

00574



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

ESTUDIO CINETICO DE CEMENTACION DE ORO Y PLATA POR MEDIO DE GRANALLA DE ZINC EN REACTOR OSCILATORIO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRIA EN METALURGIA PRESENTA: MIGUEL MARQUEZ MARTINEZ

ASESOR: M. EN C. JORGE ORNELAS TABARES



MEXICO, D. F.

1993

TESIS CON FALLA DE ORIGEN



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

ESTUDIO CINETICO DE CEMENTACION DE ORO Y PLATA POR
MEDIO DE GRANALLA DE ZINC EN REACTOR OSCILATORIO

I N D I C E

| | PAGINA |
|--|--------|
| INTRODUCCION | |
| I. REVISION BIBLIOGRAFICA | 5 |
| I.1. Química de cementación de oro y plata con zinc | 5 |
| I.1.1. Reacción principal | 5 |
| I.1.2. Reacciones del zinc | 7 |
| I.1.3. Generación de hidrógeno | 8 |
| I.1.4. Alcalinidad | 8 |
| I.1.5. Condiciones reductoras | 9 |
| I.1.6. Concentración de cianuro libre | 9 |
| I.1.7. Efecto de impurezas | 10 |
| I.2. Termodinámica de cementación de oro y plata con zinc | 11 |
| I.3. Cinética de cementación de oro y plata con zinc | 18 |
| I.3.1. Influencia del pH | 19 |
| I.3.2. Influencia de la concentración de cianuro libre | 20 |
| I.3.3. Influencia de la velocidad de agitación y de la concentración del ión de metal noble | 21 |
| I.3.4. Influencia de aniones | 22 |
| I.3.5. Influencia de cationes | 22 |
| I.3.6. Influencia de la temperatura | 22 |
| II. EXPERIMENTACION | 24 |
| II.1. Metodología | 24 |
| II.1.1. Descripción de equipo | 24 |

| | |
|-------------------------------------|----|
| II.1.2. Descripción de experimentos | 26 |
| II.1.3. Variables experimentales | 27 |
| III. DISCUSION DE RESULTADOS | 30 |
| III.1. Pruebas intermitentes | 30 |
| III.2. Prueba continua | 47 |
| IV. CONCLUSIONES | 51 |
| V. RECOMENDACIONES | 53 |
| BIBLIOGRAFIA | 54 |
| APENDICES | 58 |

RESUMEN

En esta tesis se realiza una investigación experimental de cementación de plata a nivel laboratorio, a partir de una solución cianurada industrial, utilizando zinc como reductor en forma de granalla esférica, con un diámetro aproximado de 7 mm; la granalla y la solución se introducen a un reactor oscilatorio, en el cual es posible variar la amplitud y la frecuencia. Se efectúan pruebas a régimen intermitente y continuo analizándose la influencia de los parámetros siguientes: Amplitud y frecuencia de oscilación, concentración de oxígeno y cianuro libre, pH y temperatura.

El objetivo de este trabajo es estudiar el comportamiento cinético de cementación de una solución de $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, con el fin de modificar el proceso industrial establecido (al utilizar el zinc en forma de granalla en vez de polvo), reducir el tiempo de reacción y el consumo de cementante.

La cementación de plata con granalla de zinc en el reactor oscilatorio es un proceso que tiene lugar en diferentes etapas, en primer lugar se presenta una cementación instantánea de plata sobre zinc elemental, después se presenta otra etapa más lenta sobre hidróxido de zinc (reacción de primer orden) y finalmente puede tener lugar una tercera etapa de redisolución de plata.

La velocidad de cementación durante los primeros 75 s (en todos los experimentos intermitentes) tiene un valor aproximado de $2.5 \times 10^{-4} \text{ mg cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. La velocidad se incrementa cuando la concentración de cianuro libre y/o hidróxido disminuye, pero es casi independiente de la concentración de oxígeno en este reactor.

El consumo de zinc en el reactor oscilatorio podría ser estequiométrico, si toda la granalla de zinc reaccionara o si la plata adherida (durante la cementación) al zinc pudiese ser separada de éste. El consumo de zinc para cementar plata en el proceso de cementación con polvo es 200 % sobre el valor estequiométrico.

ABSTRACT

In this thesis the kinetic behavior of silver cyanide solution during its cementation by granulated spherical zinc was investigated. The granulated zinc (approximate diameter 7 mm) and the solution were introduced in an oscillatory reactor in which it is possible to modify the amplitude and frequency. The experiments were performed in an intermittent and continuous manner. The influence of the parameters: oscillatory amplitude, frequency, concentration of cyanide, oxygen, pH and temperature were studied.

The objective of this work is to study the cementation kinetic of $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ reduction, with granulated zinc in order to modify the established industrial process (using granulated zinc instead of zinc dust), to reduce the cementation time and consumption of the reductor.

The silver cementation with granulated zinc in the oscillatory reactor is a process with different stages, first there is an instantaneous silver cementation on elementary zinc, then another slower one on zinc hydroxide (first order reaction), finally a third stage of silver redissolution might take place.

The cementation rate during the first 75 s. in all intermittent experiments has an approximate magnitude of $2.5 \times 10^{-4} \text{ mg cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. The rate increases when the concentration of cyanide and hydroxide decreases, but is almost independent of oxygen concentration in this reactor.

The zinc consumption in oscillatory reactor could be stoichiometric, if all granulated zinc reacts or the silver attachment in the granulated zinc is separated. The consumption during the cementation of silver with zinc dust is 200 % over the stoichiometric magnitude.

INTRODUCCION

El proceso de lixiviación de oro y plata por medio de cianuro fue descubierto alrededor del año 1887 por Forrest y McArthur^{1,2,4,14,19}; la recuperación a nivel industrial de estos elementos a partir de la solución clarificada, se logró efectuar por medio de su cementación con zinc en forma de viruta en 1890. En 1897 Merrill^{1,2,3,4} optimó el proceso, al emplear polvo de zinc en lugar de virutas, a causa de que con esto logró obtener más eficiencia y velocidad de reacción por el incremento alcanzado en la superficie específica. Crowe^{1,2,3,8} en 1918 mejoró el proceso al utilizar un equipo de vacío, con objeto de separar la mayor parte del oxígeno en solución antes de adicionar el polvo de zinc.

El proceso Merrill-Crowe^{1,5,12} no ha cambiado en forma esencial hasta hoy en día, no obstante que, el equipo utilizado originalmente ha evolucionado, además se ha logrado llegar a un grado tal, que el proceso se puede automatizar y computarizar.

Se han realizado esfuerzos para diversificar el proceso, con el objeto de que sea más simple y económico. Así McArthur y Hutton¹ a principios de siglo emplearon a nivel industrial (en escala pequeña) zinc en forma de chapa. En el año de 1983 Wiewiorowski y Mollere⁴ patentaron un proceso sobre lixiviación y cementación simultánea de metales preciosos; en algunos casos utilizaron virutas de un metal cementante (como: aluminio, cobre o zinc) contenidas en una columna en la que se circulaba la solución, en otros casos suspendieron hojas del material cementante, en el mismo reactor de lixiviación.

En esta tesis se realiza una investigación experimental de cementación de plata a nivel laboratorio, a partir de una solución cianurada industrial, utilizando zinc como reductor en forma de granalla esférica, con un diámetro aproximado de 7 mm; la granalla y la solución se introducen a un reactor oscilatorio⁶, en el cual es posible variar la amplitud y la frecuencia. Se efectúan pruebas a régimen intermitente y

continuo analizándose la influencia de los parámetros siguientes:

- Amplitud y frecuencia de oscilación
- Concentración de oxígeno y cianuro libre
- pH y temperatura.

El objetivo de este trabajo es estudiar el comportamiento cinético de cementación de una solución con $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, con el propósito de modificar el proceso industrial establecido (al utilizar el zinc en forma de granalla en vez de polvo), reducir el tiempo de cementación y el consumo de cementante.

CAPITULO I. REVISION BIBLIOGRAFICA

I.1. Química de cementación de oro y plata con zinc.

Desde el inicio del proceso de cianuración para extraer oro y plata, se desarrollaron diferentes métodos para efectuar su separación a partir de la solución⁷. Algunos procesos se efectuaban reduciendo estos metales por medio de:

- Electrólisis (proceso Siemens - Halske)¹
- Cementación con aluminio^{7,8}
- Cementación con cobre⁴
- Cementación con zinc^{1,7,9}

También se utilizó carbón activado el cual adsorbe al oro principalmente⁹.

La plata se podía recuperar adicionando Na_2S a la solución, o alguna sustancia con iones cloruro, con objeto de formar un compuesto insoluble de plata^{9,10}.

Un proceso que surge más recientemente para separar oro y plata es el intercambio iónico por medio de resinas y extracción por disolventes⁴.

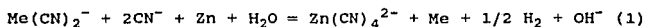
No obstante que se ha continuado la investigación de los procesos anteriores, con el propósito de recuperar metales preciosos industrialmente; la cementación con polvo de zinc sigue siendo el método principal, mediante el cual se recuperan las cantidades mayores de oro y plata primarios a nivel mundial^{4,8,9,10,11,12}.

I.1.1. Reacción principal.

En la cementación de oro y plata con zinc a partir de soluciones cianuradas industriales tienen lugar diferentes

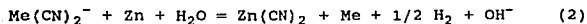
reacciones, ya que existen varias especies químicas (iones, iones complejos, moléculas) que se forman durante la lixiviación, al reaccionar los componentes del mineral con el oxígeno, CaO y cianuro² libre. Es de esperarse que estas reacciones no sean independientes, ya que el acontecimiento de una afectará a las otras; además sí se toma en cuenta que cada mineral es de naturaleza diferente, se explica el por qué se dificulta el análisis del proceso; pero éste se puede fundamentar justificando la influencia de los diversos factores sobre una reacción principal que es común a cualquier caso particular.

La reacción principal que tiene lugar en la cementación es la de reducción del complejo de oro y/o plata por medio del zinc, la cual puede ser expresada por la siguiente ecuación^{1,7,9,13,14}:

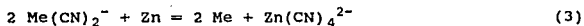


significando Me oro o plata.

En ausencia de cianuro libre la reacción no procede de acuerdo a la reacción 1, más bien acontece por medio de la siguiente¹:

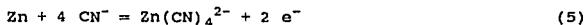


Muchos autores^{4,12,15,26} consideran la reacción 1 en una forma más simplificada, que es expresada enseguida:

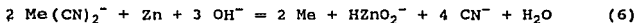


Tomando en cuenta que la cementación es un proceso electroquímico, ésta se puede entender en términos de la precipitación del complejo del metal noble (reducción catódica) y de la disolución anódica del zinc, por medio de las reacciones que se muestran a continuación^{13,19,20}:



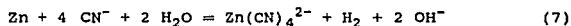


También es posible que durante la cementación pueda tener lugar la siguiente reacción⁸:

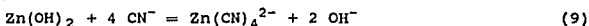
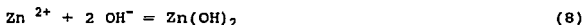


I.1.2. Reacciones del zinc.

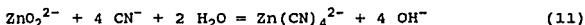
En las reacciones 1 y 3 el zinc desplaza del complejo $\text{Me}(\text{CN})_2^-$ al oro y/o plata produciéndose $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$, en la reacción 6 se produce HZnO_2^- , sin embargo el zinc también reacciona con cianuro libre (con un grado tal que es función de la concentración de este último) de acuerdo a la reacción siguiente^{1,2,9,13,15}:



El $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ se produce a partir de las reacciones 1,3,5 y 7, pero también se produce por la vía de formación del $\text{Zn}(\text{OH})_2$, de acuerdo a las reacciones^{8,13}:



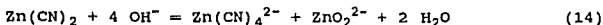
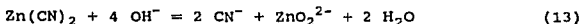
Otra vía de formación es por medio del ZnO_2^{2-} en base a las reacciones siguientes^{1,8}:



En soluciones de cianuro libre muy débiles el $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ tiende a disociarse de acuerdo a¹:



Este último compuesto es insoluble en soluciones de cianuro diluidas, pero la alcalinidad facilita su disolución según las reacciones siguientes²⁰:

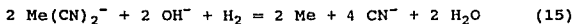


I.1.3. Generación de hidrógeno.

En la reacción 1 se observa que se genera hidrógeno al actuar el zinc como reductor del complejo de metal precioso, en condiciones en las que existe suficiente cianuro libre. En la reacción 2 se observa el mismo fenómeno pero a baja concentración de cianuro, en las reacciones 7 Y 10 se observa la generación de hidrógeno cuando se disuelve zinc sin que actúe como reductor.

Según la información bibliográfica^{1,2,9,13,14,15} no esta completamente claro cual es el papel que juega el hidrógeno durante la cementación, ya que algunos investigadores no le atribuyen gran importancia y otros consideran que es un reductor esencial.

La reacción propuesta en la que el hidrógeno reduce al complejo de metal precioso es:



I.1.4. Alcalinidad.

Las reacciones 6, 8, 10, 13, 14 y 15 consumen iones hidróxido, no obstante, este es generado en las reacciones 1, 2, 7, 9 y 11; puede afirmarse que el proceso de cementación transcurre con un aumento en el pH⁹.

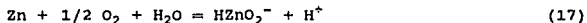
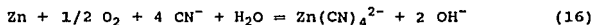
Existe un consenso general^{4,7,9,13,19} en cuanto a que, una

alcalinidad excesiva perjudica al proceso de cementación, debido a que aumenta el consumo de zinc formándose $Zn(OH)_2$, el cual pasiva a la superficie cementante.

No existe una explicación satisfactoria con respecto a la influencia que tiene la alcalinidad durante la cementación, ya que algunos autores consideran que el pH debe tener un valor óptimo o permanecer dentro de un intervalo determinado pero otros consideran que no^{4,7,9,14,15,19}.

I.1.5. Condiciones reductoras.

La cementación es un proceso de reducción por lo que se deduce que bajo condiciones oxidantes, se disminuye su eficiencia, por esto se debe de airear la solución^{5,7,8,11,12,15}. El oxígeno que exista en solución va a provocar una redisolución de oro y/o plata^{8,10,15,17} y un mayor consumo de zinc debido a que reacciona con este en forma directa, tal como se muestra en las reacciones siguientes⁸:



I.1.6. Concentración de cianuro libre.

Es necesario que exista en solución una cantidad mínima de cianuro libre, ya que éste contribuye a mantener en solución especies químicas que podrían pasar al precipitado durante la cementación^{2,7}, además una concentración baja de cianuro libre favorece la formación de $Zn(OH)_2$ ¹⁷ (el cual inhibe la cementación). Si existe suficiente cianuro libre el hidróxido de zinc se descompone tal como se observa en la reacción 9.

Bosqui⁹ afirma que una precipitación eficiente es generalmente independiente de la concentración de cianuro en solución; en la reacción 7 se observa que es necesaria una cantidad mínima de éste; ya que contribuye a la disolución del zinc y

a la generación de hidrógeno, el cual puede actuar como reductor.

I.1.7. Efecto de las impurezas.

Es conocido que existen algunas especies en solución diferentes a las analizadas anteriormente que, afectan el proceso de cementación en forma favorable y otras que por el contrario lo perjudican^{2,7,12,15,19,20}. Así cuando se utilizan convenientemente iones Pb^{++} es posible:

- incrementar la actividad electroquímica^{7,8,12,15,20}
- lograr una precipitación más completa^{4,9,17,20}
- evitar la pasivación por formación de $Zn(OH)_2$ ^{3,20}
- obtener un menor consumo de zinc^{9,20}
- eliminar algunos sulfuros².

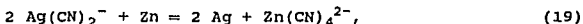
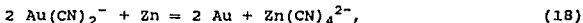
Los iones cobre pueden ser problemáticos durante la cementación, ya que es posible que se depositen sobre la superficie de zinc impidiendo la precipitación de oro y/o plata^{2,7,15,19}. Pueden existir otros iones en las soluciones cianuradas, que en general son perjudiciales para el proceso de cementación, estos pueden ser:

- Cationes de: arsénico, antimonio, fierro, níquel y bismuto^{2,7,15,18,19}.
- Aniones como: sulfuro, sulfito, tiosulfato, ferrocianuro^{2,7,15,18,19}.

No obstante Nicol¹⁹ encontró que los sulfitos y tiosulfatos tienen un efecto benéfico en la cementación.

I.2. Termodinámica de cementación de oro y plata con zinc.

La cementación de oro y plata es similar a la corrosión galvánica en la cual un metal menos noble pasa a solución y al mismo tiempo otro metal más noble es reducido, debido a esto la factibilidad de las siguientes reacciones:



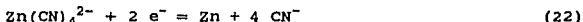
puede analizarse en función de los valores que adquieren: ΔG° (cambio de energía libre estándar), E°_{CELDA} (potencial de celda estándar) y K (constante de equilibrio). Estos parámetros se encuentran relacionados por medio de las expresiones siguientes:

$$\Delta G^\circ = - z F E^\circ_{\text{CELDA}} \quad (20)$$

$$\Delta G^\circ = - R T \ln K \quad (21)$$

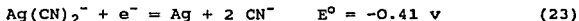
de tal forma que al conocer cualquiera de ellos es posible calcular el valor de los dos restantes.

El potencial de reducción estándar a 25 °C para la siguiente reacción:



tiene un valor de -1.26 V^{26} .

Los valores de $\log K$ a 25 °C para las reacciones que se anotan en seguida:



son de -6.9 y -9.48 respectivamente, de acuerdo a Xue²².

Restando la ecuación 21 de la 20 y despejando E° se tiene:

$$E^\circ = R T \ln K / z F \quad (25)$$

al calcular este parámetro para la reacción 23 se tiene:

$$\begin{aligned} E^\circ &= (8.317 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) (298.15 \text{ K}) (-6.9) (2.303) / (1) (96460 \text{ C}) \\ &= -0.41 \text{ v} \end{aligned}$$

realizando un cálculo análogo para la ecuación 24 se obtiene:

$$\begin{aligned} E^\circ &= (8.317 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) (298.15 \text{ K}) (-9.48) (2.303) / (1) (96460 \text{ C}) \\ &= -0.56 \text{ v} \end{aligned}$$

con este último valor de E° y el de la reacción 22 se calcula $\Delta E^\circ_{\text{CELDA}}$, ΔG° y K para la reacción 18:

$$\Delta E^\circ_{\text{CELDA}} = (-0.56 + 1.26) \text{ v} = 0.7 \text{ v}$$

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= - z F \Delta E^\circ \\ &= - 2 (96460 \text{ C}) (0.7 \text{ v}) \\ &= - 135044 \text{ J mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$K = \exp(-\Delta G^\circ / RT)$$

$$= \exp(135\,044 \text{ J mol}^{-1}) / (8.317 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(298 \text{ K})$$

$$= 4.6 \times 10^{23}$$

Considerando el valor de $E^{\circ} = -0.41 \text{ v}$ de la reacción 23 y el de la reacción 22 se calculan los parámetros anteriores para la reacción 19:

$$\Delta E^{\circ}_{\text{CELDA}} = (-0.41 + 1.26)\text{v} = 0.85 \text{ v}$$

$$\Delta G^{\circ} = -2(94\,460\text{C})(0.85 \text{ v}) = -163\,982 \text{ J mol}^{-1}$$

$$K = \exp(-163\,982 \text{ J mol}^{-1}) / (8.317 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(298 \text{ K})$$

$$= 5.707 \times 10^{28}$$

Los valores calculados del potencial estándar de celda para las reacciones 18 y 19 indican que existe la suficiente fuerza electromotriz, para que la reacción proceda en el sentido de la reducción de los iones $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ y $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ por medio de zinc para formar oro y plata respectivamente.

Los valores relativamente grandes que adquiere la constante de equilibrio para las reacciones 18 y 19 indican que estas son muy favorables desde el punto de vista termodinámico.

Es importante considerar que, el sistema al no encontrarse en equilibrio, tiene una fuerza electromotriz muy grande, de tal forma que en un principio existe una concentración máxima de iones $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ y/o $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ (según el caso) y mínima de $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$, pero si el sistema tiende al equilibrio el potencial de celda tiende a disminuir, lo cual causa una disminución en la concentración de iones del metal precioso y un aumento en la concentración de $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$.

En el equilibrio los potenciales de electrodo tienen una magnitud equivalente, por lo que es posible tener las relaciones siguientes:

$$E_{\text{Au}}^{\circ} + 0.0591/2 \log a_{\text{Au}(\text{CN})_2^-} = E_{\text{Zn}}^{\circ} + 0.0591/2 \log a_{\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}} \quad (26)$$

$$E_{\text{Ag}}^{\circ} + 0.0591/2 \log a_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-} = E_{\text{Zn}}^{\circ} + 0.059/2 \log a_{\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}} \quad (27)$$

al despejar la relación de actividades para cada una de las dos ecuaciones anteriores y efectuar las sustituciones correspondientes se tiene:

$$\begin{aligned} \log a_{\text{Au}(\text{CN})_2^-} / a_{\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}} &= 2(E_{\text{Zn}}^{\circ} - E_{\text{Ag}}^{\circ}) / 0.0591 \\ &= 2(-0.763 - 1.7) / 0.0591 \\ &= -8.33 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \log a_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-} / a_{\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}} &= 2(E_{\text{Zn}}^{\circ} - E_{\text{Ag}}^{\circ}) \\ &= 2(-0.763 - 0.769) / 0.0591 \\ &= -5.17 \end{aligned}$$

Las magnitudes del logaritmo de estos cocientes de actividades nos indican que en el equilibrio, la concentración de los iones $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ y/o $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ resultará ser muy pequeña en comparación con la de los iones $\text{Zn}(\text{CN})_4^-$.

También es posible analizar la termodinámica de la cementación de oro y plata por zinc por medio de diagramas termodinámicos, tal como el que se muestra en la Figura 1, en donde se grafica el potencial de disolución y de hidrógeno en función de la concentración del ión metálico en la solución y del pH.

Este diagrama se obtiene a partir de la teoría del potencial de electrodo formulada por Nernst (a partir de ésta surge el concepto de presión de disolución) y de considerar una celda electroquímica que contiene iones metálicos con actividad unitaria, además de un electrodo de referencia de hidrógeno formado por una lámina de platino con gas hidrógeno

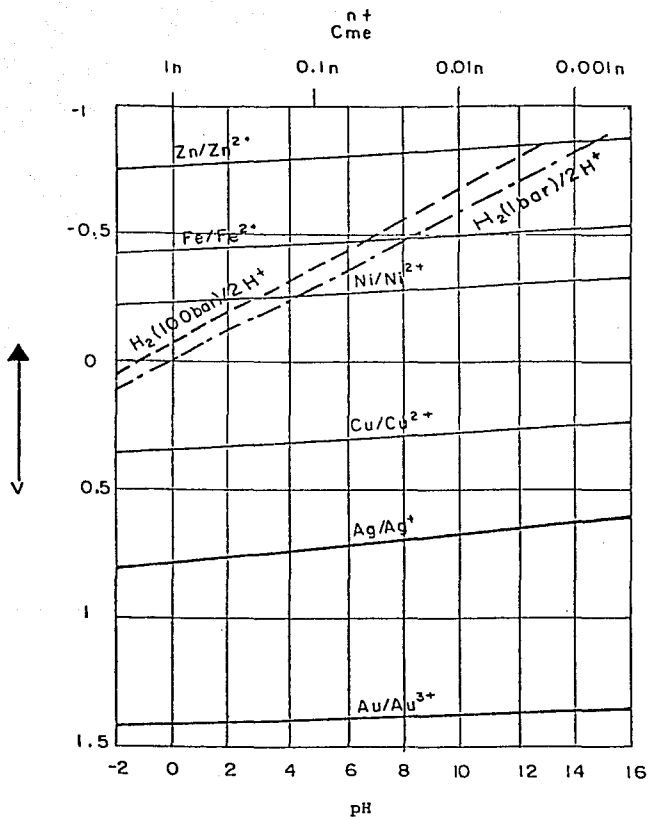


Figura 1 Potencial de Disolución y de Hidrógeno a 25 °C en función de la Concentración o Presión²⁷.

a una presión de un bar, disolviéndose en una solución del mismo elemento con una actividad igual a la unidad, el potencial de este electrodo se le asigna el valor de cero.

El potencial es función de la concentración o de la actividad iónica de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

$$E = E^{\circ} + (0.0591/n) \log C \quad (28)$$

$$E = E^{\circ} + (0.0591/n) \log a \quad (29)$$

donde C es la concentración y a es igual a la actividad iónica.

El potencial de electrodo de hidrógeno es función de la presión del gas como puede observarse en la siguiente relación:

$$E_H = E^{\circ}_H + 0.0591/n \log P_H$$

Es posible con este diagrama conocer el comportamiento de metales y iones en solución, pues se establece que el metal menos noble (potencial más negativo) desplaza de sus soluciones al metal más noble (potencial más positivo). En el diagrama anterior puede observarse que el zinc desplaza al oro y plata de sus soluciones, a cualquier valor de pH.

En la Figura 1 se puede ver que el hidrógeno a una presión entre 1 y 100 bar, puede desplazar a la plata y oro de sus soluciones a cualquier valor de pH. No obstante que el hidrógeno no se adiciona intencionalmente a la solución cianurada, este puede generarse durante el proceso de cementación, tal como se explicó en el capítulo 1.

Existen también diagramas de potencial-pH tal como el de la Figura 2, en base a este se puede decir que el complejo $Zn(CN)_4^{2-}$ y oro elemental son las especies químicas más estables en solución, bajo las condiciones de pH y potencial a las cuales transcurre generalmente la cementación.

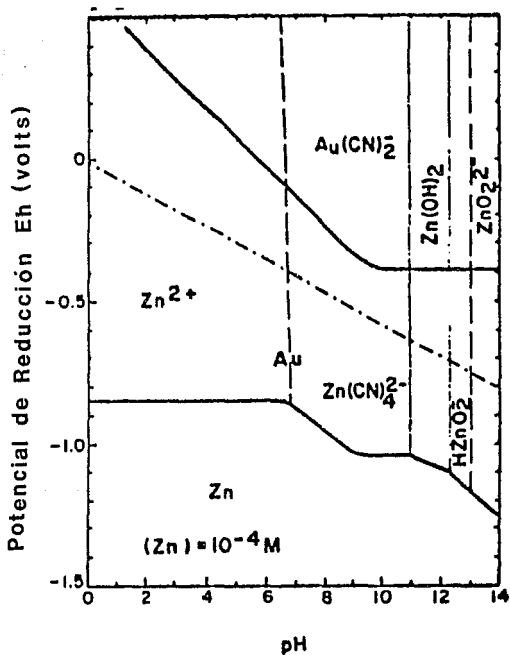


Figura 2 Diagrama de Equilibrio Potencial-pH para el Sistema Zn-Au-H₂O-CN⁻ a 25 °C⁴.

I.3. Cinética de cementación de oro y plata con zinc.

Los valores que toman los parámetros termodinámicos

ΔG° , ΔE° y K en las reacciones de reducción de los complejos $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ y $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ por medio de zinc, fueron analizados en el capítulo anterior, puede afirmarse en base a estos valores que la cementación de oro y/o plata no tiene restricción termodinámica, por lo que para lograr optimizar este proceso, es necesario un análisis detallado de los valores que determinan la velocidad de cementación.

Es posible efectuar estudios cinéticos de las reacciones de cementación de oro y/o plata por medio de un seguimiento de la concentración de los elementos a cementar al realizar un análisis químico de la solución¹³. Estas reacciones pueden considerarse como procesos de depósito catódico acoplados a un proceso anódico²³, por lo que la investigación cinética también se puede efectuar recurriendo a métodos electroquímicos^{2,3,13,19,20}.

El método más común para estudiar la cinética de cementación consiste en la utilización de un disco rotatorio, por medio del cual se pueden obtener curvas de polarización para los procesos catódico y anódico^{3,19,20,23}. Este método es más utilizado en los procesos electroquímicos que están controlados por difusión, a causa de que las velocidades obtenidas a partir de los resultados experimentales coinciden en forma aproximada con las velocidades calculadas por medio de la expresión de Levich²⁴:

$$R = 0.62 D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} C A$$

Otro método menos común utiliza el cilindro rotatorio; una limitación muy importante que presenta consiste en que, las velocidades que se obtienen experimentalmente y las calculadas en forma teórica coinciden únicamente al principio de la reacción, la causa por la que divergen es posible que se deba a que aumenta el área catódica efectiva^{13,23}.

Los experimentos se realizan disolviendo zinc o depositando oro (por separado o conjuntamente) a partir de una solución cianurada, bajo condiciones de pH, temperatura y concentración determinadas.

A partir de las gráficas corriente vs. potencial se puede determinar el potencial mixto, el valor de este potencial determina la velocidad de cementación sobre la superficie del electrodo^{13,19}.

Cuando se realiza una investigación sobre cinética de cementación de oro y/o plata es necesario tomar en cuenta un gran número de factores que pueden modificar la velocidad y posiblemente hasta el mecanismo de reacción, estos factores son:

- pH
- Concentración de $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ y/o $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, oxígeno, hidróxido, cianuro libre
- Concentración de impurezas como iones de cobre, níquel, arsénico, antimonio, plomo, ferrocianuros, sulfuros, bisulfitos, tiosulfatos
- Presencia de precipitados como $\text{Zn}(\text{OH})_2$ y $\text{Zn}(\text{CN})_2$
- Temperatura
- Velocidad de agitación

I.3.1. Influencia del pH.

A causa de que el cianuro se hidroliza a un pH por abajo de 9, la cementación de oro y/o plata se efectúa a valores de pH cercanos a 11.

Nicol¹⁹ al efectuar experimentos por separado de disolución de zinc y de depósito de oro a partir de soluciones cianuradas, encontró que al incrementarse el pH por arriba de 11 aumentaba la velocidad de disolución de zinc, debido a la formación de complejos de hidróxido de zinc solubles, tales como $Zn(OH)_4^{2-}$ y posiblemente a la formación de complejos mixtos de cianuro e hidróxido, pero el incremento en el pH no afecta la velocidad de depósito de oro, ya que al cementar oro con un electrodo de zinc (a partir de soluciones con concentraciones de 0.05 a 5 ppm de oro y pH de 9 a 12) prácticamente no cambió la velocidad de cementación.

Barin¹³ en su estudio de cementación de oro con un cilindro rotatorio afirma que el zinc se disuelve a partir del electrodo formándose $Zn(OH)_2$, pero este compuesto desaparece debido a la presencia de los iones cianuro en solución, produciéndose $Zn(CN)_4^{2-}$ u otros compuestos (dependiendo de la concentración de cianuro), pero en ausencia de cianuro libre es estable el $Zn(OH)_2$, por lo que el oro se deposita sobre este último y no sobre el zinc. Arriba de una concentración crítica de cianuro igual a 3.5×10^{-5} molar, la influencia de los iones hidróxido desaparece.

De lo anterior se intuye que por abajo de una concentración crítica de iones cianuro, la velocidad de cementación de oro disminuye con el incremento en el pH.

I.3.2. Influencia de la concentración de cianuro libre.

Nicol¹⁹ y Barin¹³ afirman que el electrodo de zinc se pasiva rápidamente cuando éste es inmerso en una solución que contiene únicamente $Ca(OH)_2$ (no contiene cianuro libre) ya que se forma $Zn(OH)_2$, pero si se añade cianuro a la solución se forma $Zn(CN)_4^{2-}$ en vez de hidróxido de zinc (evitándose la pasivación).

Estos investigadores proponen que en la cementación de oro por zinc es necesario que exista una concentración mínima (crítica) de iones cianuro libres, Barin propone que esta es

0.0035M y Nicol 0.002M; al no alcanzar la concentración crítica la velocidad de cementación disminuye. Nicol encontró que la velocidad no cambia cuando existe una concentración de cianuro libre mayor a la crítica, sin embargo Barin afirma que la velocidad aumenta ligeramente por arriba de este valor.

Parga¹⁷ menciona que la concentración de cianuro libre durante la reacción de cementación de oro es crítica y que para valores entre 10^{-1} M y 10^{-2} M la reacción es de primer orden, sin embargo cuando la concentración es tan baja como 10^{-3} M la cementación es casi nula, debido al bloqueo anódico originado por una película de $Zn(OH)_2$ que se forma en ausencia de cianuro libre. Esta impide que la solución de cianuro aurífera tenga contacto con la superficie de zinc.

I.3.3. Influencia de la velocidad de agitación y de la concentración del ión de metal noble.

Barin¹³ encontró en su trabajo experimental, que la velocidad de cementación de oro sobre el electrodo de zinc aumenta en forma proporcional a la concentración de $Au(CN)_2^-$ en solución.

Nicol¹⁹ afirma que es posible obtener velocidades de cementación más grandes al aumentar por un lado la concentración de $Au(CN)_2^-$ y por otro la velocidad de agitación del electrodo de zinc con respecto a la solución, por lo que concluye que la velocidad de la reacción es controlada por la difusión de los iones $Au(CN)_2^-$ hacia la superficie de zinc, teniendo estos iones un coeficiente de difusión igual a 1×10^{-5} g cm^{-2} s⁻¹. El incremento en la velocidad de agitación provoca un desplazamiento del potencial mixto en dirección anódica, lo cual implica que existe un incremento en la velocidad de la reacción catódica y también en la velocidad de la disolución anódica del zinc.

I.3.4. Influencia de aniones.

En algunas soluciones industriales es posible encontrar aniones como: sulfato, tiosulfato, tiocianato, ferrocianuro; si cualquiera de estos iones se encuentran a una concentración entre 10^{-3} y 10^{-2} M en soluciones 10^{-3} M de cianuro, pueden reducir la recuperación de oro hasta en un 2 %, el sulfato puede formar yeso el cual tiende a depositarse sobre las partículas de zinc, desactivándolas¹⁰.

Nicol¹⁹ estudió la influencia durante la cementación de algunos aniones, obteniendo los siguientes resultados:

El sulfuro disminuye la velocidad de cementación a bajas concentraciones de oro (0.05 ppm.), esta inhibición estuvo acompañada por un cambio en el potencial en dirección anódica, como consecuencia de que el sulfuro pasiva al zinc.

El sulfito y tiosulfato incrementan ligeramente la velocidad de cementación (no se encontró explicación a este hecho).

I.3.5. Influencia de cationes.

Nicol¹⁹ estudió la influencia sobre la velocidad de cementación de algunos cationes, encontró que los iones plomo a concentraciones relativamente bajas (1 a 10 mg/l), inhiben la velocidad de cementación cuando la concentración de oro es de 0 a 2 mg/l. Otros iones metálicos como el cobre, níquel y cobalto no alteraron la velocidad de reacción, pero el antimonio y arsénico la disminuyen hasta en un 20 %, (no se pudieron explicar estos hechos).

I.3.6. Influencia de la temperatura.

Esta establecido que un incremento en la temperatura eleva generalmente la velocidad de una reacción química, ya sea que esté controlada químicamente o por transferencia de masa, sin embargo la reacción es más sensible si esta controlada químicamente.

La energía de activación es un criterio muy importante que se debe tomar en cuenta al determinar la cinética de una reacción. Miller³, a partir del análisis que efectuó sobre cementación de oro en solución de cianuro, por medio de partículas de zinc suspendidas determinó lo siguiente: la energía de activación depende de la temperatura y de la concentración inicial de oro, siendo ésta de 3 kcal mol^{-1} a una concentración de oro igual a 85 mg l^{-1} y una temperatura mayor de $23 \text{ }^\circ\text{C}$ (temperatura de transición), a la misma concentración de oro pero a menor temperatura la energía de activación aumenta a 8 kcal mol^{-1} . A una concentración de oro de 10 mg l^{-1} se obtienen los mismos valores de energía de activación, pero a una temperatura de transición de $35 \text{ }^\circ\text{C}$. El hecho de que cambie la energía de activación a cierta temperatura sugiere la posibilidad de que exista un cambio en el mecanismo controlante de la reacción, o bien la transición puede ser relacionada con efectos de depósito superficial, sin que exista tal cambio en el mecanismo de velocidad. Miller³ encontró un cambio en la morfología del depósito superficial al modificar la temperatura pero explica que éste cambio no afecta la velocidad de cementación cuando se utilizan partículas suspendidas como cementante, a diferencia de los procesos de cementación en los que se utilizan cilindros o discos rotatorios; a causa de que en estos últimos la velocidad superficial (o deslizamiento de velocidad) es muy importante, y consecuentemente la distorsión en la capa límite y/o microcorrientes en la superficie, ocasiona un incremento en la transferencia de masa y un incremento en la constante de velocidad de reacción.

Miller encontró que la disminución en la constante de velocidad a baja temperatura, en la cementación de oro con partículas de zinc, es debida a un fenómeno de agregación de partículas lo cual provoca una reducción en la superficie de reacción y un aumento en la distancia de difusión efectiva.

CAPITULO II. EXPERIMENTACION

II.1. Metodología.

II.1.1 Descripción de equipo.

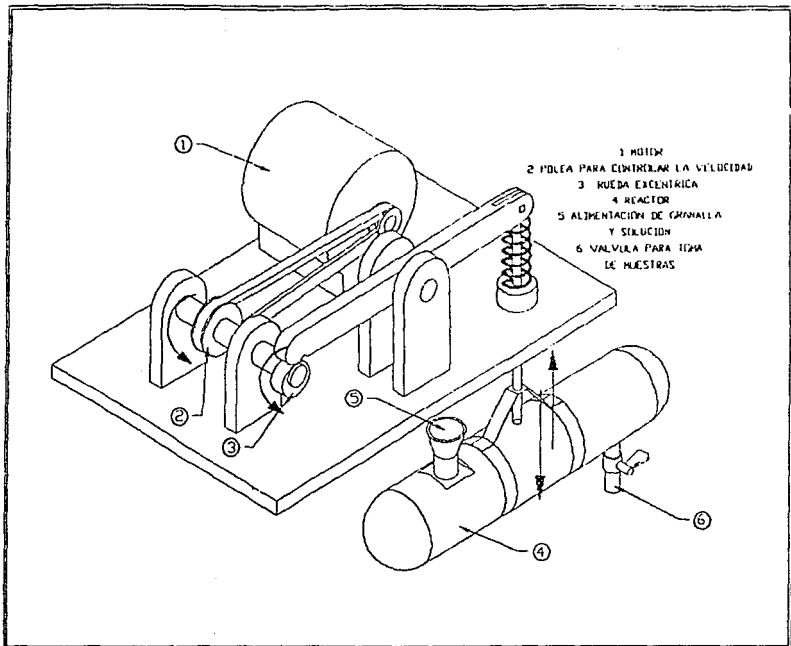
Se efectuaron 12 pruebas de cementación de plata con granalla de zinc en un reactor oscilatorio a régimen intermitente, en cada una se utilizó 1.5 litros de solución cianurada industrial con una concentración de 141 mg l^{-1} de plata y 200 mg l^{-1} de NaCN libre; además de 9 kg de granalla de zinc en forma esférica y con un diámetro aproximado a 7 mm, ésta se produjo en el laboratorio a partir de zinc electrolítico de 99.995 % de pureza.

El reactor consiste esencialmente de un cilindro de 65 cm de longitud, diámetro de 11.3 cm, espesor de 1.35 cm y tiene una capacidad de 3.75 l; el material de que esta hecho es resistente al calor, fricción y corrosividad del medio. El 60 % del volumen (2.25 l) lo ocupa la granalla y el resto (1.5 l) la solución.

En la Figura 3 se muestra un esquema del reactor, este tiene un orificio en la parte superior para la alimentación de granalla y solución y otro en la parte inferior para la salida de solución estéril y toma de muestras; también se pueden observar las partes mecánicas que originan el movimiento.

La oscilación del reactor se efectúa por medio de un mecanismo formado por una rueda excéntrica y una polea montadas en un mismo eje; así como de una palanca recta apoyada en su parte central por cojinetes. La palanca sujeta en un extremo al reactor con una varilla y es impulsada hacia arriba por un resorte; en el otro extremo tiene contacto con la rueda excéntrica. Se coloca una banda de un motor a la polea y al accionar a éste se inicia el movimiento oscilatorio del reactor. Al seleccionar una polea con un diámetro adecuado se fija la frecuencia de oscilación, estudiando en este caso los valores de 900, 1300 y 1700 r.p.m.; así mismo al cambiar la

Figura 3 Reactor Oscilatorio.



rueda excéntrica se puede variar la amplitud a 3, 5 y 7 mm.

II.1.2. Descripción de experimentos.

Antes de cada experimento se ajusta la amplitud y frecuencia al valor seleccionado, posteriormente se agregan al reactor 9 kg de granalla previamente lavada con H_2SO_4 al 5 % y enjuagada con agua destilada; esto se realiza con objeto de eliminar productos de oxidación superficial. Una vez que se agrega la granalla se adicionan 1.5 l de la solución cianurada, la cual ha sido deaireada (con excepción de una prueba) en forma anticipada burbujeándole nitrógeno gaseoso industrial, esto se realiza en sistema cerrado (sin contacto con la atmósfera) y a flujo constante durante un tiempo aproximado de 15 minutos, con objeto de disminuir la concentración de oxígeno desde 8 a 1 $mg\ l^{-1}$. El oxígeno en solución se determina con un detector tipo YSI modelo 5739; también se fijan la temperatura y el pH y se miden con un pH-metro marca Jenway 3010.

Después de adicionar la solución se inicia el experimento (cada una de las pruebas tiene una duración de 8 minutos), por medio de una válvula acoplada en la parte inferior del reactor se toma una muestra de 10 ml de solución cada 15 segundos, durante 4 minutos, enseguida cada 30 segundos hasta 6 minutos y por último con una frecuencia de 60 segundos hasta los 8 minutos que dura la prueba. Después de tomar la última muestra se detiene el reactor, se drena la solución remanente, se le determina la temperatura y oxígeno e inmediatamente después se filtra para recuperar las sustancias que se sedimentan durante la prueba.

Las muestras (una vez tomada la última) son rápidamente filtradas al vacío, con objeto de que si existe plata sedimentada (arrastrada por la muestra) se evite su redisolución. Todas las muestras de las 12 pruebas así como a 5 muestras representativas de la solución rica (sin cementar) se les determinó el pH y fueron analizadas por plata, cobre, zinc y fierro utilizando un aparato de absorción atómica marca Perkin

Elmer modelo 310.

Además de las 12 pruebas intermitentes se llevó a cabo una en forma continua, con el propósito de estudiar si la cementación de plata era retardada o impedida por alguna condición pasivante sobre la superficie de la granalla; para tal fin se adaptó al reactor una bomba peristáltica marca Master Flex L/S para que succionara la solución (50 l) de un recipiente, la alimentase al reactor y la transfiriese (una vez cementada) a otro recipiente, a un flujo constante de 645 ml min^{-1} . Se tomaron al salir la solución del reactor 13 muestras de 10 ml cada 0.5 min, después 11 cada minuto y finalmente 12 cada 5 minutos. A estas muestras se les dio el mismo tratamiento que a las pruebas intermitentes y se analizaron para determinar cobre, zinc y plata. Esta prueba se realizó bajo las siguientes condiciones: temperatura de $21 \text{ }^\circ\text{C}$, concentración de cianuro = 160 mg l^{-1} , $\text{pH} = 11$, concentración de oxígeno = 5 mg l^{-1} , amplitud de oscilación de 5 mm y frecuencia de oscilación 1700 rpm. Al concluir la prueba se drenó la solución remanente y se extrajo la granalla, se seleccionaron algunas granallas representativas y fueron lavadas con acetona y mantenidas adecuadamente para evitar una oxidación de la superficie, esto fue con objeto de analizar el depósito superficial.

II.1.3. Variables experimentales.

Para este trabajo de tesis se obtuvieron velocidades de cementación para cada una de las 12 pruebas en régimen intermitente y se efectuó un diseño experimental para comparar las velocidades de cementación en función de las variables siguientes: frecuencia y amplitud de oscilación, concentración de oxígeno y cianuro libre, pH y temperatura; las condiciones para cada prueba se describen en la tabla 1.

TABLA 1 CONDICIONES EXPERIMENTALES PARA CADA PRUEBA INTERMITENTE.

| No. de prueba | Frecuencia de oscilacion (rpm) | Amplitud de oscilacion (mm) | Concentracion de oxigeno (mg/l) | pH | Concentracion de ion cloruro (mg/l) | Temperatura (grad. C). |
|---------------|--------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|----|-------------------------------------|------------------------|
| 1 | 900 | 5 | 1 | 11 | 106 | 24 |
| 2 | 1300 | 5 | 1 | 11 | 106 | 24 |
| 3 | 1700 | 5 | 1 | 11 | 106 | 24 |
| 4 | 900 | 3 | 1 | 11 | 106 | 24 |
| 5 | 900 | 7 | 1 | 11 | 106 | 24 |
| 6 | 900 | 5 | 8 | 11 | 106 | 24 |
| 7 | 900 | 5 | 1 | 8 | 106 | 24 |
| 8 | 900 | 5 | 1 | 10 | 106 | 24 |
| 9 | 900 | 5 | 1 | 11 | 132 | 24 |
| 10 | 900 | 5 | 1 | 11 | 160 | 24 |
| 11 | 900 | 5 | 1 | 11 | 106 | 33 |
| 12 | 900 | 5 | 1 | 11 | 106 | 43 |

Para cada una de las variables experimentales es posible comparar tres diferentes velocidades de cementación tomando como referencia permanente a la prueba 1 (prueba estándar); así existen tres pruebas con diferente: frecuencia de oscilación 900, 1300 y 1700 rpm; amplitud de oscilación 3, 5 y 7 mm; pH 8, 10 y 11; concentración de cianuro libre 106, 132 y 160 mg l⁻¹; temperatura 24, 33 y 43 °C; únicamente para el oxígeno existen 2 pruebas, una con una concentración de 1 mg l⁻¹ (solución deaireada) y otra con 8 mg l⁻¹ (solución sin deairear).

Estas 12 pruebas se planearon en base a experimentos preliminares, y no se seleccionaron las condiciones de equipo idóneas para obtener velocidades mayores por limitaciones del mismo. Es importante mencionar que antes de iniciar cada prueba se fijaban las condiciones necesarias para esta, pero excepto la amplitud y la frecuencia, las demás variables no se mantuvieron totalmente constantes durante el experimento, existiendo algo de variación que a continuación se describe de manera general: la concentración de oxígeno aumentaba de 1 a 3 mg l⁻¹ al terminar la cementación, posiblemente la solución absorbió oxígeno durante el experimento o a la salida del reactor; la temperatura permaneció constante en la mitad de las pruebas y en la otra mitad se incrementó ligeramente al transcurrir la cementación hasta en 2 °C, la variación del pH se describe posteriormente y la concentración de cianuro se midió únicamente en la solución rica.

Las condiciones de operación para la prueba continua se eligieron tomando en cuenta parcialmente los resultados de las pruebas intermitentes; la frecuencia de oscilación de 1700 rpm permite alcanzar mayor velocidad de cementación, la concentración de cianuro de 160 mg l⁻¹ evita la pasivación de la gránula; pero la amplitud de oscilación, pH, concentración de oxígeno y temperatura se seleccionaron de tal forma que se facilitase el desarrollo de la prueba y no tanto por obtener resultados óptimos en velocidad y eficiencia.

III. DISCUSION DE RESULTADOS

III.1. Pruebas intermitentes.

En las figuras 4 a 15 (apéndice A) se muestran las gráficas de variación del logaritmo del cociente de la concentración de plata en solución a un tiempo determinado $C_{(t)}$, y la concentración inicial $C_{(i)}$ ($\log C_{(t)}/C_{(i)}$) en función del tiempo, para cada uno de los 12 experimentos intermitentes; éstas se obtuvieron a partir de los datos de las tablas 2 a 13 que se encuentran en el apéndice B. Todas las gráficas se comportan linealmente, sin embargo las líneas no parten del origen; éste comportamiento indica que la cementación de plata en el reactor oscilatorio transcurre en dos etapas:

La primera consiste en una reacción instantánea de cementación de $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ sobre la superficie de la granalla de zinc, el cual se encuentra en forma elemental; se cementa desde un 54 hasta un 78 % de la plata que contiene la solución (según las condiciones experimentales iniciales). La cantidad de plata cementada en forma instantánea en cada experimento se obtiene a partir de la diferencia entre el contenido inicial de la solución $C_{(i)}$ y el que tiene al tener contacto con la granalla $C_{(t=0)}$, este último valor se calcula en cada gráfica a partir de la ordenada correspondiente a un tiempo igual a cero (obtenida por extrapolación); en el apéndice C se muestra como se obtiene el porcentaje de plata cementada en forma instantánea para la prueba estándar. Los porcentajes de plata cementada para las diferentes pruebas se muestran en la tabla 14.

La segunda etapa consiste de una reacción de cementación de plata de primer orden, la cual no transcurre sobre la superficie de zinc metálico, más bien parece que tiene lugar a través de una capa de hidróxido de zinc que se forma rápidamente sobre la superficie metálica.

Barin¹³ afirma que la cementación sobre hidróxido de zinc puede efectuarse, sobretodo cuando no existe suficiente

**TABLA 14 PORCENTAJE DE Ag CEMENTADA INSTAN-
NEAMENTE, CONSTANTES DE VELOCIDAD
DE REACCION PARA LA SEGUNDA ETAPA
Y VELOCIDADES DE CEMENTACION A LOS
75 SEGUNDOS DE INICIAR CADA PRUEBA
INTERMITENTE.**

| HUMERO DE PRUEBA | TIPO DE PRUEBA | PORCENTAJE DE Ag CEMENTADA INSTAN- TANEAMENTE. | CONSTANTE DE VELOCIDAD EN (cm/s) | VELOCIDAD EN LOS PRIMEROS 75 SEGS (g/cm cuadrados/s) |
|------------------|----------------------------|---|----------------------------------|--|
| 1 | ESTANDAR | 75 | 3.01 EXP -3 | 2.57 EXP -4 |
| 2 | FREC. 1300 r.p.m. | 66 | 3.66 " | 2.59 " |
| 3 | FREC. 1700 r.p.m. | 62 | 4.71 " | 2.65 " |
| 4 | AMPLITUD 3 mm. | 68 | 3.52 " | 2.59 " |
| 5 | AMPLITUD 7 mm. | 78 | 4.38 " | 2.55 " |
| 6 | CONC. DE OXIG. 8 mg/l | 64 | 2.81 " | 2.49 " |
| 7 | pH = 8 | 76 | 4.75 " | 2.67 " |
| 8 | pH = 10 | 54 | 3.08 " | 2.48 " |
| 9 | CONC. DE CIANURO 132 mg/l | 57 | 3.27 " | 2.51 " |
| 10 | CONC. DE CIANURO 160 mg/l | 63 | 1.11 " | 2.17 " |
| 11 | TEMPERATURA 33 Centigrados | 64 | 2.90 " | 2.51 " |
| 12 | TEMPERATURA 43 Centigrados | 61 | 3.34 " | 2.51 " |

cianuro libre en solución; en las pruebas efectuadas en el reactor oscilatorio no se presenta esta situación, sin embargo, en todas ellas (menos en la que el pH inicial fue 8) el pH baja súbitamente en los primeros 15 segundos, esto es debido a que se forma intensamente $Zn(OH)_2$ junto con una disminución súbita de plata en solución. La constante de velocidad de la segunda etapa para cada experimento, se obtiene a partir de la pendiente de la gráfica correspondiente y de considerar la ecuación, $\log C_{(t)}/C_{(i)} = (-k A/2.303 V)t$ propuesta por Sohn²⁴, en la que:

$C_{(i)}$ es la concentración al tiempo inicial

$C_{(t)}$ es la concentración a un tiempo determinado

k es la constante de velocidad

A es el área superficial de reacción en cm^2

V es el volumen de la solución en cm^3

t es el tiempo de reacción en segundos

En el apéndice C se encuentra como se determina la constante de velocidad k para la prueba estándar. Las constantes de velocidad de las diferentes pruebas intermitentes se presentan en la tabla 14 .

Al comparar la cantidad de plata cementada instantáneamente sobre la granalla, en función de las variables experimentales se presenta un mayor porcentaje conforme:

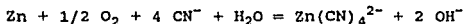
- La frecuencia es menor de 1700 a 900 rpm.
- La amplitud es más grande de 3 a 7 mm.
- La concentración de oxígeno es menor de 8 a 1 mg/l

- La temperatura es menor de 43 a 24 °C

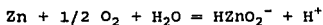
Se observa en esta tabla que no existe una variación directa entre el porcentaje de plata cementada en forma instantánea y el pH o con la concentración de cianuro libre, resultando ser que el mayor porcentaje de plata reducida tiene lugar a un pH de 8 (en comparación con las otras pruebas de pH 10 y 11) y a una concentración de cianuro de 106 mg l⁻¹ (en comparación con las otras pruebas de concentración 132 y 160 mg l⁻¹).

El hecho por el que cementa mayor cantidad de plata en forma instantánea conforme la frecuencia es menor (900 r.p.m.) y la amplitud es mayor (7 mm), puede deberse a que es más fácil que los iones argentocianuro se reduzcan y se incorporen a la red cristalina sobre una superficie cementante con menor movimiento.

La menor cantidad de plata cementada instantáneamente cuando la concentración de oxígeno es mayor (8 mg l⁻¹) se puede justificar al considerar que éste facilita por un lado, la disolución del zinc por el cianuro, tal como se explicó en la ecuación 16:



o reacciona directamente con el zinc para formar HZnO_2^- ecuación 17:



también es posible que se forme ZnO_2 u otros compuestos, lo anterior provoca una competencia con los iones argentocianuro por la superficie de cementación.

El hecho de que cemento menor cantidad de plata en forma instantánea conforme aumenta la temperatura, es posible que se deba a que exista al mismo tiempo redisolución de la misma y ésta se favorece al aumentar la temperatura.

La mayor cantidad de plata cementada instantáneamente ocurrió en la prueba en que el pH inicial fué 8 (en comparación con las pruebas de pH 10 y 11), esto es a consecuencia de que se impide la formación del hidróxido de zinc y los iones argentocianuro disponen de más superficie elemental para reducirse. En ésta prueba el pH se incrementó de 8 a un valor de 9 durante los primeros 15 segundos a causa de que el cianuro libre se hidroliza, existe un aumento de iones hidróxido debido a que estos no reaccionaron con el zinc; son necesarios 0.35 mg de cianuro libre para lograr éste incremento en el pH.

La causa por la que cementa mayor porcentaje de plata en forma instantánea a una concentración de cianuro libre menor (106 mg l^{-1}), puede ser por la existencia de un intercambio de cianuro más directo entre los iones argentocianuro y el zinc metálico, sin que sea necesario que el zinc tenga que disolverse a partir del cianuro libre; si hay menos cianuro libre en solución existe mayor superficie de zinc elemental disponible para la reducción del $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$.

En las Figuras 16 a 21 se muestran las gráficas de las doce pruebas intermitentes, de tal manera que facilite su comparación en función de las variables estudiadas. Puede afirmarse a partir de su análisis o de la comparación de los valores de las constantes de velocidad para la segunda etapa de cementación que: la plata cementa más rápido a través de la capa de hidróxido de zinc conforme:

- Se incrementa la frecuencia
- Disminuye la concentración de oxígeno
- Disminuye el pH.

Figura 16 Efecto de la Frecuencia de Oscilación sobre la Cinética de Cementación.

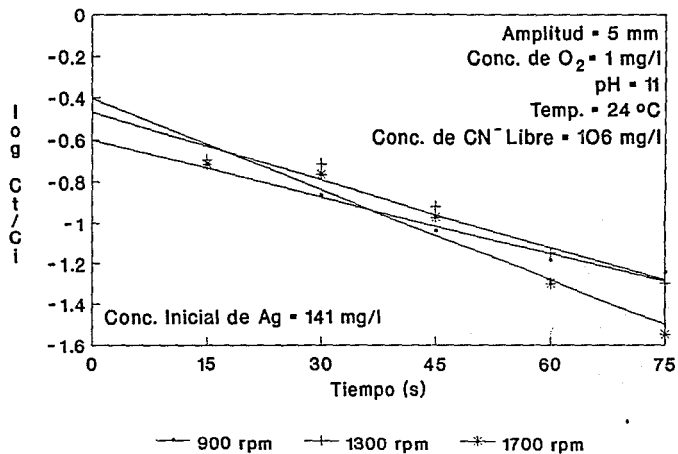


Figura 17 Efecto de la Amplitud de Oscilación sobre la Cinética de Cementación.

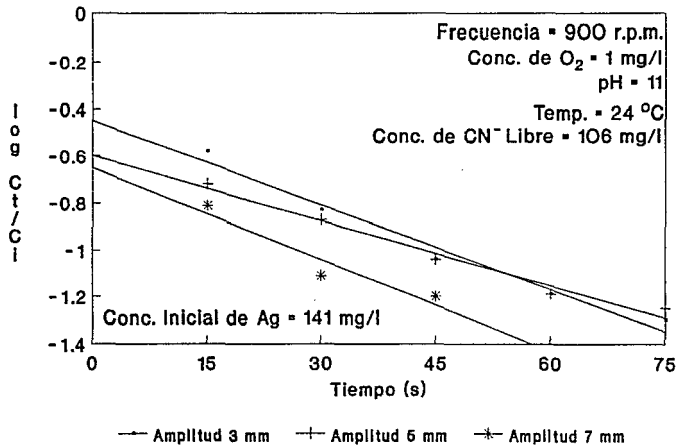


Figura 18 Efecto de la Concentración de Oxígeno sobre la Cinética de Cementación.

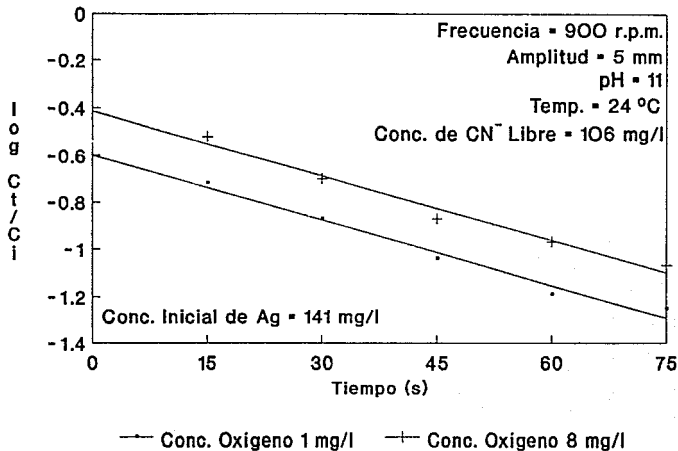


Figura 19 Efecto del pH sobre la
Cinética de Cementación.

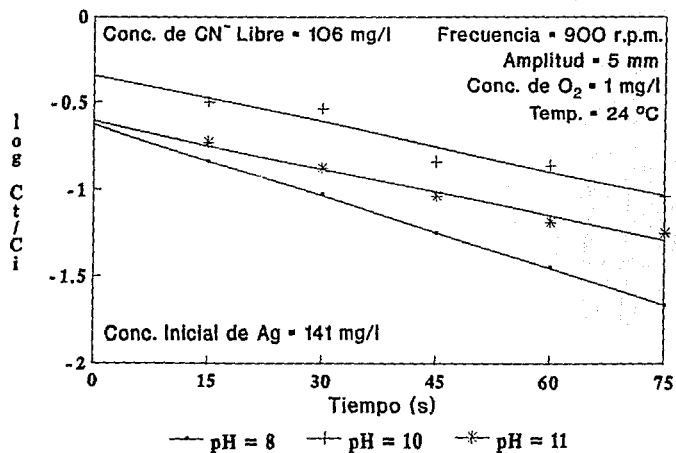


Figura 20 Efecto de la Concentración de CN^- Libre sobre la Cinética de Cementación.

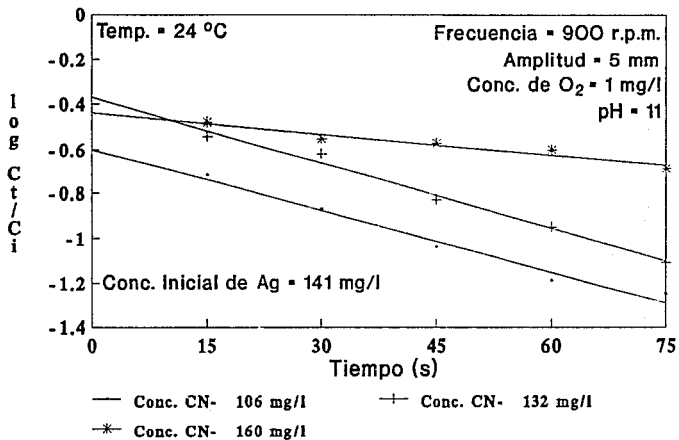
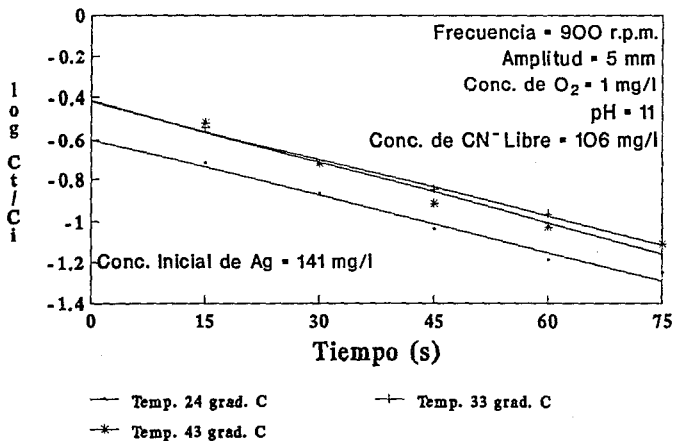


Figura 21 Efecto de la Temperatura sobre la Cinética de Cementación.



No existe una variación directa entre la velocidad de cementación durante la segunda etapa y el cambio de:

- amplitud
- concentración de cianuro libre
- temperatura

las mayores velocidades de la segunda etapa se obtuvieron a una amplitud de 7 mm, en comparación con las amplitudes 3 y 5 mm, concentración de cianuro libre igual a 132 mg l⁻¹ en comparación con 106 y 160 mg l⁻¹, y temperatura de 43 °C en contra de 24 y 33 °C.

La causa por la que la velocidad de cementación de la segunda etapa es mayor, conforme se aumenta la frecuencia se debe a que existe mayor agitación y por lo tanto hay una mayor difusión de los iones argentocianuro hacia la capa de hidróxido de zinc. Es posible que debido a una interacción más grande entre la granalla y la solución se genere una superficie de transferencia de carga más efectiva; Sohn y Wadsworth²⁴ mencionan que la velocidad de cementación es proporcional a la velocidad de colisión de las partículas en cualquier tipo de reactor. Lawson¹⁶ afirma que la agitación de partículas puede incrementar la velocidad de reacción.

No obstante que la velocidad de cementación de la segunda etapa es mayor en ausencia de oxígeno que en presencia de éste, no existe mucha diferencia en las constantes de velocidad de las pruebas de aireada (1 mg l⁻¹ de oxígeno) y sin de airear (8 mg l⁻¹ de oxígeno) los valores respectivos son 3.01×10^{-3} y 2.81×10^{-3} cm s⁻¹, lo cual quiere decir que el oxígeno no tiene gran influencia en la segunda etapa de cementación.

El hecho de que no se presente una diferencia considerable en la velocidad de cementación con o sin oxígeno en solución, puede deberse a que, cuando existe oxígeno se forman especies oxidadas como el ZnO y tienden a depositarse sobre la superfi-

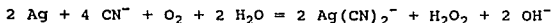
cie del cementante pasivándolo; pero como las granallas en el reactor colisionan, se dificulta la adherencia del depósito sobre ellas.

Cuando se utiliza polvo de zinc como cementante, no es posible evitar la pasivación en presencia de oxígeno, tal como lo afirman Potter¹² y Van Zil⁵ en su análisis del proceso Merrill-Crowe.

El aumento en la velocidad de cementación durante la segunda etapa de reacción conforme disminuye el pH, se debe a que se forma una capa de hidróxido de zinc más delgada o menos consistente sobre la granalla de zinc.

Al transcurrir la prueba en que el pH inicial fue 11 resultó que disminuye hasta un valor de 9.7 (representa una disminución de 9.49×10^{-4} mol l^{-1} de iones hidróxido) en los primeros 15 segundos; en la prueba en que el pH inicial fue 10 disminuyó hasta 9.5 (representa una disminución de 6.83×10^{-5} mol l^{-1} de iones hidróxido) durante el mismo tiempo y en la prueba en que el pH inicial fue 8 aumentó a 9 (representa un incremento de 9×10^{-6} mol l^{-1} de iones hidróxido) en el mismo tiempo. El descenso que tiene el pH al inicio de la cementación en ésta y en cada una de las diferentes pruebas (excepto en la que el pH inicial fue de 8) se debe a que se forma $Zn(OH)_2$, (esto provoca que se consuman iones hidróxido) este compuesto precipita y se deposita sobre la granalla; el efecto que provoca consiste en frenar la velocidad de cementación (ésta pasa de ser instantánea a un velocidad más lenta y después se frena totalmente) ocasionando con ello que tenga lugar la redisolución de la plata que fue cementada; puede decirse que la cementación en las pruebas intermitentes que se realizaron en el reactor oscilatorio (excepto en la que el pH fue 8) tiene lugar con una disminución rápida del pH en la etapa de velocidad instantánea, después éste se mantiene constante durante la etapa de primer orden y continúa uniforme o aumenta gradualmente al terminar esta última etapa y hasta finalizar el experimento. El aumento gradual que se observa en el pH (en algunas pruebas) después de la fase de cementación, es

posible que se deba a la redisolución de la plata de acuerdo a la reacción siguiente²⁵:



El mayor porcentaje de plata cementada en forma instantánea 76% y la constante de velocidad más alta $4.75 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ obtenidos a un pH de 8, se deben a que hay menor formación de hidróxido de zinc y la plata cementa más directamente sobre zinc elemental. Esta explicación se fortalece por el hecho de que en las prueba de pH 8 éste aumenta a 9 durante los primeros 15 segundos y después permanece constante hasta terminar el experimento. En la prueba de pH 10 éste bajo a 9.5 en los primeros 15 segundos y también permanece casi constante hasta terminar la prueba, a causa de que casi no aumenta el pH en las pruebas de pH 8 y 10, no existe prácticamente redisolución de plata. También entre menor es el pH se reduce más fácil el cobre que existe en solución, tal como se observa en la tabla 8 (teniendo un comportamiento parecido al de la plata) y lo más probable es que el cianuro que éste libera cuando se reduce (al igual que la plata), se transfiera directamente al zinc; como no existe redisolución de plata a pH de 8 puede afirmarse que la cantidad de cobre reducido (hasta un 40 %) no afecta la rapidez de cementación de la plata bajo estas condiciones, no obstante si aumenta el consumo de zinc tal como lo afirma Muhtadi²⁵.

También es posible que la mayor velocidad de cementación a un pH de 8 se deba en parte a una menor concentración de cianuro libre en solución (además de la escasa formación de hidróxido de zinc) debido a que este se hidroliza. Si existe menos cianuro libre el zinc se oxida (ya que debe aportar la carga necesaria para reducir al cobre y a la plata) debido al cianuro transferido directamente por los mismos complejos de plata y cobre con formación de $\text{Zn}(\text{CN})_2$; en base a lo anterior puede afirmarse que el cianuro libre retarda la velocidad de cementación por las razones siguientes:

- Al hidrolizarse genera iones hidróxido que reaccionan con la superficie de zinc.

- El cianuro libre reacciona directamente con el zinc.

- Es el causante de la redisolución de la plata.

Es posible termodinámicamente la formación de $Zn(OH)_2$ aún a un pH de 8, esto puede ser ocasionado porque al hidrolizarse el cianuro produce iones hidróxido; a causa de la misma hidrólisis baja la concentración de cianuro libre, por lo que no se neutraliza el efecto de los iones hidróxido sobre el zinc. En base a lo anterior puede afirmarse que al existir menor cantidad de cianuro libre y sí al mismo tiempo el pH se baja lo suficiente, el zinc se disolverá por transferencia directa de cianuro a partir de los complejos de cobre y plata; obteniéndose con esto la velocidad máxima de cementación y un consumo mínimo de zinc que tendería a ser estequiométrico.

La elevada velocidad de cementación en la segunda etapa a una amplitud de 7 mm (a pesar de que no existe una variación proporcional entre velocidad y amplitud), es posible que se deba a una mayor interacción de la granalla con la solución, a pesar de que todas las granallas están inmersas en esta.

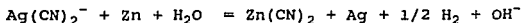
Los resultados de la velocidad de cementación durante la segunda etapa, en función de la concentración de cianuro libre sugieren que debe existir una concentración óptima (en este caso la mayor velocidad se obtuvo a una concentración de 132 mg l^{-1}), por arriba o por abajo de éste valor la velocidad de cementación se retarda. Barin¹³ afirma que por arriba de una concentración de cianuro crítica se inhibe la formación del hidróxido de zinc, el cual retarda la velocidad de cementación, ésto podría explicar los resultados de velocidad en función de la concentración de cianuro libre en el reactor oscilatorio, sin embargo si se analizan con cuidado, se puede observar que en la prueba en que el cianuro libre contenido en solución fue

de 106 mg l⁻¹ cementa el 75 % de plata instantáneamente, por lo que quedará poca cantidad de ésta en solución, retardándose la velocidad de cementación en la segunda etapa; en realidad se puede afirmar que si existiera la misma concentración de plata al terminar la cementación instantánea (en las diferentes pruebas), la velocidad de cementación sería mayor conforme disminuye la concentración de cianuro libre.

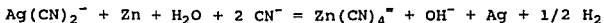
Nicol¹⁹ y Barin¹³ de forma independiente realizaron estudios electroquímicos de cementación de oro con zinc y encontraron que la velocidad de cementación disminuye por abajo de una concentración crítica de iones cianuro libres, (siendo esta de 52 y 91 mg l⁻¹ respectivamente) debido a que la velocidad es controlada por la difusión de los iones cianuro hacia la superficie de zinc; los mismos autores mencionan que al aumentar la concentración de cianuro libre en solución por arriba del valor crítico, la velocidad de cementación no es afectada negativamente.

Considerando los resultados de la cementación de plata en reactor oscilatorio, para las diferentes concentraciones de cianuro libre puede establecerse lo siguiente:

No existe un valor crítico de concentración de cianuro libre por abajo del cual, se retarde la velocidad de cementación de plata en reactor oscilatorio, además resulta que al aumentar la concentración de cianuro libre la velocidad de cementación disminuye, la causa puede ser porque el cianuro libre reacciona directamente con el zinc y/o a que redissuelve plata en forma simultánea con la cementación. El aumento en la velocidad de cementación que se tiene en reactor oscilatorio al disminuir la concentración de cianuro libre puede ser debido a que la cementación transcurre de acuerdo a las reacciones siguientes:



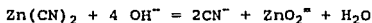
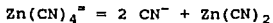
estudiada por Schulz¹



estudiada por Barin¹³. Puede ser posible que entre menor sea la concentración de cianuro libre, tenga más importancia la primera reacción.

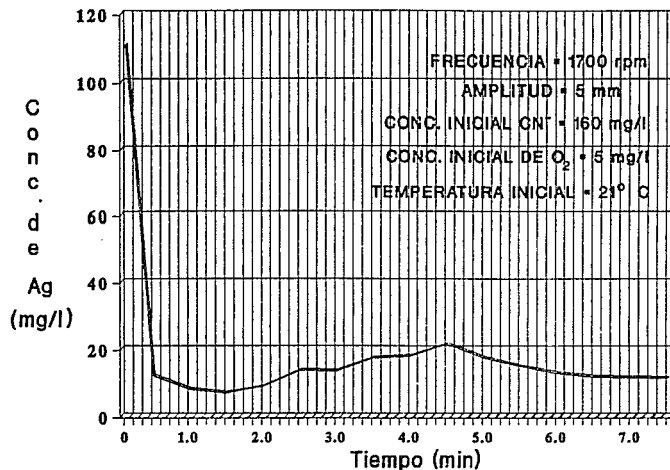
Las velocidades de cementación de la segunda etapa no varían prácticamente con la temperatura tal como se observa en la Figura 21 o a partir de los valores de las constantes de velocidad de las pruebas correspondientes, éste comportamiento es de esperarse para un proceso que es controlado por transporte de masa.

En las figuras 22 a 27 (apéndice D) se grafica la concentración de plata en mg l^{-1} en función del tiempo, a partir de los resultados de cementación en las pruebas intermitentes y tomando en cuenta las variables experimentales; puede observarse en estas curvas que la cementación (durante el tiempo de prueba) consiste de 2 etapas, una de cementación en sí y otra de redisolución de plata (solo en las pruebas de pH 8 y 10 y en la de concentración de cianuro libre igual a 160 mg l^{-1} no existe redisolución). La redisolución de plata se debe a que la granalla se pasiva por $\text{Zn}(\text{OH})_2$ y posiblemente por $\text{Zn}(\text{CN})_2$ (generado a causa de la baja concentración de cianuro libre durante la cementación); estos precipitados han sido estudiados por Barin¹³ y Schulz¹. Al pasivarse la granalla se pueden regenerar iones cianuro según las siguientes reacciones⁴:



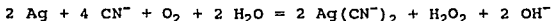
Estos iones cianuro regenerados (o cianuro libre que exista en solución sin haber reaccionado durante la cementación) más el oxígeno que pudiese estar presente ocasionan la redisolución de la plata. El aumento gradual que se observa en el pH después de la fase de cementación en la mayor parte de las pruebas, puede ser debido a la redisolución de la plata de acuerdo a la

Figura 28 Desarrollo de la Cementación de Plata de la Prueba Continua.



Conc. inicial de Ag = 111 mg/l

reacción siguiente²⁵:



El comportamiento que tiene el cobre en solución durante la cementación es similar al de la plata, únicamente que la reducción es mucho menos intensa a consecuencia de la mayor estabilidad del complejo en solución y a su diferente potencial redox.

III.2. Prueba continua.

Los resultados de la prueba continua se muestran en la en la Figura 28, en ésta se grafica la concentración de plata en función del tiempo (a partir de los datos de la tabla 15 apéndice B) estos son de esperarse (de acuerdo al análisis que se ha hecho de las condiciones en que se realizaron las pruebas intermitentes); se observa que la concentración de cobre y zinc en solución es grande a causa de que la solución contiene 160 mg l⁻¹ de cianuro libre. La plata cementa desde 111 hasta 16 mg l⁻¹ durante los primeros 30 segundos, posteriormente se redisuelve y alcanza un valor máximo de 20 mg l⁻¹ a los 4.5 minutos y después disminuye la concentración en solución hasta estabilizarse en un valor próximo a 6 mg l⁻¹ (a partir de los seis minutos hasta terminar la prueba). La plata cementa con eficiencia de manera continua porque la favorece la alta frecuencia de 1700 rpm. y el hecho de que el tiempo de residencia es probablemente mucho mayor que el necesario:

$$t = V/v = 1.5 \text{ l} / 0.645 \text{ l min}^{-1} = 2.32 \text{ minutos en donde:}$$

V = volumen del reactor y

v = velocidad de flujo de la solución en el reactor

El tiempo de residencia podría ser (si se toman en cuenta las pruebas intermitentes) de 75 segundos; durante éste lapso se efectúan la cementación instantánea y la de primer orden, reduciéndose de un 91 hasta un 98 % de la plata en casi todas las pruebas.

Se puede decir que la presencia de oxígeno no afecta sensiblemente la velocidad de reacción, pero podría generar un mayor consumo de zinc.

Al analizar químicamente el contenido de plata en la granalla resultó que la totalidad de la plata se adhiere firmemente al zinc, no obstante ésta no deja de cementarse por lo que el zinc no se pasiva durante los 77.5 minutos que dura el experimento.

En la prueba continua se observan concentraciones de zinc en solución más grandes que en la prueba discontinua en la que se utilizó la misma concentración de cianuro libre, esto puede deberse a que en la prueba continua existe mayor cantidad de oxígeno en solución y frecuencia más alta. La concentración de zinc en solución es más o menos constante y tiene un valor promedio de 159.5 mg l^{-1} como la concentración inicial fue de 99.9 mg l^{-1} la diferencia es 59.6 mg l^{-1} , sacando un promedio de la concentración de plata y cobre en solución (durante el tiempo de prueba) se tiene 8.035 y 45.54 mg l^{-1} respectivamente, las diferencias con sus concentraciones originales son 102.65 mg l^{-1} y 13.46 mg l^{-1} .

La cantidad que se requiere de zinc para reducir estas cantidades de plata y cobre tomando en cuenta la estequiometría es de 38 mg l^{-1} ; como el zinc en solución aumentó 59.6 mg l^{-1} , hay un 57.04 % más de este elemento por arriba del valor estequiométrico. Este porcentaje en exceso resulta por utilizar una concentración relativamente grande de cianuro libre. Se puede considerar que no se forma Zn(OH)_2 ni ZnCN_2 por la alta concentración de cianuro libre; por lo que este sería el consumo de zinc efectivo para depositar a la plata.

Se puede afirmar en base a estos resultados que aún utilizando una concentración de 160 mg/l de cianuro libre en el

reactor oscilatorio (y si se consume todo el zinc de la granalla o si se lograra desprender el depósito de plata de la misma), se consumirá menor cantidad de zinc en comparación con el proceso de cementación con polvo, ya que en este último se consumen de 0.6 a 1.5 partes de zinc por una parte de oro o plata¹² esto significa 200 % más del valor estequiométrico.

IV. CONCLUSIONES

1.- La cementación de plata por medio de granalla de zinc en el reactor oscilatorio es un proceso que presenta diferentes etapas (según las condiciones experimentales), una de cementación instantánea sobre zinc elemental, otra de cementación más lenta de primer orden a través de hidróxido de zinc; si la solución se agota en contenido de plata y la granalla se encuentra pasivada prosigue una tercera etapa de redisolución.

2.- Es posible evitar la etapa de redisolución (o provocar que sea poco intensa) al impedir la formación de hidróxido de zinc, disminuyendo el pH o aumentando la concentración de cianuro libre.

3.- La velocidad de cementación de plata a los 75 segundos de prueba (tiempo aproximado en que ha terminado la etapa de primer orden, en la mayor parte de las pruebas intermitentes) tiene un valor cercano a 2.5×10^{-4} mg $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ y es casi independiente de las condiciones existentes.

4.- Entre menor es el pH o la concentración de cianuro libre, aumenta más la velocidad de cementación, si se disminuyen al mismo tiempo los dos parámetros, se evita la formación del ión hidróxido y es más directo el intercambio de cianuro del complejo de plata con el zinc, con esto se obtiene por un lado la velocidad máxima y por otro, un ahorro en el consumo de cementante y de los reactivos que generan la alcalinidad y el cianuro libre.

5.- El consumo de zinc en el reactor oscilatorio podría llegar a ser 140 % menor que en el proceso Merrill-Crowe, si la granalla reacciona totalmente en el proceso continuo o si se lograra separar el depósito de plata de la granalla de zinc.

6.- A diferencia del proceso Merrill-Crowe (en el cual se permite un máximo de 2 mg de O_2 l^{-1} en solución), el proceso oscilatorio puede funcionar hasta con 8 mg de O_2 l^{-1} , sin que se observe una gran diferencia en velocidad y recuperación, con esta concentración y la de 1 mg de O_2 l^{-1} .

7.- Se puede recuperar hasta un 98.6 % de la plata en un tiempo máximo de 1.5 minutos en las pruebas intermitentes, bajando el pH o la concentración de cianuro libre y por arriba del 90 % después de 12.5 minutos de iniciada la prueba continua.

8.- Al aumentar la frecuencia también lo hace la velocidad de cementación durante la segunda etapa, esto confirma la idea de que el proceso esta controlado por transporte de masa.

9.- A causa de que el proceso está controlado por transporte de masa, al aumentar la temperatura no aumenta velocidad de cementación.

10.- La cementación con granalla en reactor oscilatorio podría además de convertirse en un proceso industrial, llegar a ser una técnica para efectuar otros estudios cinéticos de cementación, ésta tendría la ventaja sobre disco y cilindro giratorios, de tener mayor área además de otras ventajas.

V. RECOMENDACIONES

Es importante efectuar un mayor número de experimentos intermitentes y continuos en el reactor oscilatorio, para optimizar la cementación de plata y oro con zinc.

Estudiar el diseño de otro tipo de reactor que permita un movimiento más intenso, para facilitar el desprendimiento del cementado.

Las pruebas intermitentes deberán efectuarse con el fin de estudiar, la influencia de otras variables como son: la relación de granalla a solución, tamaño y pureza de la granalla, la influencia de diferentes iones en solución, el grado de dilución, el efecto con otros cementantes, etc.

Las pruebas continuas deberán realizarse con el propósito de llegar a evitar la adherencia del cementado (para esto se recomienda utilizar sales de plomo o buscar algún otro aditivo) o para comprobar si la cementación puede transcurrir por tiempo indefinido sobre el depósito.

Es necesario emplear diferentes tipos de soluciones auríferas y/o argentíferas industriales o sintéticas, con objeto de asegurarse que el proceso puede ser adaptado a la industria.

Otro aspecto de importancia por estudiar, consiste en aclarar la naturaleza de la difusión a través de la película formada sobre la granalla de zinc.

BIBLIOGRAFIA

1.) Schulz E.H.: "Oro", Enciclopedia de Química Industrial, Sección IV, vol. 7 Parte II. Ed. Gustavo Gili, Barcelona, (1932) PP. 595-600.

2.) Mc Cann F.: "Beneficio de Minerales de Plata y Oro por Cianuración", Tipografía de Bouligny and Schmidt Sucr, 1a. Calle de Nuevo México No.72, (1919) PP. 71-85.

3.) Miller J.D., Wan R.Y. y Parga J.R.: "Characterization and Electrochemical Analysis of Gold Cementation from Alkaline Cyanide Solution by Suspended Zinc Particles", Hydrometallurgy, Elsevier Science Publisher B.V., Amsterdam, 24 (1990) PP. 373-392.

4.) Jha M.C. "Recovery of Gold and Silver from Cyanide Solutions: A Comparative Study of Various Processes". Proc. 1st. Int. Symp. Precious Metal Recovery, AIME, Nevada, Art. 21, Junio (1984) PP. 1-34.

5.) Van Zyl R.M.: "Computer Controlled Merrill-Crowe Processing", Eng. Min. Journal, 184 (4) (1983) PP. 58-59.

6.) Márquez H.C.: "Purificación del Electrolito de Zinc en un Reactor Oscilatorio", Tesis Fac. de Química U.N.A.M. México D.F., (1987).

7.) Bray L.J.: Non-Ferrous Production Metallurgy, ed. Chapman and Hall, Ltd., London (1941) PP. 169-207.

8.) Potter M.G., Bhappu B.R.: "The Chemistry of Gold and Silver Recovery from Natural Resources", Process and Fundamental Considerations of Selected Hidrometallurgical Systems, Martin C. Kuhn, Editor, AIME, Tucson, Arizona (1981) PP. 27-35.

9.) Dorr J.V.N. y Bosqui F.L.: Cyanidation of Gold and Silver Ores, ed Mc Graw Hill, New York (1950) PP. 187-199.

10.) Kammel R. y Lieber H.W.: "Electrolytic Recovery of Precious Metals from Dilute Solutions", Journal of Metals, October (1981) PP. 45-48.

11.) Lewis A.: "Leaching and Precipitation Technology for Gold and Silver Ores", Eng. Min. Journal, Vol. 184, No.6 June (1983) PP. 48-56.

12.) Potter G.M.: "Merrill-Crowe Precipitation of Precious Metals by Zinc Dust", Proceedings of Arizona Conference, AIME, Tucson, Arizona May 10 (1980) PP.1-7.

13.) Barin I., Barth H. y Yaman A.: "Electrochemical Investigations of the Kinetics of Gold Cementation by Zinc from Cyanide Solutions", Erzmetall, 33 (1980) No.7/8, PP. 399-403.

14.) Newton J.: Extractive Metallurgy, Wiley and Sons, Inc., (1959) P. 431.

15.) Autores Varios.: "Curso Internacional de Capacitación en Procesamiento y Tecnología Analítica de Minerales", Hidrometalurgia de Oro y Plata, Organizado por la Secretaría de Energía, Minas e Ind. Paraestatal y Comisión de Fomento Minero, (1980) PP. 79-85.

16.) Lawson F.: "Cementation kinetics", The Indian Institute of Metals, Calcuta (1986), PP. 207-225.

17.) Parga J.R.: "Análisis de la Recuperación de Oro y Plata", Memorias del IV Encuentro Sobre Concentración de Minerales, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Agosto (1988) PP. 177-208.

18.) Jha M.C., Kramer M.J.: "Recovery of Gold Arsenical Ores", Precious Metall: Mining, Extraction and Processing, AIME, Los Angeles California (1984) PP. 357-360.

19.) Nicol M.J., Schalch E., Balestra P. y Hegedus H.: "A Modern Study of the Kinetics and Mechanism of the Cementation of Gold", Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy, February (1979) PP. 191-198.

20.) Oo M.T. y Tran T.: "The Effect of Lead on the Cementation of Gold by Zinc", Hydrometallurgy, 26 (1991) PP. 61-74.

21.) Jackson E. Hydrometallurgical Extraction and Reclamation, Wiley and Sons, New York (1986) PP. 167-169.

22.) Xue T.: y Osseo K.A.: "Heterogeneous Equilibria in the Au-CN-H₂O y Ag-CN-H₂O", Metall. Trans. B, 16B September (1985) PP. 455-463.

23.) Power G.P. y Ritchie I.M.: "A Contribution to the Theory of Cementation (Metal Displacement) Reactions", Aust. J. Chem., 29 (1976) PP. 699-709.

24.) Sohn H.Y. y Wadsworth M.E.: Cinética de los Procesos de la Metalurgia Extractiva, Ed. Trillas, México (1986) PP. 274-285.

25.) Van Zyl D.J., Kiel E.J., Hutchison I.P.: Introduction to Evaluation, Design and Operation of Precious Metal Heap Leaching Projects, AIME Littleton (1988) PP. 107- 136.

26.) Parga J.R. y Miller J.D.: "Análisis Electroquímico de la Cinética de Recuperación de Metales Preciosos de Soluciones de Cianuración". Avances en Metalurgia Extractiva no ferrosa, Aguayo Salinas S. y Almazán Olguín L.A. Editores,

Univer. de Sonora, Hermosillo (1988) PP. 132-152.

27.) Ornelas T.J.: Desarrollo en el Proceso de Cementación para cobre y zinc, Memorias del "III Encuentro sobre Concentración de Minerales", Organizado por: Dpto. de Procesamiento de Minerales del Instituto de Minerales y Metalurgia de la Universidad Autonoma de San Luis Potosí en la Cd. de San Luis Potosí, S.L.P., 15 de Agosto (1986) PP. 2-40

A P E N D I C E A

FIGURAS 4 A 15

Figura 4 Variación de $\log C(t)/C(i)$ de Ag en Función del Tiempo, para la Prueba Estandar.

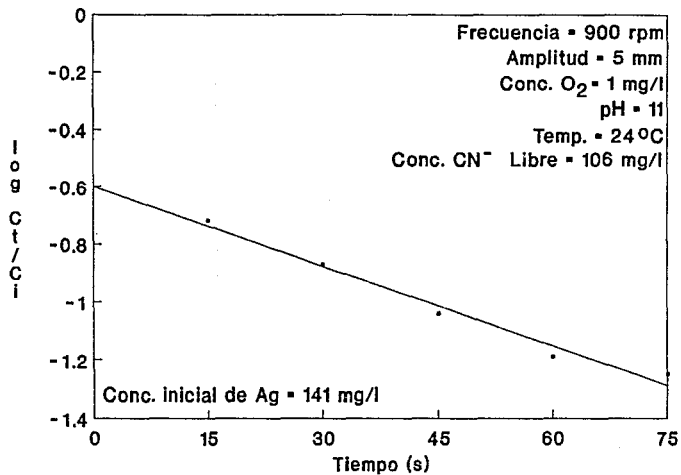


Figura 5 Variación de $\log C(t)/C(i)$ de Ag en Función del Tiempo, para una Frecuencia de 1300 r.p.m.

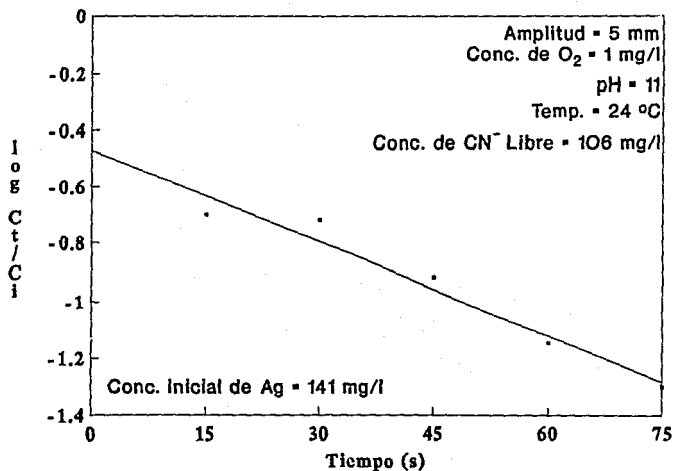


Figura 6 Variación de $\log C(t)/C(i)$ de Ag en Función del Tiempo, para una Frecuencia de 1700 r.p.m.

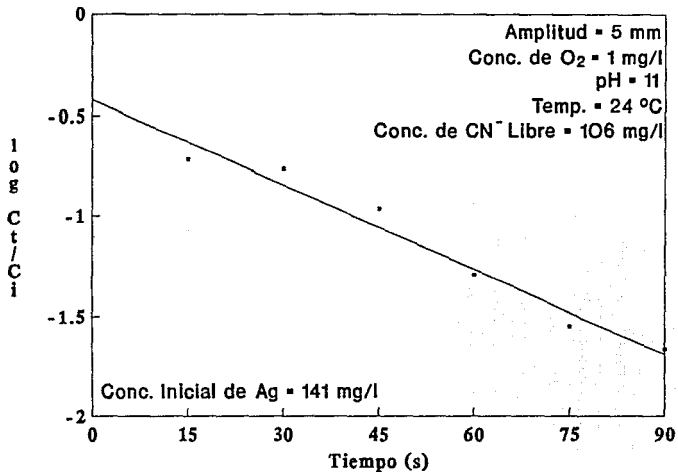


Figura 7 Variación de $\log C(t)/C(i)$ de Ag en Función del Tiempo, para una Amplitud de 3 mm.

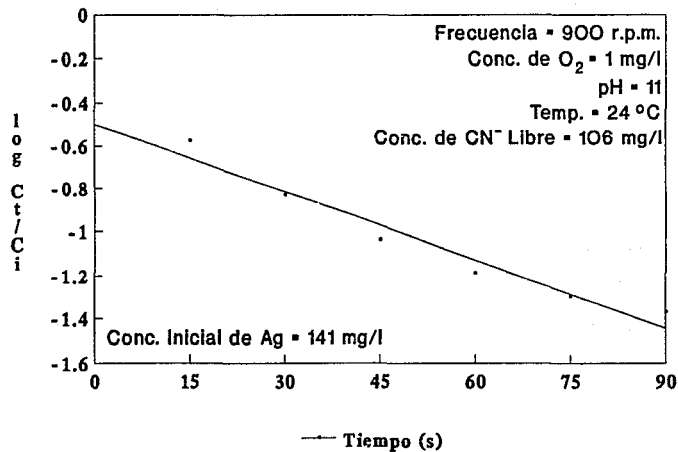


Figura 8 Variación de $\log C(t)/C(i)$ de Ag en Función del Tiempo, para una Amplitud de 7 mm.

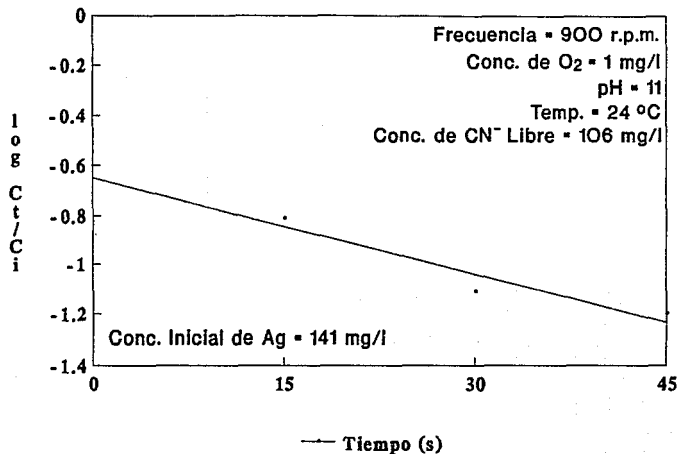


Figura 9 Variación de $\log C(t)/C(i)$ de Ag en Función del Tiempo, para una Concentración de Oxígeno de 8 mg/l.

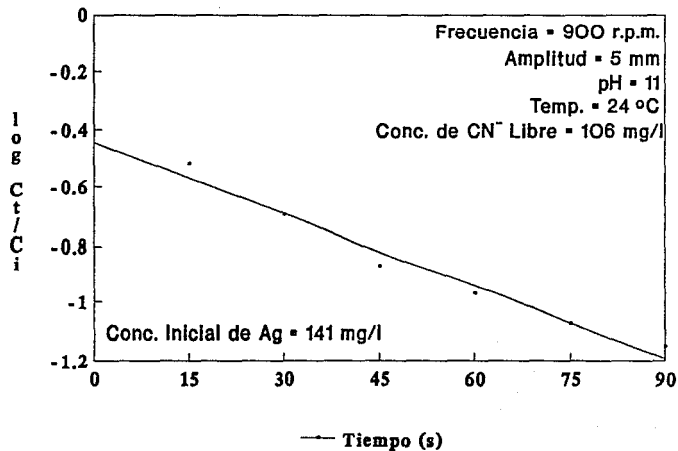


Figura 10 Variación de $\log C(t)/C(i)$ de Ag en Función del Tiempo, para un pH = 8.

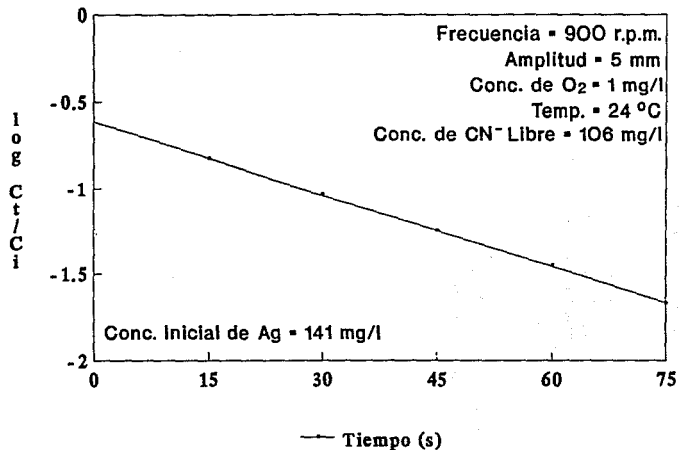


Figura 11 Variación de $\log C(t)/C(i)$ de Ag en Función del Tiempo, para un pH = 10.

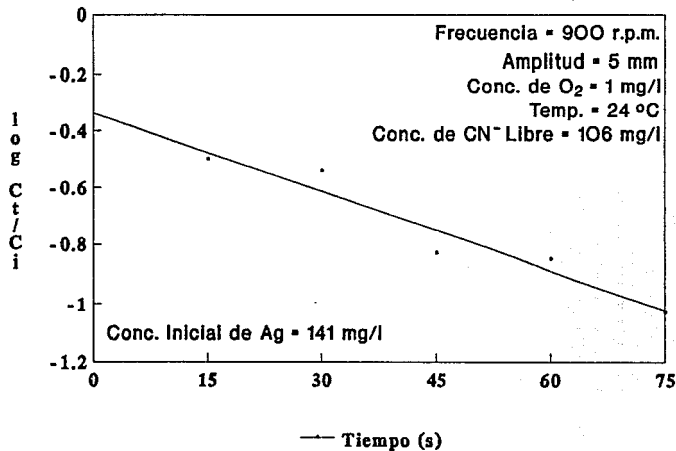


Figura 12 Variación de $\log C(t)/C(i)$ de Ag en Función del Tiempo, para una Conc. de CN^- Libre = 132 mg/l.

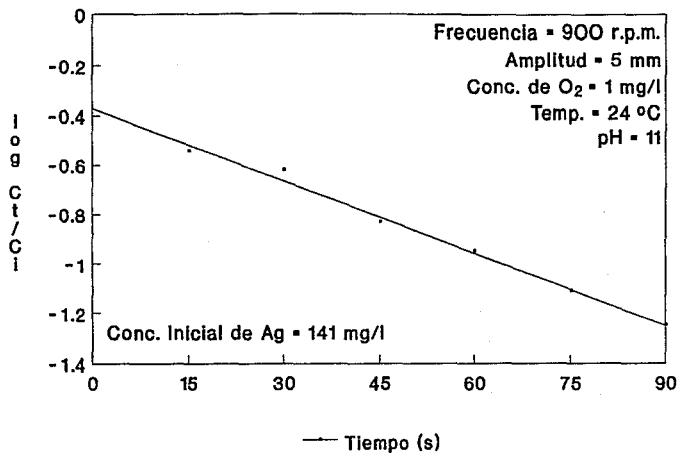


Figura 13 Variación de $\log C(t)/C(i)$ de Ag en Función del Tiempo, para una Conc. de CN^- Libre = 160 mg/l.

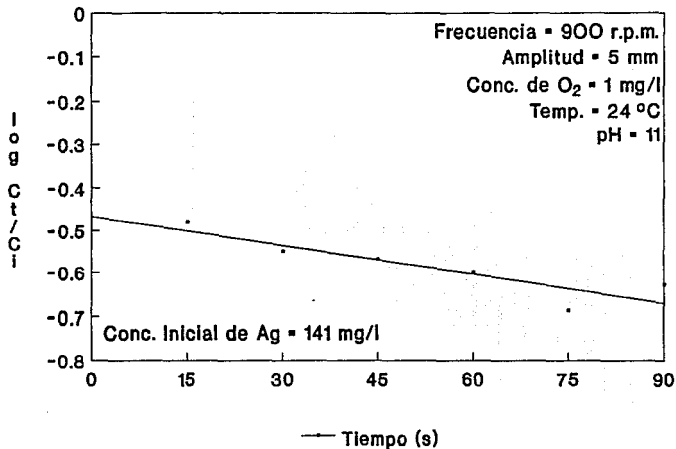


Figura 14 Variación de $\log C(t)/C(i)$ de Ag en Función del Tiempo, para una Temperatura = 33 °C.

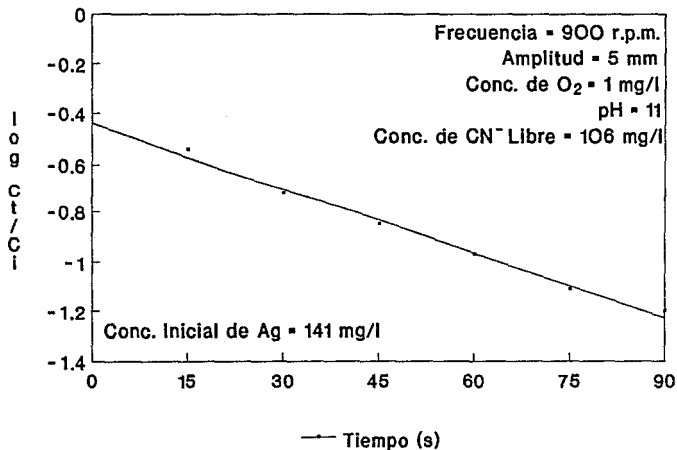
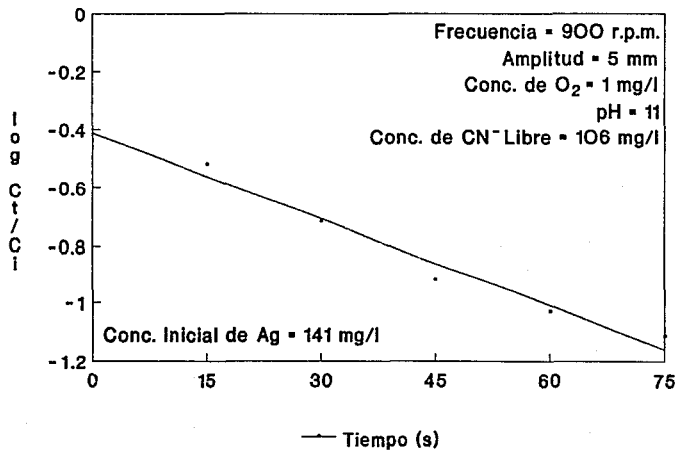


Figura 15 Variación de $\log C(t)/C(i)$ de Ag en Función del Tiempo, para una Temperatura = 43 °C.



A P E N D I C E B

TABLAS 2 A 13 Y 15

**TABLA 2 RESULTADOS DE pH, CONC. DE Cu, Zn, Ag, RECUPERACION
Y $\log C(t)/C(1)$ DE Ag PARA LA PRUEBA I (ESTANDAR)**

| Frecuencia de oscilacion (rpm) | Amplitud de oscilacion (mm) | Concentracion inicial de oxigeno (mg/l) | Concentracion inicial de ion cianuro (mg/l) | Temperatura inicial (grad. C) |
|--------------------------------|-----------------------------|---|---|-------------------------------|
| 900 | 5 | 1 | 106 | 24 |

| Tiempo de prueba (seg.) | pH | Concentracion de Cu (mg/l) | Concentracion de Zn (mg/l) | Concentracion de Ag (mg/l) | Recuperacion (%) | $\log C(t)/C(1)$ |
|-------------------------|------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|------------------|------------------|
| 0 | 11.0 | 44 | 57 | 141 | | 0.00 |
| 15 | 9.7 | 32 | 58 | 27 | 81.0 | -0.72 |
| 30 | 9.7 | 36 | 58 | 19 | 86.9 | -0.87 |
| 45 | 9.9 | 38 | 60 | 13 | 91.1 | -1.04 |
| 60 | 9.6 | 37 | 66 | 9 | 93.5 | -1.19 |
| 75 | 9.7 | 38 | 67 | 8 | 94.4 | -1.25 |
| 90 | 9.7 | 37 | 62 | 8 | | |
| 105 | 9.9 | 36 | 59 | 7 | | |
| 120 | 9.7 | 39 | 61 | 7 | | |
| 135 | 10.0 | 36 | 59 | 8 | | |
| 150 | 9.8 | 38 | 64 | 8 | | |
| 165 | 10.0 | 38 | 58 | 8 | | |
| 180 | 9.8 | 39 | 58 | 9 | | |
| 195 | 9.7 | 41 | 62 | 10 | | |
| 210 | 10.0 | 40 | 63 | 10 | | |
| 225 | 10.2 | 41 | 64 | 11 | | |
| 240 | 9.9 | 40 | 69 | 12 | | |
| 270 | 10.3 | 39 | 60 | 12 | | |
| 300 | 10.4 | 37 | 60 | 13 | | |
| 330 | 10.4 | 39 | 58 | 15 | | |
| 360 | 10.3 | 40 | 66 | 16 | | |
| 420 | 10.2 | 40 | 64 | 18 | | |
| 480 | 10.0 | 40 | 63 | 20 | | |

TABLA 3 RESULTADOS DE pH, CONC. DE Cu, Zn, Ag, RECUPERACION
Y $\log C(t)/C(i)$ DE Ag PARA LA PRUEBA 2

| Frecuencia de oscilacion (rpm) | Amplitud de oscilacion (mm) | Concentracion Inicial de oxigeno (mg/l) | Concentracion Inicial de Ion cianuro (mg/l) | Temperatura Inicial (grad.C) |
|--------------------------------|-----------------------------|---|---|------------------------------|
| 1300 | 5 | 1 | 106 | 24 |

| Tiempo de prueba (seg.) | pH | Concentracion de Cu (mg/l) | Concentracion de Zn (mg/l) | Concentracion de Ag (mg/l) | Recuperacion (%) | $\log C(t)/C(i)$ |
|-------------------------|------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|------------------|------------------|
| 0 | 11.0 | 44 | 57 | 141 | | 0.00 |
| 15 | 10.0 | 29 | 58 | 28 | 80.5 | -0.70 |
| 30 | 9.8 | 35 | 58 | 27 | 81.2 | -0.72 |
| 45 | 10.3 | 36 | 61 | 17 | 87.8 | -0.92 |
| 60 | 10.2 | 36 | 63 | 10 | 92.9 | -1.15 |
| 75 | 10.0 | 35 | 69 | 7 | 95.1 | -1.30 |
| 90 | 10.3 | 35 | 62 | 7 | | |
| 105 | 10.3 | 36 | 62 | 7 | | |
| 120 | 9.9 | 35 | 63 | 6 | | |
| 135 | 9.9 | 37 | 60 | 10 | | |
| 150 | 10.0 | 38 | 64 | 11 | | |
| 165 | 10.1 | 37 | 62 | 7 | | |
| 180 | 10.0 | 39 | 62 | 11 | | |
| 195 | 9.7 | 39 | 62 | 11 | | |
| 210 | 9.8 | 39 | 63 | 10 | | |
| 225 | 10.0 | 38 | 64 | 11 | | |
| 240 | 10.1 | 39 | 60 | 11 | | |
| 270 | 10.1 | 40 | 62 | 14 | | |
| 300 | 9.9 | 42 | 60 | 13 | | |
| 330 | 10.0 | 42 | 62 | 17 | | |
| 360 | 9.7 | 43 | 61 | 14 | | |
| 420 | 10.0 | 43 | 64 | 20 | | |
| 480 | 10.0 | 42 | 62 | 19 | | |

TABLA 4 RESULTADOS DE pH, CONC. DE Cu, Zn, Ag, RECUPERACION
Y $\log C(t)/C(1)$ DE Ag PARA LA PRUEBA 3

| Frecuencia de oscilacion (rpm) | Amplitud de oscilacion (mm) | Concentracion inicial de oxigeno (mg/l) | Concentracion inicial de ion cianuro (mg/l) | Temperatura inicial (grad. C) |
|--------------------------------|-----------------------------|---|---|-------------------------------|
| 1700 | 5 | 1 | 106 | 24 |

| Tiempo de prueba (seg.) | pH | Concentracion de Cu (mg/l) | Concentracion de Zn (mg/l) | Concentracion de Ag (mg/l) | Recuperacion (%) | $\log C(t)/C(1)$ |
|-------------------------|------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|------------------|------------------|
| 0 | 11.0 | 44 | 57 | 141 | | 0.00 |
| 15 | 9.5 | 29 | 60 | 27 | 81.0 | -0.72 |
| 30 | 9.7 | 35 | 59 | 24 | 82.0 | -0.77 |
| 45 | 9.7 | 37 | 60 | 15 | 89.2 | -0.97 |
| 60 | 9.8 | 38 | 61 | 7 | 94.8 | -1.30 |
| 75 | 9.9 | 38 | 62 | 4 | 97.1 | -1.55 |
| 90 | 10.4 | 40 | 61 | 3 | 97.7 | -1.67 |
| 105 | 9.8 | 41 | 61 | 3 | | |
| 120 | 10.5 | 40 | 61 | 4 | | |
| 135 | 9.8 | 40 | 62 | 4 | | |
| 150 | 9.8 | 41 | 65 | 4 | | |
| 165 | 10.0 | 41 | 65 | 5 | | |
| 180 | 10.1 | 42 | 66 | 5 | | |
| 195 | 9.7 | 42 | 66 | 5 | | |
| 210 | 10.2 | 40 | 66 | 6 | | |
| 225 | 9.7 | 44 | 67 | 6 | | |
| 240 | 9.7 | 45 | 64 | 6 | | |
| 270 | 9.7 | 44 | 62 | 6 | | |
| 300 | 9.8 | 44 | 65 | 7 | | |
| 330 | 10.4 | 42 | 62 | 6 | | |
| 360 | 9.8 | 44 | 66 | 7 | | |
| 420 | 9.9 | 43 | 66 | 9 | | |
| 480 | 9.9 | 43 | 66 | 11 | | |

TABLA 5 RESULTADOS DE pH, CONC. DE Cu, Zn, Ag, RECUPERACION
Y $\log C(t)/C(i)$ DE Ag PARA LA PRUEBA 4

| Frecuencia de oscilacion (rpm) | Amplitud de oscilacion (mm) | Concentracion inicial de oxigeno (mg/l) | Concentracion inicial de cianuro (mg/l) | Temperatura inicial (grad. C) |
|--------------------------------|-----------------------------|---|---|-------------------------------|
| 900 | 3 | 1 | 106 | 24 |

| Tiempo de prueba (seg.) | pH | Concentracion de Cu (mg/l) | Concentracion de Zn (mg/l) | Concentracion de Ag (mg l) | Recuperacion (%) | $\log C(t)/C(i)$ |
|-------------------------|------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|------------------|------------------|
| 0 | 11.0 | 44 | 57 | 141 | | 0.00 |
| 15 | 10.0 | 34 | 64 | 37 | 73.8 | -0.58 |
| 30 | 10.4 | 32 | 65 | 21 | 84.9 | -0.83 |
| 45 | 10.3 | 33 | 70 | 13 | 91.2 | -1.04 |
| 60 | 10.2 | 36 | 71 | 9 | 93.6 | -1.19 |
| 75 | 10.2 | 33 | 72 | 7 | 95.4 | -1.30 |
| 90 | 10.0 | 34 | 68 | 6 | 96.0 | -1.37 |
| 105 | 9.8 | 34 | 68 | 6 | | |
| 120 | 10.0 | 35 | 68 | 6 | | |
| 135 | 10.3 | 37 | 64 | 7 | | |
| 150 | 10.4 | 38 | 62 | 7 | | |
| 165 | 10.6 | 38 | 60 | 7 | | |
| 180 | 10.5 | 38 | 68 | 7 | | |
| 195 | 10.3 | 39 | 71 | 8 | | |
| 210 | 10.7 | 38 | 69 | 8 | | |
| 225 | 10.0 | 39 | 63 | 9 | | |
| 240 | 10.2 | 38 | 68 | 10 | | |
| 270 | 10.0 | 39 | 68 | 11 | | |
| 300 | 10.1 | 39 | 66 | 11 | | |
| 330 | 10.5 | 38 | 67 | 11 | | |
| 360 | 10.0 | 35 | 68 | 13 | | |
| 420 | 11.0 | 38 | 68 | 15 | | |
| 480 | 10.7 | 38 | 66 | 18 | | |

TABLA 6 RESULTADOS DE pH, CONC. DE Cu, Zn, Ag, RECUPERACION Y $\log C(t)/C(0)$ DE Ag PARA LA PRUEBA 5

| Frecuencia de oscilacion (rpm) | Amplitud de oscilacion (mm) | Concentracion inicial de oxigeno (mg/l) | Concentracion inicial de ion cianuro (mg/l) | Temperatura inicial (grad. C) |
|--------------------------------|-----------------------------|---|---|-------------------------------|
| 900 | 7 | 1 | 106 | 24 |

| Tiempo de prueba (seg.) | pH | Concentracion de Cu (mg/l) | Concentracion de Zn (mg/l) | Concentracion de Ag (mg/l) | Recuperacion (%) | $\log C(t)/C(0)$ |
|-------------------------|------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|------------------|------------------|
| 0 | 11.0 | 44 | 57 | 141 | | 0.00 |
| 15 | 9.5 | 37 | 58 | 22 | 84.4 | -0.81 |
| 30 | 9.5 | 37 | 58 | 11 | 92.3 | -1.11 |
| 45 | 9.5 | 38 | 64 | 9 | 93.7 | -1.20 |
| 60 | 9.5 | 40 | 61 | 9 | | |
| 75 | 9.6 | 39 | 60 | 9 | | |
| 90 | 9.7 | 38 | 60 | 9 | | |
| 105 | 9.6 | 39 | 60 | 11 | | |
| 120 | 9.6 | 39 | 57 | 12 | | |
| 135 | 9.6 | 39 | 59 | 12 | | |
| 150 | 9.6 | 38 | 63 | 13 | | |
| 165 | 9.6 | 39 | 62 | 14 | | |
| 180 | 9.8 | 39 | 63 | 15 | | |
| 195 | 9.7 | 40 | 58 | 16 | | |
| 210 | 9.7 | 38 | 60 | 17 | | |
| 225 | 9.7 | 39 | 58 | 17 | | |
| 240 | 9.7 | 39 | 64 | 20 | | |
| 270 | 9.7 | 40 | 58 | 22 | | |
| 300 | 9.7 | 40 | 58 | 23 | | |
| 330 | 9.7 | 41 | 61 | 26 | | |
| 360 | 9.7 | 39 | 58 | 27 | | |
| 420 | 9.7 | 39 | 62 | 28 | | |
| 480 | 10.0 | 39 | 60 | 33 | | |

TABLA 7 RESULTADOS DE pH, CONC. DE Cu, Zn, Ag, RECUPERACION
Y $\log(C(t)/C(i))$ DE Ag PARA LA PRUEBA 6

| Frecuencia de oscilacion (rpm) | Amplitud de oscilacion (mm) | Concentracion inicial de oxigeno (mg/l) | Concentracion inicial de ion cianuro (mg/l) | Temperatura inicial (grad. C) |
|--------------------------------|-----------------------------|---|---|-------------------------------|
| 900 | 5 | 8 | 106 | 24 |

| Tiempo de prueba (seg.) | pH | Concentracion de Cu (mg/l) | Concentracion de Zn (mg/l) | Concentracion de Ag (mg/l) | Recuperacion (%) | $\log(C(t)/C(i))$ |
|-------------------------|-------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|------------------|-------------------|
| 0 | 11.08 | 44 | 57 | 141 | | 0.00 |
| 15 | 9.3 | 38 | 61 | 42 | 70.1 | -0.52 |
| 30 | 9.7 | 39 | 66 | 28 | 80.5 | -0.70 |
| 45 | 9.6 | 39 | 68 | 19 | 86.6 | -0.87 |
| 60 | 9.6 | 42 | 70 | 15 | 89.6 | -0.97 |
| 75 | 9.6 | 40 | 71 | 12 | 92.0 | -1.07 |
| 90 | 9.9 | 40 | 70 | 10 | 93.2 | -1.15 |
| 105 | 9.9 | 41 | 70 | 9 | | |
| 120 | 9.8 | 38 | 69 | 8 | | |
| 135 | 9.7 | 40 | 74 | 9 | | |
| 150 | 10.0 | 39 | 73 | 10 | | |
| 165 | 9.6 | 40 | 76 | 10 | | |
| 180 | 9.8 | 40 | 79 | 11 | | |
| 195 | 9.7 | 40 | 68 | 13 | | |
| 210 | 10.3 | 41 | 65 | 14 | | |
| 225 | 10.3 | 41 | 74 | 14 | | |
| 240 | 10.1 | 43 | 87 | 14 | | |
| 270 | 10.7 | 42 | 77 | 18 | | |
| 300 | 10.3 | 41 | 88 | 19 | | |
| 330 | 10.4 | 41 | 60 | 20 | | |
| 360 | 10.4 | 41 | 62 | 22 | | |
| 420 | 10.0 | 40 | 66 | 18 | | |
| 480 | 10.4 | 40 | 63 | 27 | | |

TABLA 8 RESULTADOS DE pH, CONC. DE Cu, Zn, Ag Y RECUPERACION
Y $\log(C(t)/C(i))$ DE Ag PARA LA PRUEBA 7

| Frecuencia de oscilacion (rpm) | Amplitud de oscilacion (mm) | Concentracion inicial de oxigeno (mg/l) | Concentracion inicial de ion cloruro (mg/l) | Temperatura inicial (grad. C) |
|--------------------------------|-----------------------------|---|---|-------------------------------|
| 900 | 5 | 1 | 106 | 24 |

| Tiempo de prueba (seg.) | pH | Concentracion de Cu (mg/l) | Concentracion de Zn (mg/l) | Concentracion de Ag (mg/l) | Recuperacion (%) | $\log(C(t)/C(i))$ |
|-------------------------|-----|----------------------------|----------------------------|----------------------------|------------------|-------------------|
| 0 | 8 | 44 | 57 | 141 | | 0.00 |
| 15 | 9.0 | 30 | 68 | 21 | 85.2 | -0.83 |
| 30 | 9.0 | 30 | 70 | 13 | 91.1 | -1.03 |
| 45 | 9.0 | 29 | 65 | 8 | 94.4 | -1.25 |
| 60 | 9.0 | 31 | 74 | 5 | 96.5 | -1.45 |
| 75 | 9.0 | 31 | 74 | 3 | 97.7 | -1.67 |
| 90 | 9.0 | 32 | 71 | 3 | | |
| 105 | 9.0 | 31 | 74 | 3 | | |
| 120 | 9.0 | 31 | 71 | 2 | | |
| 135 | 9.0 | 31 | 72 | 2 | | |
| 150 | 9.0 | 30 | 74 | 3 | | |
| 165 | 9.0 | 31 | 73 | 3 | | |
| 180 | 9.0 | 31 | 76 | 3 | | |
| 195 | 9.0 | 29 | 73 | 3 | | |
| 210 | 9.1 | 30 | 74 | 3 | | |
| 225 | 9.0 | 31 | 66 | 3 | | |
| 240 | 9.1 | 29 | 68 | 3 | | |
| 270 | 9.1 | 29 | 62 | 6 | | |
| 300 | 9.1 | 27 | 64 | 4 | | |
| 330 | 9.1 | 29 | 68 | 4 | | |
| 360 | 9.1 | 29 | 66 | 6 | | |
| 420 | 9.1 | 27 | 62 | 5 | | |
| 480 | 9.3 | 28 | 63 | 5 | | |

TABLA 9 RESULTADOS DE pH, CONC. DE Cu, Zn, Ag, RECUPERACION
Y $\log(C(t)/C(i))$ DE Ag PARA LA PRUEBA 8

| Frecuencia de oscilacion (rpm) | Amplitud de oscilacion (mm) | Concentracion inicial de oxigeno (mg/l) | Concentracion inicial de ion cianuro (mg/l) | Temperatura inicial (grad. C) |
|--------------------------------|-----------------------------|---|---|-------------------------------|
| 900 | 5 | 1 | 106 | 24 |

| Tiempo de prueba (seg.) | pH | Concentracion de Cu (mg/l) | Concentracion de Zn (mg/l) | Concentracion de Ag (mg/l) | Recuperacion (%) | $\log(C(t)/C(i))$ |
|-------------------------|-----|----------------------------|----------------------------|----------------------------|------------------|-------------------|
| 0 | 9.0 | 44 | 57 | 141 | | 0.00 |
| 15 | 9.5 | 39 | 67 | 45 | 68.4 | -0.50 |
| 30 | 9.4 | 39 | 70 | 41 | 71.2 | -0.54 |
| 45 | 9.3 | 40 | 70 | 21 | 85.1 | -0.83 |
| 60 | 9.4 | 40 | 72 | 20 | 86.3 | -0.85 |
| 75 | 9.5 | 39 | 71 | 13 | 91.2 | -1.03 |
| 90 | 9.5 | 39 | 71 | 13 | | |
| 105 | 9.5 | 38 | 71 | 9 | | |
| 120 | 9.4 | 40 | 70 | 8 | | |
| 135 | 9.5 | 37 | 69 | 6 | | |
| 150 | 9.4 | 39 | 70 | 5 | | |
| 165 | 9.6 | 39 | 69 | 4 | | |
| 180 | 9.4 | 39 | 70 | 4 | | |
| 195 | 9.4 | 39 | 68 | 3 | | |
| 210 | 9.4 | 40 | 65 | 3 | | |
| 225 | 9.4 | 40 | 63 | 3 | | |
| 240 | 9.4 | 38 | 61 | 2 | | |
| 270 | 9.7 | 40 | 57 | 2 | | |
| 300 | 9.4 | 40 | 63 | 2 | | |
| 330 | 9.4 | 39 | 62 | 2 | | |
| 360 | 9.5 | 38 | 60 | 2 | | |
| 420 | 9.8 | 39 | 60 | 2 | | |
| 480 | 9.8 | 40 | 59 | 2 | | |

TABLA 10 RESULTADOS DE pH, CONC. DE Cu, Zn, Ag, RECUPERACION
Y $\log C(t)/C(1)$ DE Ag PARA LA PRUEBA 9

| Frecuencia de oscilacion (rpm) | Amplitud de oscilacion (mm) | Concentracion inicial de oxigeno (mg/l) | Concentracion inicial de ion cianuro (mg/l) | Temperatura inicial (grad. C) |
|--------------------------------|-----------------------------|---|---|-------------------------------|
| 900 | 5 | 1 | 132 | 24 |

| Tiempo de prueba (seg.) | pH | Concentracion de Cu (mg/l) | Concentracion de Zn (mg/l) | Concentracion de Ag (mg/l) | Recuperacion (%) | $\log C(t)/C(1)$ |
|-------------------------|------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|------------------|------------------|
| 0 | 11.0 | 44 | 57 | 141 | | 0.00 |
| 15 | 9.8 | 37 | 59 | 41 | 71.2 | -0.54 |
| 30 | 9.7 | 37 | 60 | 34 | 76.4 | -0.62 |
| 45 | 9.8 | 36 | 73 | 21 | 85.1 | -0.83 |
| 60 | 9.8 | 37 | 88 | 16 | 89.1 | -0.95 |
| 75 | 9.7 | 36 | 73 | 11 | 92.3 | -1.11 |
| 90 | 9.7 | 37 | 81 | 8 | 94.5 | -1.25 |
| 105 | 9.7 | 37 | 76 | 6 | | |
| 120 | 9.6 | 37 | 69 | 5 | | |
| 135 | 9.9 | 37 | 68 | 4 | | |
| 150 | 9.9 | 37 | 70 | 4 | | |
| 165 | 9.8 | 39 | 77 | 5 | | |
| 180 | 9.7 | 40 | 79 | 5 | | |
| 195 | 9.8 | 37 | 71 | 5 | | |
| 210 | 10.0 | 40 | 78 | 7 | | |
| 225 | 10.9 | 30 | 74 | 6 | | |
| 240 | 10.9 | 41 | 70 | 6 | | |
| 270 | 9.8 | 42 | 70 | 7 | | |
| 300 | 9.8 | 42 | 73 | 7 | | |
| 330 | 9.8 | 43 | 69 | 8 | | |
| 360 | 9.8 | 42 | 73 | 9 | | |
| 420 | 10.1 | 42 | 69 | 10 | | |
| 480 | 9.8 | 43 | 66 | 11 | | |

**TABLA 11 RESULTADOS DE pH, CONC. DE Cu, Zn, Ag, RECUPERACION
Y $\log C(t)/C(0)$ DE Ag PARA LA PRUEBA 10**

| Frecuencia de oscilacion (rpm) | Amplitud de oscilacion (mm) | Concentracion inicial de oxigeno (mg/l) | Concentracion inicial de Ion cianuro (mg/l) | Temperatura inicial (grad. C) |
|--------------------------------|-----------------------------|---|---|-------------------------------|
| 900 | 5 | 1 | 160 | 24 |

| Tiempo de prueba (seg.) | pH | Concentracion de Cu (mg/l) | Concentracion de Zn (mg/l) | Concentracion de Ag (mg/l) | Recuperacion (%) | $\log C(t)/C(0)$ |
|-------------------------|------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|------------------|------------------|
| 0 | 11.0 | 44 | 57 | 141 | | 0.00 |
| 15 | 9.9 | 32 | 97 | 47 | 66.8 | -0.48 |
| 30 | 9.8 | 40 | 93 | 40 | 72.1 | -0.55 |
| 45 | 10.2 | 40 | 91 | 38 | 73.6 | -0.57 |
| 60 | 10.5 | 41 | 93 | 35 | 76.0 | -0.60 |
| 75 | 10.1 | 40 | 89 | 29 | 80.2 | -0.69 |
| 90 | 10.8 | 40 | 94 | 26 | 82.0 | -0.73 |
| 105 | 10.1 | 38 | 92 | 21 | | |
| 120 | 10.1 | 39 | 95 | 21 | | |
| 135 | 9.9 | 40 | 92 | 19 | | |
| 150 | 10.0 | 40 | 94 | 18 | | |
| 165 | 10.1 | 41 | 96 | 17 | | |
| 180 | 10.0 | 39 | 109 | 14 | | |
| 195 | 9.8 | 41 | 101 | 14 | | |
| 210 | 9.8 | 41 | 104 | 14 | | |
| 225 | 10.0 | 41 | 106 | 14 | | |
| 240 | 10.0 | 41 | 112 | 13 | | |
| 270 | 9.8 | 41 | 112 | 13 | | |
| 300 | 9.8 | 40 | 113 | 12 | | |
| 330 | 9.8 | 42 | 105 | 13 | | |
| 360 | 10.2 | 41 | 107 | 11 | | |
| 420 | 9.8 | 42 | 105 | 13 | | |
| 480 | 9.9 | 41 | 105 | 13 | | |

**TABLA 12 RESULTADOS DE pH, CONC. DE Cu, Zn, Ag, RECUPERACION
Y $\log C(t)/C(i)$ DE Ag PARA LA PRUEBA 11**

| Frecuencia de oscilacion (rpm) | Amplitud de oscilacion (mm) | Concentracion inicial de oxigeno (mg/l) | Concentracion inicial de ion cianuro (mg/l) | Temperatura inicial (grad. C) |
|--------------------------------|-----------------------------|---|---|-------------------------------|
| 900 | 5 | 1 | 106 | 33 |

| Tiempo de prueba (seg.) | pH | Concentracion de Cu (mg/l) | Concentracion de Zn (mg/l) | Concentracion de Ag (mg/l) | Recuperacion (I) | $\log C(t)/C(i)$ |
|-------------------------|------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|------------------|------------------|
| 0 | 11.0 | 44 | 57 | 141 | | 0.00 |
| 15 | 9.9 | 38 | 61 | 41 | 70.8 | -0.54 |
| 30 | 10.0 | 40 | 63 | 27 | 80.8 | -0.72 |
| 45 | 9.7 | 41 | 73 | 20 | 86.2 | -0.85 |
| 60 | 9.8 | 43 | 65 | 15 | 89.8 | -0.97 |
| 75 | 9.8 | 42 | 80 | 11 | 92.3 | -1.11 |
| 90 | 9.9 | 41 | 83 | 9 | 93.5 | -1.20 |
| 105 | 9.9 | 41 | 64 | 9 | | |
| 120 | 10.0 | 42 | 62 | 8 | | |
| 135 | 10.0 | 41 | 85 | 8 | | |
| 150 | 9.7 | 42 | 70 | 9 | | |
| 165 | 9.8 | 43 | 67 | 9 | | |
| 180 | 9.7 | 41 | 68 | 9 | | |
| 195 | 9.8 | 43 | 69 | 11 | | |
| 210 | 10.6 | 43 | 66 | 13 | | |
| 225 | 10.1 | 42 | 65 | 13 | | |
| 240 | 10.0 | 40 | 80 | 15 | | |
| 270 | 9.8 | 40 | 81 | 16 | | |
| 300 | 10.1 | 40 | 60 | 19 | | |
| 330 | 9.7 | 40 | 66 | 22 | | |
| 360 | 10.2 | 41 | 69 | 22 | | |
| 420 | 9.7 | 40 | 63 | 26 | | |
| 480 | 10.7 | 40 | 63 | 29 | | |

TABLA 13 RESULTADOS DE pH, CONC. DE Cu, Zn, Ag, RECUPERACION
Y $\log C(t)/C(0)$ DE Ag PARA LA PRUEBA 12

| Frecuencia de oscilacion (rpm) | Amplitud de oscilacion (mm) | Concentracion inicial de oxigeno (mg/l) | Concentracion inicial de ion cianuro (mg/l) | Temperatura inicial (grad. C) |
|--------------------------------|-----------------------------|---|---|-------------------------------|
| 900 | 5 | 1 | 106 | 43 |

| Tiempo de prueba (seg.) | pH | Concentracion de Cu (mg/l) | Concentracion de Zn (mg/l) | Concentracion de Ag (mg/l) | Recuperacion (%) | $\log C(t)/C(0)$ |
|-------------------------|------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|------------------|------------------|
| 0 | 11.0 | 44 | 57 | 141 | | 0.00 |
| 15 | 10.6 | 36 | 60 | 42 | 70.7 | -0.52 |
| 30 | 9.6 | 39 | 64 | 27 | 81.0 | -0.72 |
| 45 | 10.0 | 39 | 73 | 17 | 87.9 | -0.92 |
| 60 | 10.0 | 39 | 68 | 13 | 91.0 | -1.03 |
| 75 | 10.0 | 40 | 68 | 11 | 92.3 | -1.11 |
| 90 | 10.1 | 40 | 69 | 11 | | |
| 105 | 10.1 | 41 | 64 | 11 | | |
| 120 | 10.1 | 41 | 67 | 12 | | |
| 135 | 10.0 | 39 | 72 | 12 | | |
| 150 | 10.0 | 40 | 63 | 12 | | |
| 165 | 9.9 | 39 | 67 | 11 | | |
| 180 | 9.9 | 40 | 66 | 13 | | |
| 195 | 9.8 | 41 | 62 | 14 | | |
| 210 | 10.0 | 39 | 71 | 14 | | |
| 225 | 10.0 | 39 | 70 | 14 | | |
| 240 | 10.7 | 40 | 60 | 15 | | |
| 270 | 10.7 | 41 | 65 | 16 | | |
| 300 | 10.7 | 41 | 71 | 18 | | |
| 330 | 10.3 | 41 | 63 | 18 | | |
| 360 | 10.3 | 40 | 71 | 22 | | |
| 420 | 10.5 | 41 | 70 | 21 | | |
| 480 | 10.7 | 42 | 70 | 25 | | |

TABLA 15 RESULTADOS DE pH, CONC. DE Cu, Zn, Ag Y
RECUPERACION DE Ag DE LA PRUEBA CONTINUA

| Frecuencia de oscilacion (rpm) | Amplitud de oscilacion (mm) | Concentracion inicial de oxigeno (mg/l) | Concentracion inicial de ion cianuro (mg/l) | Temperatura inicial (grad. C) |
|--------------------------------|-----------------------------|---|---|-------------------------------|
| 1700 | 5 | 5 | 160 | 21 |

| Tiempo de prueba (min.) | pH | Concentracion de Cu (mg/l) | Concentracion de Zn (mg/l) | Concentracion de Ag (mg/l) | Recuperacion (%) |
|-------------------------|-----|----------------------------|----------------------------|----------------------------|------------------|
| 0.0 | 9.2 | 59 | 100 | 111 | |
| 0.5 | 7.4 | 33 | 117 | 12 | |
| 1.0 | 8.5 | 33 | 116 | 8 | |
| 1.5 | 8.7 | 38 | 129 | 7 | |
| 2.0 | 8.8 | 40 | 138 | 9 | |
| 2.5 | 8.9 | 42 | 132 | 14 | 87.6 |
| 3.0 | 9.0 | 46 | 121 | 14 | |
| 3.5 | 9.0 | 48 | 146 | 17 | |
| 4.0 | 9.1 | 48 | 148 | 18 | |
| 4.5 | 9.0 | 46 | 156 | 22 | |
| 5.0 | 9.0 | 48 | 158 | 17 | 84.3 |
| 5.5 | 9.1 | 49 | 185 | 15 | |
| 6.0 | 9.2 | 49 | 162 | 13 | |
| 6.5 | 9.1 | 49 | 151 | 12 | |
| 7.5 | 9.1 | 50 | 165 | 11 | 90.0 |
| 8.5 | 9.1 | 50 | 170 | 10 | |
| 9.5 | 9.1 | 50 | 153 | 8 | |
| 10.5 | 9.1 | 49 | 173 | 8 | |
| 11.5 | 9.1 | 49 | 161 | 8 | |
| 12.5 | 9.1 | 50 | 158 | 8 | 92.9 |
| 13.5 | 9.1 | 49 | 167 | 7 | |
| 14.5 | 9.2 | 52 | 168 | 7 | |
| 15.5 | 9.1 | 50 | 159 | 7 | |
| 16.5 | 9.1 | 49 | 157 | 7 | |
| 17.5 | 9.1 | 49 | 159 | 6 | 94.8 |
| 22.5 | 9.1 | 45 | 166 | 4 | 96.0 |
| 27.5 | 9.1 | 43 | 162 | 9 | 92.2 |
| 32.5 | 9.1 | 43 | 157 | 10 | 91.2 |
| 37.5 | 9.1 | 42 | 182 | 8 | 93.0 |
| 42.5 | 9.1 | 41 | 162 | 8 | 93.0 |
| 47.5 | 9.1 | 41 | 169 | 8 | 93.0 |
| 52.5 | 9.1 | 43 | 154 | 8 | 93.0 |
| 57.5 | 9.1 | 54 | 153 | 5 | 96.0 |
| 62.5 | 9.1 | 50 | 157 | 5 | 96.0 |
| 67.5 | 9.2 | 47 | 156 | 5 | 96.0 |
| 72.5 | 9.1 | 42 | 159 | 6 | 95.0 |
| 77.5 | 9.2 | 45 | 162 | 6 | 95.0 |

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

A P E N D I C E C

CALCULOS

Cálculo del porcentaje de plata cementada instantáneamente.

Para la prueba estándar (figura 4) la concentración inicial de plata es 141 mg/l, como se utilizan 1.5 l de solución en cada prueba se tiene una masa inicial $m_{(i)}$ igual a 212 mg; el valor de la ordenada en el origen es -0.6 por lo que la concentración a un tiempo igual a cero (cuando la solución tiene contacto con la granalla) entre la concentración inicial es igual a:

$$\begin{aligned}C_{(t=0)}/C_{(i)} &= \text{antilog}(-0.6) \\ &= 0.25\end{aligned}$$

y la concentración $C_{(t=0)} = 0.25(141\text{mg/l})$
 $= 35 \text{ mg/l}$

por lo tanto la masa de plata en solución inmediatamente que esta última tiene contacto con la granalla alcanza el valor de:

$$\begin{aligned}m_{(t=0)} &= 35\text{mg/l}(1.5 \text{ l}) \\ &= 53 \text{ mg}\end{aligned}$$

el porcentaje de Ag cementada en forma instantánea será:

$$\begin{aligned}[(m_{(i)} - m_{(t=0)})/m_{(i)}] 100 &= [(212-53)\text{mg}/212 \text{ mg}]100 \\ &= 75 \%\end{aligned}$$

Cálculo de la constante de velocidad.

La pendiente de la línea para la prueba estándar es igual a:

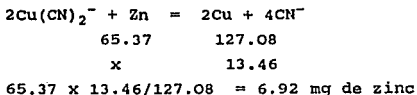
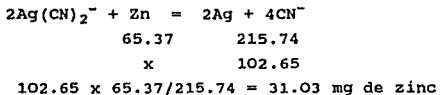
$$-kA/2.303 V = (-0.87 + 0.6)/(30-0)s = -0.009 s^{-1}$$

por lo que $k = (0.009 s^{-1})(2.303)(1500 cm^3)/(10\ 333 cm^2)$

$$= 3.01 \times 10^{-3} cm s^{-1}$$

Cálculo del consumo de zinc durante la cementación en la prueba continua.

Los calculos se efectuan para un litro de solución

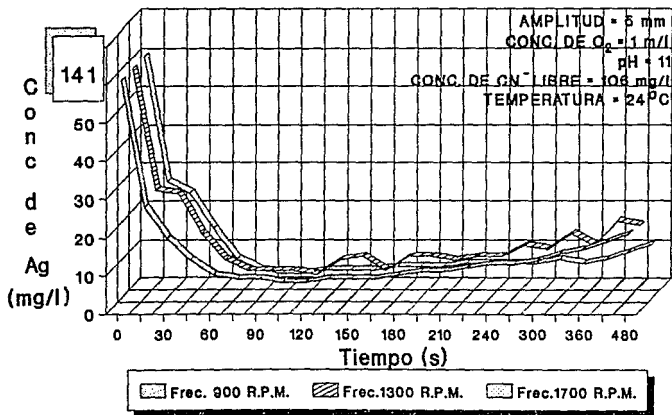


en total $31.03 \text{ mg} + 6.92 \text{ mg} = 37.95 \text{ mg}$ de zinc, si se restan $59.6 \text{ mg} - 37.95 \text{ mg} = 21.65 \text{ mg}$, dividiendo entre la cantidad estequiométrica necesaria y multiplicando por 100 se tiene $(21.65/37.95)100 = 57.04 \%$ más de Zn, por arriba del valor estequiométrico.

A P E N D I C E D

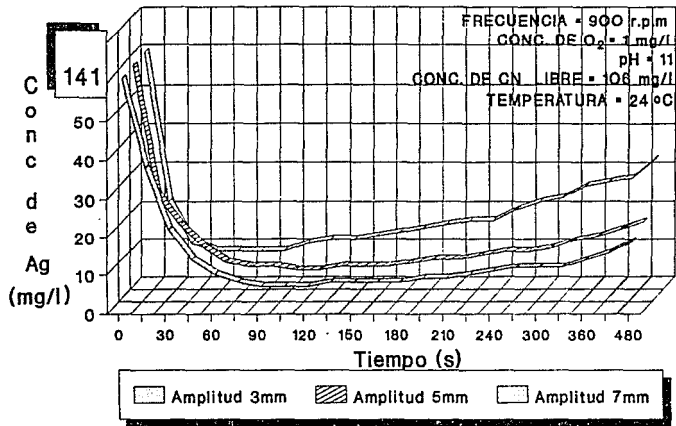
FIGURAS 22 A 27

Figura 22 Desarrollo de la Cementación de Plata en Función de la Frecuencia.



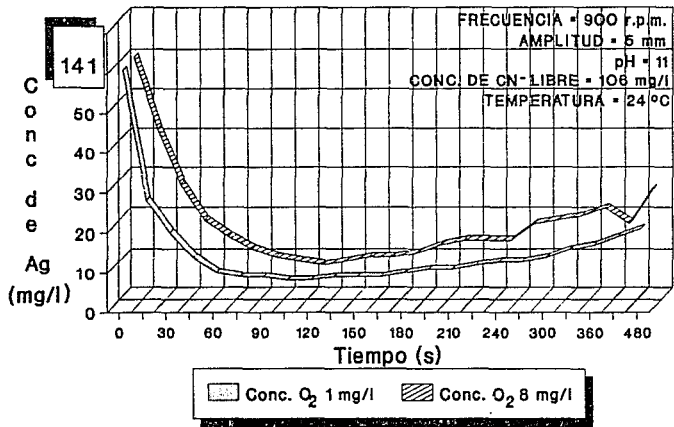
Conc. inicial de Ag = 141 mg/l

Figura 23 Desarrollo de la Cementación de Plata en Función de la Amplitud.



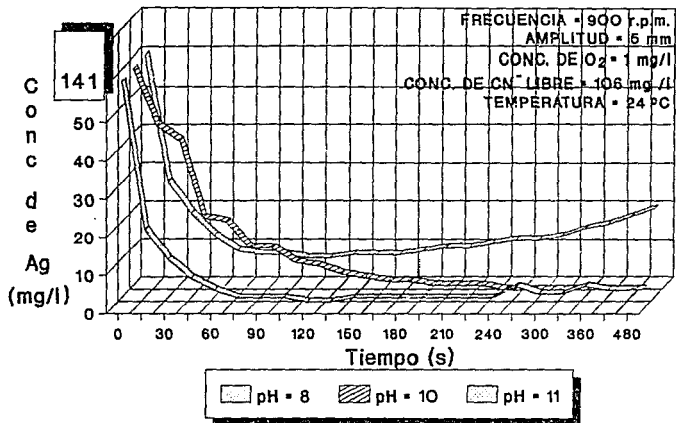
Conc. inicial de Ag = 141 mg/l

Figura 24 Desarrollo de la Cementación de Plata en Función de la Concentración de Oxígeno.



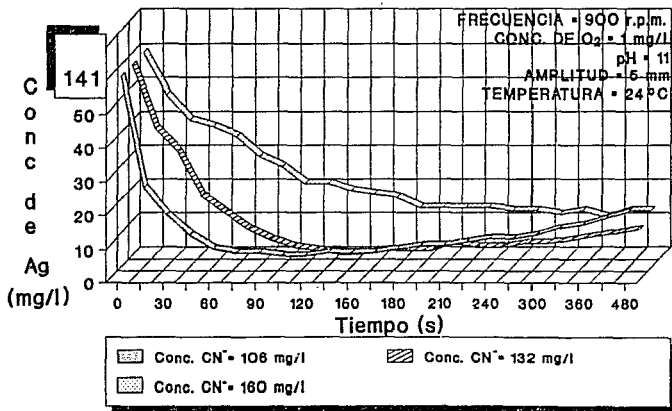
Conc. inicial de Ag = 141 mg/l

Figura 25 Desarrollo de la Cementación de Plata en Función del pH.



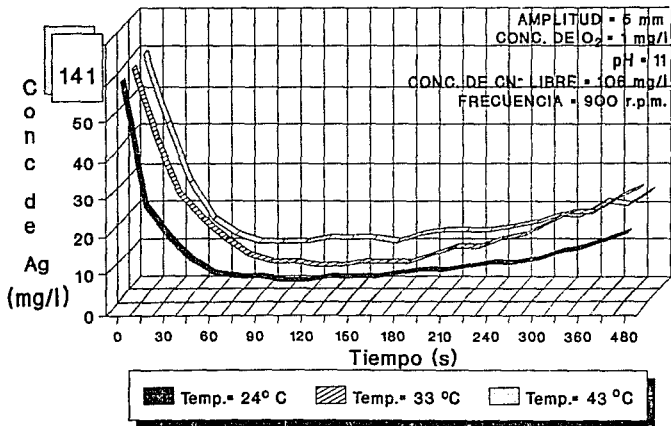
Conc. inicial de Ag = 141 mg/l

Figura 26 Desarrollo de la Cementación de Plata en Función de la Concentración de Cianuro Libre.



Conc. inicial de Ag = 141 mg/l

Figura 27 Desarrollo de la Cementación de Plata en Función de la Temperatura.



Conc. inicial de Ag = 141 mg/l