Universidad Autónoma Metropolitana
Unidad Iztapalapa

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

Lixiviación de Plata a partir de Concentrados Sulfurados con Tiourea Electro-oxidada

Tesis para obtener el grado de Maestría en Ingeniería Química que presenta

Ma. Concepción López Escutia.

Asesora:
Dra. Gretchen T. Lapidus Lavine.

Casa abierta al tiempo

Dedico esta tesis a:

MERCEDES MARTINEZ RANGEL
Por su comprensión y apoyo total.

Agradecimientos

A mi asesora:

Dra. Gretchen Terri Lapidus Lavine

Porque más que una asesoría, compartimos una amistad, que es lo más valioso.

Gracias Gretchen, por tu apoyo y confianza, porque cuando pensé abandonar la maestría me adoptaste, por levantarme cuando estaba caída, por ayudarme a terminar, por la redacción de la tesis y porque me empujaste a terminar este proyecto, llamado maestría.

A :

Dra. Mercedes Teresita Oropeza Guzmán

Por asesorarme y enseñarme este nuevo mundo para mi, llamado electroquímica, por su paciencia, por su invaluable tiempo, por su apoyo, por todas las aportaciones a la tesis y por lo más importante, haberme brindado su amistad.

A los H. Miembros del jurado:
Dr. Mario Gonzalo Vizcarra.
Dra. Gretchen Terri Lapidus Lavine.
Dr. Victor Esteban Reyes Cruz.
Por las aportaciones y sugerencias realizadas al presente trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencias y Tecnología por la beca proporcionada para la realización de la maestría.

A mi mamá, Rebeca Escutia Tinajero, a mi hermano, a mi familia y amigas.

Gracias.

Concha.

Índice de Contenido

	Pág.
Lista de Figuras.	ii
Lista de Tablas.	iv
Nomenclatura.	v
Resumen.	1
Capítulo 1. Introducción.	2
Capítulo 2. Antecedentes y Objetivos.	5
2.1. Procesos de lixiviación.	5
2.2.1. Cianuración.	5
2.2.2. Acidotioureación.	6
2.2. Objetivos.	9
Capítulo 3. Ingeniería del proceso de lixiviación de mineral de plata asistido por la electro-oxidación de la solución lixiviante.	10
3.1. Reacción anódica para la obtención de DSFA.	10
3.2. Selección del modelo de lixiviación.	11
Capítulo 4. Desarrollo Experimental.	15
4.1. Voltamperometría cíclica.	15
4.2. Cuantificación de DSFA.	16
4.3. Lixiviación.	19
Capítulo 5. Resultados y Discusión.	22
5.1. Selección del material de electrodo para realizar la electro-oxidación de la tiourea	22
5.2. Cuantificación del DSFA	28
5.3. Lixiviación.	32
5.4. Determinación de la etapa controlante de la velocidad en el sistema DSFA-tiourea	35
5.5. Electrólisis y lixiviación.	40
Conclusiones.	43
Apéndice A	50
Referencias.	51

Lista de Figuras

Pág.

Figura 1. Esquema de la Celda de Electrólisis para formar una mezcla de tiourea/DSFA, ET(electrodo de trabajo), ER(electrodo de referencia) y CE(contraelectrodo). 12

Figura 2. Modo de operación de un reactor por lotes con recirculación. 12

Figura 3. Modelo de núcleo decreciente. 15

Figura 4. Señales de excitación y respuesta para la técnica de voltamperometríacíclica. 19

Figura 5. Potenciales característicos en un voltamperograma típico. 19

Figura 6. Celda electroquímica. 20

Figura 7. Partes del reactor electroquímico. 21

Figura 8. Esquema del sistema electroquímico para obtener DSFA. 22

Figura 9. Voltamperograma cíclico para una solución de tiourea (0.2M) utilizando diferentes electrodos en la dirección anódica, pH 2, 50mV/s, intervalo de potenciales de +1.0 V a –1.0 V, sin agitación. 27

Figura 10. Voltamperograma cíclico del electrodo de Pt/Ti en dirección catódica y anódica, solución 0.2M tiourea, pH 2, 50 mV/s, intervalo de potencial de +1.0 V a -1.0 V, sin agitación, A=3.42cm^2. 29

Figura 11. Voltamperograma cíclico del electrodo de Pt/Ti con agitación y sin agitación en la dirección anódica, solución 0.2M tiourea, pH 2, 50mV/s, intervalo de potencial de +1.0 V a –1.0V, A=3.42cm^2. 29

Figura 12. Voltamperograma cíclico en el electrodo de Pt/Ti en la dirección anódica a concentraciones de solución de tiourea 0.01, 0.1 y 0.2 M, pH 2, 50 mV/s, intervalo de potencial de +1.0 V a –1.0 V, sin agitación, A =3.42cm^2. 31

Figura 13. Voltamperograma cíclico del electrodo de Pt/Ti a diferentes potenciales de inversión, solución 0.2M tiourea, pH 2, 50mV/s, intervalo de potencial de +1.0 V a –1.0 V, sin agitación, A=3.42cm^2. 31

Figura 14. Rendimiento vs. Potencial de electrodo. 32

Pág.

Figura 15 Fracción de conversión de tiourea en función del tiempo en el proceso de electrocatálisis. P1 representa el comportamiento del electrodo nuevo y P2 y P3 muestra el mismo después de tiempo de uso, potencial aplicado 0.5 V, sin agitación, A =38.5cm^2. 33

Figura 16. Ln (c_{Tu}/c_{Tu}^{o}) vs. Tiempo para la electro-oxidación de soluciones de tiourea (0.2M). P1 representa el comportamiento del electrodo nuevo y P2 y P3 muestra el mismo después de tiempo de uso, potencial aplicado 0.5V. 35

Figura 17. Velocidad de formación de DSFA y S^o en la reacción de electro-oxidación de soluciones de tiourea sobre un electrodo de Pt/Ti. 36

Figura 18. Extracción de plata vs. Tiempo para tres diferentes sistemas: cianuro-aire (saturado), tiourea-ion férrico y tiourea-DSFA(electro-oxidada). Todos los acomplejantes se encuentran a la misma concentración: 0.2M. 38

Figura 19. Extracción de plata en 72 horas de lixiviación con 0.171 M tiourea, 0.017 M DSFA y 0.003 M S^o, pH 2. 39

Figura 20. Modelo de núcleo decreciente con control por reacción química (ecuación 18) aplicado a la extracción de plata del sistema tiourea-DSFA. 41

Figura 21. Modelo de núcleo decreciente con control por reacción química (ecuación 18) aplicado a la extracción de plata a tiempos largos. 42

Figura 22. Extracción de plata vs. Tiempo para un sistema con un alto contenido de sólidos 9.09 % (100 gramos de mineral por litro de solución lixiviante) en el sistemas tiourea-DSFA.0.147 M tiourea, 0.0234 M DSFA (0.2 M tiourea). 43

Figura 23. Comparación del modelo de solubilidad y control por reacción con los datos experimentales de conversión de plata con el tiempo. 45

Figura 24. Tendencia de la electro-oxidación de tiourea y formación de DSFA y S, al realizar 2 horas de electrólisis y posteriormente electrólisis Y lixiviación simultáneamente. 47

Figura 25. Efecto de realizar simultáneamente la formación de DSFA y lixiviación. 42

Lista de Tablas

Pág.

Tabla 1. Procedimientos principales de metalurgia extractiva 3

Tabla 2. Expresiones conversión tiempo para la lixiviación en partículas esféricas de tamaño constante (levenspiel, 1972). 17

Tabla 3. Resultados del análisis cuantitativo del concentrado. 24

Tabla 4. Porcentaje de metales lixiviados con DSFA-tiourea del total contenido. 39

Nomenclatura.

A continuación se presenta una lista de símbolos utilizados a lo largo del texto; las unidades habituales se muestran entre paréntesis:

A	Área geométrica del electrodo (cm^2)
b	Coeficiente o relación estequiométrica (adimensional)
c	Concentración de seno del reactivo(mol/cm^3)
C_{Ag}	Concentración de plata en el seno del fluido. ($gmol/cm^3$)
CE	Contraelectrodo.
C_B^*	Máxima solubilidad del producto en la solución
C_B^o	Concentración inicial del producto B en la solución lixiviante a t=0
D_e	Difusividad efectiva de A en la capa de inertes (m^2/s)
E	Potencial de electrodo vs electrodo de referencia (V o mV)
ER	Electrodo de referencia
ET	Electrodo de trabajo
F	Constante de Faraday (96485 C/mol)
I	Corriente (A o mA)
j	Densidad de corriente (A/cm^2)
k	Constante de Velocidad aparentemente de primer orden (1/s)
k_g	Coeficiente de transferencia de masa (m/s)
k_m	Coeficiente de transporte de masa (m/s)
k_s	Constante cinética (1/s)
M	Masa molar(Kg/mol)
n	Orden de reacción (adimensional)
Q	Carga eléctrica (C)
Qa	Carga eléctrica aniónica (C)
Qc	Carga eléctrica catiónica (C)
R_c	Radio del núcleo sin reaccionar (cm)
R_p	Radio de la partícula (cm)
t	Tiempo(h, min o s)
V_R	Volumen de electrolito efectivo dentro del electrodo (cm^3)
V_L	Volumen de la solución lixiviante (cm^3)
V_M	Volumen del mineral (cm^3)
X_A	Grado de Conversión del reactivo (adimensional)

X_B Grado de Conversión de extracción de plata (adimensional)

ρ Densidad del fluido (Kg/cm^3)

ρ_B Densidad molar de plata en el mineral ($gmol/cm^3$)

ϕ Eficiencia de corriente (adimensional)

Paréntesis

(o)	a tiempo cero
(t)	a tiempo t
(ENT)	a la entrada del reactor
(SAL)	a la salida del reactor
(ENT,0)	a la entrada del reactor, tiempo cero
(ENT, t)	a la entrada del reactor, tiempo t
(SAL,t)	a la salida del reactor, tiempo t

RESUMEN

En este trabajo se estudió la lixiviación de plata a partir de un concentrado de sulfuro de plomo (con un alto contenido de plata), proporcionado por Industrias Peñoles S.A., de la Compañía Fresnillo, localizada en el Estado de Zacatecas. Como agente lixiviante se empleó disulfuro de formamidina, DSFA, generado electroquímicamente a partir de soluciones de tiourea.

El estudio se dividió en tres etapas; primeramente, se seleccionó la mejor superficie electrocatalizadora para oxidar tiourea en solución acuosa a pH 2, utilizando la técnica de Voltamperometría Cíclica con varios electrodos: Carbón Vítreo, Titanio, Platino/Titanio, Diamante/Niobio y Oxido de Plomo/Titanio. De este estudio, se determinó que el mejor electrocatalizador es el de Platino/Titanio. Así también, se estableció que el potencial a aplicar al electrodo debe ser 500 mV/SCE para minimizar los productos secundarios de oxidación, como son el azufre y cianamidas.

La segunda etapa consistió en realizar la oxidación cuantitativa de la tiourea a potencial constante, en un reactor electroquímico de flujo cruzado tipo prensa. Las eficiencias de corriente anódica para la reacción de formación de DSFA variaron entre 56 y 100%.

Finalmente, se efectuó la lixiviación del concentrado de sulfuros de plomo (con aproximadamente 8% de plata), con una mezcla de DSFA y tiourea proveniente del reactor electroquímico. El máximo de extracción de plata fue de 96% en 64 horas. Mediante análisis químico se encontraron únicamente trazas de otros metales en la solución resultante, lo cual confirma la alta selectividad del DSFA para la extracción de plata. Para determinar las etapas controlantes de la lixiviación se utilizó el modelo pseudoestacionario de núcleo decreciente (Levenspiel, 1972) con la corrección por límites de solubilidad de Lapidus y Mosqueira (1988). Se encontró que en las primeras 12 horas la lixiviación está controlada por la cinética de la reacción de óxido-reducción y posteriormente, la solución presenta una restricción por la baja solubilidad de plata (concentración de saturación de 786.5 ppm de plata).

A manera de comparación se presentan tres casos de lixiviación: tiourea-DSFA (electrogenerado), cianuro-aire y ión férrico-tiourea, encontrándose que a un tiempo mayor a 12 horas, la cantidad de plata extraída es mayor en el primer sistema.

Adicionalmente se realizó un experimento en el reactor tipo prensa, añadiendo el mineral a lixiviar en el tanque donde se almacena la solución anolítica (tiourea y DSFA). Por la técnica de titulación se cuantificó el consumo de tiourea y DSFA. Se observó que la extracción de plata es la misma con y sin electrólisis simultánea y que la producción de DSFA se mantiene constante aunque la destrucción de tiourea es mayor cuando se lixivia simultáneamente. Sin embargo, el flujo de la suspensión ocasiona problemas, acumulación de polvos en el reactor. Por esa razón, se decidió que es más conveniente llevar a cabo los procesos de electro-oxidación de tiourea y lixiviación de mineral en serie y no simultáneamente.

1. INTRODUCCIÓN

En la capa que forman los 15 o 20 kilómetros de corteza terrestre, se encuentran 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 tarea se complica debido a que en las menas, el mineral y el material de poco valor (ganga) se encuentran, en general, íntimamente mezclados. Además, es muy frecuente que las mezclas resultan en combinaciones químicas muy estables (Morral et al, 1982).

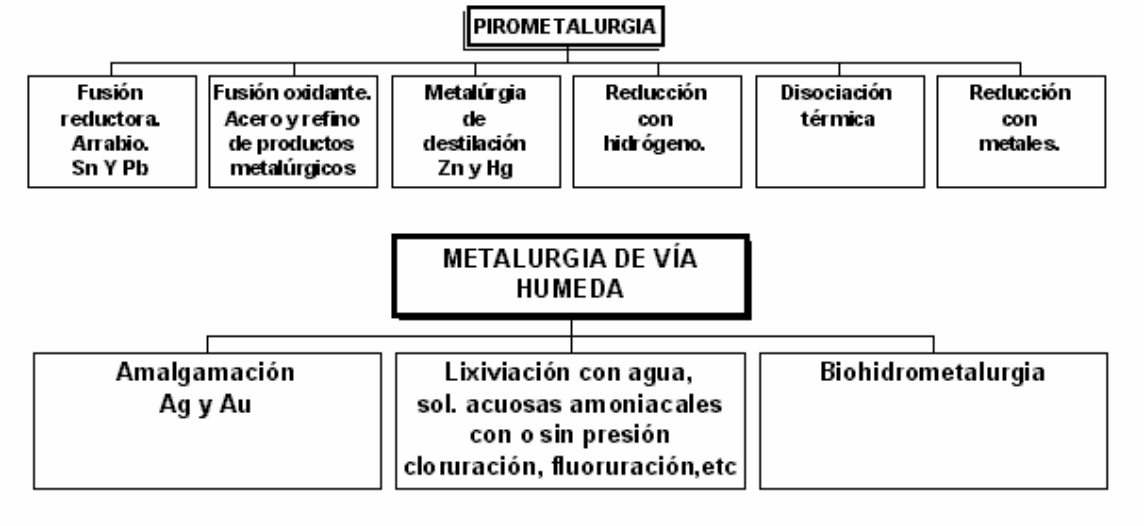
Es misión de la metalurgia extractiva el separar los metales de mayor interés, hasta la producción en un estado de relativa pureza para poderlos utilizar. Los procesos de la metalurgia extractiva son muy complejos y numerosos; algunos tienen la finalidad de extraer un metal de sus menas o de sus productos industriales, y otros transforman el metal bruto en un metal comercial con la pureza requerida, en armonía con el empleo a que se destina. Por ejemplo, las menas superficiales, integradas principalmente por óxidos y carbonatos de metales son fácilmente separables. Por otro lado, las menas de sulfuros, silicatos, etc., exigen tratamientos más complicados (Morral et al, 1982).

La metalurgia, hasta fines del siglo XIV, se basaba en el empleo de combustibles para suministrar la energía térmica necesaria para los cambios de estado y para la acción de los agentes químicos (pirometalurgia). Sin embargo, cada día son más escasas las menas ricas, y así, en general, cada vez se requiere un mayor trabajo para extraer los valores que contengan. La combinación de los altos costos operacionales y las restricciones ambientales, incrementaron el costo de la extracción de metales preciosos por pirometalurgia (Marsden y House, 1992).

Hace aproximadamente dos siglos, se introdujeron comercialmente los procesos hidrometalúrgicos para la recuperación de metales preciosos, caracterizándose por el empleo de soluciones acuosas o solventes orgánicos para la extracción de los valores (Habashi, 1967; Marsden y House, 1992).

En la Tabla 1 se indican los procedimientos empleados principalmente por estos dos métodos en la metalurgia extractiva y sus aplicaciones más notables.(Morral et al).

Tabla 1. Procedimientos Principales de Metalurgia Extractiva.



Entre las ventajas de los tratamientos hidrometalúrgicos, está que generalmente se llevan a cabo a menos de 100°C y las corrientes de proceso son diluidas (menores de 1M de soluto). Esto significa un ahorro de combustible y menor riesgo de originar fenómenos de corrosión. Sin embargo, debido a que las reacciones involucradas son de naturaleza líquido-líquido o líquido-sólido y a las bajas temperaturas de operación usadas en los procesos hidrometalúrgicos, las velocidades de reacción son bajas, siendo limitadas por la reacción química o por procesos de transporte de masa (Marsden y House, 1992). Por lo anterior, surge la necesidad de buscar y optimizar los procesos.

La lixiviación es un procedimiento especialmente adecuado para el tratamiento de menas de baja ley. La ganga silícea no suele alterarse con los agentes lixiviantes, lo cual resulta en un bajo consumo de estos últimos (Habashi, 1970). 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. Lo común es realizar estas operaciones en el orden indicado, si bien a veces se invierten las dos últimas etapas.

Existen una serie de variables que influyen decisivamente en la elección del agente lixiviante 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 lixiviante y condiciones operacionales, tales como la temperatura, el tiempo de contacto, la concentración y el pH. Una solución lixiviante consiste en agentes químicos disueltos en agua, los cuales tienen la función de disolver al ión metálico (oxidación), y de mantenerlo complejado en la misma solución. Posteriormente, los iones metálicos son recuperados.

La metodología convencional para la lixiviación de minerales de oro y plata se basa comúnmente en el proceso de cianuración, el cual ha prevalecido durante más de 100 años gracias a su gran versatilidad (Habashi, 1967). Sin embargo, debido a su alto grado de contaminación y toxicidad, se han impuesto severas restricciones para descargar los desechos al ambiente y requieren de un cuidadoso monitoreo y control del proceso. Es por ello, la necesidad de la industria metalúrgica de desarrollar nuevas alternativas más seguras que permitan sustituir los procesos de cianuración. Consecuentemente, las investigaciones se han enfocado en la búsqueda de reactivos que eliminen las inconveniencias provocadas de utilizar cianuro.

Con base en las consideraciones arriba mencionadas, el presente trabajo pretende mostrar un método alternativo de lixiviación de minerales sulfurados (con un alto contenido de plata), basado en la utilización de un agente lixiviante que asegure la competitividad del proceso y sea amigable para el medio ambiente.

2. ANTECEDENTES.

2.1. Procesos de Lixiviación.

Una operación importante dentro de un proceso hidrometalúrgico es la lixiviación, cuyo objetivo es extraer un constituyente soluble de un sólido. La extracción de plata a partir de sus minerales, depende de su asociación, prefiriéndose la lixiviación cuando la plata forma parte de algún compuesto como es el sulfuro de plata. El proceso de lixiviación de plata consiste por una parte, en oxidar el metal, ó el anión con que ésta está asociado, a un estado iónico con un agente oxidante determinado, y por otra, de extraerlo a la solución lixiviante mediante un agente complejante que solubilice perfectamente al ión.

El interés de esta investigación es retirar selectivamente mediante lixiviación los metales preciosos (principalmente plata) de un mineral sulfurado, sustituyendo la cianuración por la utilización de tiourea como agente complejante y disulfuro de formamidina (DSFA) como agente oxidante, generado este último electroquímicamente.

A continuación se describen los procesos de lixiviación tradicionalmente utilizados en la industria y el propuesto en el presente trabajo para la extracción selectiva de metales preciosos de sus minerales.

2.1.1. 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 y esta última en forma de sulfuro, son las siguientes (Habashi, 1967; Luna y Lapidus, 2000):

$$4Au^{\circ} + 8CN^{-} + O_2 + 2H_2O \leftrightarrow 4Au(CN)^{-}_{2(ac)} + 4OH \qquad (1)$$

$$2Ag^{\circ} + 4CN^{-} + O_2 + 2H_2O \leftrightarrow 2Ag(CN)^{-}_{2(ac)} + 2OH^{-} + H_2O_2 \qquad (2)$$

$$2Ag_2S + 8CN^{-} + 2O_2 + H_2O \leftrightarrow 4Ag(CN)^{-}_{2(ac)} + S_2O_3^{2-} + 2OH^{-} \qquad (3)$$

Debido a su alto grado de complejación con la plata, el ión cianuro es muy eficiente en la extracción de este metal (Smith y Martell, 1976). Las condiciones de operación establecen que la solución 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, este 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 no tiene la capacidad necesaria para atacar la estructura cristalina que tiene la plata en los minerales refractarios y/o arcillosos, por lo que la cianuración resulta incosteable para el uso directo de estos minerales.
- En minerales con elevados porcentajes de óxidos y carbonatos, la cianuración tiene poca eficiencia al descomponerse el ión cianuro en presencia de estos.
- El ión cianuro tiene una baja selectividad como agente acomplejante, 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, en los minerales que se someten a un proceso de flotación, 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 lixiviante para la descarga de desechos al ambiente.

Actualmente, se sigue investigando alternativas para recuperar metales preciosos como el oro y la plata, buscando agentes acomplejantes que reducen los inconvenientes del cianuro y que permiten el empleo de agentes oxidantes más agresivos ante los minerales.

2.1.2. Acidotioureación.

Entre la variedad de alternativas al proceso de cianuración, sobresale la tiourea, como agente lixiviante. El proceso de lixiviación con tiourea tiene buenas perspectivas de desarrollo, debido al alto grado de complejación y selectividad para el oro y la plata (Pashkov et al., 1984; Sillen y Martell, 1964; Smith y Martell, 1982). Por otro lado, el consumo de tiourea por complejación con los metales cianicidos es reducido, comparado con el propio cianuro. Por esa razón, cabe la posibilidad de recircular y regenerar la solución lixiviante, ya que los otros metales, productos de reacciones secundarias, no la contaminan. Las soluciones de tiourea presentan menos toxicidad que el cianuro, ocasionando problemas mínimos de desecho y/o manejo (Hiskey, 1981, Charley, 1983).

La lixiviación con tiourea se realiza en medio ácido, lo que hace posible el empleo de agentes oxidantes fuertes, como lo muestran las siguientes reacciones de plata metálica, que caracterizan la disolución:

$$2Ag + H_2O_2 + 6CS(NH_2)_2 + 2H^+ \rightarrow 2Ag[CS(NH_2)_2]_3^+ + 2H_2O \qquad (4)$$

$$Ag + Fe^{3+} + 3CS(NH_2)_2 \rightarrow Ag[CS(NH_2)_2]_3^+ + Fe^{2+} \qquad (5)$$

La plata normalmente se encuentra dispersa como sulfuro de plata (acantita) y es lixiviada en presencia de tiourea y peroxido de hidrógeno de acuerdo con la ecuación (6)

$$Ag_2S + H_2O_2 + 6CS(NH_2)_2 + 2H^+ \rightarrow 2Ag[CS(NH_2)_2]_3^+ + 2H_2O + S^o \qquad (6)$$

La cinética de disolución de oro y plata metálicos han sido extensivamente estudiada, utilizando como agentes oxidantes al ión férrico, peróxido de hidrógeno, peróxido de sodio, disulfuro de formamidina (DSFA), oxígeno disuelto, ozono y permanganato de potasio (Tartaru et al, 1968; Ospanov et al, 1971; Chtyan et al, 1976; Muldagalieva et al, 1976; Groenewald, 1977; Chen et al, 1980; Pesic, 1988). En todos los casos, se encontró que las cinéticas de lixiviación dependen de la concentración de la tiourea y del agente oxidante. En investigaciones recientes sobre minerales conteniendo oro y plata, también se han obtenido niveles elevados de extracción de metales preciosos

por soluciones de tiourea utilizando los diferentes agentes oxidantes (Piper y Hendrix, 1981; Bilston et al, 1984; Gabra, 1984; Nomvalo, 1986; Sandberg y Huiatt, 1986; Maldonado y Lapidus, 1991).

No obstante lo anterior, el proceso de acidotioureación no ha sido utilizado comercialmente debido a un alto consumo del reactivo por degradación. Analizando el mecanismo de degradación de la tiourea (oxidación) durante un proceso de lixiviación, se pudo determinar que esta última se oxida, en presencia de los agentes oxidantes, a disulfuro de formamidina (DSFA) a través de la siguiente reacción:

$$2CS(NH_2)_2 \leftrightarrow (NH_2)NHC\text{-}S\text{-}S\text{-}CNH(NH_2) + 2H^+ + 2e^- \qquad E°=0.42 \qquad (7)$$

Este compuesto a su vez, ha mostrado ser también, un buen agente oxidante (Preisler y Berger, 1974, Hiskey, 1981).

La tiourea se oxida en pasos sucesivos para formar un gran número de productos; el primero es DSFA, que es un producto estable, cuyo proceso de formación es reversible. Las reacciones subsiguientes, degradación de DSFA, proceden a muy baja velocidad y son irreversibles, descomponiendo a cianamidas, azufre y tiourea (Bilston et al, 1984).

$$[(NH_2)NHC\text{-}S\text{-}S\text{-}CNH(NH_2)] \rightarrow CS(NH_2)_2 + CNNH_2 + S^o \qquad \text{Oxidación} \qquad (8)$$

$$CS(NH_2)_2 + H_2O \rightarrow H_2N\text{-}CO\text{-}NH_2 + H_2S \qquad \text{Hidrólisis} \qquad (9)$$

El consumo de tiourea por degradación se incrementa con niveles de acidez inferiores a pH = 1.0, temperaturas arriba de 40 °C, elevados porcentajes de sólidos, concentración de tiourea y potenciales de oxido-reducción de la solución lixiviante (Ospanov et al, 1971; Lodeishchikov, 1975; Panchenko et al, 1975; Piper y Hendrix, 1981; Bilston et al, 1984; Nomvalo, 1986; Sandberg y Huiatt, 1986). Además, se ha observado que los productos de la oxidación irreversible de tiourea forman compuestos poco solubles con la plata (Groenewald, 1975, 1976, y 1977; Ospanov et al, 1971; Chen et al, 1980; Pesic, 1988).

Se ha especulado que el DSFA es en realidad el agente activo que lixivia los metales preciosos en todos los sistemas (Groenewald, 1976), como se muestra en la siguiente reacción para la lixiviación de sulfuro de plata (acantita) (Li and Miller, 2002):

$$Ag_2S + 4CS(NH_2)_2 + DSFA^{2+} \rightarrow 2Ag[CS(NH_2)_2]_3^+ + S^o \qquad (10)$$

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. Para lograrlo, se requiere determinar el material adecuado para realizar la transformación deseada. 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 presente estudio investiga una alternativa para la lixiviación de plata en los concentrados de sulfuros; utilizando DSFA formado reversiblemente in-situ por electro-oxidación de tiourea, como agente oxidante. De esta manera, será posible minimizar la degradación de la tiourea abriendo la posibilidad de recircular y regenerar la solución lixiviante, haciendo rentable el proceso.

2.2. Objetivos.

Todo lo descrito anteriormente muestra la importancia de desarrollar un estudio de los siguientes puntos.

- Determinación del mejor electrocatalizador para oxidar reversiblemente a la tiourea y establecer los intervalos del potencial de trabajo a utilizar en una celda de electrólisis.
- Cuantificación de la producción de disulfuro de formamidina (DSFA) para determinar el porcentaje de destrucción (oxidación degradativa) con respecto al tiempo de electrólisis.

- Determinar la factibilidad técnica para la disolución de plata en soluciones ácidas de tiourea y DSFA (electro-formada).

  - Comparar los resultados de las lixiviaciones obtenidas con DSFA, ión férrico y con el método convencional (cianuración).

  - Estudiar la cinética de lixiviación de plata del concentrado de mineral con el sistema tiourea y DSFA.

- Conocer la factibilidad de realizar electroquímicamente la oxidación de tiourea y realizar simultáneamente la lixiviación de plata, al añadir el mineral a lixiviar en el tanque donde se almacena la solución anolítica (tiourea y DSFA) y comparar con la operación en serie.

3. INGENIERIA DEL PROCESO DE LIXIVIACION DE MINERAL DE PLATA ASISTIDO POR LA ELECTRO-OXIDACIÓN DE LA SOLUCION LIXIVIANTE.

En este capítulo se presentan los fundamentos teóricos para el análisis de los resultados obtenidos en la experimentación. Primeramente, se realiza la electro-oxidación para obtener el agente oxidante (DSFA), por lo cual se requiere de algunos conceptos básicos electroquímicos. Posteriormente se lleva a cabo la lixiviación y para poder determinar la o las etapas controlantes de dicho proceso, son necesarios los conocimientos un modelo adecuado para describir la lixiviación en partículas no-porosas, el de núcleo decreciente.

3.1. Reacción anódica para la obtención de DSFA.

Las reacciones electroquímicas son reacciones químicas heterogéneas que ocurren vía transferencia de carga a través de la interfase entre un electrodo y un electrolito. En el caso de una celda electroquímica, los procesos parciales se llevan a cabo independientemente. El cátodo es el lugar donde ocurre la reducción y el ánodo es el lugar de la oxidación, cada uno con su propio electrodo (interfaz entre un conductor electrónico y un conductor iónico). De manera particular, en una celda de electrólisis se identifica a uno de los electrodos como “electrodo de trabajo” debido a que tiene una área constante y conocida y su potencial puede ser controlado por un potenciostato con respecto a un electrodo de referencia. El otro electrodo por lo tanto, se denomina contraelectrodo y tiene una área superficial mucho mayor que el electrodo de trabajo de tal forma que el comportamiento del proceso electroquímico sea controlado por el paso de corriente a través del compartimiento que contiene el electrodo de trabajo (Oropeza et al, 1995; Walsh, 2000).

En este trabajo, la oxidación de tiourea a DSFA se lleva a cabo en el ánodo (electrodo de trabajo, área geométrica A=38.5 cm^2) del reactor electroquímico (celda de macroelectrólisis), por la pérdida de electrones hacia el electrodo. En el cátodo tiene lugar la reducción de H^+ mediante ganancia de electrones desde el electrodo (ver Figura 1). Por otra parte, se incorpora una membrana aniónica de intercambio iónico que sirve para dividir ánodo y cátodo, evitando la mezcla de los productos del cátodo y del ánodo (con objeto de mantener estabilidad química) y eliminando la posibilidad de cortos redox

parásitos (es decir reacciones parásitas que involucran la reducción de una especie en el cátodo seguida de su oxidación en el ánodo). De esta manera se asegura una alta eficiencia de corriente para la reacción deseada.

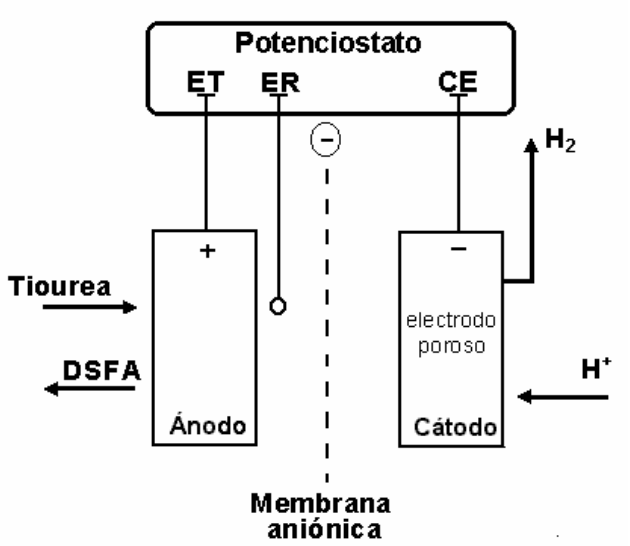


Figura 1. Esquema de la Celda de Electrólisis para formar una mezcla de tiourea/DSFA, ET (electrodo de trabajo, ER (electrodo de referencia) y CE (contraelectrodo)

Por otra parte, el sistema del reactor electroquímico opera por lotes con recirculación. El electrolito y el reactivo son depositados en un tanque externo, donde se agitan continuamente y son recirculados al reactor, como muestra la Figura 2, durante un periodo de tiempo en el cual tiene lugar la reacción, luego el electrolito y el producto se descargan del reactor y este producto es utilizado para la lixiviación.

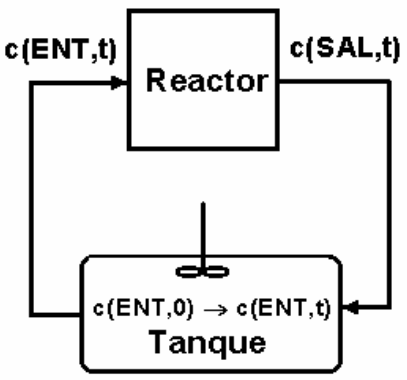


Figura 2. Modo de operación de un reactor por lotes con recirculación.

Las ventajas de utilizar este tipo de reactores son las siguientes:

- La capacidad del electrolito se aumenta considerablemente.
- Se puede corregir el pH y la composición del electrolito soporte mediante adiciones.
- Se puede llevar a cabo convenientemente la preparación y mezcla de reactivos en el depósito.
- El tanque también puede actuar como desgasificador del electrolito, incluso como un separador sólido-líquido.
- El circuito de flujo o el tanque pueden ser equipados con un intercambiador de calor para controlar la temperatura.

Este tipo de reactor se utiliza ampliamente debido a su simplicidad y la posibilidad de estudiar velocidades de reacción en un amplio rango de concentraciones de reactivos (y por lo tanto de productos). Se supone que el electrolito está bien mezclado en cualquier momento de tal forma que no se desarrollan gradientes de concentración dentro del seno del electrolito que tiene un volumen constante, V_R. La concentración del reactivo disminuirá desde un valor inicial c(0) a un valor c(t) en un instante t. Al realizar un balance de materia en el reactor y el suponer que la reacción está bajo control completo por transporte de materia, la velocidad de cambio de la concentración de reactivo con el tiempo se puede describir entonces por:

$$\mathbf{V_R \frac{dc(t)}{dt} = - k_m A c(t)} \qquad (11)$$

Donde k_m es el coeficiente de transporte de materia y A es el área del electrodo.

Integrando entre los limites, a t =0, c=c(0) y a t =t, c= c(t) se obtiene la siguiente ecuación:

$$c(t) = c(0) \exp\left(-\frac{k_m A t}{V_R}\right) \qquad (12)$$

Como se puede apreciar la concentración de reactivos y productos cambiará progresivamente con el tiempo de una manera determinada por la geometría del electrodo, las condiciones de flujo y el volumen del electrolito.

Con el objeto de examinar los datos experimentales, a menudo es útil reorganizar la ecuación(12) en:

$$\ln \frac{c(t)}{c(0)} = -\frac{k_m A}{V_R} t \qquad (13)$$

Una representación del logaritmo neperiano de la concentración normalizada frente al tiempo t daría una línea recta con pendiente $-k_m A/V_R$ y que pasa a través del origen.

Finalmente el grado de conversión se obtiene por la ecuación 14. Esta fracción (x_A) es la cantidad original de reactivo que ha reaccionado en un tiempo t.

$$x_A = 1 - \frac{c(t)}{c(0)} = 1 - \exp\left(-\frac{k_m A}{V_R} t \right) \qquad (14)$$

3.2. Selección del modelo de lixiviación.

La extracción de un metal por medios lixiviantes se lleva a cabo en un sistema sólido-líquido. Existen diferentes modelos que describen el comportamiento cinético del proceso, entre los cuales los más usados son de conversión progresiva y de núcleo decreciente o sin reaccionar.

El primero de ellos se aplica a partículas porosas, en el cual se considera que el liquido penetra y reacciona simultáneamente en toda la partícula. Se considera que las velocidades de reacción son diferentes en distintos puntos de la partícula, debido a los perfiles de concentración de los reactivos y productos. El reactante sólido se está convirtiendo continua y progresivamente en toda la partícula.

El modelo de núcleo decreciente se aplica a partículas no porosas y ha demostrado, en la mayoría de los casos y con base en evidencia experimental, ser el que representa con más fidelidad el comportamiento real de lixiviación en concentrados minerales. Este modelo considera que el reactivo fluido inicia la reacción en la capa externa de la partícula sólida. El reactivo sólido se convierte en productos fluidos o sólidos

y material inerte (“cenizas”). La reacción se desarrolla entonces en forma sucesiva hacia adentro, reduciendo constantemente el tamaño del núcleo del material que no ha reaccionado. Se pueden considerar dos casos diferentes en relación con este modelo. El primero de ellos supone que la formación continua de producto sólido y material inerte (ceniza), sin desprendimiento de escamas, mantendría invariable el tamaño de la partícula. En el segundo, el tamaño de la partícula varía en función del desarrollo de la reacción, debido a la formación de productos gaseosos, el desprendimiento de escamas de los sólidos, etc. (mejor conocido como el modelo de partícula decreciente).

La lixiviación selectiva de metales preciosos de minerales y concentrados sulfurados, tiene un comportamiento que se adapta al modelo de núcleo decreciente, puesto que las partículas minerales no son porosas. Además, dado que la partícula contiene más de 90% de materiales inertes a las reacciones de lixiviación, estos constituyen, junto con los productos de la reacción, una capa de inertes, formando una estructura porosa firme. De esa manera la partícula conserva su forma y tamaño durante el transcurso del proceso (Figura 3).

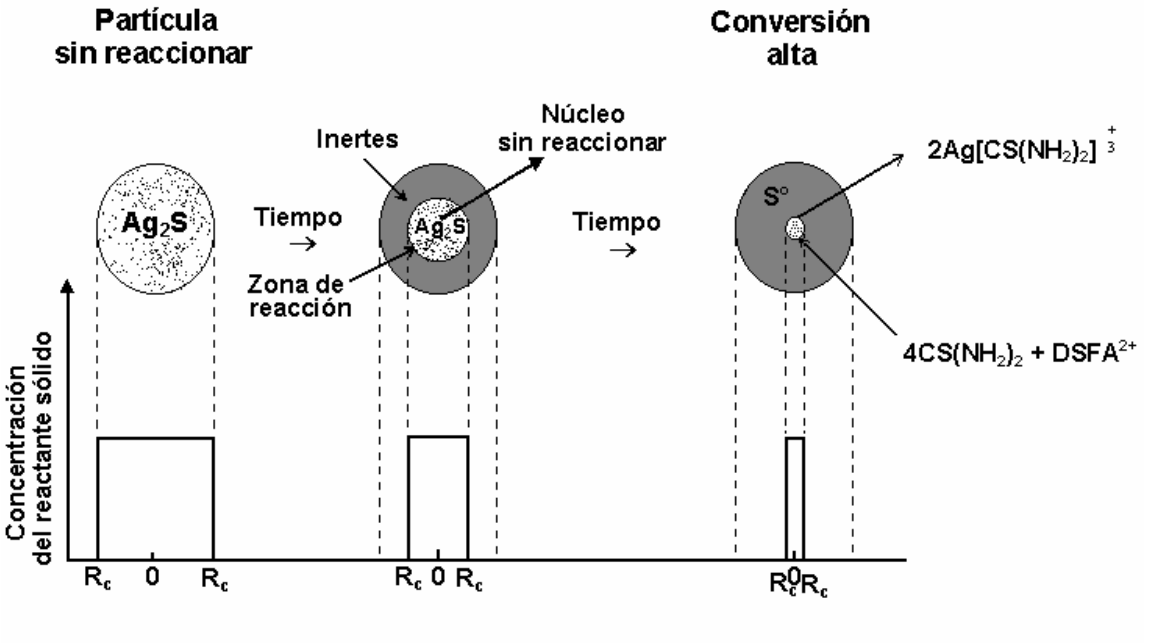


Figura 3. Modelo de núcleo decreciente

En este sistema se considera que la reacción presenta las cinco etapas siguientes:

1) Transporte del agente oxidante (DSFA) desde el seno de la solución a la parte exterior de la partícula.
2) Difusión del agente oxidante (DSFA) a través de la capa de sólidos inertes y azufre hasta el núcleo o superficie de reacción.
3) Reacción del oxidante (DSFA) con el sulfuro de plata en la superficie sólida del núcleo.
4) Difusión de la plata iónica y otros productos de la reacción formados, a través de la capa de inertes hacia la superficie exterior del sólido
5) Transporte de los productos disueltos desde la superficie de la partícula al seno de la solución.

Si bien todos estos procesos ocurren, cualquiera o una combinación de los mismos puede controlar la velocidad de reacción de la lixiviación.

La formulación del modelo matemático tradicional usado hasta la fecha para verificar el paso controlante de un sistema a partir de datos experimentales se basa además en las siguiente suposiciones (Levenspiel, 1972).

a) El sistema se considera isotérmico, es decir, que no existe gradiente de temperatura entre la solución lixiviante y la partícula sólida.
b) Se considera que la partícula del mineral es aproximadamente esférica y mantiene esta forma y tamaño durante el transcurso del proceso de lixiviación.
c) Dadas las bajas concentraciones de reactivo y producto en la solución, se puede despreciar el flujo neto del líquido debido a la difusión en los poros.
d) Se considera una cinética irreversible de primer orden con respecto a la concentración del agente oxidante (DSFA) del tipo:

$$aA(l) + bB(s) \rightarrow \text{productos(fluido y/o sólido)} \qquad (15)$$

Donde a y b son coeficientes estequiométricos

e) El agente oxidante (DSFA) se encuentra en exceso estequiométrico, por ende puede considerarse que la concentración es constante durante todo el tiempo de lixiviación.
f) Se considera que el sistema se encuentra en estado pseudo-estacionario. Esto implica que la difusión a través de la capa de inertes es rápida comparada con la velocidad de desplazamiento del plano de reacción.

En este trabajo, la agitación utilizada es suficiente para poder despreciar la resistencia por la transferencia de masa en la película de fluido externa al sólido. Por eso, las concentraciones de las especies químicas en la superficie de la partícula son consideradas iguales a las del seno de la solución.

Para estas partículas esféricas de tamaño constante el tiempo de lixiviación para alcanzar una conversión determinada, X_B, varía de acuerdo con la etapa controlante. Dichas funciones se resumen en la Tabla 2.

Dado que las resistencias actúan en serie, el tiempo necesario para alcanzar cualquier grado de conversión es igual a la suma de los tiempos necesarios, si cada resistencia actuara aisladamente.

Tabla 2. Expresiones conversión-tiempo para la lixiviación en partículas esféricas de tamaño constante (Levenspiel, 1972).

	Controlada por la difusión en la película	Controlada por la difusión en las cenizas	Controlada por la reacción
Esfera $X_B = 1-\left(\frac{R_c}{R_p}\right)^3$ donde, R_c = radio del núcleo sin reaccionar R_p= radio de la partícula	$\frac{t}{t} = X_B$ $\tau = \frac{\rho_B R_p}{3 b k_g C_{Ag}}$ donde, ρ_B= densidad molar de plata en el mineral k_g= coeficiente de transferencia de masa b= relación estequiométrica.	$\frac{t}{t} = 1-3(1-X_B)^{2/3}+2(1-X_B)$ $\tau = \frac{\rho_B R_p^2}{6 b D_e C_{Ag}}$ donde, D_e= difusividad efectiva de A en la capa de inertes C_{Ag}= concentración de A en el seno del fluido	$\frac{t}{t} = 1-(1-X_B)^{1/3}$ $\tau = \frac{\rho_B R_p}{b k_s C_{Ag}^n}$ donde, k_s= constante cinética n = orden de reacción

Finalmente, con el objeto de la determinación de la cinética y de las etapas controlantes de la velocidad en una reacción sólido-fluido, se grafica la conversión de las partículas (expresiones de la Tabla 2) con respecto al tiempo, dando una línea recta que pasa a través del origen cuando alguna de las etapas controla.

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En esta sección se presentan los equipos y procedimientos necesarios para determinar la factibilidad de producir una solución capaz de lixiviar con tiourea electro-oxidada los metales preciosos de los concentrados minerales. Para lograr lo anterior la parte experimental se desarrolló en las siguientes tres etapas:

1) La determinación del mejor electrocatalizador para oxidar reversiblemente a la tiourea, así como establecer el intervalo de potencial de trabajo, mediante la técnica de voltamperometría cíclica.
2) Montar un sistema de electrólisis con un reactor de placas paralelas tipo prensa, para cuantificar la formación y destrucción de DSFA con respecto al tiempo y analizar el método más eficaz para obtener DSFA.
3) Llevar a cabo y comparar la lixiviación de plata y oro de un concentrado en diferentes medios: cianuro y aire, tiourea e ión férrico, tiourea y DSFA (obtenido por electrolisis anteriormente). También, en este mismo sistema, se compara el último caso con aquel donde se oxida la tiourea y lixivia el mineral simultáneamente.

4.1. Voltamperometría Cíclica.

La voltamperometría cíclica es sin duda, la técnica electroanalítica más versátil para el estudio de especies electroactivas. Su versatilidad combinada con la facilidad para desarrollar las mediciones respectivas, le ha dado como resultado un extenso uso en una gran variedad de campos de investigación.

Esta técnica es una de las primeras pruebas aplicadas en un estudio electroquímico. La eficiencia de ésta, resulta de su capacidad para la rápida obtención de resultados acerca del comportamiento redox de las especies en estudio, sobre un amplio rango de potencial. Por medio de éstos, se puede determinar potenciales y corrientes asociadas a posibles reacciones del sistema en estudio (Kissinger y Heinemann, 1983, Evans et al, 1983).

Un voltamperograma es una curva de la variación de corriente, medida desde el electrodo de trabajo, contra el potencial aplicado durante el barrido. La Figura 4 muestra

las señales de excitación producida por la aplicación del potencial y la de respuesta, producida por cambios de corriente, los cuales se consideran como un indicativo del grado de reacción (Bard y Faulkner, 1980).

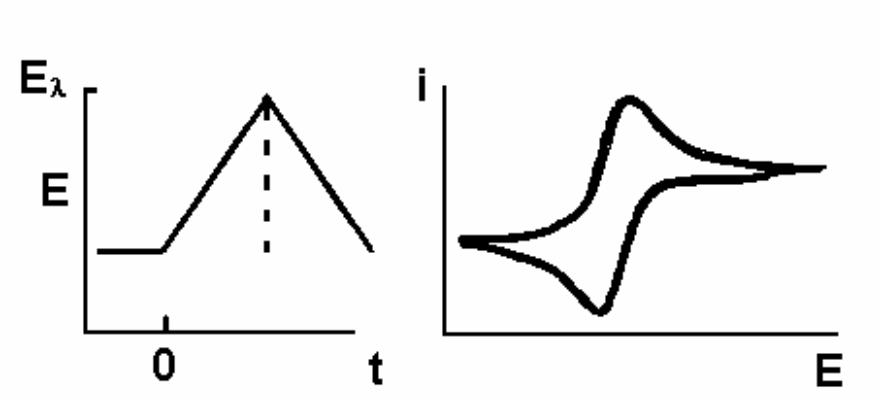


Figura 4. Señales de excitación y respuesta para la técnica de voltamperometría cíclica.

El voltaje aplicado al electrodo de trabajo varía en forma lineal con respecto al tiempo, desde un valor inicial, E_i (generalmente el potencial de reposo o potencial de circuito abierto), hasta un límite predeterminado, $E_{\lambda 1}$, (conocido como potencial de inversión 1), donde la dirección del barrido es invertida hasta otro valor de potencial determinado, $E_{\lambda 2}$, (potencial de inversión 2), en este punto se invierte de nuevo la dirección del barrido hasta llegar al valor del potencial inicial E_i. Lo anterior se desarrolla en un proceso cíclico, el cual puede repertirse si es necesario. La Figura 5 muestra cada uno de estos puntos en un voltamperograma típico.

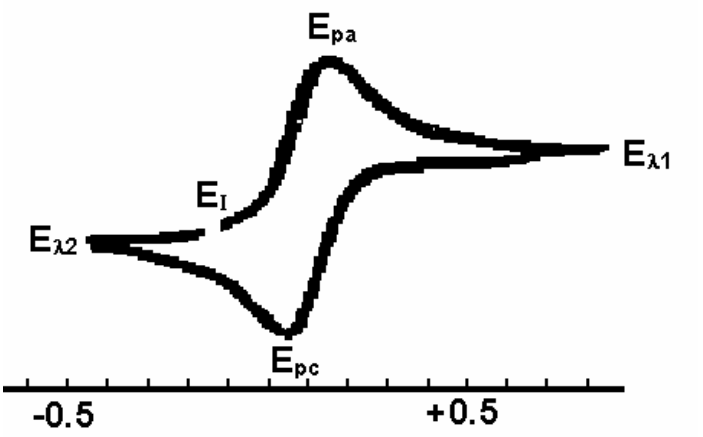


Figura 5. Potenciales característicos en un voltamperograma típico.

El barrido de potencial por esta técnica para la tiourea, varía desde +1.0 V/SCE hasta –1.0 V/SCE partiendo del potencial de corriente cero (OCP de las siglas en ingles Open Circuit Potential), a una velocidad de 50mV/s, dado que está es una velocidad de barrido promedio aceptable para las respuestas en este sistema. Se realizaron voltamperogramas en régimen estacionario (sin agitación), así como también, provistos de agitación; partiendo tanto en dirección anódica como en dirección catódica y a diferentes potenciales de inversión.

Estos experimentos electroquímicos se llevaron a cabo en una celda de 100 ml, equipada con un electrodo de trabajo, un electrodo de referencia de calomel saturado (0.254 V vs. SHE a 25 °C) y, como contraelectrodo, una barra de grafito (Figura 6). Todos los potenciales son reportados con respecto al electrodo de calomel saturado (SCE, de las siglas en ingles saturated calomel electrode).

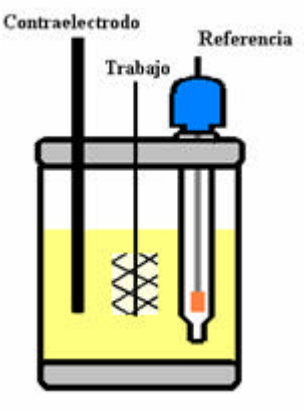


Figura 6. Celda electroquímica.

Se realizaron las mediciones electroquímicas usando un Potensiostato/Galvanostato modelo PAR 273A en interfase con una computadora equipada con un programa de adquisición y análisis de datos M270. En todas las mediciones se burbujeó nitrógeno en la solución durante 15 minutos antes de comenzar cada experimento y se llevaron a cabo a temperatura ambiente en soluciones previamente preparadas de 0.2M tiourea a pH 2 con distintos electrodos de trabajo, como son carbón vítreo (A=0.07cm^2), titanio (A=3.42cm^2), platino/titanio (A=3.42cm^2), diamante/niobio (A=1.34 cm^2) y óxido de plomo/titanio (A=1.79cm^2). Se estudiaron los procesos de oxidación de tiourea y reducción a DSFA sobre cada electrodo.

En estos estudios de microelectrólisis, la relación área volumen es tan pequeña, que las perturbaciones en la interfase, no cambian la concentración de la solución. Sin embargo, la información obtenida de estos, permite diseñar una celda de macroelectrólisis con compartimentos separados operada por lotes.

4.2. Cuantificación de DSFA

Una vez seleccionado el mejor electrocatalizador y conociendo el potencial de oxidación de tiourea a imponer, se acopló el sistema de un reactor electroquímico de placas paralelas de flujo cruzado tipo prensa y dos contenedores con capacidad de un litro marca Pyrex.

Las partes del reactor electroquímico (Figura 7) son: un compartimiento catódico con un electrodo de carbón vítreo reticulado (RVC, A=960.7 cm^2) de la compañía Electrosynthesis, Co. y un compartimiento anódico con un electrodo de Pt/Ti (A=38.5cm^2), ambos separados por una membrana aniónica RA4034.

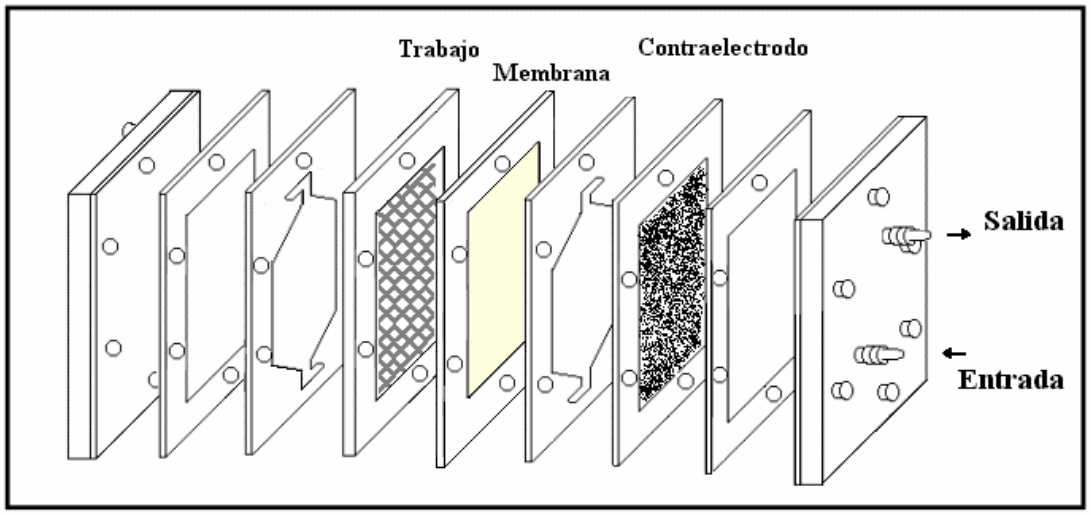


Figura 7. Partes del reactor electroquímico.

En el ánodo se recirculó una solución de 0.2 M tiourea a pH =2 con una velocidad lineal de 1.43 cm/s, donde se formó el DSFA mediante la siguiente reacción:

$$2CS(NH_2)_2 \leftrightarrow (NH_2)_2\,CSSCNH(NH_2)_2^{2+} + 2e^- \qquad (16)$$

En el cátodo se recirculó una solución de pH 2 a la velocidad lineal de 1.4 cm/s, donde se llevó a cabo una reacción de reducción, liberando H_2.

$$2H_3O^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2 + 2H_2O \qquad (17)$$

Debido a lo anterior el pH en el compartimiento catódico varía. Por consiguiente, se implementó un sistema automático para el control de pH con adiciones de ácido sulfúrico 1.0 M.

En uno y otro compartimiento, la recirculación se mantuvo con el empuje de una bomba de avance positivo (peristáltica), del contenedor de vidrio hacia el reactor electroquímico y viceversa. El flujo volumétrico se mantuvo constante en anólito y católito en 2.7 cm^3/s. La agitación en el contenedor de vidrio se realizó con agitación magnética (Figura 8).

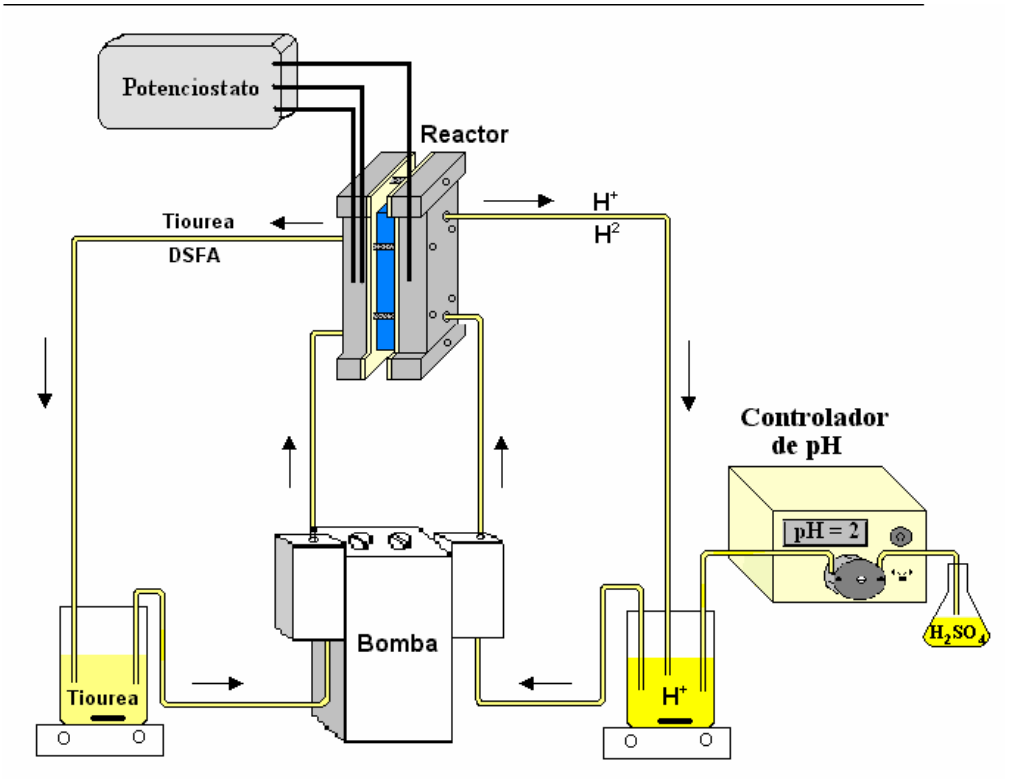


Figura 8. Esquema del sistema electroquímico para obtener DSFA.

Se impuso el potencial usando un Potensiostato/Galvanostato modelo PAR 273A, medido y reportado con respecto a un electrodo de referencia SCE, en interfase con una computadora equipada con el programa de adquisición y análisis de datos M270.

Armado el sistema, la electrólisis duró 3 horas, tomándose una muestra de solución cada 30 minutos, para cuantificar la destrucción de tiourea y la formación de DSFA en cada muestra. Para lo anterior se realizaron dos tipos de análisis: tiourea libre y tiourea total (tiourea libre más DSFA).

Para la tiourea libre, 2 ml de la solución de electrólisis se acidificaron agregando 1 ml de ácido sulfúrico 1.0 M y como indicador 1 ml de una solución de almidón saturado. Se tituló la anterior con una solución 0.01 M de yodato de potasio (Bilston, 1984).

Para la tiourea total, a 2 ml de cada muestra se le adicionó una pequeña cantidad de zinc en polvo (para reducir el DSFA a tiourea) y se dejó reaccionar. Después de por lo menos 5 minutos, se filtró y se lavó con un exceso de agua (Bilston, 1984). A esta solución se le aplicó el mismo procedimiento que para la determinación de tiourea libre. Por lo tanto, el DSFA formado se calculó de la diferencia entre la tiourea total y la tiourea libre. La cantidad de tiourea destruida es la concentración inicial de tiourea menos la tiourea total de cada muestra.

4.3. Lixiviación

Material.

El mineral utilizado para los experimentos fue un concentrado por flotación de sulfuro de plomo, proporcionado por Industrias Peñoles, S. A., de la Compañía Fresnillo, localizada en el Estado de Zacatecas. Se tamizó el mineral en húmedo para eliminar finos y deshacer las aglomeraciones causada por los surfactantes usados en el proceso de flotación. Se utilizaron 4 mallas del número 100-200-300-400 (equivalentes a aperturas de 149, 74, 52.1, 37 μm), en tamices de acero inoxidable MARCA Mont-Inox.

El mineral empleado para la etapa de lixiviación fue la fracción recuperada en las mallas de –300+400. Se realizó el análisis cuantitativo, digeriendo la muestra en agua regia para determinar el contenido de oro, hierro y zinc y en ácido nítrico para plata y plomo. Se empleó, para todos los análisis de iones metálicos en solución, un

espectrofotómetro de absorción atómica marca Varian modelo SpectrAA-20. El contenido metálico promedio en el concentrado se muestra en la Tabla 3.

Tabla 3. Resultados del análisis cuantitativo del concentrado.

Metales	g /g_{min}
Au	$2.5*10^{-4}$
Ag	0.08
Fe	0.09
Zn	0.18
Pb	0.22

El análisis de las características físicas del concentrado mineral en el equipo Autosorb, son los siguientes:

No contiene microporos

Existe una gran distribución de poros, la mayor contribución es de macroporos.

Área superficial = 1.143 m^2/g

Volumen total poros = 6.199 x 10^{-3} cm^3/g

Por lo tanto, de los anteriores datos se puede concluir que el mineral es no poroso.

Todos los reactivos utilizados durante la experimentación fueron de grado reactivo y el agua desionizada.

Condiciones de operación.

Acidotioureación

Las soluciones tiouréicas empleando Fe^{3+}(como cloruro férrico) y DSFA (formado por la electrólisis en la etapa anterior) como agentes oxidantes se prepararon a pH 2.0, utilizando ácido sulfúrico. El experimento con ion férrico (0.003M Fe_2SO_4) se realizó a modo de comparación, siendo común en la literatura el uso de este agente oxidante (Bilston et al., 1984 y Lodeishchikov et al., 1975).

Cianuración

También a manera de comparación, se llevó a cabo un experimento de cianuración con condiciones similares a las usadas en el inciso anterior. La solución

lixiviante se preparó con cianuro de sodio 0.2 M (NaCN granular) con un pH de 10.2. Para ajustar el valor de pH, se utilizó una solución de hidróxido de sodio 0.1 M. y en la lixiviación se empleó un flujo de aire comprimido extraseco de 150 cm^3/min.

Equipo

Las lixiviaciones se llevaron a cabo en un reactor de vidrio con capacidad de un litro marca Pyrex, con tapa de vidrio con orificios para adaptar un termómetro, un sistema de agitación, uno para burbujeo (se controló el flujo del aire mediante un medidor de flujo) y un orificio para tomar muestras con pipetas de fondo de vidrio poroso. El pH de las soluciones lixiviantes se midieron utilizando un potenciómetro marca Conductronic modelo pH20.

El sistema de agitación en la cianuración consta de un agitador marca Caframo modelo RZR-1, utilizando una flecha de vidrio con dos aspas de teflón y camisa de ajuste al reactor.

Procedimiento

Todas las lixiviaciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente. A un litro de la solución lixiviante colocado en el reactor de vidrio, se agrega el mineral. Inmediatamente se activa el sistema de agitación o, en caso de la cianuración, se comenzó el burbujeo de aire.

Se tomaron muestras a tiempos pre-establecidos con las pipetas de fondo poroso, para evitar que el mineral siga reaccionando en las muestras.

Al finalizar la lixiviación, se procedió a filtrar la solución, para separar el residuo (mineral lixiviado) con papel Whatman No. 2 (retención cristalina, 12.5 cm), con la finalidad de que el mineral no siga reaccionando. El residuo se dejó secar. Posteriormente, se tomaron muestras del residuo que fueron digeridas para cuantificar lo que no había reaccionado.

Una vez conocida la cantidad de plata en el residuo, aunada a los resultados obtenidos en las muestras y considerando la cantidad de plata extraída del reactor para cada muestra y el volumen final de solución lixiviante, se hicieron los cálculos necesarios para determinar el contenido de plata en la muestra original.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Selección del material de electrodo para realizar la electro-oxidación de la tiourea

La voltamperometría de barrido de potencial cíclica, es una técnica de gran utilidad cuando se desea iniciar el estudio electroquímico (características de oxido-reducción) de un sistema desconocido. En este método, la respuesta de corriente (o densidad de corriente producida) del sistema a las perturbaciones de potencial se representan en forma gráfica de manera tal que permite una rápida interpretación cualitativa sobre el potencial al cual las reacciones tienen posibilidad de ocurrir.

Antes de iniciar cualquier prueba voltamperométrica con los electrodos, se realizó una prueba "blanco", la cual consistió únicamente de los electrodos en el electrolito soporte (solución acuosa a pH 2). La Figura 9 muestra el voltamperograma de los electrodos en el electrolito soporte, donde en el rango de estudio (+1.0 V, -1.0 V, SCE), no se observa alguna respuesta en la corriente, por parte del electrolito soporte, lo que asegura que las respuestas observadas con este sistema, se deberán únicamente al efecto de las sustancias electroactivas y no a la oxidación del electrodo, ni a la evolución del oxigeno.

En esta misma Figura 9, se realizó un estudio voltamperométrico de diferentes electrodos de trabajo en una solución ácida de tiourea, sometidos a una señal de excitación cíclica que varían desde +1.0 V hasta –1.0 V, partiendo del potencial de corriente cero y a una velocidad de barrido de 50 mV/s, con la finalidad de determinar el mejor electrocatalizador.

En la Figura 9, se aprecia que en el barrido de potencial positivo los electrodos de titanio, óxido de plomo/titanio y diamante/niobio no presentan ningún proceso antes de 500mV, lo cual indica que la reacción requiere un mayor sobrepotencial para oxidar la solución. En cambio en los electrodos de platino/titanio y carbón vítreo se muestra que la densidad de corriente de oxidación es mayor de 3 mA/cm^2 a 500mV. En principio la corriente se puede relacionar a la oxidación de tiourea a DSFA o a la destrucción de DSFA a azufre.

Por otra parte, se observa que el electrodo de platino/titanio, presenta un proceso de oxidación que comienza a un potencial por debajo de 200 mV. Además, se aprecia que en el barrido de potencial negativo, el pico catódico A alcanza un máximo aproximadamente a -200 mV. Asimismo, esta especie del proceso de reducción se puede atribuir a que una especie que fue formada durante el barrido iniciado en dirección positiva.

Para el electrodo de Carbón Vítreo, el voltamperograma presenta el proceso oxidativo a un potencial mayor (300mV) y el pico de reducción A1 se presenta a un valor más negativo (-400mV). Es notable que los dos procesos ocurren a potenciales más separados, indicando que se requiere una mayor energía de activación comparado con el electrodo anterior.

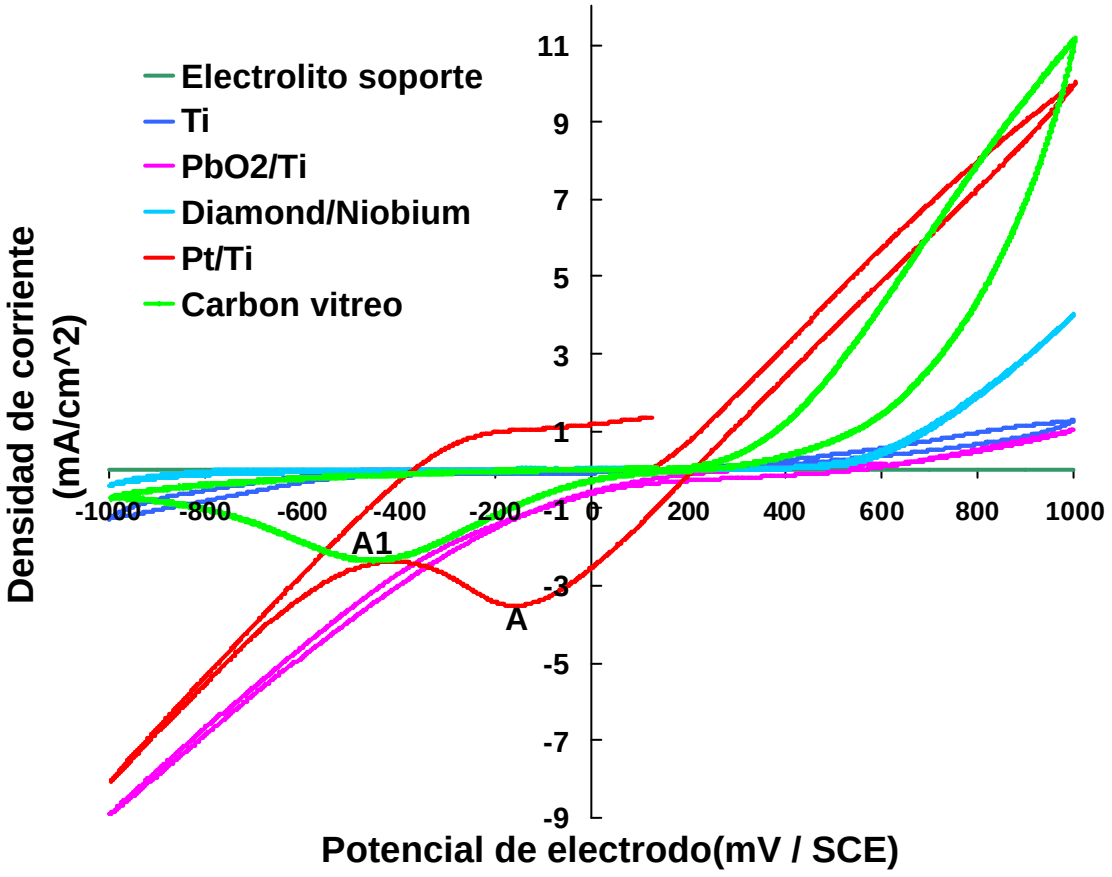


Figura 9. Voltamperograma cíclico para una solución de tiourea (0.2M) utilizando diferentes electrodos en la dirección anódica, solución 0.2M tiourea, pH 2 y 50 mV/s, intervalo de potencial de +1.0V a –1.0V, sin agitación.

Por lo tanto, se determinó que el mejor electrocatalizador para la oxidación reversible de tiourea, es el Platino/Titanio ya que éste tiene altas densidades de corriente, a un potencial de 400 mV/SCE (3 mA / cm^2), es decir, que la velocidad de conversión del reactivo es alta comparada con los electrodos de los otros materiales. Además, se observa que el pico de reducción de los productos de oxidación es más grande en este electrodo.

Una vez seleccionado el mejor electrocatalizador (platino/titanio), se realizó un barrido de potencial en dirección negativa (catódica), un barrido de potencial agitando la solución, barridos a diferentes concentraciones de tiourea y también se presentan voltamperogramas obtenidos modificando el potencial de inversión en el barrido de potencial positivo ($E_{\lambda+}$)

La Figura 10 muestra la comparación del voltamperograma de barrido de potencial iniciado en dirección positiva, con el voltamperograma iniciado en dirección negativa, ambos en el intervalo de potencial de +1.0 V/SCE a –1.0 V/SCE y sin agitación. En el barrido de potencial que inicia en dirección negativa no se presenta ningún pico alrededor de –200 mV/SCE, esto indica que la solución de tiourea no se reduce. Por otro lado, esto confirma que el pico A es la especie formada durante el barrido iniciado en dirección positiva y además, que el proceso es reversible. Debido a que la tiourea es la única especie en solución que puede ser oxidada y que la oxidación de está a DSFA es una reacción reversible como muestra la ecuación (16), se puede deducir que el producto que se reduce en el pico A es el DSFA.

$$2CS(NH_2)_2 \leftrightarrow (NH_2)_2\,CSSCNH(NH_2)_2^{2+} + 2e^- \qquad (16)$$

En la Figura 11 se presenta el voltamperograma del electrodo de platino/titanio con agitación de la solución de tiourea y se compara con el de, sin agitación, en un intervalo de potencial impuesto desde +1.0 hasta –1.0. Para experimentos bajo condiciones de agitación, el pico catódico está ausente, lo qué indica que el producto de la oxidación es una especie soluble y no permanece adsorbida al electrodo de platino/titanio.

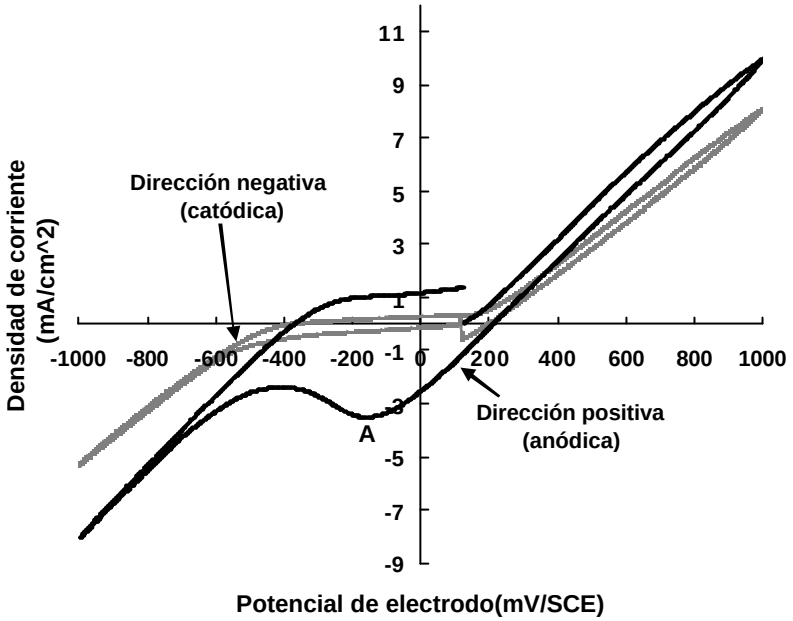


Figura 10. Voltamperograma cíclico del electrodo de platino/titanio en dirección catódica y anódica, solución 0.2M tiourea, pH 2, 50 mV /s, intervalo de potencial de +1.0 V a −1.0 V, sin agitación, A=3.42cm^2.

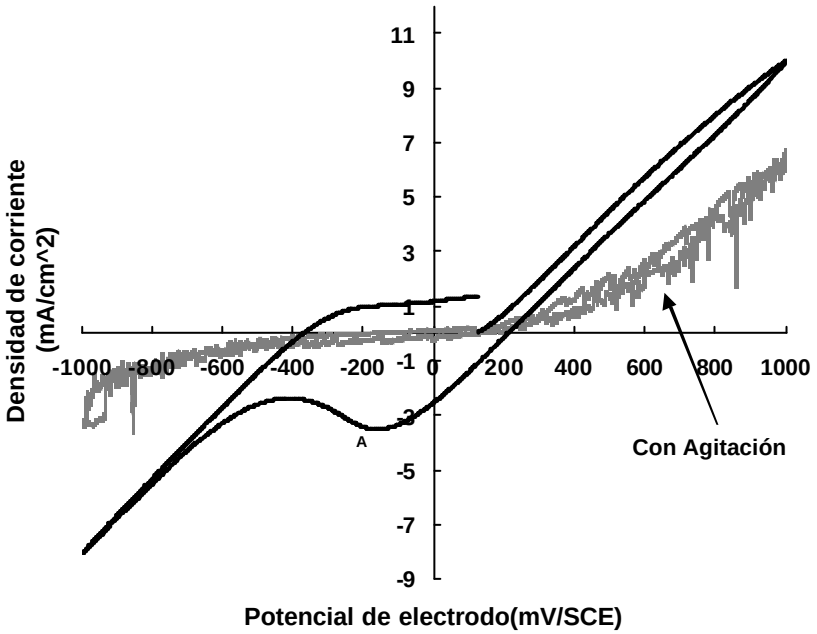


Figura 11. Voltamperograma cíclico del electrodo de Platino/Titanio con agitación y sin agitación en la dirección anódica, solución 0.2M tiourea, pH 2, 50 mV /s, intervalo de potencial de +1.0 V a −1.0 V, A =3.42cm^2.

La Figura 12 muestra los voltamperogramas para soluciones con diferentes concentraciones iniciales de tiourea. Se observa que el pico anódico depende fuertemente de la concentración de tiourea, es decir, conforme aumenta la concentración de tiourea aumenta la magnitud de la corriente. Lo anterior significa que mientras mayor sea la cantidad de sustancia disponible para oxidarse, mayor es la cantidad de sustancia transformada, lo cual confirma que la principal reacción es la oxidación de tiourea a DSFA. Es importante recordar que el primer paso de oxidación de tiourea es reversible, pero ocurren secuencialmente reacciones que forman productos irreversibles no deseados, como son el azufre e iones sulfatos.

La Figura 13 muestra una serie de pruebas variando el potencial de inversión en dirección positiva ($E_{\lambda+}$), para ver si existe algún pico que pudiera evidenciar la formación de azufre y que pudiera estar oculto. Como se observa, no hay un pico que indique la formación de azufre. No obstante, se reafirma de esta manera, que existe una relación entre la oxidación de tiourea (pico anódico) y la reducción del DSFA formada al invertir el barrido de potencial (pico catódico), ya que entre mayor es el potencial del pico anódico mayor es el pico catódico.

Sin embargo, es necesario establecer las condiciones energéticas de potencial del electrodo de titanio/platino para garantizar una eficiente transformación de tiourea a DSFA y el límite de potencial al cual la reacción oxidación deja de ser reversible. Para cuantificar estos efectos se ha introducido el término de rendimiento, que se define como la fracción de carga catódica (para la reducción del DSFA) con respecto a la carga anódica que se empleó para oxidar la tiourea (Q_c/Q_A). Las cargas asociadas a Q_A y Q_c son las áreas bajo las curvas asociadas respectivamente a los picos de oxidación y a los picos de reducción (Reyes, 2002). Es importante remarcar que el valor limite de potencial catódico que se empleó es de -300mV, valor que garantiza la reducción de DSFA como muestra la Figura 13. La descripción y el criterio de la evaluación de cargas se muestran más detalladamente en el apéndice A.

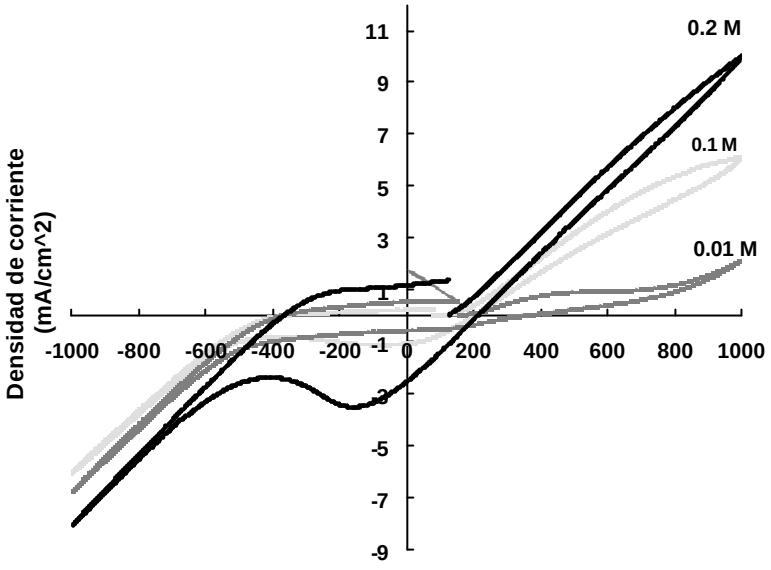


Figura 12. Voltamperograma cíclico en el electrodo de Pt/Ti en la dirección anódica a concentraciones de solución de tiourea 0.01, 0.1 y 0.2 M, pH 2, 50 mV /s, sin agitación, intervalo de potencial de +1.0V a –1.0 V, A =3.42cm^2.

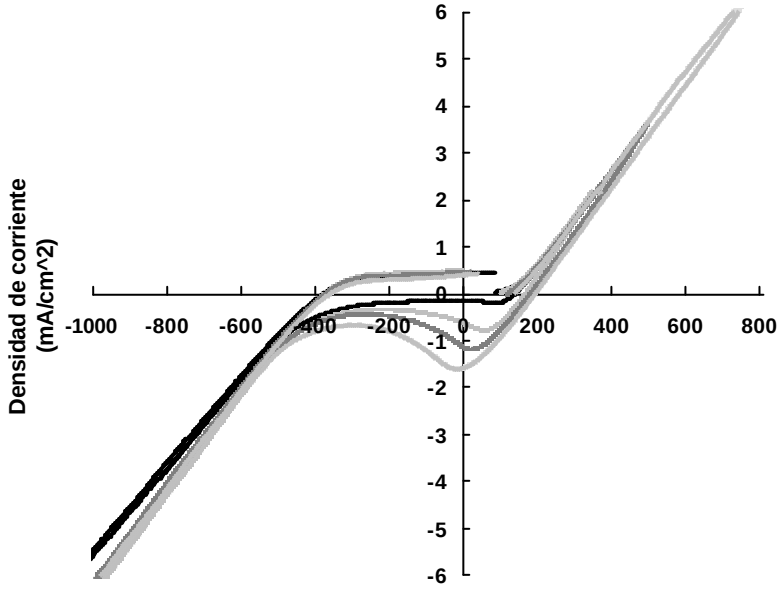


Figura 13 Voltamperograma cíclico del electrodo de platino/titanio a diferentes potenciales de inversión en dirección positiva (E_{+I}), solución 0.2M tiourea, pH 2, 50mV/s, sin agitación, en un intervalo de potencial de +1.0V a –1.0 V, A =3.42cm^2.

En la Figura 14 se exhibe el cambio de rendimiento conforme aumenta el potencial del electrodo. En esta se distingue que un aumento en el potencial produce una disminución en el rendimiento. Como antes se había mencionado el aumento de potencial infiere en que, una vez oxidada la tiourea a DSFA, se siga oxidando hasta degradar. Sin embargo, se puede identificar un punto de inflexión en la curva en donde un aumento de potencial ya no se traduce en un incremento correspondiente de DSFA. Como se sabe los puntos en que la segunda derivada de la curva es igual a cero o donde esta no existe, son candidatos viables a ser puntos de inflexión. Por cálculos de la segunda derivada se determinó que el intervalo del punto de inflexión está entre 400mV/SCE y 500 mV/SCE. como también se puede apreciar en la Figura 14. Además un aumento en el potencial significa un menor rendimiento y un mayor costo energético. Asimismo, el consumo irreversible de tiourea se incrementa de manera notable, cuando el potencial de oxidación aumenta de 500mV. Consecuentemente, se fijó 500 mV como el valor más adecuado para producir el DSFA.

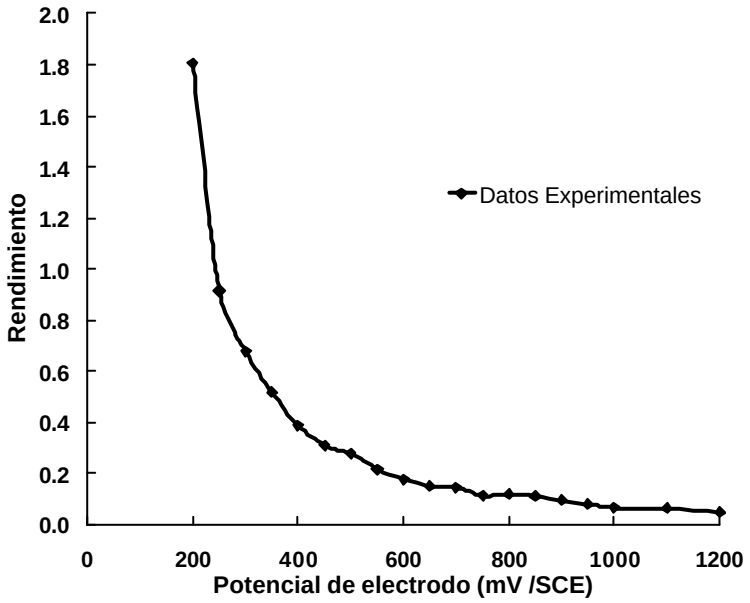


Figura 14. Rendimiento vs Potencial de electrodo.

En los estudios de microelectrólisis (voltamperometría), la relación área volumen es tan pequeña, que las perturbaciones en la interfase, no cambian la concentración de la solución. Sin embargo, la información obtenida por esta técnica, como es el mejor electrocatalizador (Pt/Ti) y el potencial óptimo de 500 mV/SCE, permitirá plantear las

condiciones adecuadas para la operación de una celda de macroelectrólisis con compartimentos separados operada por lotes.

5.2. Cuantificación del Disulfuro de Formamidina(DSFA).

El proceso electroquímico para generar DSFA en el reactor o celda de macroelectrólisis (la relación de área del electrodo/concentración de la especie electroactiva es grande, por lo tanto, la concentración de ésta en la solución disminuye), tiene como finalidad un análisis cuantitativo de las especies químicas (DSFA y destrucción de la tiourea), para determinar las concentraciones involucradas en la electrólisis, así como su velocidad de formación.

Los experimentos de macroelectrólisis, se realizaron perturbando el electrodo de trabajo (Pt/Ti) a un potencial constante de 500mV, donde se garantiza que ocurre la oxidación de tiourea, como se determino en el estudio fundamental.

El comportamiento de un reactor electroquímico puede ser expresado en términos de cambio de la concentración que tenga lugar dentro de él. En la Figura 15 se muestra el grado de conversión, X_A (calculado con base en la ecuación 14) en función del tiempo.

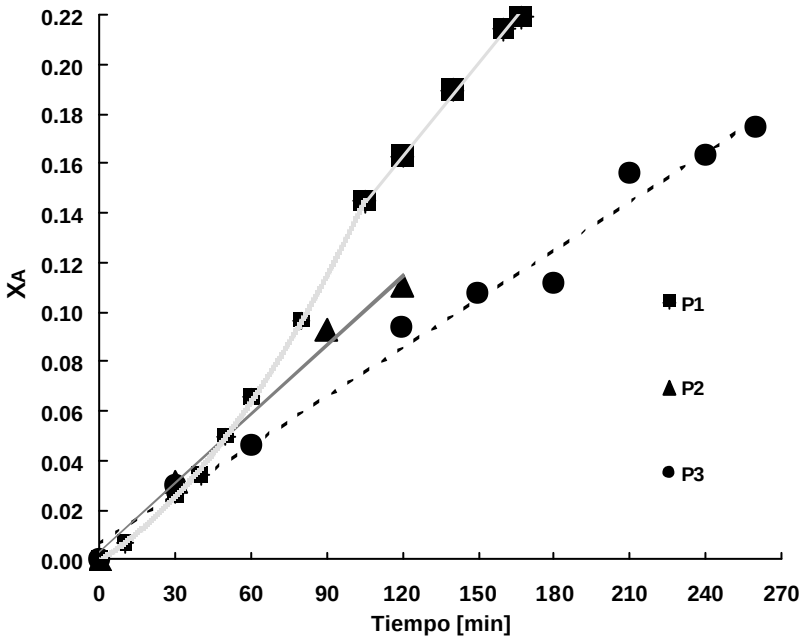


Figura 15. fracción de conversión de tiourea en función del tiempo en el proceso de electrocatálisis. P1 representa el comportamiento del electrodo nuevo y P2 y P3 muestra el mismo después de tiempo de uso, potencial de 0.5 V, sin agitación, A =38.5cm^2, Flujo volumétrico de 2.7 cm^3/s.

Donde X_A es la fracción de la cantidad original de tiourea que ha reaccionado en un tiempo t y es expresado para el electrocatalizador a tres tiempos: P1 es cuando el electrocatalizador es nuevo, P2 representa el mismo electrocatalizador después de varios experimentos (aproximadamente 15) y el P3 es el mismo electrocatalizador después de muchos experimentos (aproximadamente 30). En cada proceso el comportamiento es similar: la cantidad de tiourea reaccionada aumenta conforme transcurre el tiempo a causa de su oxidación. Sin embargo, en P1 la velocidad es mayor, alcanzando la máxima oxidación (22%) en un tiempo de dos horas, un corto tiempo con respecto a los otros dos procesos.

Es necesario recordar que las reacciones electroquímicas son reacciones heterogéneas, por lo que su velocidad depende directamente de la superficie de la interfaz, así como de la concentración de las especies electroactivas (las especies químicas que participan en la reacción electroquímica) en dicha interfaz. En este caso, el electrodo de trabajo tiene un área constante y conocida de 38.5 cm^2. Como se determinó que las especies involucradas no son absorbidas en el electrodo, que tanto la especie oxidada como la especie reducida son solubles y que su transporte hacia o desde el electrodo es rápido, de modo que las diferencias de concentración entre la interfase y el seno de la disolución provienen sólo del efecto de la doble capa electroquímica bajo estas condiciones, la velocidad de la reacción está gobernada completamente por la transferencia de carga.

Siguiendo los tratamientos clásicos de la cinética de las reacciones químicas, se puede escribir una expresión empírica de la forma

$$\text{Velocidad de reacción} = \frac{\mathbf{dC_{Tu}}}{\mathbf{dt}} = \mathbf{kC_{Tu}} \qquad (18)$$

Donde k =constante cinética de la transferencia electrónica en una reacción de primer orden

La forma integrada queda como sigue:

$$\mathbf{\ln \frac{C_{Tu}^0}{C_{Tu}} = kt} \qquad (19)$$

Al graficar $\ln\frac{C_{Tu}^{0}}{C_{Tu}}$ contra t (Figura 16), se obtiene una recta con pendiente k. P1 tiene comportamiento extraño probablemente debido a una activación inicial del electrocatalizador, que posteriormente se estabiliza, debido a una deposición de azufre, a un bloqueo de la superficie o a una posible perdida de área activa del electrodo de trabajo, por desprendimiento del platinizado. Las pendientes de P2 y P3 son casi iguales aunque tienen diferentes tiempos de uso. Ciertamente, es difícil predecir el tiempo de vida del electrocatalizador y consecuentemente su eficacia para acelerar la reacción. Sin embargo, en el tiempo que se utilizó el electrodo, éste se mantuvo activo para la electro-oxidación.

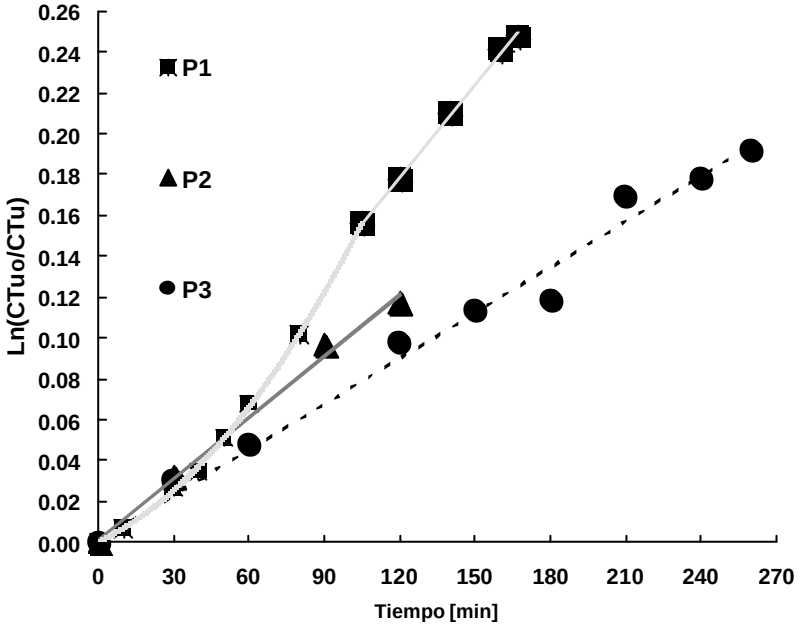


Figura 16. ln (C_{Tu}/C_{Tu}^{o}) versus tiempo para la electro-oxidación de soluciones de tiourea (0.2M). P1 representa el comportamiento del electrodo nuevo y P2 y P3 muestra el mismo después de tiempo de uso, potencial aplicado de 0.5V y un flujo volumétrico de 2.7 cm^3/s.

Como se mencionó anteriormente, la tiourea y el DSFA no son las únicas especies químicas que cambian de estado de oxidación por la transferencia de carga en la interfaz, sino también, existen reacciones irreversibles subsiguientes: la destrucción de DSFA a cianamidas, azufre y tiourea (ecuaciones 8 y 9). La formación de azufre, a pesar de no contaminar la solución lixiviante, es un absorbato que se deposita sobre la superficie del electrocatalizador y lo desactiva cambiando la velocidad de reacción, como se puede deducir de las Figuras 12 y 13. Un electrocatalizador selectivo permite acelerar la reacción

deseada (formación de DSFA) en tanto demora la formación de azufre. Con base en la cuantificación de ambas reacciones, el electrocatalizador manifestó selectividad favoreciendo la formación de tiourea sobre la de azufre como se demuestra a continuación. En la Figura 17 se grafica la velocidad de formación del DSFA y azufre, en ésta se presenta solo el punto inicial y final, ya que está, al igual que la velocidad de oxidación de tiourea tiene un comportamiento lineal con respecto al tiempo. Se puede observar que la producción de azufre se lleva a cabo a muy baja velocidad (menos del 25% de la velocidad de producción de DSFA).

La formación de productos no deseados, se puede cuantificar definiendo una eficiencia en corriente ϕ, como la fracción de la carga eléctrica utilizada para la reacción principal deseada (formación de DSFA) y la carga eléctrica total:

$$f = \frac{Q}{Q_{TOT}} \qquad (20)$$

Donde Q_{TOT} es la carga eléctrica total y Q es la carga necesaria para el cambio químico de interés, calculada utilizando la ley de Faraday.

Se observó en los experimentos, que la eficiencia de corriente se encontraba entre 56 y 100% para la obtención de DSFA. Los valores más bajos pueden explicarse por la formación de azufre; en los experimentos de menor eficiencia hubo mayor producción de azufre, evidenciado por la desaparición de DSFA (reacción 8).

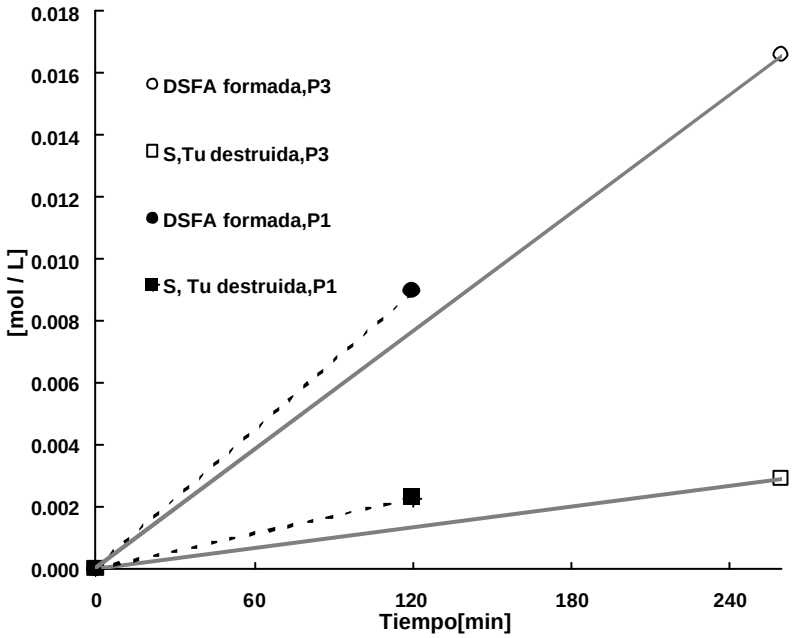


Figura 17. Velocidad de formación de DSFA y azufre en la reacción de electro-oxidación de soluciones de tiourea sobre un electrodo de Pt/Ti.

5.3. Lixiviación

Como se mencionó anteriormente, la extracción de metales preciosos, como la plata, se lleva a cabo actualmente por el método de cianuración y es necesario comparar cualquier alternativa propuesta con él. Consiguientemente, con la finalidad de evaluar el potencial del sistema DSFA-tiourea, se realizaron comparaciones de la disolución de plata, utilizando 10 gramos del concentrado de sulfuros en un litro de solución, con tres diferentes sistemas de lixiviación: el tradicional método de cianuración, el ya estudiado sistema de tiourea con Fe^{3+} (Bilston et al., 1984 y Lodeishchikov et al., 1975) y el propuesto de tiourea con DSFA (tiourea electro-oxidada).

En la Figura 18 se muestra que el cianuro (0.2M CN) presenta una gran capacidad de disolución de plata a tiempos cortos; En 3 horas de lixiviación se obtiene aproximadamente 51.3% de plata. Sin embargo, posteriormente, la disolución se inhibe y en 6 horas, la extracción acumulada es solamente de 58.6%. Por lo tanto, el efecto de extender el tiempo de lixiviación no resultó en una mejora notable en la extracción. Cabe mencionar, que la concentración de cianuro utilizada en el experimento es muy elevada comparada con la utilizada industrialmente. En la cianuración de sulfuros de plata, Luna y Lapidus (2000) determinaron que se presenta un efecto de saturación en la interfase que controla el proceso y que al aumentar la concentración de cianuro, se incrementa la velocidad de extracción. Consecuentemente, dado la elevada ley de plata en este concentrado, es probable que en el rango de concentraciones industriales (0.001-0.01M CN^-), se presentaría el mismo fenómeno de estancamiento a un nivel de extracción mucho menor.

Por otra parte, el ión férrico ha sido ampliamente usado como oxidante en la mayoría de los trabajos sobre tiourea, para la recuperación de oro y plata de concentrados y menas. Hasta recientemente se consideró como el agente más eficaz en este sistema, porque propicia la extracción de plata, produciendo DSFA, al mismo tiempo que minimiza la degradación irreversible de la tiourea. Sin embargo, con la concentración de 0.2 M tiourea y 0.003 M Fe^{3+}, la extracción de plata se estancó en un corto tiempo. Después de 2 horas de lixiviación, la extracción de plata se mantuvo constante, obteniendo solamente una extracción de 16.9 % en 6 horas (Figura 18). Una posible causa de esto, puede ser una formación de películas en la superficie, provocado por la

deficiencia local de tiourea libre a causa de la complejación entre la tiourea y el ión férrico (Maslowska, 1969).

Finalmente, Para el sistema de 0.166 M tiourea y 0.017 M de DSFA electro-formado (0.2 M tiourea total), la extracción de plata inicial es lenta, en comparación con las dos anteriores, sin embargo, en las 6 horas de lixiviación la extracción de plata fue creciente y lineal, sin estancamientos, ni inhibiciones en este periodo, disolviéndose un 33 % de plata.

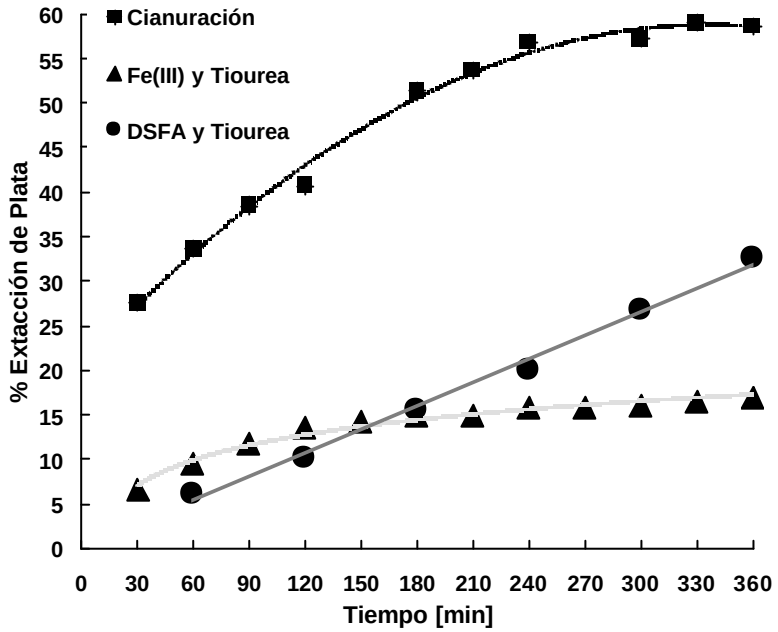


Figura 18. Extracción de Plata versus tiempo para tres diferentes sistemas: cianuro-aire (saturado), tiourea-ion férrico y tiourea-DSFA. Todos los acomplejantes se encuentran a la misma concentración: 0.2M.

Por las razones anteriores, el tiempo de lixiviación con tiourea y DSFA se extendió a 72 horas de lixiviación (Figura 19). En dicha figura se observa que la extracción de plata crece constantemente durante las primeras 24 horas, después de dicho tiempo se observa un cambio en la tasa de recuperación. A pesar de lo anterior se alcanzó un 96% de extracción de la plata en 64 horas.

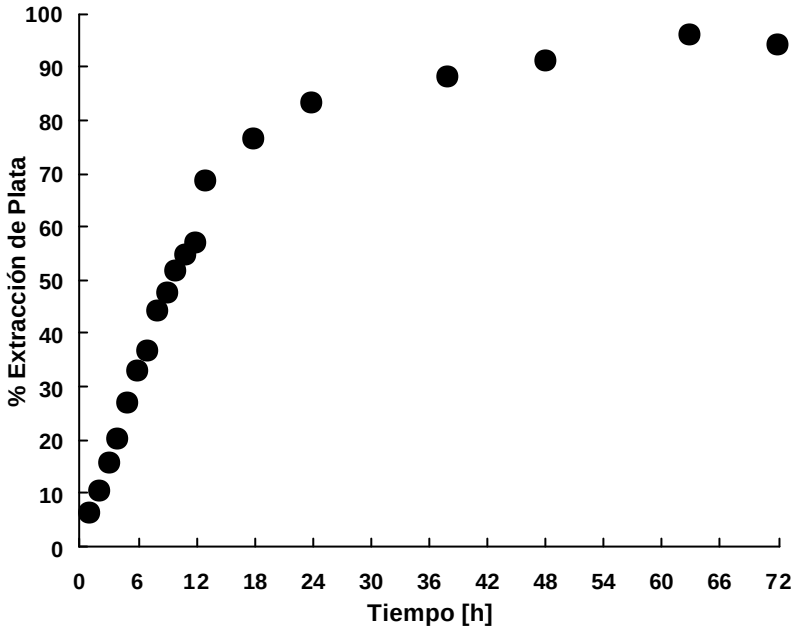


Figura 19. Extracción de plata en 72 horas de lixiviación con 0.171 M tiourea, 0.017 M DSFA y 0.003 M S^o y pH 2.

Cabe mencionar que muchos otros metales y minerales también son solubles en la solución lixiviante de tiourea. Estas reacciones pueden consumir tiourea y DSFA, reduciendo la eficiencia de lixiviación de plata y subsecuentemente en los procesos de recuperación. Por esto mismo, se analizó la extracción resultante del sistema de interés, registrándose una extracción del 66% de oro. A pesar de los elevados contenidos de hierro, plomo y zinc, casi no se detectó disolución de estos metales como muestra la Tabla 4, comprobando la alta selectividad de la tiourea para el oro y la plata.

Tabla 4. Porcentaje de metales lixiviados con DSFA-Tiourea del total contenido.

Metal	% Extracción en 6 horas.	% Extracción en 72 horas
Ag	33	94
Au	35.3	66
Fe	3.8	7.9
Zn	0.8	0.8
Pb	0.4	0.4

5.4. Determinación de la etapa controlante de la velocidad en el sistema DSFA-Tiourea

La determinación de la cinética y de la o las etapas controlantes de la velocidad, se efectúa analizando el comportamiento de la conversión (extracción) de plata con respecto al tiempo. Dada la característica no porosa de las partículas, se utiliza el modelo de núcleo decreciente (Lapidus, 1992). Para poder utilizar la suposición del estado pseudoestacionario de este modelo, que simplifica enormemente la solución, es necesario cumplir con las siguientes condiciones:

1) El sistema se mantiene isotérmico
2) El agente oxidante se encuentra en un gran exceso estequiométrico y por lo tanto, su concentración es constante a lo largo del proceso.
3) La siguiente relación (Taylor et al, 1983):

$$\frac{\mathbf{ConcentraciondelAgenteOxidante}}{\mathbf{ConcentraciondePlataenelMineral}} = \frac{\mathbf{C_{Ag}}}{\rho_{\mathbf{B}}} \leq \mathbf{0.05}$$

Como los experimentos cumplieron con todas las condiciones anteriores, se aplicaron las ecuaciones del modelo a los datos experimentales para deducir la etapa controlante del sistema DSFA-Tiourea. Se graficaron los datos experimentales como las funciones de conversión correspondiente a control por difusión en las cenizas o control por reacción química [$1+2(1-X)-3(1-X)^{2/3}$, y $1-(1-X)^{1/3}$, respectivamente] contra el tiempo. Cuando los datos graficados de acuerdo con una de las funciones produce una línea recta que pasa por el origen, es un indicio que el sistema se apega a las suposiciones del modelo.

$$1-(1-X)^{1/3} = \frac{2kC_{DSFA}^{n}}{r_{Ag}R_P}t \qquad \text{Control por Reacción} \qquad (21)$$

$$1+2(1-X)-3(1-X)^{2/3} = \frac{12DeC_{DSFA}^{n}}{r_{Ag}R_p^2}t \qquad \text{Control por Difusión} \qquad (22)$$

Donde:

X = fracción de la plata extraída (conversión),

$\mathbf{kC}_{\mathbf{DSFA}}^{\mathbf{n}}$ = velocidad de reacción,

t = tiempo de lixiviación,

r_{Ag} = concentración molar de plata en el mineral

$\mathbf{R_p}$ = radio de la partícula de concentrado

$\mathbf{D_e}$ = Difusividad efectiva.

La gráfica de la función de control por reacción versus tiempo para un solo experimento aparece en la Figura 20. Los mismos datos graficados como la función de difusión (no mostrado aquí) no dio una línea recta ni pasaba por el origen. Consecuentemente, se determinó que en este periodo de 6 horas de lixiviación, el paso controlante es la etapa de reacción.

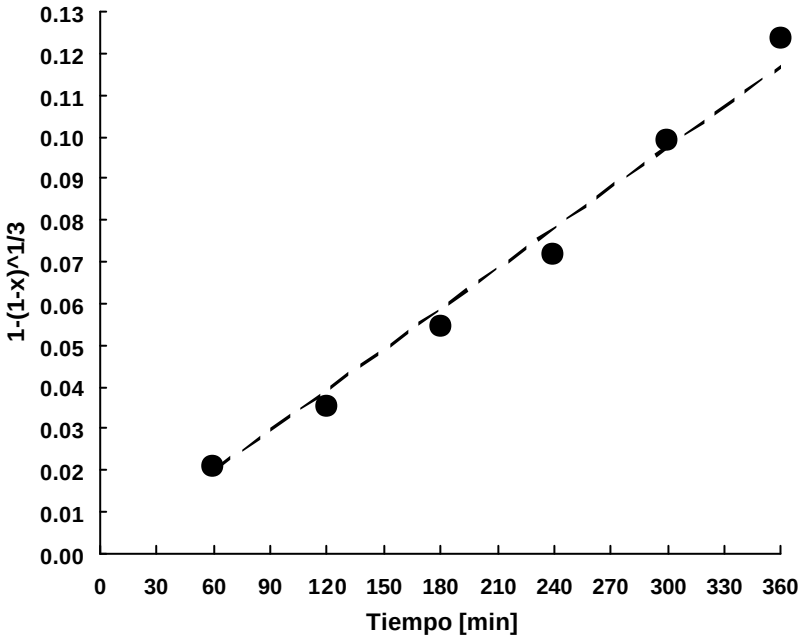


Figura 20. Modelo de núcleo decreciente con control por reacción química (Ecuación 18) aplicado a la extracción de plata del sistema tiourea-DSFA.

Cuando el tiempo de lixiviación se extendió a 72 horas (Figura 21), se observó que en las primeras 12 horas, los datos se ajustan a una línea recta (control por reacción), pero no después de ese tiempo. Entonces, se sospechó que el paso controlante en la última parte del proceso pudiera no ser por reacción, sino posiblemente por la difusión de

reactivos y/o productos dado que la región de difusión crece mucho hacia el final de la lixiviación. También existe la posibilidad que la extracción de la plata pudiera ser influenciada por un límite de solubilidad, como se vio en los sistemas de cianuración y tiourea-ion férrico.

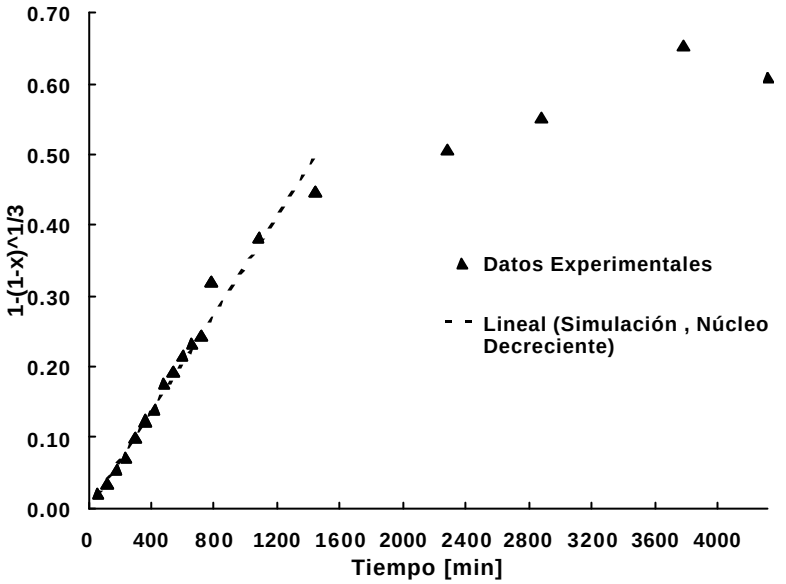


Figura 21. Modelo de núcleo decreciente con control por reacción química (Ecuación 18) aplicado a la extracción de plata a tiempos largos.

Influencia de la relación de sólidos.

Con la finalidad de detectar una posible saturación de plata en la solución, se aumentó la cantidad de mineral en las lixiviaciones (porcentaje de sólidos). En la Figura 22, se muestra que a un alto porcentaje de sólidos (100g mineral por litro de solución lixiviante), se llega a saturar la solución casi inmediatamente. De acuerdo con las estimaciones, todavía existe en la solución DSFA en exceso y a estos tiempos cortos no habría degradación apreciable. Entonces, se puede concluir que el estancamiento es debido únicamente a la saturación de la solución y la concentración de saturación calculada a partir de este experimento es de 786 ppm ó aproximadamente 7.29×10^{-3} M Ag(I).

En muchos sistemas minerales, la cinética de lixiviación está limitada o controlada por productos de pasivación. En la pasivación, los productos de la reacción, debido a su baja solubilidad en las condiciones de la solución, permanecen en el lugar de la reacción y

sólo se disuelven de acuerdo con los gradientes de concentración que existen entre el sitio de la precipitación y el seno de la solución. Cuando el material insoluble es el producto de la reacción principal, tal es el caso de la lixiviación de oro y plata, pueden ocurrir dos situaciones diferentes: la primera es que el producto depositado bloquee la entrada del agente oxidante al material sin reaccionar, subordinando la cinética de lixiviación a su disolución o, cuando el producto sólido es poroso, no detiene la reacción pero causa la formación de productos sólidos dentro de las partículas minerales. En ambos casos, el resultado es el mismo; la extracción del producto en la solución se controla por su solubilidad en el sitio de la precipitación y la diferencia de concentraciones dicta su difusión entre la superficie de reacción y el seno de la solución.

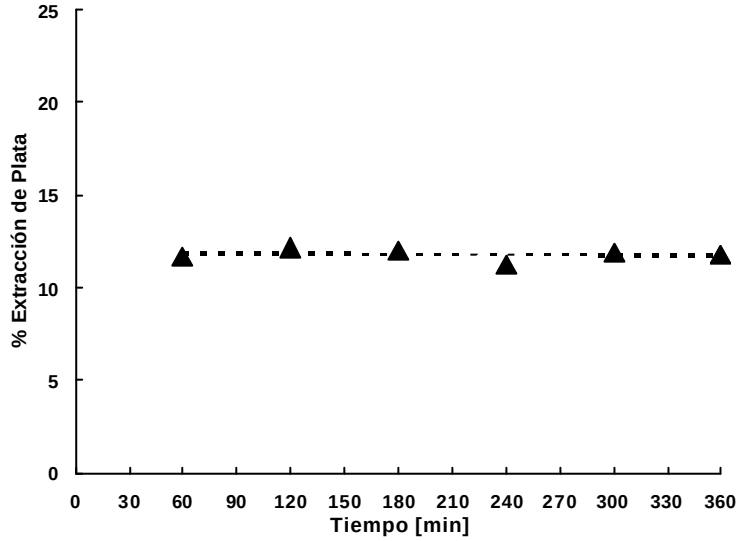


Figura 22. Extracción de Plata versus tiempo para un sistema con un alto contenido de sólidos 9.09 % (100 gramos de mineral por litro de solución lixiviante) en el sistema tiourea-DSFA.0.147 M tiourea, 0.0234 M DSFA (0.2 M tiourea)

El modelo clásico del núcleo decreciente no considera la solubilidad de los productos, sino solo considera las resistencias del transporte del agente oxidante y la reacción. Para tomar en cuenta las resistencias por solubilidad y transporte del producto, se agrega un término similar a la ecuación de núcleo decreciente, denominado t_p. Esto es posible, debido a que todas las resistencias ocurren en serie y la suma de t y t_p representa el tiempo total de lixiviación, t_{total}. (Lapidus y Mosqueira, 1988)

$$\mathbf{t_p = -b}\left[\begin{array}{l} \dfrac{\mathbf{1}}{\mathbf{6a}}\mathbf{ln}\dfrac{\left[\left(\dfrac{\mathbf{R_c}}{\mathbf{R_p}}\right)^{\mathbf{2}} - \mathbf{a}\dfrac{\mathbf{R_c}}{\mathbf{R_p}} + \mathbf{a^2}\right]\left[\mathbf{1+a}\right]^{\mathbf{2}}}{\left[\mathbf{1-a+a^2}\right]\left[\dfrac{\mathbf{R_c}}{\mathbf{R_p}} + \mathbf{a}\right]^{\mathbf{2}}} + \dfrac{\mathbf{1}}{\mathbf{a\sqrt{3}}}\mathbf{tan^{-1}}\left[\dfrac{\mathbf{2}\dfrac{\mathbf{R_c}}{\mathbf{R_p}} - \mathbf{a}}{\mathbf{a\sqrt{3}}}\right] \\ -\dfrac{\mathbf{1}}{\mathbf{a\sqrt{3}}}\mathbf{tan^{-1}}\left[\dfrac{\mathbf{2-a}}{\mathbf{a\sqrt{3}}}\right] + \dfrac{\mathbf{1}}{\mathbf{3}}\left(-\mathbf{1} + \dfrac{\mathbf{D_{eB}}}{\mathbf{R_p k_{mB}}}\right)\mathbf{ln}\dfrac{\left(\left(\dfrac{\mathbf{R_c}}{\mathbf{R_p}}\right)^{\mathbf{3}} + \mathbf{a^3}\right)}{\mathbf{1+a^3}} \end{array}\right] \qquad (23)$$

Donde

$$a^3 = \left[\left(C_B^* - C_{Bo}^0\right)\frac{V_L}{r_M V_M} - 1\right] = \text{constante}$$

$$b = \frac{V_L}{r_M V_M}\frac{r_M R_p^2}{D_{eB}}$$

C_B^* = Máxima solubilidad del producto en la solución

C_B^o = Concentración inicial del producto B en la solución lixiviante a t=0

V_L = Volumen de la solución lixiviante

V_M = Volumen del mineral

El valor de C_B^o es igual a cero, ya que la solución lixiviante inicialmente no contenía plata y la solubilidad de la plata medida fue $C_B^* = 7.29 \times 10^{-6} mol_{Ag}/cm^3$. Considerando además los volúmenes de mineral y solución empleadas, el valor calculado de a^3 es igual a cero.

Cuando se presenta el caso limite de $a^3 = 0$, se aplica la siguiente expresión en términos de conversión (Lapidus y Mosqueira, 1988):

$$\mathbf{t_{Total}} = \frac{\mathbf{V_L R_p^2}}{\mathbf{V_m D_{eB}}}\left[\left(\mathbf{1-X}\right)^{-1/3} - \mathbf{1} + \mathbf{ln}(\mathbf{1-X})^{1/3}\right] + \frac{\mathbf{2R_p \rho_M}}{\mathbf{k_S C_{Ao}}}\left[\mathbf{1} - (\mathbf{1-X})^{1/3}\right] \qquad (24)$$

La Figura 23 son los datos experimentales de conversión de ión plata(Ag^+) con respecto al tiempo, en la lixiviación de 72 horas con tiourea y DSFA (electro-oxidada), comparados con los datos obtenidos con la ecuación de control por reacción y los del modelo de disolución, se observa que para este sistema, el modelo de solubilidad ajusta

bien a los resultados experimentales, lo cual significa que existe un problema de solubilidad de la plata. En los datos del modelo que únicamente considera control por reacción, se puede observar que al principio de la lixiviación (las primeras 12 horas), ambos modelos predicen comportamientos similares. Sin embargo, cuando se acerca a la saturación a altos niveles de conversión, el control por solubilidad empieza a dominar la cinética.

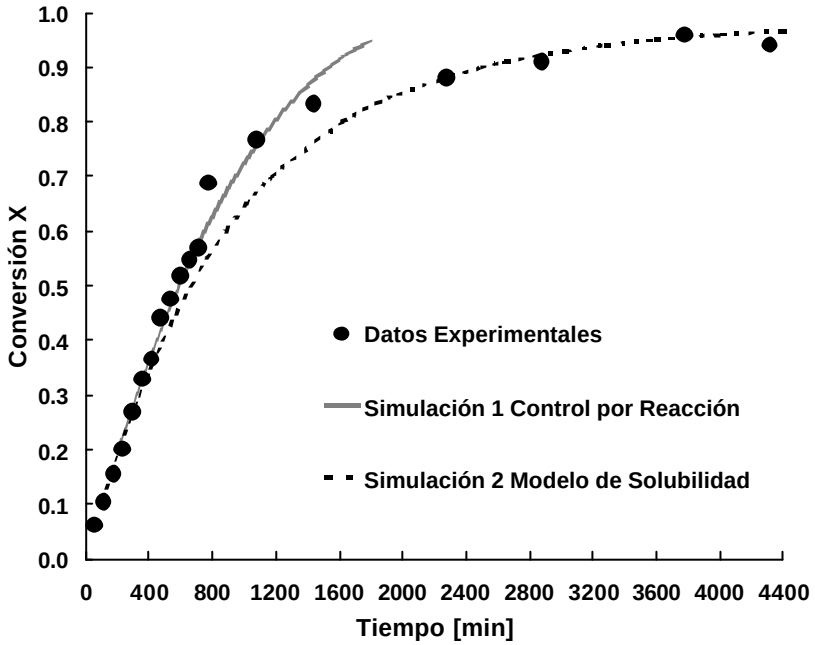


Figura 23. Comparación del modelo de solubilidad y control por reacción con los datos experimentales de conversión de plata con el tiempo

5.5. Electrolisis y Lixiviación

Un estudio de la literatura en lixiviación de tiourea muestra que la mayoría de los resultados publicados, reportan únicamente valores iniciales a las concentraciones del oxidante y de la tiourea, sin considerar los cambios en ellas durante el periodo de lixiviación.

En esta parte de experimentación, se realizaron dos horas de electrolisis, exclusivamente formando DSFA, y después de este tiempo, se realizaron simultáneamente la electrolisis y la lixiviación en el mismo reactor electroquímico, con el objetivo de conocer la factibilidad de realizar la oxidación de tiourea y lixiviación simultáneamente. Se evaluó adicionalmente el consumo de tiourea y DSFA. El propósito

era valorar el efecto de la lixiviación en la formación de DSFA y compararlo con el caso cuando solo se realiza la lixiviación.

En la Figura 24 se observa que después de 2 horas de electrolisis, la tendencia de la electro-oxidación de la tiourea cambia, cuando comienza la lixiviación. Una posible causa de lo anterior es que, con el mineral dentro del reactor, es menor la superficie de contacto entre la solución y el electrodo. El mineral puede obstaculizar el contacto de éstas, como si la solución y el mineral compitieran por un sitio activo, pero en realidad, el mineral solo está ocupando espacio del electrocatalizador. Por otra parte, la cantidad de DSFA se mantiene constante, es decir, lo que se destruye y se consume de DSFA en la lixiviación es igual a la cantidad que se forma por electro-oxidación de tiourea. El incremento en la formación y cantidad de azufre indica, que no solamente se está electro-oxidando la tiourea, sino también DSFA, o sea produciendo azufre.

A pesar de tener una mayor cantidad de azufre, una menor cantidad de tiourea, el mantener constante al DSFA y el estar produciendo la electro-oxidación no produce cambios en la lixiviación. La extracción de plata es aproximadamente la misma en 6 horas de lixiviación con y sin electrolisis simultánea (Figura 25). Aunque la velocidad de extracción depende de la concentración del agente oxidante, en este caso no se observan cambios porque la cantidad de DSFA se encuentra en gran exceso relativo a la estequiometría de la lixiviación. Además, el flujo de la suspensión ocasiona problemas, acumulando polvos en el reactor. Por lo tanto, para los dos casos el DSFA se mantiene constante a lo largo del proceso. Consecuentemente, al no haber una mejora en la extracción de plata, no había motivos suficientes para seguir por esta línea de investigación.

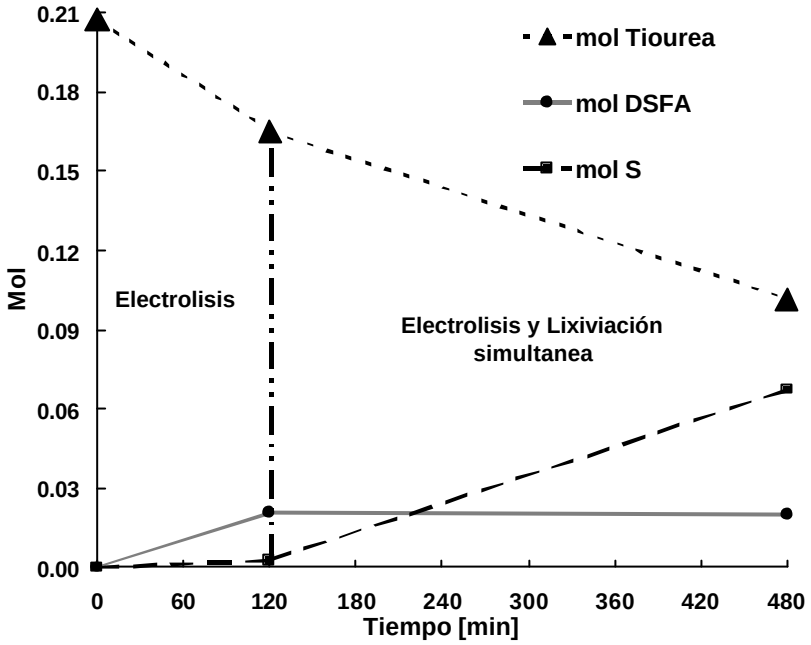


Figura 24. Tendencia de la electro-oxidación de tiourea y formación de DSFA y S, al realizar 2 horas de electrólisis y posteriormente electrólisis y lixiviación simultáneamente.

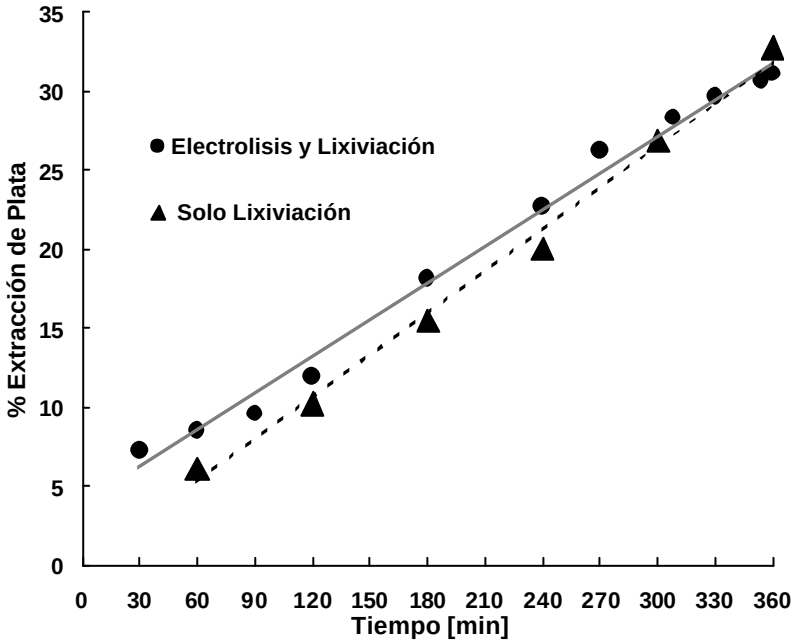


Figura 25. Efecto de realizar simultáneamente la formación de DSFA y lixiviación.

CONCLUSIONES

Se estudió la electro-oxidación de la tiourea para su uso como sistema para la lixiviación de plata a partir de concentrados minerales. La investigación consistió en primero encontrar un electrocatalizador adecuado que oxidaba reversiblemente la tiourea a disulfuro formamidina (DSFA), sin que ésta se degrade en azufre.

Al estudiar por voltamperometría cíclica distintos electrodos como son carbón vítreo, titanio, platino/titanio, diamante/niobio y óxido de plomo/titanio para oxidar tiourea en medio ácido, se determinó que el óptimo electrocatalizador es el Platino/Titanio. Este electrodo produce altas conversión de tiourea a DSFA, además se estipuló que el potencial aplicado debe ser de 500mV, potencial que retarda la formación de azufre y cianamidas. Los otros electrodos requieren potenciales tan altos que pueden provocar que una vez oxidada la tiourea a DSFA, se puede seguir la oxidación irreversible hacia los productos no deseados. Precisamente dicha situación es la que se quiere evitar porque un elevado consumo de reactivo reduce el atractivo económico del proceso.

El proceso de formación de DSFA en el reactor electroquímico de placas paralelas de flujo cruzado tipo prensa con recirculación requiere de 2 a 4 horas para oxidar de 10 a 20% de la tiourea original a un potencial de 500mV con control de pH en el compartimiento anódico. Así mismo, se calcularon eficiencias de corriente entre 56 y 100%.

Posteriormente, se contactó la solución electro-oxidada con un concentrado mineral que contenía aproximadamente 8% de plata en forma de sulfuro, alcanzando un máximo de extracción de 96% en 64 horas. Además, mediante análisis se encontraron únicamente trazas de otros metales en la solución lixiviante, lo cual confirma la alta selectividad del DSFA para la extracción de plata.

Dada la característica no porosa de las partículas, se utilizó el modelo de núcleo decreciente para la determinación de la cinética y de la o las etapas controlantes del proceso. Aplicando las ecuaciones del modelo a los datos experimentales de un periodo de 6 horas de lixiviación se determinó que el paso controlante es la etapa de reacción. Sin embargo, cuando el tiempo de lixiviación se extendió a 72 horas se observó que después

de 12 horas la etapa controlante no era la reacción. Se encontró en un experimento independiente que existe un límite de solubilidad para la plata en la solución lixiviante [786 ppm Ag(I)], lo cual influye sobre el proceso hacia el final de la lixiviación. Aplicando la derivación del modelo de núcleo decreciente de Lapidus y Mosqueira (1988) para sistemas con limitaciones por solubilidad del producto, se encontró una descripción satisfactoria del comportamiento experimental.

Al realizar la comparación con los sistemas de cianuro-aire, ión férrico-tiourea y tiourea-DSFA (tiourea electro-oxidada), se determinó que la extracción de la plata está influenciada por límites de solubilidad en los tres casos. Sin embargo, después de 13 horas de lixiviación la cantidad de plata extraída es mayor con DSFA.

Finalmente se realizó simultáneamente una lixiviación con electrolisis para evaluar el efecto en la extracción de plata y comparar con el caso cuando solo se realiza la lixiviación. Se observó que la extracción de plata es la misma con y sin electrolisis simultánea.

De todo lo anterior se concluye que la utilización de tiourea electro-oxidada para extraer plata y oro de un concentrado constituye una tecnología novedosa que resulta más factible comparada con otros agentes oxidantes en la acidotioureación. Dada la sencillez y eficiencia del método, también podría competir con el proceso de cianuración para ciertos tipos de minerales. Es conveniente seguir la investigación sobre el empleo de la técnica en minerales y concentrados comerciales, especialmente evaluando los aspectos relacionados con la recirculación de la solución lixiviante dado que la recuperación y la recirculación de la tiourea de las soluciones de lixiviación abaten los costos del reactivo. También, los problemas ambientales se evitan con la descomposición final de tiourea a sulfuro elemental y cianamida, que es un bien conocido fertilizante.

APENDICE A

EVALUACIÓN DE LAS CARGAS Qa Y Qc

Procedimiento de evaluación de Qa Y Qc

Para evaluar las cargas Qa y Qc asociadas a los picos de oxidación y de reducción de los resultados experimentales del capítulo 5, se utilizó el siguiente procedimiento:

- Se trazaron curvas base debajo de los picos de oxidación y reducción.
- Se integró el área bajo los picos de oxidación y reducción con el software M270 de la compañía EG&G, según sea el intervalo de potencial.

La Figura A1 ejemplifica gráficamente el procedimiento de integración de las cargas Qa y Qc asociada a el pico de oxidación y al pico de reducción.

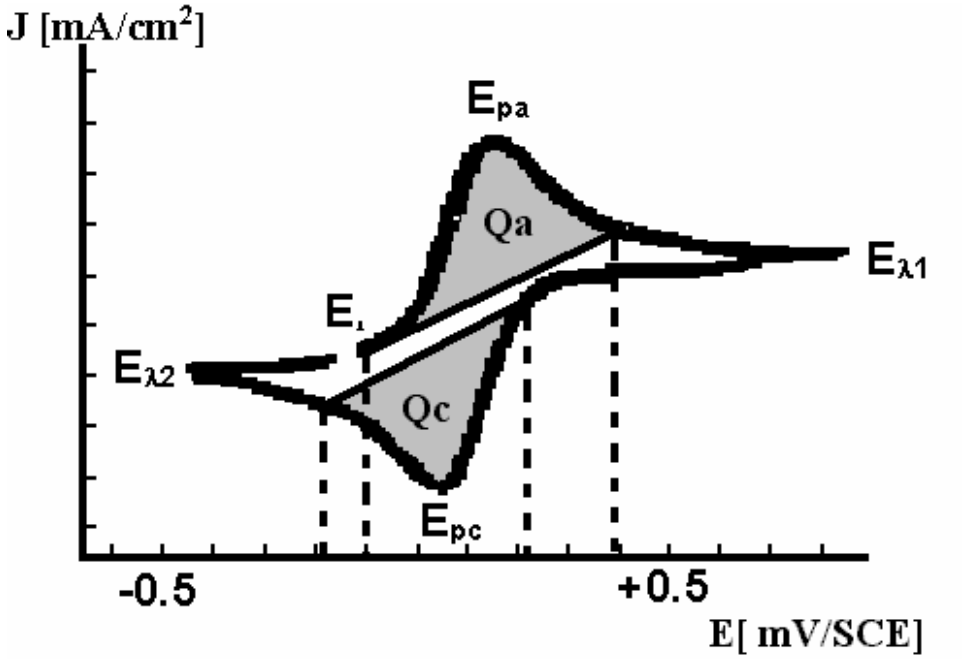


Figura A1. Evaluación las cargas Qa y Qc asociada a un picos de oxidación y a un pico de reducción,respectivamente. La línea continua gruesa es la línea base y las líneas punteadas representan el intervalo de potenc ial donde se integra la carga Qa y Qc.

REFERENCIAS

1) Bilston, D.W., La Brooy, S.R. and Woodcock, J.T., “Gold and silver leaching from an oxidized gold ore with thiourea under controlled condition”, Symposium on “Extractive Metallurgy”, 1984, pp. 51-60.
2) Charley W. R., “Hydrometallurgical extraction of precious metals using thiourea”, Pract. Hydromet ’83, Annual Symp of Uranium and Precious Metals, 7th, 1983, pp. 75-81.
3) Chen C.K., Lung T.N. and Wan C.C.,Hydrometallurgy.5,pp.207-212(1980)
4) Chtyan, G. Vartanyants, S., Adzhemyan, o., Andresyan, D. and Babayan G., “Possibility of extracting gold using an acid solution of thiourea in the presence of ozone. II.”, Arm. Khim. Zh., Vol. 29, No. 32, 1976, pp. 225-9.
5) Evans, D. H., O’Connell, K.M., Peterson, R. A., y Kelly, M.J., “Cyclic Voltammetry”, Journal of Chemical Education, vol. 60, 4 april 1963, pp. 290-292.
6) Gabra G.,”A kinetic study of the leaching of gold from pyrite concentrate using acidified thiourea”, AIME Conference” precious Metals”, Mining, Extraction and Processing, 1984.
7) Groenewald T., “Electrochemical studies on gold electrodes in on gold electrodes in acidic solutions of thiourea containing gold (I) thiourea complex ions”, Journal of applied electrochemistry, 5,1975, pp. 71-80.
8) Groenewald T., “The dissolution of gold in acidic solutions of thiourea”, Hydrometallurgy, 1976,1, 277-290.
9) Groenewald T., “Potential applications of thiourea in the processing of gold”, J. South African Institute of mining and metallurgy, 1977(June), pp. 217-230.
10) Habashi, F. “Kinetics and mechanism of gold and silver dissolution in cyanide solution”. Bulletin 59, State of Montana Bureau of Mines and Geology, 1967, pp 1-42.
11) Habashi, F., “Principles of estractive Metallurgy Volume 2 Hydrometallurgy”, Gordon and breach, New York, 1970.
12) Hiskey J.B., ”Thiourea as a lixiviant for gold and silver”, gold-silver leaching, recovery economics and processing, 1981, pp. 83-91.
13) Hiskey J. B., “Thiourea leaching of gold and silver-Technology update and additional applications”, Minerals and Metallurgical Processing, November 1984, pp. 173-79.

14) Kissinger, P. T. y Heineman, R. W.,"Cyclic Voltammetry", Journal of Chemical Education, vol. 60, 9 sep. 1963, pp. 702-706.
15) Lapidus, G., "Mathematical modelling of metal leaching in nonporous minerals", Chemical Engineering Science, Vol. 47, No. 8, 1992, pp. 1933-1941.
16) Lapidus, G. and Mosqueira, M. de Lourdes,"The effect of product solubility on the leaching kinetics of non-porous minerals, Hydrometallurgy, Vol. 20, 1988. pp. 49-64.
17) Levenspiel, O., Chemical Reaction Engineering, 2nd. Edn., Wiley. New York, 1972, pp. 361-377.
18) Lodeishchikov, V. V, et al., "Investigation of the kinetics of the dissolution of silver in aqueous solutions of thiourea", Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Tsvetn. Metall., Vol. 2, 1975, pp. 77-81
19) Lopez, M.C., Oropeza, M.T. y Lapidus, G.T., Determinación de un Óptimo Catalizador para la Oxidación de Tiourea, Memorias del XVII Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica, Mayo 2002, Monterrey, N.L.
20) Li J. and Miller J. D., " Reaction kinetics for gold dissolution in acid thiourea solution using formamidine disulfide as oxidant", Hydrometallurgy 63,2002, pp. 215-223.
21) Luna, R. M. and Lapidus, G. T., "Cyanidation Kinetics of silver sulfide", hydrometallurgy, Vol. 56, 2000, pp. 171-188.
22) Maldonado, G. T. y Lapidus, G. T., "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, 1991, pp. 660-672.
23) Marsden John y House Iain, "The chemistry of gold extraction", Ellis Horwood, 1992, pp 33.
24) Morral F. R., Jimeno E. , Molera P. , Metalurgia General, Vol 1. Editorial Reverté, 2da edición, 1982.
25) Moussoulos L., Potamianos N. and Kontopoulos A., " Recovery of gold and silver from arseniferous pyrite cinders by acidic thiourea leaching", Precious Metals: Mining, Extraction and Processing (Eds. V. Kudrik, D. H. Corrigan and W. W. Liang) Metallurgical Society of AIME, New York, 1984.

26) Muldagalieva, I., et al, “Study of the anodic dissolution of gold and silver in the presence of oxidants and complexing agents”,Tezisy Dokl.-Vses. Soveshch. Khim., Anal. Tedhnol. Blagorodn. Met., Vol. 1, 1976, pp. 103.
27) Oropeza, M. T.,Ponce de León, C., y González, I., “Principios y Aplicaciones de los Procesos Electroquímicos, Ed. Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa, 2000.
28) Ospanov, Kh., Songina, O., Muldagalieva, I., and Sal´nikova, S., “Dissolution of gold with the use of tiourea in a hydrocholoric acid medium”, Vol. 21, No. 3, 1971, pp. 9-11.
29) Panchenko, A. F., et al., “ Kinetics of dissolution of gold and silver, and their alloys in aqueous solutions of thiourea”, Izv. Akad. Nauk SSSR, Met, Vol 6, 1975, pp. 32-7.
30) Pashkov, G.L., et al., “Stability of silver(I) tiourea complexes in sodium sulfate aqueous solution”, Zh. Neorg. Khim., Vol 24, No. 4, pp 1016-1019, (CA 100:180, 977p), 1984.
31) Preisler, P., W. and Berger, L., “Oxidation-Reduction Potentials of Tilo-Dithio Systems: Tiourea-Formamidine Disulfide”, Journal of the american chemical society, Vol. 69, 1947, pp 322-325.
32) Pyper R. A., and Hendrix J. L., “Extraction of gold from a Carlin-Type ore using thiourea, Gold and Silver: Leaching, Recovery Economics and Processing”, cap 11, 1981, pp. 93-108.
33) Reyes-Cruz, V. E., tesis doctorado en ciencias ”Recuperación Selectiva de “Dore” (Au-Ag) de Disoluciones provenientes de la Lixiviación de Minerales, utilizando un reactor electroquímico FM01-LC, UAM-I, México, 2002
34) Sillen, L. G. and Martell, E., “Stability constants of metal-ion complexes”, The chemical Society, London, 1964.
35) Smith, R. M. and Martell, A. E., “Critical Stability Constant; 4. Inorganic Complexes, 1976, Plenum Press(Ed.), New York.
36) Tartaru, S., “Dissolution of gold in tiourea solutions”, Rev. rouum. Chim.,Vol 13, No. 7, 1968, pp. 891-7.
37) Taylor, P.E., de Matos, M. y Martins, G.P., Modelling of Noncatalytic Fluid-Solid Reactions: The Quasi.Steady State Assumption, Metallurgical Transactions B, Vol. 14B, 1983, pp. 49-59.

38) Walsh, Frank, “Un Primer Curso de Ingenieria Electroquímica”, Editorial Club Universitario, 2000.