperatura 25°C. Agitación de 24 horas.

Efecto de la intensidad de corriente

Se analizó el efecto de la variación de la intensidad de corriente, ya que está directamente relacionado a la producción del Hidrogeno monoatómico (Ecuación [11]), y cuya cantidad afecta la velocidad de reducción. La formación del hidrogeno naciente se realiza en el cátodo (aluminio) y una de las maneras de lograr una mayor cobertura del hidrógeno naciente es suministrando una mayor intensidad de corriente al sistema. Es importante recordar que la recombinación química y

electroquímica (ecuaciones 12 y 13) pueden aparecer en el proceso a intensidades de corriente muy elevadas, por lo que es necesario controlar el flujo de electrones al sistema.

En la Figura 17 se muestran reducciones para 12.5 g de mineral concentrado a tres diferentes intensidades de corriente.

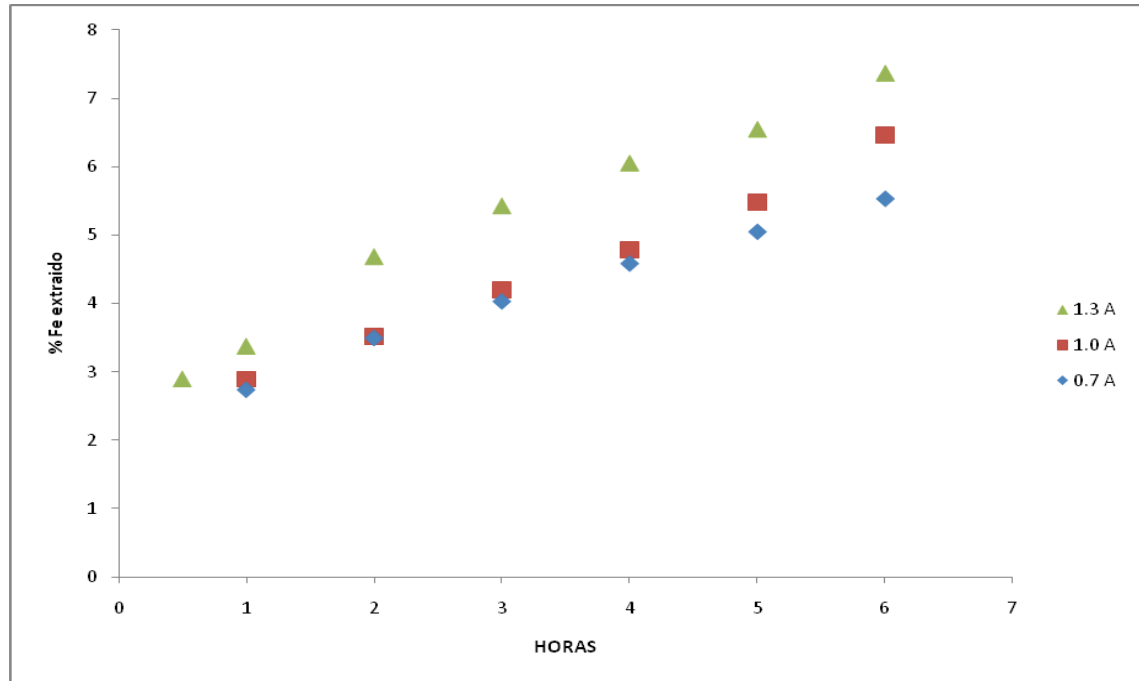


Figura 17 Extracción de ión ferroso contra tiempo durante la reducción cambiando la intensidad de corriente a una concentración 1 M de H_2SO_4 en solución, usando como ánodo DSA y como cátodo Aluminio reticulado para muestras de 12.5 g de mineral, y 400 rpm de agitación y $25^\circ C$.

Como se observa, en esta figura el incremento en la intensidad de la corriente durante la reducción del mineral tiene un efecto favorable en la extracción de ion ferroso, lo cual según se aprecia en la Figura 18 también tiene un efecto positivo en la extracción de plata. Es importante notar que no se ha observado un efecto apreciable de la recombinación, ya sea de tipo químico (Ecuación 12) ó electroquímico (Ecuación 13) que pueda afectar el proceso de reducción (reacciones parásitas). Cabe destacar que este efecto no siempre es el mismo para todos los sistemas, ya que como demostraron con anterioridad Fuentes-Aceituno y col. (2008) y Bhat (1987), este efecto varía según el sistema y las condiciones de trabajo.

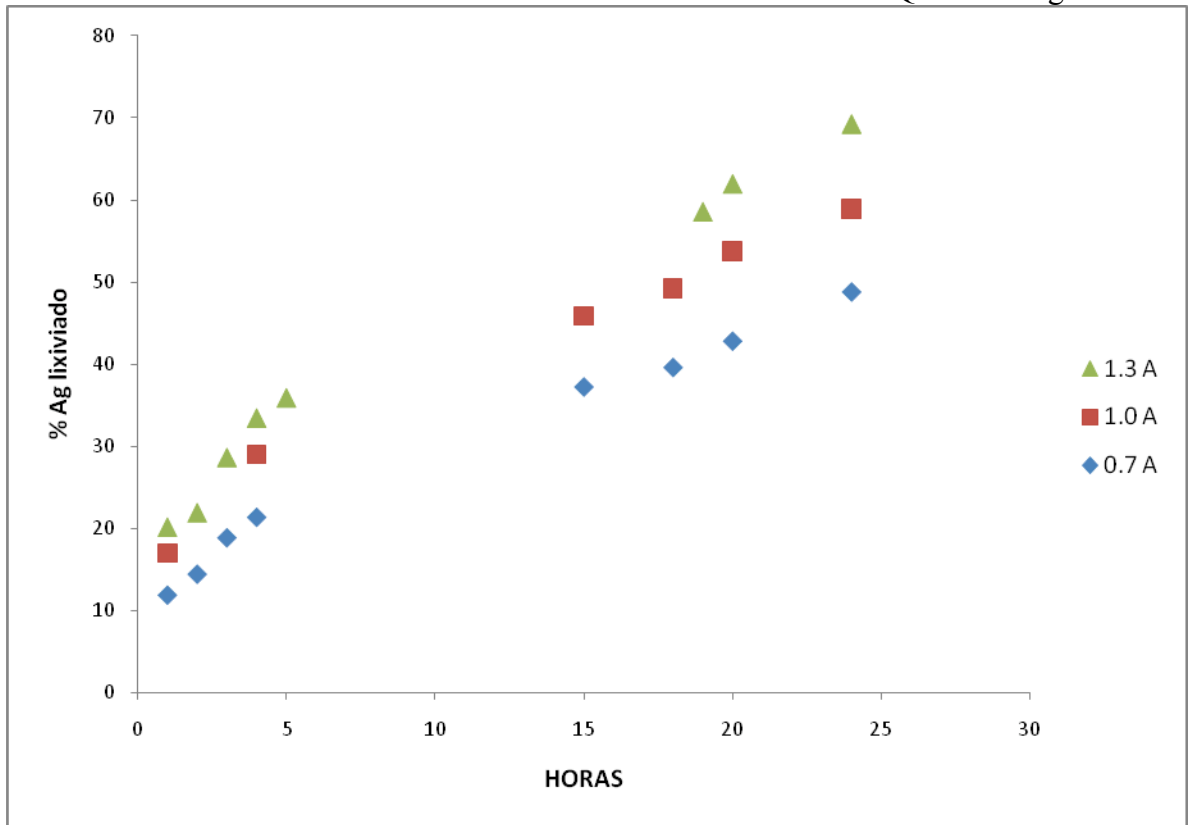


Figura 18 Efecto de la extracción de plata con minerales tratados a diferentes intensidades de corriente durante 6 horas. Condiciones: Tiourea electro oxidada 0.4 M, Conversión 6% DSFA. Temperatura 25°C. Agitación por 24 horas.

Puesto que el efecto de la reducción con intensidades de corriente de 0.7 A. y 1.0 A no era bien definido durante las primeras 4 horas, se realizó el mismo experimento, variando la cantidad de tiempo a las que fueron sometidos al pretratamiento reductor. El efecto de dicho experimento demuestra que al igual que en los experimentos de 6 horas, un incremento de 5 horas más, ayudan a seguir extrayendo el ion ferroso y su comportamiento es casi lineal (Figura 19).

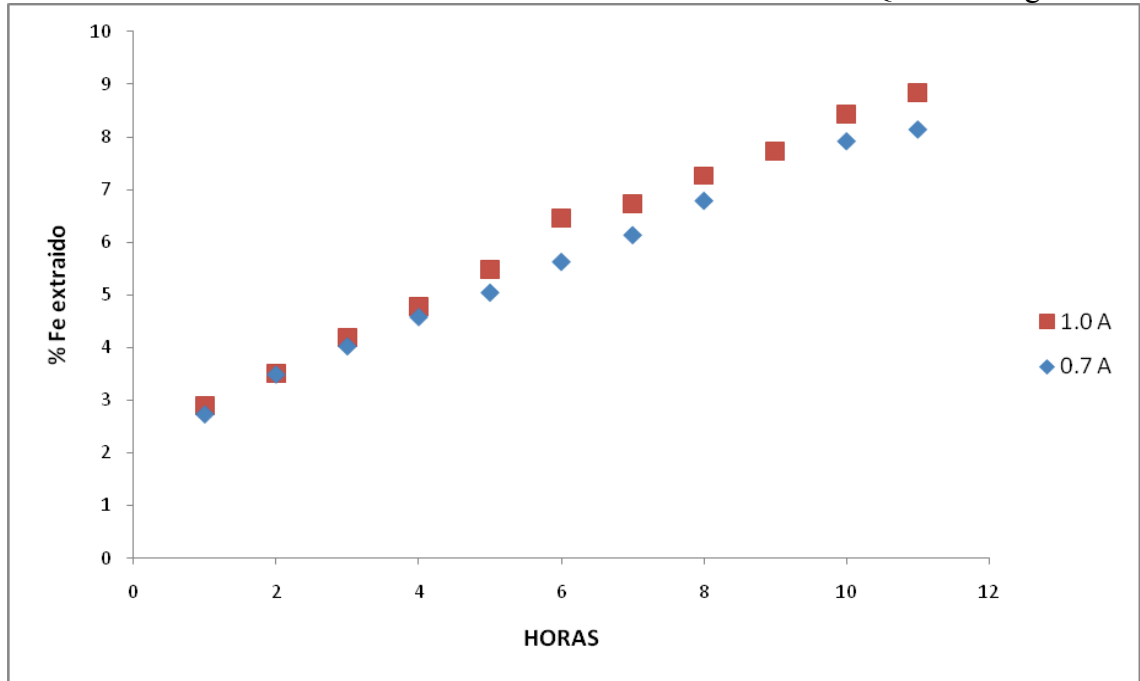


Figura 19 Extracción de ión ferroso contra tiempo durante 11 horas cambiando la intensidad de corriente a una concentración 1 M de H_2SO_4 en solución, usando como ánodo DSA y como cátodo Aluminio reticulado para muestras de 12.5 g de mineral, y 400 rpm de agitación y $25^\circ C$.

Mayor tiempo de pretratamiento reductivo incide en una mayor cantidad de hierro extraído y el efecto sobre la extracción de plata es mucho mejor desde las primeras horas (Figura 20). Además, comparaciones entre las Figuras 17 y 19 permiten conocer que el efecto de tratar el mineral durante 6 horas a una intensidad de corriente de 1.3 A producen un 69% de extracción de plata en la lixiviación con Tiourea, mientras que el efecto producido por una corriente de 1.0 A durante 11 horas de pretratamiento es de 72% de extracción de plata.

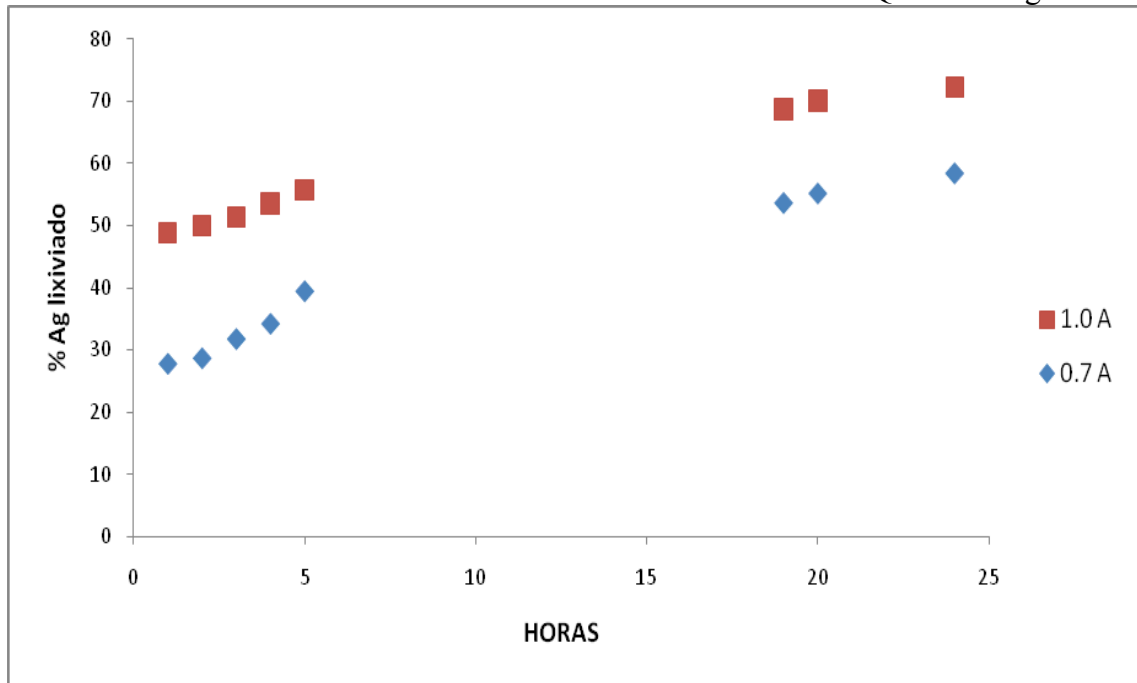


Figura 20 Efecto de la extracción de plata con minerales tratados a diferentes intensidades de corriente Condiciones: Reducción durante 11 horas .Tiourea electro-oxidada 0.4 M, Conversión 6% DSFA. Temperatura 25°C. Agitación durante 24 horas.

Efecto de la Temperatura

Para analizar los efectos de la temperatura, se llevó a cabo el procedimiento variando la temperatura en la reducción. Este estudio es importante dado que la cinética de la descomposición probablemente dependa fuertemente de la temperatura. Se puede apreciar de la Figura 21 para 25°C, que se alcanza una extracción de hierro del 6% a las 6 horas. Para el caso de la temperatura de 40°C, a las mismas condiciones, existe un aumento considerable en la velocidad de reacción, llegando al 9% de extracción en 6 horas. Este comportamiento podría deberse a dos causas: cambios en la cobertura de hidrógeno naciente ó en la cinética de la reducción del mineral.

A pesar de que el incremento en la Temperatura aumenta notablemente la extracción de ion ferroso, no se refleja en un cambio significativo en la extracción de plata (Figura 22), comparado con alguno de los procedimientos descritos anteriormente, alcanzando solamente un 60% de extracción después de 24 horas de lixiviación.

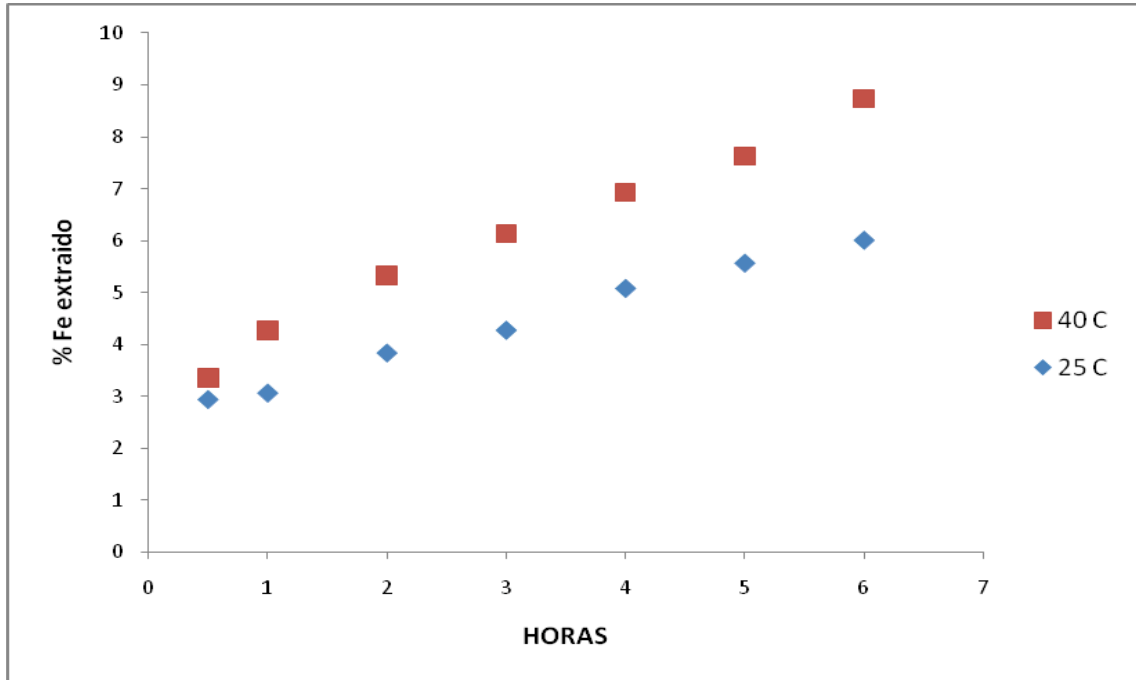


Figura 21 Extracción de ión ferroso contra tiempo durante la reducción a dos diferentes temperaturas usando 1 M de H_2SO_4 en solución, como ánodo DSA y como cátodo Aluminio reticulado para muestras de 12.5 g de mineral, a una intensidad de corriente constante de 0.7 A y 400 rpm de agitación.

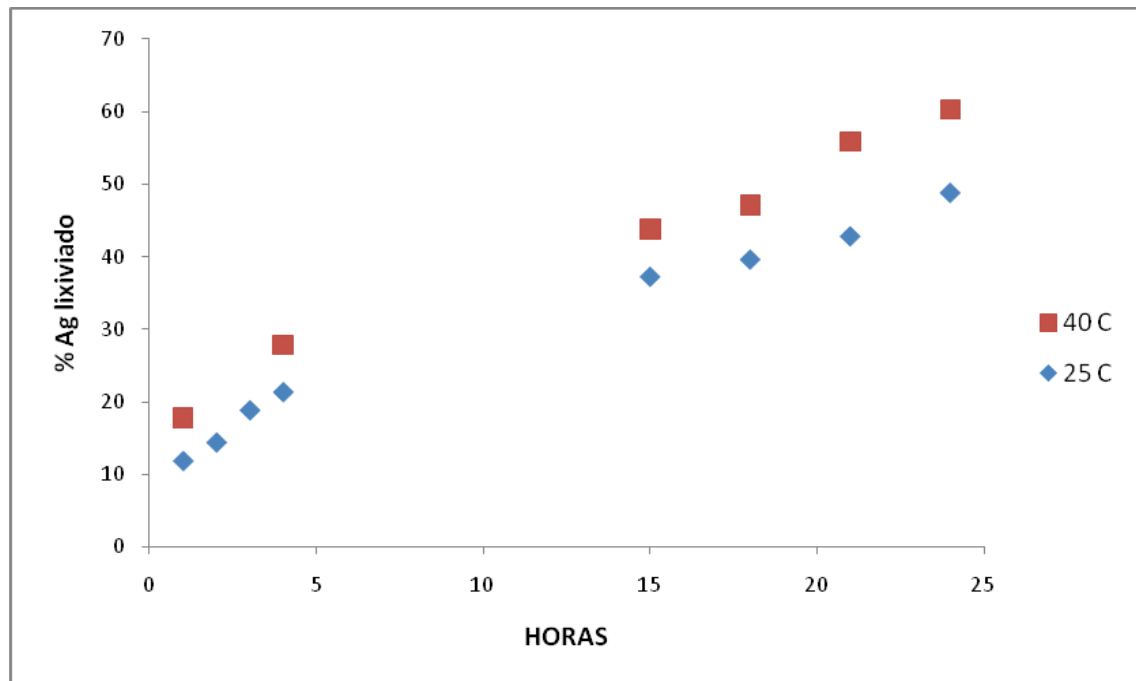


Figura 22 Efecto de la extracción de plata con minerales tratados a diferentes Temperaturas. Condiciones: Tiourea electro oxidada 0.4 M, Conversión 6% DSFA. Temperatura 25°C. Agitación de 24 horas.

7.2 Caracterización electroquímica de los residuos sólidos

En el presente apartado se llevó a cabo la caracterización electroquímica del mineral fresco proveniente de la Compañía Minera de las Torres, así como los residuos sólidos obtenidos de los procesos químicos realizados en este trabajo. La caracterización fue realizada aplicando la técnica de voltamperometría cíclica de barrido de potencial,. En esta técnica la corriente (i) es medida entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo, mientras el potencial del electrodo de trabajo (medido mediante el electrodo de referencia) se varía linealmente con respecto al tiempo. Estos datos son posteriormente graficados como corriente (i) vs. potencial (E).

Los barridos de potencial se iniciaron, desde el valor del OCP (Open Circuit Potential), que es el potencial del electrodo de trabajo con respecto al electrodo de referencia, cuando no se está pasando corriente a través de la celda. Tomando el OCP como punto inicial se realizan los barridos en una ventana de potencial seleccionada. El electrodo de referencia utilizado para todas las pruebas fue Hg/Hg₂SO₄/K₂SO₄ (saturado). El electrolito utilizado fue preparado a dos concentraciones distintas: 0.025 M y 0.25 M de H₂SO₄, con el fin de observar la influencia de la concentración de protones. La velocidad de barrido de los resultados fue a 25 mV/s.

La pasta marcada como BLANCO es una pasta sin mineral, solamente 0.4 g. de grafito y aceite de silicón. La pasta denominada FRESCO contiene 0.1 g. de mineral de Las Torres, el cual no ha recibido tratamiento, 0.4 g. de grafito y aceite de silicón. Para la pasta denominada REDUCCIÓN se utilizó 0.1 g de mineral previamente reducido en un medio ácido a temperatura de 40 C y una intensidad de corriente de 0.7 A, durante un periodo de tiempo de 6 horas. Finalmente, la pasta LIXIVIACIÓN es una pasta realizada con el residuo del mineral sometido previamente a una lixiviación con Tiourea-DSFA. La Figura 23 es un diagrama de bloques que explica este proceso.

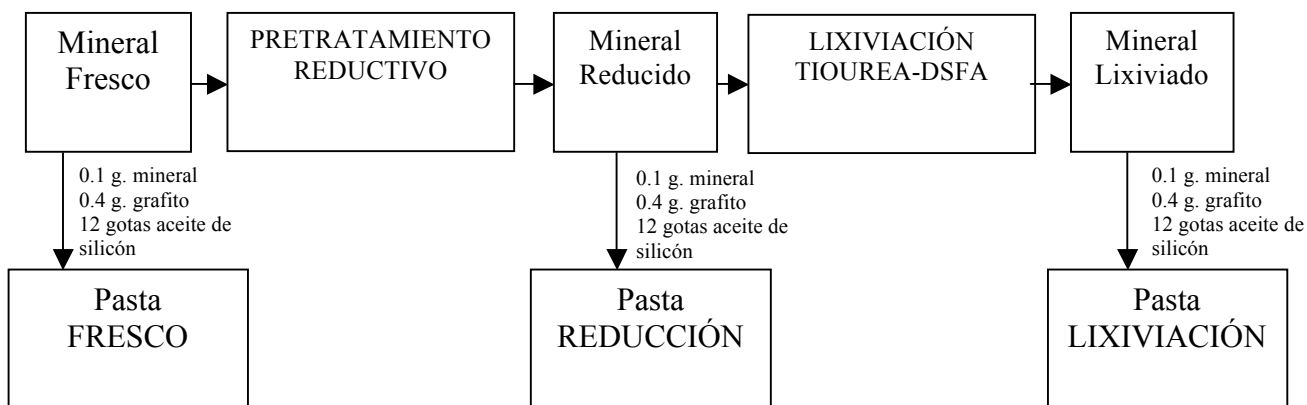


Figura 23 Proceso de monitoreo de residuos sólidos para estudio electroquímico de pastas de carbón

En la Figura 24 se muestran los resultados experimentales realizados en una ventana de potencial que inicia en el valor del OCP con dirección catódica hasta -1200 mV, posteriormente, se invierte el barrido de potencial para regresar al OCP. En esta figura se observa que la pasta denominada FRESCO presenta dos picos en la zona de oxidación, una vez que se ha invertido el potencial. El pico II aproximadamente en -350 mV (-0.35 V) y el pico III en -260 mV (-0.26 V), los cuales aparecen igualmente en la pasta REDUCCIÓN, aunque en esta pasta la magnitud de dichos picos es ligeramente inferior a los obtenidos en el FRESCO. Se ha visto en la literatura (Luna Sánchez, 2003) que los picos de oxidación aquí mencionados coinciden con aquéllos obtenidos para el mismo mineral, aún en medios cianurados, donde se indicó que el comportamiento se debía a la presencia de plata contenida en las distintas fases mineralógicas con las que cuenta el mineral.

En otros estudios (Luna Sánchez y González, 2006), en medios ácidos, se utilizó otra fase de plata que indica que a los mismo valores de potencial como los aquí obtenidos, se observa la presencia de plata cuando se reduce el mineral fresco. Por otro lado, es importante recordar que durante el proceso reductivo, se extrae una cantidad importante de hierro, fase mayoritaria contenida en los minerales, y de esta manera la plata contenida en el mineral queda expuesta, lo cual podría ser el motivo de este fenómeno. Ninguno de los picos (I, II y III) aparece en la voltamperometría realizada a la pasta denominada LIXIVIACIÓN, puesto que en el proceso de lixiviación se extrajo una cantidad importante de plata así como de hierro, por lo que el comportamiento de la curva cambia respecto al FRESCO.

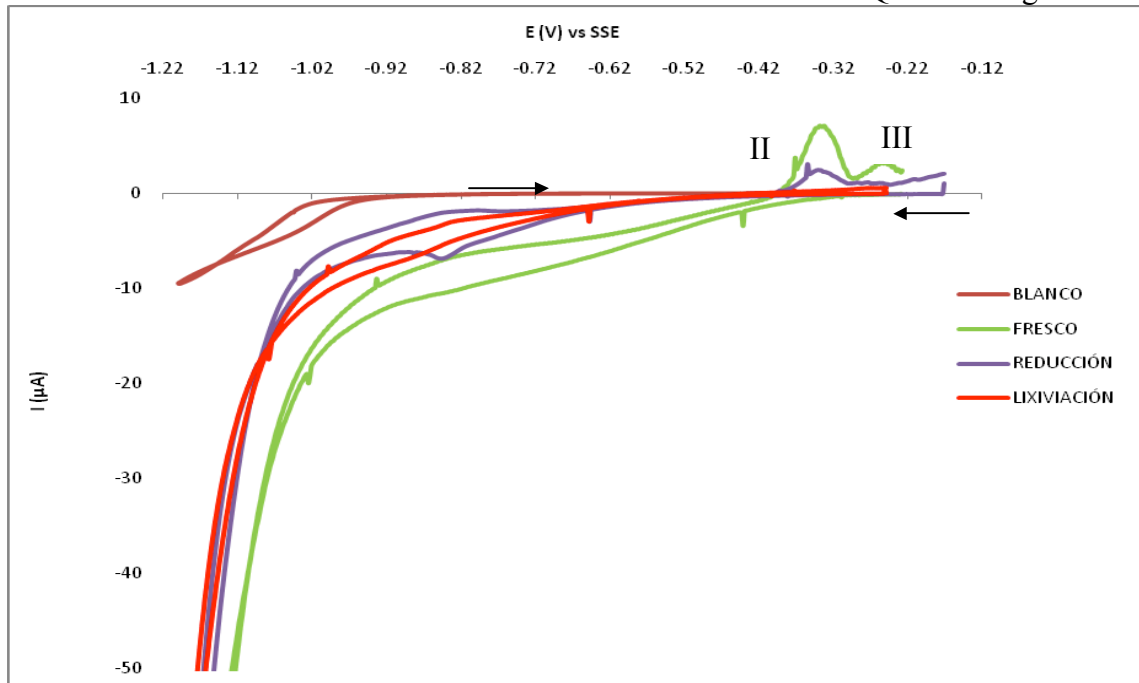


Figura 24 Voltamperometría cíclica electrodos de pasta de carbón y los residuos de los distintos procesos empezado del OCP hacia dirección negativa invirtiendo el barrido en -1.2 V hacia OCP. Electrolito 0.025 M H_2SO_4 . Velocidad de barrido 25 mV/s

La Figura 25 por su parte contiene un estudio de los mismos residuos minerales, pero el cual se inicia en el OCP haciendo primero un barrido en dirección positiva, hasta llegar a los 1200 mV (1.2 V) y posteriormente regresar a la zona negativa hasta -1200 mV (-1.2 V), donde nuevamente cambia de dirección hasta llegar al OCP. Se observa que la pasta llamada FRESCO presenta un pico de oxidación (pico IV) en 800 mV (0.8 V). Posteriormente después de llegar al valor límite en 1200 mV se inicia el proceso de reducción. El comportamiento que se presenta en la pasta REDUCCIÓN es diferente, ya que en esta pasta aún aparece el pico IV pero en el posterior proceso de reducción, se observa a los mismos valores de potencial, que los valores de corriente son superiores, lo que significa que el proceso oxidativo ha activado la superficie y aparece una curva de reducción en -20mV (-0.02 V), pico V.

En la pasta denominada LIXIVIACIÓN no se aprecia la curva de oxidación (pico IV), mientras que, en el proceso de reducción el pico V es mayor al que se encuentra en la pasta reducida. Es muy probable que el pico V sea representativo de alguna fase de hierro.

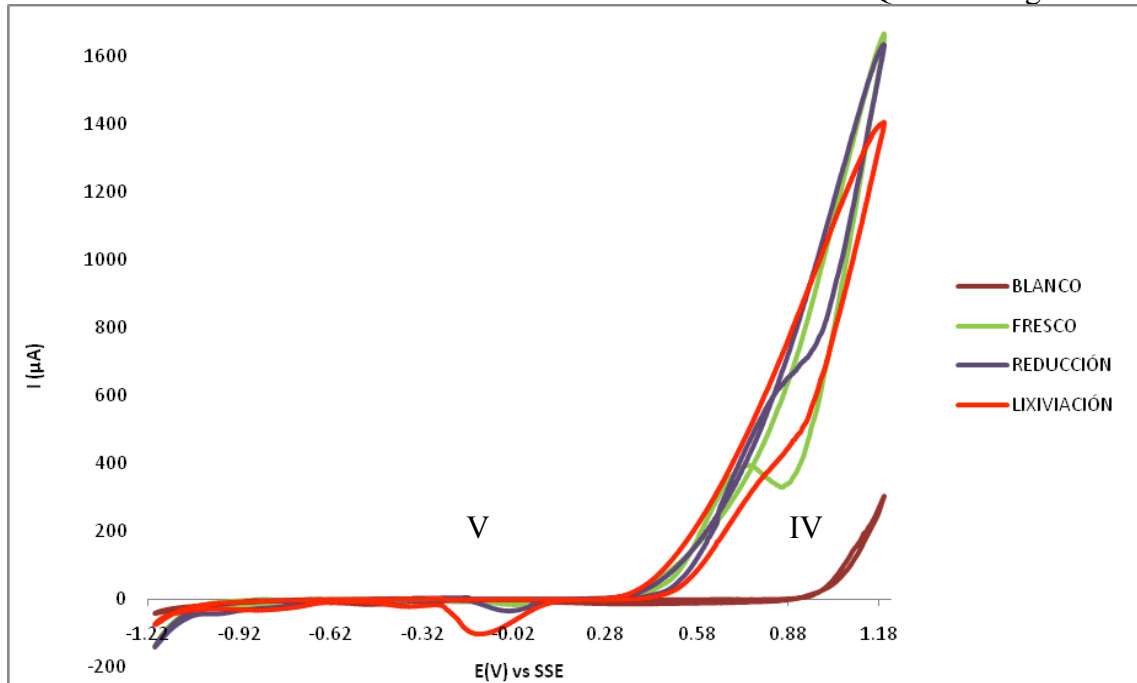


Figura 25 Voltamperometría cíclica electrodos de pasta de carbón de los residuos de los distintos procesos empezado del OCP hacia dirección positiva invirtiendo el barrido en 1.2 V hacia -1.2 V, regresando al OCP. Electrolito 0.025 M H_2SO_4 . Velocidad de barrido 25 mV/s

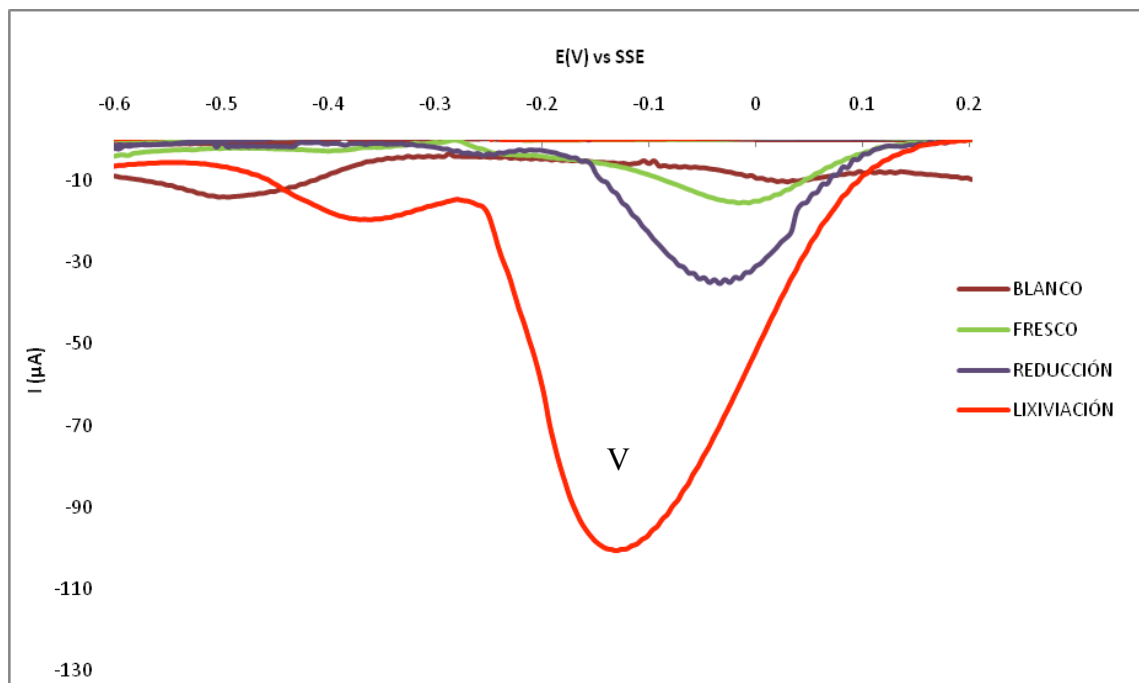


Figura 26 Voltamperometría cíclica electrodos de pasta de carbón de los residuos de los distintos procesos empezado del OCP hacia dirección positiva invirtiendo el barrido en 1200 mV (1.2 mV) hacia -1200mV/s para luego regresar al OCP. Electrolito 0.025 M H_2SO_4 velocidad de barrido 25mV/s. Ampliación Figura 24.

La Figura 26 es una ampliación de la Figura 25, que cubre un intervalo de potencial desde -0.6 hasta 0.2 en el potencial. Puede notarse de la figura que en todos los casos, la oxidación se debe probablemente a los sulfatos tanto del medio o a la oxidación de los minerales para formar sulfatos de plata (Luna Sánchez y González, 2006).

La Figura 27 es una ampliación de la Figura 25, que cubre un intervalo de potencial desde -0.5 hasta -1.22 V. La importancia de esta ampliación se debe a la aparición del pico VII en la pasta REDUCCIÓN. Posteriormente en la voltamperometría cíclica realizada a la pasta LIXIVIACIÓN se observa una curva de reducción (pico VI), el cual no aparece en ninguna de las anteriores y no se encuentra el pico VII que existe en la pasta reducida. Esto podría indicar que el pico VII es una fase de plata que ha sido lixiviada y que en el proceso de reducción, queda expuesta para su detección, debido a que han sido eliminadas las fases de hierro contenidas en el mineral.

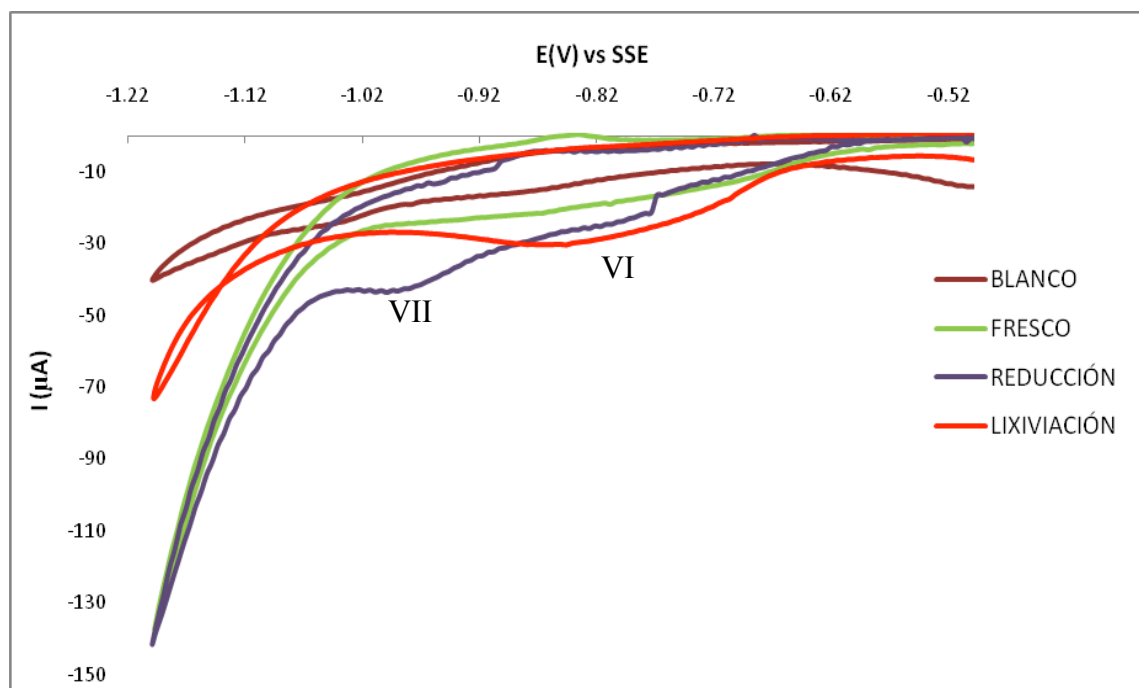


Figura 27 Voltamperometría cíclica electrodos de pasta de carbón de los residuos de los distintos procesos empezado del OCP hacia dirección positiva invirtiendo el barrido en 1200 mV (1.2 V) hacia -1200mV/s para luego regresar al OCP. Electrolito 0.025 M H_2SO_4 velocidad de barrido 25 mV/s

Con el fin de evaluar el comportamiento del mineral con distinto tratamiento y sin tratar, se realizaron estudios adicionales aumentando la concentración del electrolito así como los potenciales de inversión, para descartar además, picos de oxidación y/o reducción de la plata.

Los barridos de potencial se iniciaron, desde el valor del OCP (Open Circuit Potential) resultante, en sentido negativo (-1750 a 1500 mV), también realizándose en sentido positivo (1500 a -1750 mV), referidos a un electrodo de referencia de sulfatos $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ (saturado). Para el análisis de los residuos sólidos se enfocará en aquellos residuos, en los cuales durante el proceso de reducción se obtuvo una mayor extracción de ion ferroso, por considerarse que en ellos se observará de mejor forma el efecto de la reducción.

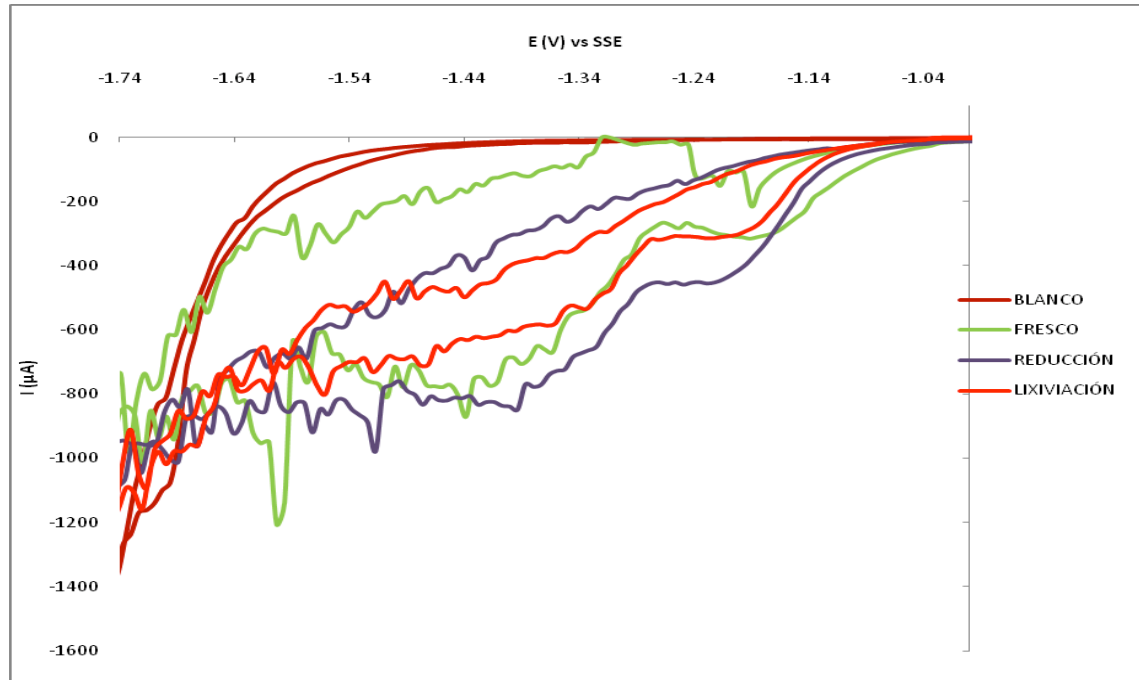


Figura 28 Voltamperometría cíclica del electrodo de pasta de carbón, mineral reducido 6 horas; corriente 1.3 A., empezado del OCP hacia dirección negativa invirtiendo el barrido en -1750 mV hacia zona anódica. 0.25 M H_2SO_4 velocidad de barrido 25mV/s

En la Figura 28 se observa que a valores de potencial muy negativos (< -1300 mV), todos los sistemas muestran ruido y la definición de picos es nula. Esto se debe principalmente a dos cosas: por un lado, la concentración del medio (H_2SO_4) es alta y la cantidad de protones expuesta es suficiente para evitar la definición de picos que pudiera suscitarse en estos valores de potencial. Por otro lado, los valores de potencial impuestos para la reducción permiten que exista la evolución de hidrógeno, a través de los protones expuestos. De esta manera se puede indicar que los límites de potencial de inversión se acoten hasta 1200 mV.

Al iniciar el barrido de potencial en sentido anódico (Figura 29), la oxidación que se obtiene, puede adjudicarse tanto a la plata como a las especies de hierro, como había sido anotado en la Figura 25. Una vez invertido los valores de potencial, en la zona catódica, las fases de plata que pudieran estar expuestas son opacadas por la evolución de hidrógeno formado en los valores de potencial impuestos, así como a la alta concentración del ácido.

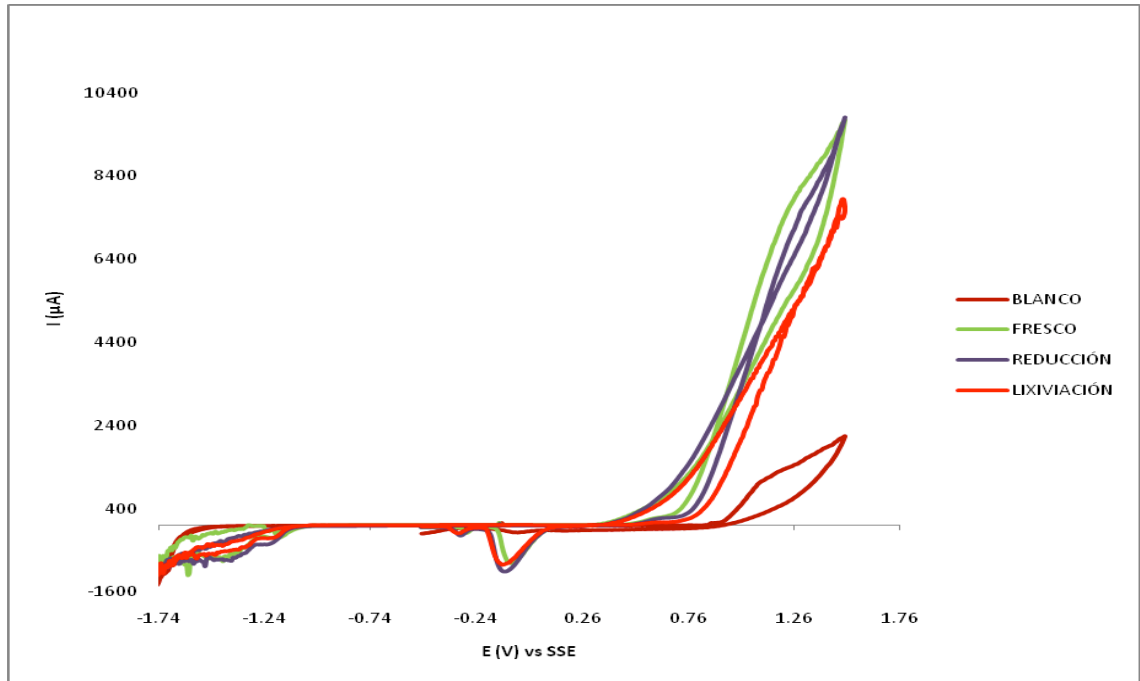


Figura 29 Voltamperometría cíclica del electrodo de pasta de carbón, mineral reducido 6 horas; corriente 1.3 A, empezado del OCP hacia zona anódica invirtiendo el barrido en 1500 mV hacia zona catódica. 0.25 M H_2SO_4 velocidad de barrido 25 mV/s

8. DISCUSIÓN

En este capítulo discutimos los resultados obtenidos en el capítulo anterior, analizando cada una de las variables por separado y su efecto en el proceso reductivo.

El efecto positivo que tiene el incremento de la concentración, ácido sulfúrico, así como el incremento en la intensidad de corriente para la extracción de ion ferroso y la destrucción de la matriz mineral, debe ser tomada con precaución, ya que la teoría indica que el uso de estas técnicas combinadas podría traer como consecuencia la recombinación química o electroquímica del hidrogeno monoatómico, lo cual provocaría un decremento en la eficiencia de extracción de ión ferroso y consecuentemente de plata en la lixiviación posterior.

El incremento en la concentración de ácido sulfúrico, ocasiona un decremento en el potencial de celda, es decir, baja la resistencia al paso de las cargas eléctricas a través del electrolito; lo cual impacta positivamente en la economía del proceso. Sería necesario realizar un balance de costos para ver si el ahorro en costos de Energía compensa el incremento en costos de consumo de ácido. Esto se aprecia de mejor forma en la Tabla 3, que ofrece una relación entre la eficiencia de la carga eléctrica aplicada y la extracción de hierro.

Tabla 3 Eficiencia de Corriente en el porcentaje de extracción de Hierro

CONCENTRACIÓN H ₂ SO ₄	CARGA ELECTRICA						
	1260 C	2520 C	5040 C	7560 C	10080 C	12600 C	15120 C
0.5 M	1.878	2.452	3.058	3.739	4.147	4.863	5.482
1 M	2.952	3.041	3.739	4.328	5.185	5.594	5.986
2 M	2.942	3.375	4.026	4.959	5.583	6.139	6.739

De igual manera se puede analizar que un incremento en la intensidad de corriente, disminuye el tiempo necesario de reducción significativamente y se pueden obtener resultados similares de extracción de Plata a tiempos de reducción más cortos. Una de las limitantes de este procedimiento sería tanto el consumo de energía eléctrica como el favorecimiento del efecto de recombinación electroquímica.

En la Tabla 4 se encuentra una relación de la cantidad de carga eléctrica aplicada en los experimentos anteriores. Cada coulomb (C) es equivalente a la carga de -6.241×10^{18} electrones y estos necesarios para la formación del Hidrógeno monoatómico (ecuación 11). Los datos indican, que bajo las condiciones de trabajo empleados, el incremento en la corriente produce una mejor extracción de Hierro, lo cual afecta directamente en el proceso posterior de lixiviación, mejorándose así la extracción de Plata para aquellas muestras pretratadas a mayores intensidades de corriente.

Tabla 4. Relación de Carga eléctrica aplicada en los experimentos

INTENSIDAD DE CORRIENTE (C/s)=(A)	TIEMPO (s)	TOTAL (C)
0.7 A	21600 s	15120 C
1.0 A	21600 s	21600 C
1.3 A	21600 s	28080 C
0.7 A	39600 s	27720 C
1.0 A	39600 s	39600 C

La configuración de las celdas electroquímicas sobre el proceso tiene un efecto poco perceptible, a pesar de esto, existen diferencias de carácter económico y ambiental que marcan una diferencia cualitativa. El uso de una celda con separación de membrana aniónica representa un incremento en el voltaje y su consecuente incremento de costos, además de la formación de ácido sulfhídrico como un subproducto, ya que la oxidación del ácido sulfhídrico no se lleva a cabo en el ánodo (ecuación 14).

Aunque podría parecer obvio que la celda única produjera mejor resultados por su doble efecto (reducción y oxidación), es importante puntualizar que el efecto del par redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ dentro de la celda única podría restar eficiencia del proceso reductivo sobre el sólido, especialmente en la medida que avance el tiempo (cuando hay mayores concentraciones de Hierro disuelto). Es por eso que a mayor cantidad de tiempo, a pesar de que la extracción de ion ferroso es similar, en la celda que no tiene separación se ve afectada la extracción de plata en las lixiviaciones posteriores a la reducción.

Tabla 5 Eficiencia de Corriente en el porcentaje de extracción de Hierro en la configuración de celdas

	TIEMPO (HORAS)							
	1	2	4	5	7	8	10	11
CORRIENTE (C)	2520	5040	10080	12600	17640	20160	25200	27720
CELDA ÚNICA	2.894	3.689	4.548	5.127	6.127	6.843	7.843	8.186
CELDA SEPARADA	2.794	3.624	4.759	5.178	6.118	6.818	7.918	8.448

Al elevar la temperatura, se incrementa la cantidad de moléculas que tienen la energía de activación necesaria para llevarse a cabo la reacción electroquímica deseada. Para que ocurra una reacción entre dos moléculas, éstas deben colisionar, pero a medida que las moléculas se aproximan, sus nubes de electrones se repelen. Para poder vencer la repulsión y lograr que las moléculas se aproximen lo suficiente para que se produzca una reordenación de los enlaces de las moléculas se requiere energía (energía de activación) y esta proviene del calor del sistema, es decir de la energía de cada molécula. La ecuación de Arrhenius proporciona la base cuantitativa de la relación entre la energía de activación y la velocidad a la que se produce la reacción.

Sin embargo los resultados obtenidos sugieren que el incremento de la temperatura modifica la composición del residuo mineral, de tal forma que en la lixiviación posterior no se logra recuperar una cantidad mayor de Plata, que sería lo esperado en función de la gran cantidad de hierro extraído.

9. CONCLUSIÓN

Con la finalidad de tener un método hidrometalúrgico alternativo para formar una fase menos refractaria de Plata a temperaturas relativamente bajas, en el presente trabajo de investigación se estudiaron, en una primera instancia, las variables que afectan a la reducción de los minerales sulfurados con bajo contenido de Plata en una celda electrolítica. El probable agente reductor es el hidrógeno naciente que se forma sobre el cátodo, como una especie intermedia, antes de la generación de hidrógeno gaseoso. Los parámetros involucrados implícitamente en las reacciones mencionadas son la densidad de corriente, el pH, la temperatura y la configuración de la celda. El efecto de cada una de las variables analizadas es muy significativo en la extracción de Hierro del mineral, con lo cual se puede concluir que:

La disminución del pH (incremento en la concentración de los iones hidrogeno en el electrolito), demostró una mejora sustancial en el aumento de la extracción de Hierro y de plata. Considerando los costos este proceso, es el mas redituable, ya que solo se aumenta el uso de acido sulfúrico, y manteniendo la menor densidad de corriente (0.7 A) se obtenía una buena eficiencia de corriente con respecto a la extracción de hierro. En la posterior lixiviación de plata se observó que era cualitativamente comparable con el efecto de incremento en la corriente eléctrica.

Cuando se analizó el incremento de temperatura, se observó una cinética mayor en la extracción de Hierro, sin embargo a pesar de ser el proceso más eficiente, las necesidades energéticas del proceso son mucho mayores para elevar la temperatura del medio, por lo cual este proceso es muy caro. Otro factor a tomarse en cuenta es que el mejor proceso en la extracción de Hierro, sin embargo, no fue el mejor en la recuperación de Plata lixiviada, esto sugiere una modificación del residuo mineral.

El uso de una celda con una membrana aniónica no significó una extracción cualitativamente mayor de Hierro de la matriz mineral, sin embargo si produjo un incremento importante en el potencial de celda, además asociado al hecho de la formación de acido sulfhídrico lo hacen el proceso menos recomendable.

10. TRABAJO FUTURO

Durante la caracterización de los productos sólidos en la fase mineral, se encontró que un reto por resolver es la caracterización por un método alternativo al de pastas de carbono (mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido y de difracción de rayos X.), ya que la mayoría de los iones reducidos durante el pretratamiento, actúan como agentes catalizadores en la reducción del medio ácido, en el cual se lleva a cabo la voltamperometría cíclica para caracterizar el mineral. Sería adecuado para trabajos futuros la caracterización de las fases refractarias en su estado más puro posible para compararla con los resultados de este trabajo.

Hasta el momento, solo se ha explorado el aluminio como material catódico y para llevar a cabo la lixiviación reductiva electro-asistida se necesita operar la celda electrolítica con un potencial en el cátodo de -1.75 V vs SSE ; en este potencial, además de producir el hidrógeno nascente, se genera hidrógeno gas que disminuye, al igual que el ión ferroso, la eficiencia de corriente del proceso.

Este trabajo abre las perspectivas para continuar la investigación por el lado del estudio detallado de la formación del hidrógeno monoatómico y su interacción como agente reductor de minerales.

Un experimento realizado posteriormente donde se incrementó tanto la temperatura como la densidad de corriente (modificación de dos parámetros 40° C y 1 A.), demostró que la extracción de Hierro se incrementó, llegando a una extracción del 11% al cabo de 6 horas. Esto permite pensar que la combinación de dos o más procesos mejoraría la eficiencia de extracción de Hierro y su consecuente impacto en la lixiviación de Plata.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Antonijevic, M.M., Jankovic, Z.D. y Dimitrijevic, M.D., (2004) “Kinetic of chalcopryrite dissolution y hydrogen peroxide in sulphuric acid”, *Hydrometallurgy*, 71329, pp.334.
- (2) Biegler, T. y Constable, D.G., (1975) “Cathodic Electrolysis of Sulphide Minerals” Patente Australiano No. 495175
- (3) Biegler, T. y Swift, D.A. (1976) “The electrolytic reduction of chalcopryrite in acid solution ”, *Journal of Applied Electrochemistry*, 6229, pp.235.
- (4) Bilston, D.W., La Brooy, S.R. y Woodcock, J.T., (1984), “Gold and silver leaching from an oxidized gold ore with thiourea under controlled condition”, Symposium on “Extractive Metallurgy”, pp. 51-60.
- (5) Briones, R. y Lapidus, G.T., (1998), ,“The leaching of silver sulfide with the thiosulfate–ammonia–cupric ion system”. *Hydrometallurgy* 50 pp. 243-260
- (6) Chae, D.J. y Wadsworth, M.E., (1979), “Modeling of the leaching of Oxide Copper Ores ”, Utah Univ. Press, pp.62.
- (7) Delahay, P., Pourbaix, M. and Van Rysselberghe, P. J., (1950) , Potential-pH diagrams. *Journal of Chemical Education*, 27, pp. 685.
- (8) Dreisinger, D. y Abed, N., (2002) , “A fundamental study of the reductive leaching of chalcopryrite using metallic iron part I: kinetic analysis”, *Hydrometallurgy*, 66, pp.37-57.
- (9) Eriksson, G., (1979) “An algorithm for the computation of aqueous multicomponent multiphase equilibria”, *Anal. Chem. Acta*, 112, pp.375-383
- (10) Fuentes Aceituno, J.C., Lapidus Lavine, G.T. y Doyle, F.M., (2008) “A kinetic study of the electro-assisted reduction of Chalcopryrite”, *Hydrometallurgy*, 92 ,pp 26-33.
- (11) Fuentes-Aceituno, J.C., Lapidus, G.T.,Doyle, F.M. y Lee, J-C. (2008), “A Qualitative Study on the Nature of Electroassisted Chalcopryrite Reduction on Different Electrode Materials”, *Hydrometallurgy2008*, Eds. C.A. Young, P.R. Taylor, C.G. Anderson y Y. Choi, Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc. (SME), Littleton, Colorado, U.S.A., ISBN: 978-0-87335-266-6, pp. 671-679.
- (12) Gabra G., (1984.),”A kinetic study of the leaching of gold from pyrite concentrate using acidified thiourea”, *AIME Conference” precious Metals”, Mining, Extraction and Processing*,

- (13) Gasparrini, C., (1984), “The Metallurgy of the Precious Metals as affected by their mineralogy and manner of occurrence in their ores”. Precious Metals:Minino, Extraction and Processing. EdisV.Kudryk, W.W Liang Metallurgical Society AIME.
- (14) Habashi, F. (1992),“A textbook of hydrometallurgy”, Editorial Metallurgie Extractive Quebec, Enr., pp 3-45.
- (15) Hiskey, J.B. y Wadsworth, M.E., (1975), “Galvanic Convention of Chalcopryite“, Metall. Tran . 6B , pp.183-190.
- (16) Informe anual 2009 Cámara Minera de México (CAMIMEX)
- (17) Jeffrey, M.I., (2001), “Kinetic aspects of gold and silver leaching in ammonia–thiosulfate solutions” Hydrometallurgy ,60, pp 7-16.
- (18) Lapidus, G.T. y Doyle, F.M., (2006) ,“Reductive Leaching of Chalcopryite by Aluminum“, ECS Transaction , 3(2), pp.189-196.
- (19) Lázaro, I. Martínez-Medina, N., Rodríguez, I., Arce, E. y González, I., (1995), Hydrometallurgy, 38277, pp. 287
- (20) López-Escutia, Ma. C., (2002), “Lixiviación de Plata a partir de Concentrados Sulfurados con Tiourea Electro-oxidada”, Tesis de Maestría, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa. Pp. 34-42
- (21) 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. 55-68.
- (22) Luna Sánchez, R.M., (2003), “Estudio integral del comportamiento de la cianuración de plata en concentrados minerales”, Tesis de Doctorado, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa, pp. 50-58
- (23) Luna Sanchez R.M., Gonzalez I, (2006), “Electrochemical Behavior of the Oxidation and Reduction Processes for Pyrargyrite (Ag_3SbS_3) in Acidic Media”, ECS Transactions, Electrochemistry in Mineral and Metal Processing VII,Editors: F.M. Doyle, G.H. Kesall y R. Woods, Vol. 2, No.3, pp. 155-162, 2006
- (24) Maldonado, G. T. y Lapidus, G. T., (1991), "Lixiviación de Plata usando Peróxido de Hidrógeno y Tiourea", Avances en Ingeniería Química 1990, R. Fonseca et al., Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química, México, pp. 660-672.
- (25) Marsden, J. y House, I., (2006), “The Chemistry of Gold Extraction”, segunda edición, Ed. Society for Mining, Metallurgy and Exploration Inc. pp 4-213.

- (26) Morral, F. R., Jimeno, E. y Molera, P. , (1982), Metalurgia General, Vol 1. Editorial Reverté, 2da edición,.
- (27) Puigdomenech, Chemical Equilibrium Software, www.kemi.kth.se/medusa/
- (28) Pyper, R. A. y Hendrix, J. L., (1981), “Extraction of gold from a Carlin-Type ore using thiourea, Gold and Silver: Leaching, Recovery Economics and Processing”, cap 11, , pp. 93-108.
- (29) Shirts, M.B. , Winter J.K., P.A. Bloom y G.M. Potter, (1974). Salt Lake City Metall. Res. Cent., U. S. Bur. Mines, Salt Lake City, UT, USA. U. S., Bur. Mines, Rep. Invest.
- (30) Shreir, L.L. en Corrosión, (1976). “Metal Environment Reactions”, 2nd Edition, L.L. Shreir, Ed., Newnes-Butterworths, London, 9, pp.41-52
- (31) Sohn, H.J. y Wadsworth, M.E., (1980) ,“Reduction of chalcopyrite with SO₂ in the presence of cupric ions”, JOM, 32(11), pp.18-22.
- (32) Velázquez-Cuero, L. y Lapidus-Lavine, G.T., (2007)“Electro reducción como pretratamiento de minerales refractarios”. Trabajo no publicado.
- (33) [.www.nist.gov](http://www.nist.gov)

APENDICES

APENDICE A: Mineralogía de la Plata

En este apéndice se muestra la mineralogía y los nombres mas comunes con los cuales son identificadas las fases refractarias de plata mas conocidas. Gasparrini (1984) ha identificado más de 200 fases con contenido de plata, sin embargo , aquí solo se describen las de mayor interés para este trabajo, así como la notación de reacciones electroquímicas de mas interés.

Ag_4SeS	Aguilarita
$Ag_6Cu_4Fe_2Sb_3AsS_{13}$	Freibergita
$Ag_{12}Cu_4Sb_2S_{11}$	Polibasita
Ag_2S	Acantita o argentita
Ag_3SbS_3	Pirargirita
Ag_2Te	Hesita
Au	Oro
Ag	Plata
Cu	Cobre
H^+	ion Hidrogeno
$H \bullet$	Hidrógeno monoatómico o Hidrógeno naciente
H_2SO_4	Ácido Sulfúrico

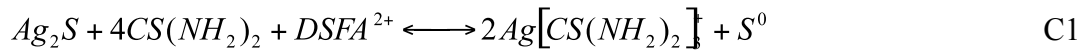
APENDICE B: Constantes de Formación

Las constantes de formación reportadas por The National Institute of Standard and Technology (NIST) para conocer las constantes de formación de los complejos de los diversos iones con la Tiourea, están reportados en la versión 8.0. del NIST Critically Selected Stability Constants of Metal complexes. El símbolo Tu corresponde a la molécula de Tiourea. Mientras los valores de log K son más altos, la tiourea es más selectiva a complejar este ion.

REACCION	Log K
$Ag^+ + Tu \longleftrightarrow AgTu^+$	log 7.59
$Ag^+ + 2Tu \longleftrightarrow AgTu_2^+$	log 10.35
$Ag^+ + 3Tu \longleftrightarrow AgTu_3^+$	log 12.87
$Ag^+ + 4Tu \longleftrightarrow AgTu_4^+$	log 13.57
$2Ag^+ + 3Tu \longleftrightarrow Ag_2Tu_3^+$	log 20.7
$Cu^+ + 2Tu \longleftrightarrow CuTu_2^+$	log 12.3
$Cu^+ + 3Tu \longleftrightarrow CuTu_3^+$	log 14.3
$Cu^+ + 4Tu \longleftrightarrow CuTu_4^+$	log 15.1
$Zn^{2+} + Tu \longleftrightarrow ZnTu^{2+}$	log 0.5
$Zn^{2+} + 2Tu \longleftrightarrow ZnTu_2^{2+}$	log 5.76
$Zn^{2+} + 3Tu \longleftrightarrow ZnTu_3^{2+}$	log 6.10
$Pb^{2+} + Tu \longleftrightarrow PbTu^{2+}$	log 0.4
$Pb^{2+} + 2Tu \longleftrightarrow PbTu_2^{2+}$	log 1.1
$Pb^{2+} + 3Tu \longleftrightarrow PbTu_3^{2+}$	log 1.5
$Pb^{2+} + 4Tu \longleftrightarrow PbTu_4^{2+}$	log 1.7
$Au^+ + 2Tu \longleftrightarrow AuTu_2$	log 21.96

APENDICE C: Reacciones de lixiviación de Tiourea

La lixiviación con Tiourea se realiza en medio ácido empleando disulfuro de formamidina ($DSFA^{2+}$) como agente oxidante (López Escutia, 2002). Las siguientes ecuaciones representan las reacciones para la lixiviación de sulfuro de plata y oro.



En la literatura se ha oxidado químicamente a la tiourea, en sistemas poco controlables y por esa razón ha habido mucha destrucción (Preisler y Berger, 1947, Hiskey, 1984). En contraparte con lo anterior, la oxidación también se puede producir en una reacción anódica perfectamente controlada, con buena eficiencia y minimizando la degradación irreversible. En este campo es donde la electrocatálisis adquiere importancia, dado que encontrar un sustrato que catalice la oxidación reversible de tiourea a DSFA, imponiendo un potencial, representa una gran ventaja para el proceso de acidotioureación de metales preciosos. El disulfuro de formamidina es el primer producto de la oxidación parcial de la tiourea, la cual se oxida en pasos sucesivos como se describe a continuación:



El consumo de tiourea por degradación se incrementa con niveles de acidez inferiores a $pH=1.0$ temperaturas arriba de $40^\circ C$, elevados porcentajes de sólidos, concentración de tiourea y potenciales de oxidación-reducción de la solución lixivante.



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00051

Matrícula: 206380816

PRETRATAMIENTO REDUCTIVO
ELECTRO-ASISTIDO PARA LA
LIXIVIACION DE METALES
PRECIOSOS A PARTIR DE FASES
REFRACTARIAS

En México, D.F., se presentaron a las 11:00 horas del día 25 del mes de junio del año 2010 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DRA. ROSA MARIA LUNA SANCHEZ
DR. ALEJANDRO RAFAEL ALONSO GOMEZ
DRA. GRETCHEN TERRI LAPIDUS LAVINE

Bajo la Presidencia de la primera y con carácter de Secretaria la última, se reunieron para proceder al Examen de Grado cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS (INGENIERIA QUIMICA)

DE: DAFNIS AGUILAR FARRERA

y de acuerdo con el artículo 78 fracción III del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

APROBAR

Acto continuo, la presidenta del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.



DAFNIS AGUILAR FARRERA
ALUMNO

REVISÓ

LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISION DE CBI

DR. JOSÉ ANTONIO DE LOS REYES
HEREDIA

PRESIDENTA

DRA. ROSA MARIA LUNA SANCHEZ

VOCAL

DR. ALEJANDRO RAFAEL ALONSO GOMEZ

SECRETARIA

DRA. GRETCHEN TERRI LAPIDUS LAVINE