

116



**UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTONOMA DE MEXICO**

**FACULTAD DE QUIMICA**



**"CINETICA DE LA CIANURACION DE ORO"**

**TESIS PROFESIONAL**

Que para obtener el Título de

**INGENIERA QUIMICA**

p r e s e n t a

**SANDRA PEREZ CORREA**



México, D. F.

2000



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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 esta 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.

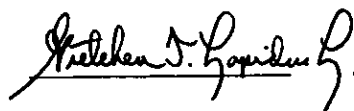
**Jurado asignado:**

- Presidente:** Prof. Luis Cedeño Caero.  
**Vocal:** Prof. Ricardo Pérez Camacho  
**Secretario:** Prof. Gretchen T. Lapidus Lavine  
**1er. Suplente:** Prof. Alejandro Rubio Martínez  
**2o. Suplente:** Prof. María Rafaela Gutiérrez Lara

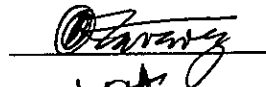
Este trabajo se realizó en el laboratorio T-255 asignado a la Dra. Gretchen T. Lapidus Lavine del Departamento de Ingeniería en Procesos e Hidráulica de la División de Ciencias Básicas e Ingeniería de la Universidad Autónoma Metropolitana - Iztapalapa. México, D.F.

Firma

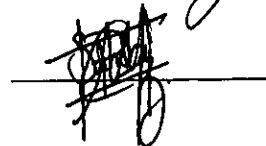
**Asesor del tema:** Dra. Gretchen T. Lapidus Lavine



**Supervisor técnico:** M. en C. Jorge Ornelas Tabares



**Sustentante:** Sandra Pérez Correa



## **AGRADECIMIENTOS**

A mi asesora:

**Dra. Gretchen T. Lapidus Lavine**

Por su motivación, comprensión, ayuda incondicional y por su valiosa aportación a este trabajo. Gracias por todo.

A mis amigos:

**C.P. Paula Rabadán Arteaga y M.V.Z. Javier de León Fraga**

Por su amistad, motivación, y sus valiosos consejos. Gracias por el cariño y el lugar que me brindaron en su familia cuando más lo necesitaba.

A mi querida amiga:

**I.Q. Claudia P. Aguilar Cardona**

Por su amistad y apoyo. Gracias porque sé que siempre contare contigo en las buenas y las malas.

A Rosa Elián:

Por sus invaluable consejos que me hicieron comprender lo maravilloso que es la vida y aceptar todo lo que somos. Gracias por mostrarme todo lo que soy.

A Ramón:

Por haberme apoyado en mis años de estudio. Gracias de todo corazón.

Dedico esta tesis a:

**Mi madre Anastacia Correa León**

**Mis hermanos Alberto Pérez Correa y a Beatriz Pérez Correa**

**Mi prometido Pablo González Cervantes**

Por su amor incondicional, motivación y por su apoyo.

Los Quiero Mucho

Y en especial le doy gracias a Dios por todo lo que me ha dado

# ÍNDICE

<b>RESUMEN</b> .....	<b>5</b>
<b>CAPÍTULO I. ANTECEDENTES</b> .....	<b>6</b>
1. HIDROMETALURGIA.....	6
2. ESTUDIOS REALIZADOS PARA LA EXTRACCIÓN DE ORO .....	7
<b>CAPÍTULO II. MODELO</b> .....	<b>13</b>
1. SELECCIÓN DE UN MODELO .....	13
2. PLANTEAMIENTO DEL MODELO .....	14
3. SOLUCIÓN NUMÉRICA DEL MODELO .....	18
<b>CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>20</b>
1. MATERIAL.....	20
2. EQUIPO .....	21
3. CONDICIONES DE OPERACIÓN .....	23
4. PROCEDIMIENTO.....	24
5. ANÁLISIS QUÍMICO .....	25
<b>CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	<b>27</b>
<b>CAPÍTULO V. CONCLUSIONES</b> .....	<b>34</b>
<b>NOMENCLATURA</b> .....	<b>35</b>
LETRAS GRIEGAS .....	36
<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	<b>37</b>
<b>APÉNDICE A. ASPECTOS DEL MODELO</b> .....	<b>42</b>
1. PARÁMETROS EMPLEADOS EN EL MODELO .....	42
2. ECUACIONES ADIMENSIONALES DEL MODELO .....	45
3. DISCRETIZACIÓN DE LAS ECUACIONES DEL MODELO .....	46
<b>APÉNDICE B. DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROGRAMA</b> .....	<b>48</b>
<b>APÉNDICE C. CONDICIONES EXPERIMENTALES</b> .....	<b>50</b>
1. HORNO DE GRAFITO.....	50
2. MÉTODO DE ADICIÓN DE ESTÁNDAR .....	52
3. EJEMPLO DE CÁLCULO PARA LA CONCENTRACIÓN DE ORO .....	55
4. EJEMPLO DE CÁLCULO DE LA CONVERSIÓN PORCENTUAL DE ORO Y PLATA DE UNA MUESTRA .....	56
<b>APÉNDICE D. RESULTADOS EXPERIMENTALES</b> .....	<b>57</b>

# CINÉTICA DE LA CIANURACIÓN DE ORO

## RESUMEN

La Industria Minera es uno de los pilares de la economía mexicana; casi la mitad de las entidades federativas del país explotan sus recursos mineros tanto industrial como comercialmente.

La extracción de metales preciosos, tales como oro y plata se ha venido desarrollando desde hace varios años por el método tradicional de cianuración, el cual presenta una gran selectividad y estabilidad.

A pesar de que la cianuración es el proceso más utilizado mundialmente para la extracción de oro, se conoce poco de su cinética a nivel de partícula mineral. El objetivo del presente trabajo es modelar la lixiviación de oro a partir de un mineral, utilizando cianuro y aire, empleando parámetros obtenidos experimentalmente.

El modelo se basa en el concepto de "Conversión Progresiva", que considera transferencia de masa por difusión y reacción química simultáneas en la partícula mineral. Se utiliza el mecanismo de la reacción de cianuración propuesto por *Wadsworth (1991)* para describir la oxidación local del oro en el sitio donde se encuentra.

La experimentación permite, por un lado la determinación de difusividades efectivas, así como la comprobación experimental del modelo propuesto. Para llevar a cabo lo anterior se requiere utilizar una fracción acotada de tamaño de partícula. El mineral utilizado adecuados para éste estudio debido a su bajo contenido en plata y cobre. Cada experimento consiste en registrar la extracción de oro del mineral con el tiempo mediante un muestreo de la solución lixivante. Al final, se determina la cantidad de oro sin reaccionar en el sólido (residuo) para realizar el balance metalúrgico.

La comparación de los resultados del modelo con los datos experimentales indicaron que la tasa de extracción está controlada por la reacción. Además, se observa la presencia de pequeñas cantidades de aleaciones de oro-plata (electrum) y oro-selenio causando que el modelo no se ajuste a los datos experimentales en algunos casos y que provoca una "lixiviación espontánea" del oro y de la plata.

## CAPÍTULO I. ANTECEDENTES

### 1. HIDROMETALURGIA

El objetivo de la hidrometalurgia extractiva es obtener un grado comercial de algún metal, partiendo de un material metalífero extraído del subsuelo. Un rasgo distintivo importante de los procesos hidrometalúrgicos, es que las reacciones químicas presentan mayor selectividad que las que se realizan en los tratamientos pirometalúrgicos.

Los tratamientos hidrometalúrgicos se llevan a cabo normalmente a menos de 100°C y las corrientes de proceso son diluidas (a menos de 1 M de soluto). Debido a que las reacciones involucradas son de naturaleza líquido-líquido o líquido-sólido y por las bajas temperaturas de operación usadas en los procesos hidrometalúrgicos en general, las velocidades de reacción son bajas, siendo limitadas por la reacción química o por procesos de transporte de masa.

El proceso hidrometalúrgico para el tratamiento de menas de oro y plata ha permanecido sin cambio en todo este siglo. Consiste esencialmente en la concentración por flotación y la lixiviación del mineral con soluciones de cianuro (cianuración), seguidas por la separación sólido-líquido. La lixiviación es la operación que se lleva a cabo para extraer un constituyente soluble de un sólido por medio de un solvente. La ventaja de concentrar el mineral alimentado antes de la lixiviación es que el volumen del reactante requerido y el consumo de solvente por la reacción con los minerales de gangue (residuos sólidos de la lixiviación) se reduce. Esto también produce altas concentraciones de metal en la solución lixivante. Posteriormente, la solución lixivante se trata por cementación con zinc para recuperar los metales preciosos. Aunque este proceso es eficiente y barato, tiene limitaciones en el tratamiento de menas de bajo grado y ciertos tipos de mena complejas.

Tradicionalmente la cianuración se ha llevado a cabo en reactores agitados. El mineral se somete a un tratamiento previo de trituración y molienda que permite optimizar el transporte de masa, aunque no resulta económicamente viable cuando la ley del mineral es muy baja.

Para un proceso eficiente de lixiviación, el oro debe presentarse como partículas libres de tamaño fino en un mineral poroso y no refractario. El carácter refractario de un mineral se debe a dos causas básicas: (1) encapsulación física de partículas de oro finamente diseminadas (usualmente menos de unos cuantos micrones en tamaño) dentro de un mineral que no es

reactivo e impermeable a la solución de cianuro; (2) interferencia química de uno o más constituyentes del mineral con el proceso de cianuración (*Fleming, 1992*).

La lixiviación de menas de oro empleando el proceso de cianuración fue patentada en Inglaterra en 1887 (*Habashi, 1992*). Este proceso se basa en la propiedad de los iones cianuro de formar complejos muy estables con el oro, la plata y otros metales. Las soluciones débilmente alcalinas disuelven preferentemente el oro y la plata presentes en un mineral.

## 2. ESTUDIOS REALIZADOS PARA LA EXTRACCIÓN DE ORO

De acuerdo a *Mellor (1923)*, los alquimistas del siglo XVIII sabían que el oro es soluble en soluciones acuosas de cianuro de potasio. También menciona *Bagration (1844)* notó la acción solvente de las soluciones alcalinas de cianuro sobre oro. El valor industrial de ésta observación fue reconocida cuando *MacArthur y col. (1887)* usaron cianuro en la lixiviación de menas de oro.

Los metalurgistas soviéticos mostraron interés en la sustitución del cianuro de sodio por un reactivo que es igualmente barato y no tóxico. *Plaksin (1940)* y *Kozhukhova (1960)*, por ejemplo reportaron que la tiourea ( $\text{NH}_2\text{-CS-NH}_2$ ) en la presencia de oxígeno extraería el oro de las menas mejor que el cianuro. *Kakovskii y Tyurin (1962)* mostraron que el polisulfuro de amonio  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$  es también un buen solvente para el oro. Sin embargo, ninguno de éstos reactivos es aún usado en la práctica comercial.

*Elsner (1846)*, *Maclaurin (1893)* y *Christy (1896)* concluyeron que el oxígeno es esencial para la cianuración de oro, y muchos otros investigadores posteriormente llegaron a la misma conclusión.

Una modificación del proceso de cianuración fue descubierta por *Sulman (1895)*, la cual consistió en una mezcla de cianuro de potasio y bromo-cianuro, o incluso, se añadía agua de bromo a la solución de cianuro, para provocar la disolución de oro sin la necesidad de la presencia de oxígeno. *MacArthur y col. (1887)* en su patente original mencionaron que el gas cianógeno también puede ser usado para disolver oro. *Skey (1897)* y *Park (1898)* dieron una evidencia decisiva, que las soluciones acuosas de cianógeno no ejercían en lo más mínimo una acción de solvente sobre el oro o la plata.

*Boonstra (1943)* fue el primero en reconocer que la disolución de oro en soluciones de



cianuro es similar al proceso de corrosión de un metal, en el cual, el oxígeno disuelto en la solución se reduce a peróxido de hidrógeno y a ion hidroxilo. *Thompson (1947)* demostró la naturaleza electroquímica de la lixiviación de oro.

*Habashi (1967)* realizó una recopilación de los trabajos de *Boonstra* y otros autores, presentando algunas de las relaciones óptimas de cianuro y oxígeno consumido en la reacción de metales puros como oro y plata. Dicha recopilación incluye datos de difusividades de  $O_2$  y NaCN, las cuales son determinadas experimentalmente.

La formación de peróxido de hidrógeno durante la disolución de oro o plata en soluciones de cianuro ha sido confirmada por muchos investigadores. *Kameda (1949)* y *Lund (1951)* midieron las cantidades de peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) liberado durante la disolución de oro o plata.

Según *Deitz y Halpern (1953)* la adición de pequeñas cantidades de peróxido de hidrógeno ( $3.5 \times 10^{-4}$  M) no tiene efecto sobre la velocidad de disolución. *Kameda (1954)* reportó que con concentraciones de  $0.6 \times 10^{-2}$  a  $0.9 \times 10^{-2}$  M de peróxido de hidrógeno se acelera la disolución de oro, pero con más de  $1.2 \times 10^{-2}$  M de peróxido de hidrógeno la reacción prácticamente se detuvo, debido a la oxidación de cianuro de potasio (KCN). *Lund (1951)* confirmó la formación de cianato de potasio por la acción del peróxido de hidrógeno sobre el cianuro de potasio.

*Julian y Smart (1921)* encontraron que la máxima velocidad de disolución de oro se presentaba a 85 °C, mientras que *Meyer (1931)* determinó que era a 80 °C, probablemente debido a la baja solubilidad de oxígeno. Arriba de 110 °C la descomposición de cianuro es apreciable.

*Habashi (1967)* encontró que la concentración del ion hidrógeno (pH) es importante en el proceso de cianuración debido a que la solución de cianuro se debe mantener alcalina por las siguientes razones:

(1) Para impedir la hidrólisis del ion cianuro:



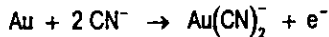
(2) Para impedir la descomposición del cianuro por el  $CO_2$  atmosférico:



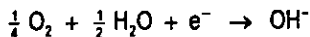
En ambas reacciones se libera ácido cianhídrico (HCN), el cual no disuelve el oro. Sin embargo, una alcalinidad excesiva también disminuye la velocidad de disolución. La alcalinidad de las soluciones de cianuro debe controlarse cuidadosamente, para lograr altas velocidades de disolución de oro y plata. En la práctica industrial de cianuración, el pH de las soluciones se mantiene entre 10 y 12.

*Habashi (1967)* menciona que ciertos minerales son asociados con el oro, siendo los más importantes la pirita, galena, arsenopirita, estibnita, pirrotita y chalcopirita. Los iones asociados a estos minerales pueden tener un efecto de retardo o aceleración en la disolución. El  $Pb^{2+}$  aparentemente juega un papel único: éste puede acelerar la disolución cuando se presenta en pequeñas cantidades o retardar ésta cuando sus concentraciones exceden un cierto límite. La materia carbonácea en menas de oro es una fuente de problemas, debido a que éste absorbe el complejo cianurado de oro.

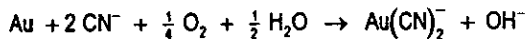
El mayor avance en la comprensión del proceso de cianuración se debe a *Kudryk y Kellogg (1954)*, quienes realizaron experimentos para demostrar que la disolución de oro en soluciones de cianuro es esencialmente un proceso electroquímico. La reacción anódica involucra la oxidación de oro (0) a oro (I):



Y la reducción catódica de oxígeno en la superficie de la partícula de oro:



Por lo tanto, la reacción global es:



Ellos también explicaron la cinética de la lixiviación del oro basándose en los potenciales mixtos y corrientes asociadas. El potencial mixto es el potencial, que una partícula metálica asume cuando es expuesta a la solución lixivante y a una composición conocida, y que corresponde al punto de intersección de las ramas anódica y catódica de los estudios electroquímicos. El potencial mixto y su corriente mixta asociada establecen la velocidad de lixiviación. La explicación que dan estos investigadores al hecho de que el potencial mixto cambie drásticamente en la región de transición es debido al rápido cambio de un régimen cinético a otro. Desde entonces, es posible modelar las ramas anódica y catódica a concentraciones dadas de  $CN^-$  y  $O_2$ , y con esto puede ser determinado el potencial mixto y de éste, la cinética de la lixiviación puede ser calculada.

*Wadsworth (1991)* desarrolló una expresión cinética para la cianuración de una placa de oro en una solución agitada. Wadsworth usó un mecanismo basado en etapas de adsorción y transferencia de carga, acoplado al transporte de masa para explicar las curvas de polarización para la disolución anódica de oro y la reducción catódica de oxígeno sobre este metal, obtenidas por *Kudryk y Kellogg (1954)*.

*Sánchez-Chacón (1997) derivó una expresión cinética local a partir de las que obtuvo Wedsworth (1991) para lograr una descripción más adecuada de la reacción de cianuración de oro. Dicha expresión se empleará para el planteamiento del modelo en el presente trabajo.*

*Se han obtenido modelos cinéticos para la lixiviación del oro, pero la mayoría ha resultado deficiente al aplicarlos a nivel industrial. Se muestran algunos de ellos en la **Tabla 1.1**. Como se puede observar, no existe un modelo fenomenológico para la lixiviación de oro a nivel industrial. Por eso, era necesario elaborar otro modelo a nivel de partícula mineral basado en los fenómenos fisicoquímicos del sistema. Como éste modelo se basó en un sólo tamaño de partícula, el mineral fue caracterizado y homogeneizado para generar datos experimentales de lixiviación que sirvieron para validar el mismo.*

*La novedad de éste trabajo radica en la integración de los resultados electroquímicos con los fenómenos de transporte a nivel partícula, con este modelo se puede determinar los niveles óptimos de reactivos necesarios para el proceso de cianuración, lo cual beneficiará a la Industria Minera.*

Tabla 1.1. Modelos cinéticos para la lixiviación del oro

ECUACION	COMENTARIOS
$\frac{d[Au]_0}{dt} = \frac{2A D_{CN^-} D_{O_2} [CN^-] [O_2]}{\delta \{ D_{CN^-} [CN^-] + 4D_{O_2} [O_2] \}}$ <p>Donde, <math>[CN^-]</math> y <math>[O_2]</math> son concentraciones (M); <math>D_{CN^-}</math> y <math>D_{O_2}</math> son coeficientes de difusión (cm<sup>2</sup>/s), A es el área interfacial del disco de oro (cm<sup>2</sup>); y <math>\delta</math> es el espesor de la capa límite de Nernst (cm).</p> <p>Por Habashi (1967, 1987).</p>	<p>Aunque en éste se consideran las variables del proceso, tales como concentraciones de oxígeno <math>[O_2]</math> y el cianuro libre <math>[CN^-]</math>, se formuló para un disco rotatorio y no para ponerlo en funcionamiento en la industria, donde el oro se encuentra en partículas minerales.</p>
$-\frac{d[Au]_0}{dt} = k \left( [Au]_0 - [Au]_0^{\infty} \right)^2$ <p>Donde, <math>[Au]_0</math> es la concentración de oro en una mena en el tiempo t, (g/ton.). <math>[Au]_0^{\infty}</math> es la concentración de oro en la mena en el tiempo infinito, (g/ton.) o la mínima concentración de residuo alcanzable y k es una constante de velocidad de reacción, [1/hr• (g/ton.)].</p> <p>Por Nicol y col. (1984).</p>	<p>Este modelo empírico de velocidad de segundo orden se ha aplicado a la lixiviación de varias menas de oro en Sudáfrica. El ajuste estadístico no era cuantificado, pero la concordancia entre los datos de extracción observados y los predichos de la disolución usando el modelo era buena. No incluye explícitamente las concentraciones de <math>[CN^-]</math> y <math>[O_2]</math> en la expresión, y el valor de k es ajustado a cada caso.</p>
$\frac{d[Au]_0}{dt} = \left( [Au]_0 - [Au]^{\infty} \right) \text{EXP} \left( b_1 [Au]_0 - [Au]^{\infty} - b_2 \right)$ <p>Donde, <math>b_1</math> y <math>b_2</math> son constantes en función de la temperatura.</p> <p>Por Brittan (1975).</p>	<p>Este modelo empírico se basa en una especie de "energía de activación", en algún tiempo durante el proceso de cianuración. Es función de la concentración de oro en la mena. Incorpora la constante de Arrhenius, efectos de la temperatura, tamaño de partícula, oxígeno disuelto, concentración del cianuro, etc. dentro de las dos constantes <math>b_1</math> y <math>b_2</math>. No tiene valor de predicción.</p>
$E = E_i \left( 1 - e^{-k t} \right)$ <p>Donde, E es % de extracción de oro en el tiempo t (hr), <math>E_i</math> es el último % de extracción de oro, k es la constante de velocidad (1/hr).</p> <p>Por McLaughlin y Agar (1991).</p>	<p>Este modelo empírico permite la cuantificación estadística de los efectos de las variables del proceso de cianuración sobre la constante de velocidad y la última extracción de oro mediante una ecuación de velocidad de primer orden para un reactor. No tiene valor de predicción.</p>

Continuación de la Tabla 1.1

ECUACION	COMENTARIOS
$\frac{d [Au(CN)_2^-]}{dt} = k [CN^-]^4 [O_2] [Au]^2$ <p>Por <i>Worstell (1987)</i>.</p>	<p>Derivado de la ecuación de <i>Elsner</i>. Esta considera los efectos de la concentración de cianuro, el oxígeno disuelto y la concentración del oro. Su validez no ha sido confirmada.</p>
$R(r,t) = \frac{[k_1 C_{CN^-}]^\beta [k_2 C_{O_2}]^\gamma}{F}$ <p>Donde, <math>k_1</math>, <math>k_2</math>, <math>\beta</math> y <math>\gamma</math> son parámetros cinéticos. <math>R(r,t)</math> tasa de reacción local, mol Au/cm<sup>2</sup> Au · s</p> <p><math>F = 96500</math> coulomb/mol.</p> <p>Por <i>Sánchez-Chacón (1997)</i>.</p>	<p><i>Sánchez-Chacón (1997)</i> obtuvo este modelo de acuerdo a los mecanismos propuestos por <i>Wadsworth (1991)</i> ajustando los datos de <i>Kudryk y Kellogg (1954)</i> para condiciones fijas de pH, y representa la velocidad de reacción local para oro metálico. Y además éste se puede incorporar a un modelo macroscópico.</p>

## CAPÍTULO II. MODELO

### 1. SELECCIÓN DE UN MODELO

Las condiciones que ha de cumplir un modelo, desde el punto de vista de la ingeniería, son que constituya la representación más próxima al proceso real y que pueda emplearse sin excesiva complicación matemática. Para las reacciones no catalíticas de las partículas sólidas con el fluido que las rodea, se consideran dos modelos idealizados:

#### *Modelo de núcleo sin reaccionar*

La reacción tiene lugar primero en la superficie exterior de la partícula sólida; después la zona de reacción se desplaza hacia el interior del sólido, dejando atrás el material completamente convertido y sólido inerte (denominado "cenizas"). De este modo, durante la reacción existe un núcleo de material sin reaccionar, cuyo tamaño va disminuyendo a medida que transcurre la reacción. Este modelo es un caso especial del modelo de conversión progresiva. Caso especial de conversión progresiva.

#### *Modelo de conversión progresiva*

Se considera que el reactivo líquido o gaseoso penetra y reacciona simultáneamente en toda la partícula sólida. Por consiguiente, el reactante sólido se está convirtiendo continua y progresivamente en toda la partícula, como se muestra en la **Figura 2.1**.

Se escogió este último modelo porque es aplicable a casos generales.

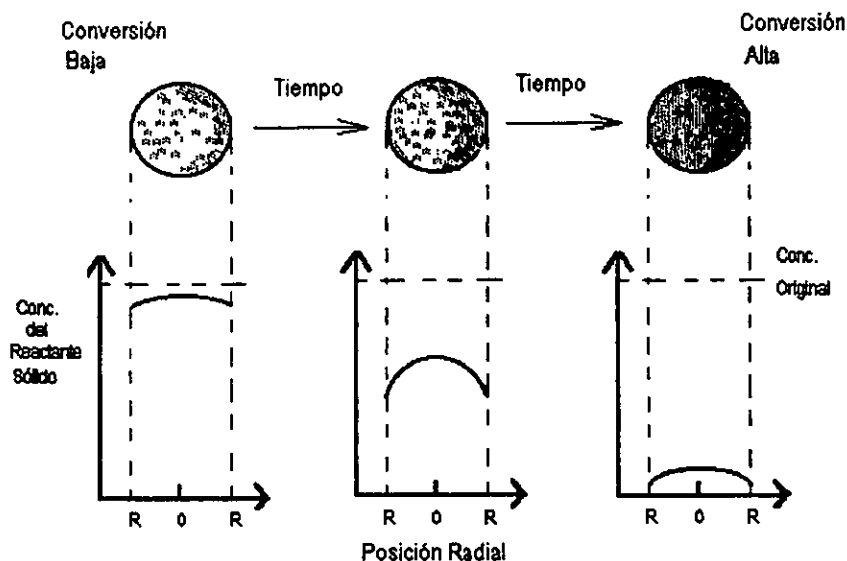


Figura 2.1. Representación del modelo de conversión progresiva

## 2. PLANTEAMIENTO DEL MODELO

En el presente trabajo se plantea un modelo para describir la cinética de la lixiviación del oro por cianuración. El modelo debe predecir la evolución de las concentraciones de reactivos y productos en el reactor de lixiviación con el tiempo, tomando en cuenta los efectos de las diferentes variables del proceso. En este trabajo, el modelo se limita a un solo tamaño de partícula en el reactor.

Los reactivos presentes en la solución lixivante se difunden hacia el interior de las partículas porosas para reaccionar con los granos de oro metálico (Figura 2.2). La solución lixivante llena completamente los poros y fracturas del mineral debido a la capilaridad. Los productos de reacción se difunden hacia el exterior de la partícula porosa, de donde se incorporan a la solución lixivante.

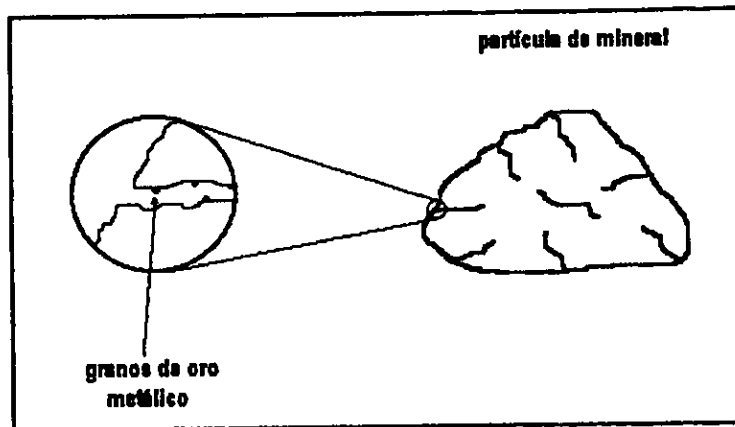


Figura 2.2. Depósitos de oro metálico en la partícula de mineral

Se utiliza el planteamiento a nivel de la partícula del modelo de *Sánchez-Chacón (1997)*, donde se realizaron las siguientes consideraciones:

- El reactor opera en condiciones isotérmicas.
- Se plantea un modelo simple que considera a las partículas porosas de mineral en completo contacto a través de su área externa con la solución lixivante. Se considera un área externa totalmente mojada por lo que se utiliza una difusividad efectiva
- Se consideran partículas esféricas porosas de tamaño uniforme. La distribución, dimensiones y forma de los granos de oro en el mineral se puede expresar como función del radio de partícula. En este estudio se considera una distribución uniforme de partículas esféricas de oro. El radio de la partícula se establece como un parámetro ajustable.
- En la partícula de mineral se tiene un proceso simultáneo de difusión y reacción de estado transiente.
- Con la intención de lograr una descripción más adecuada de la reacción de cianuración de oro, se empleó la expresión cinética derivada por *Sánchez-Chacón (1997)* a partir de aquellas obtenidas por *Wadsworth (1991)* para las densidades de corriente eléctrica para la disolución anódica de oro y la reducción catódica de oxígeno sobre este metal.
- No se considera el consumo de cianuro u oxígeno por reacción con otros componentes en el mineral.



La ecuación que describe la difusión y reacción en estado transiente en la partícula porosa de mineral se deriva de un balance para una capa esférica de la misma (Bird y col., 1982). Siendo un medio heterogéneo las concentraciones se interpretan como valores medios de un pequeño entorno del punto considerado. Este entorno es pequeño en relación al radio de partícula, pero grande en relación a los pasadizos existentes en el interior de la partícula porosa.

Cada uno de los términos de la ecuación expresa un cambio en moles de la especie  $j$  por unidad de volumen de mineral. La expresión se plantea para cada una de las especies en solución  $O_2$ ,  $CN^-$ ,  $Au(CN)_2^-$ , y  $OH^-$ .

$$\epsilon_0 \frac{\partial C_j}{\partial t} = D_j \left[ \frac{\partial^2 C_j}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_j}{\partial r} \right] + \rho_p S_g R_j \quad 0 \leq r \leq r_p \quad (1)$$

Donde:

- $C_j(r,t)$  Concentración de la especie  $j$  en la solución que ocupan los poros de las partículas de mineral.
- $R_j = \alpha_j R$  Tasa de reacción de la especie  $j$ .
- $\alpha_j$  Relación estequiométrica.
- $R(r,t)$  Tasa de reacción local según mecanismo de Wadsworth.
- $\rho_p(r,t)$  Ley de oro.
- $S_g(r,t)$  Área específica de granos de oro.
- $\epsilon_0$  Porosidad del mineral.
- $D_j$  Difusividad efectiva de la especie  $j$ .
- $r$  Coordenada radial en la partícula.
- $r_p$  Radio de partícula.
- $t$  Tiempo.

La condición inicial define la concentración de la especie  $j$  en la solución que ocupan los poros de la partícula de mineral al inicio de la operación.

@  $t = 0$ .

$$C_j(r,0) = C_p(r) \quad (2)$$

Las condiciones de frontera representan a la condición de simetría que se tiene en el centro de la partícula esférica, y la continuidad del flux de la especie  $j$  en la superficie de la partícula,  $r_p$ ,

en donde se realiza un balance de materia para cada una de las especies químicas en el seno de la solución, que relaciona el consumo o producción de cada una de las especies químicas presentes en el sistema, respectivamente.

$$@ t > 0, r = 0$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial r} (0,t) = 0 \quad (3)$$

$$@ t > 0, r = r_p$$

$$A_{Tp} D_j \frac{\partial C_i}{\partial r} (r_p,t) = V_s \frac{\partial C_i^{ss}}{\partial t} \quad (4)$$

Donde,  $A_{Tp}$  es el área total de partículas en  $\text{cm}^2$ ,  $V_s$  es el volumen de la solución en  $\text{cm}^3$ , y  $C_i^{ss}$  es la concentración de la especie  $j$  en el seno de la solución. Como el área total de partículas está dada por el número de partículas,  $N_p$ , por el área de cada una de éstas,  $A_{c,p}$ , se tiene:

$$A_{Tp} = N_p A_{c,p} \quad (5)$$

Donde,

$$A_{c,p} = 4 \pi r_p^2 \quad (6)$$

$$N_p = \frac{m_p}{\rho_m V_m} \quad (7)$$

Donde,  $\rho_m$  es la densidad del mineral en  $\text{g Au} / \text{cm}^3$  mineral,  $V_m$  es el volumen de la partícula de mineral ( $\text{cm}^3$ ) y  $m_p$  es la masa de partículas en  $\text{g}$  mineral.

$$V_m = \frac{4}{3} \pi r_p^3 \quad (8)$$

Sustituyendo (6), (7) y (8) en (5) se obtiene:

$$A_{Tp} = \frac{3 m_p}{\rho_m r_p} \quad (9)$$

Entonces, sustituyendo la ecuación (9) en la (4), nos queda de la siguiente forma:

$$\left( \frac{3 m_p}{\rho_m r_p} \right) D_j \frac{\partial C_i}{\partial r} (r_p,t) = V_s \frac{\partial C_i^{ss}}{\partial t} \quad (10)$$

La concentración de oxígeno en el seno de la solución se considera constante y en

equilibrio con la fase gaseosa porque existe un suministro continuo a la solución lixivante por el burbujeo. El cianuro total, que incluye el complejo de oro se considera constante durante toda la reacción.

En relación a las variables descritas en la ecuación (1) se tienen además las siguientes expresiones:

a) La expresión cinética local de *Wadsworth (1991)* derivada por *Sánchez-Chacón (1997)*:

$$R(r,t) = \frac{[k_1 C_{CN^-}]^p [k_2 C_{O_2}]^y}{F} \quad (11)$$

Donde,  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  son parámetros cinéticos, los valores se incluyen en el **Apéndice A.1**.  
 $F = 96500$  coulomb/mol.

b) La tasa de cambio de la concentración de oro en el mineral:

$$\frac{d\rho_p}{dt} = M \rho_p S_g R \quad 0 \leq r \leq r_p \quad (12)$$

Donde,  $M$  es el peso molecular del oro y la condición inicial define una ley uniforme inicial de oro en el mineral:

$$\rho_p(r,0) = \rho_{p0} \quad (13)$$

Se define, asimismo un valor inicial para el área específica de los granos de oro:

$$S_g(r,0) = S_{g0} \quad (14)$$

El área específica de grano de oro se relaciona con la concentración de oro en el mineral y el radio inicial de los granos. Si se considera que la forma esférica propuesta para los granos de oro no cambia, se tiene:

$$S_g = \left[ \frac{\rho_{p0}}{\rho_p} \right]^3 S_{g0} \quad (15)$$

### 3. SOLUCIÓN NUMÉRICA DEL MODELO

El sistema de ecuaciones que resultaron de la ecuación (1) para cada especie, que describe a la partícula porosa y sus condiciones iniciales y de frontera del modelo, se discretizaron utilizando diferencias finitas en las dirección radial. El sistema de ecuaciones diferenciales

ordinarias resultante se resolvió por el método de Euler explícito.

El modelo propuesto permite simular los resultados obtenidos en la sección de experimentación para la extracción de oro. Durante la ejecución del programa empleado para dicho fin, se alimentaron los datos del Apéndice A.1 de las especies químicas presentes en las lixiviaciones para comparar los resultados con el comportamiento observado en la experimentación.

La adimensionalización y la discretización de las ecuaciones se incluyen en los apéndices respectivos.

## CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 1. MATERIAL

El mineral utilizado para esta investigación fue proporcionado por la Compañía Minera El Cubo S.A. de C.V. localizada en el estado de Guanajuato. Se tamizó en seco y húmedo utilizando mallas de 100 y 150 (equivalentes a aperturas de 149 y 104  $\mu$ ), en tamices de acero inoxidable marca Mont-Inox.

El mineral fue digerido en agua regia y ácido nítrico, y analizado cuantitativamente, utilizando el método de espectrofotometría de absorción atómica (EAA). Los resultados del análisis se muestran en la **Tabla 3.1**. Este método es eficaz para la determinación de concentraciones, a condición de que se eliminen las interferencias químicas o físicas que puedan afectar los resultados del análisis.

**Tabla 3.1. Resultados del análisis cuantitativo**

ESPECIE	g/esp. /ton. Mineral	PORCENTAJE
Ag	83	0.0083
Au	20	0.0020
Cu	27	0.0027
Fe	11900	1.19
Pb	69	0.0069
Insolubles	—	88.2

Las características físicas del mineral obtenidas del análisis de una muestra en el Porosímetro (equipo de Autosorb 1 - Gas Sorption System) se presentan en la **Tabla 3.2**. Este equipo utilizó el método de BET (Brunauer-Emmett-Teller) para obtener el área y el método de BJH (Barrett, Joyner y Halenda) para la distribución de diámetro de poros. Se determinó que el mineral es mesoporoso, es decir, de baja área y bajo volumen de poro. Este mineral también presenta histéresis, ya que hay una amplia distribución de diámetro de poros (intervalo de 37 - 1500 Å) no uniforme, es decir, que hay diferentes diámetros y formas de los poros (pueden ser en forma de cuello de botella o interconectados).

Tabla 3.2. Características físicas del mineral

CARACTERISTICA FISICA	MAGNITUD
Área específica	2.48 m <sup>2</sup> / g
Diámetro promedio de poros	192.1 Å
Volumen total de poros	1.193 x 10 <sup>2</sup>

El agente oxidante que se empleó fue aire comprimido extraseco. Se utilizó agua desionizada con resistividad de 10 – 18 MΩcm. Para el control del pH de la solución lixiviante se utilizó una solución de hidróxido de sodio 1 M (NaOH perlas, bajo en carbonatos, 98.8%). Se preparó la solución lixiviante con cianuro de sodio (NaCN granular).

Las soluciones patrón utilizadas para el espectrofotómetro de absorción atómica fueron las siguientes:

- Patrón de Cobre, 1000 ppm Cu. Marca Sigma de México, S.A. de C.V.
- Patrón de Hierro, 1000 ppm Fe. Marca Sigma de México, S.A. de C.V.
- Patrón de Oro, 1000 ppm Au. Marca Hycl de México, S.A. de C.V.
- Patrón de Plata, 1000 ppm Ag; se preparó con la sal de nitrato de plata (AgNO<sub>3</sub>). Marca J.T. Baker, S.A. de C.V.
- Patrón de Plomo, 1000 ppm Pb. Marca Sigma de México, S.A. de C.V.

Para el horno de grafito se utilizó el mismo patrón de oro.

Las demás sustancias utilizadas fueron grado reactivo, marca J.T. Baker, S.A. de C.V. y Sigma de México, S.A. de C.V.

## 2. EQUIPO

Se llevaron a cabo las lixiviaciones en un reactor de vidrio con capacidad de 1 L, marca Pyrex, con tapa de vidrio con orificios para adaptar un sistema de burbujeo y de agitación, y un orificio más para la toma de muestras. Para esto se usaron pipetas con fondo de vidrio poroso. Se controlaba el flujo de aire mediante un medidor de flujo. El esquema del equipo usado para las lixiviaciones se ilustra en la Figura 3.1.

Para mantener la temperatura del sistema (21°C), se usó una tina de vidrio (baño de agua), en la cual se sumergió el reactor durante la lixiviación correspondiente. El dispositivo de agitación constaba de un agitador marca Caframo, tipo RZR1 y una flecha de vidrio con dos aspas de teflón

en su extremo inferior. Se introdujo un termómetro dentro del baño de agua para estar verificando la temperatura del baño de agua.

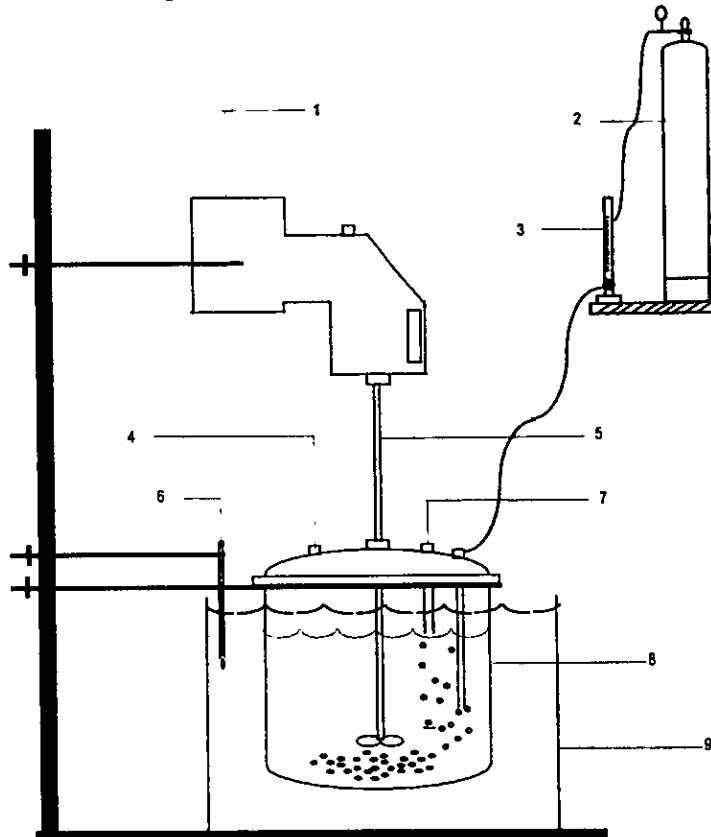


Figura 3.1. Equipo experimental usado en las lixivaciones del mineral

- |                                     |   |
|-------------------------------------|---|
| 1. Agitador.                        | 6. Termómetro.                          |
| 2. Depósito con el agente oxidante. | 7. Tubo de vidrio de extracción.        |
| 3. Medidor de flujo.                | 8. Reactor.                             |
| 4. Toma de muestra.                 | 9. Baño a temperatura constante (21°C). |
| 5. Flecha del agitador.             |   |

El pH de la solución se medía con un potenciómetro marca Conductronic, modelo pH 20.

Para el análisis de las muestras se utilizaron los siguientes equipos:

a) Para la determinación de oro: Homo de Graffito marca Varian modelo GTA-96. El gas que se utilizó en este equipo fue argón de alta pureza (99.99% min) marca Infra, S.A. de C.V.

b) Para la determinación de plata, cobre, hierro y plomo: Espectrofotómetro de Absorción Atómica marca Varian modelo SpectrAA-20. En éste equipo se utilizó una mezcla oxidante que consistía en acetileno (marca Infra, Productora Industrial S.A. de C.V.) y aire comprimido grado extraseco (marca Praxair México, S.A. de C.V.).

Para la determinación de la porosidad del mineral se utilizó el Autosorb-1 – Gas Sorption System, Varian 810-2 modelo AS1MP-LP. Quantachrome Corporation.

### 3. CONDICIONES DE OPERACIÓN

Todas las lixiviaciones se llevaron a cabo a las siguientes condiciones:

- ❖ Flujo del agente oxidante (aire comprimido extraseco) = 150 cm<sup>3</sup> / min .
- ❖ pH = 10.0.
- ❖ Temperatura ambiente = 21°C.
- ❖ Tiempo de preoxigenación de la solución lixivante = 20 minutos.
- ❖ Tiempo de reacción = 8 horas.
- ❖ Velocidad de agitación = 540 r.p.m.
- ❖ Volumen de la solución lixivante = 0.8 L.

Se llevaron a cabo cinco lixiviaciones en las cuales se varió la concentración de cianuro de la solución lixivante y la cantidad de mineral a lixiviar, (véase la Tabla 3.3). Se hicieron estas variaciones de cantidad de mineral y concentración de cianuro de la solución lixivante porque son parámetros importantes en la industria extractiva y se ha visto que se dan cambios bruscos cuando se cambian algunos de estos.



Tabla 3.3. Variación de la concentración de cianuro de la solución lixiviante y masa del mineral utilizadas en las lixivitaciones

CONCENTRACION DE CN <sup>-</sup> EN LA SOLUCION LIXIVIANTE (M)	MASA DE MINERAL (g)
0.0003	100
0.001	100
0.003	100
0.001	200
0.001	400

#### 4. PROCEDIMIENTO

Se colocaron 0.8 L de la solución lixiviante en el reactor de vidrio sumergido en el baño de agua. Inmediatamente se activaron los sistemas de agitación a 540 r.p.m., y de burbujeo a 150 cm<sup>3</sup> /min por 20 minutos para que se obtuviera una buena oxigenación de la solución lixiviante. Después se procedió a agregarle el mineral, con lo cual se empezó la lixiviación.

Durante las dos primeras horas de la lixiviación se tomaron muestras cada 30 minutos y después cada 60 minutos durante las siguientes horas hasta completar el tiempo de la reacción (8 horas). Se tomaron las muestras con pipetas con fondo de vidrio poroso, para evitar que el mineral estuviera en contacto con la muestra y siguiera reaccionando.

Terminada la lixiviación se procedió a filtrar la solución, para separar el residuo (mineral lixiviado) con papel Whatman No. 2 (retención cristalina, 12.5 cm), para evitar que el mineral siguiera reaccionando. El residuo se secó en una estufa a 90°C por un tiempo aproximado de 4 horas. Se tomaron muestras del residuo que se sujetaron a digestiones para cuantificar el oro y la plata que no habían reaccionado. Estas digestiones consistían en el siguiente procedimiento:

Se pesaron 10.0 g del residuo. Se preparó agua regia que contenía 200 mL de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) y 10 mL de ácido clorhídrico en un vaso de precipitados de 600 mL y se introdujo un agitador magnético. Se añadió el mineral a dicha solución y se evaporó hasta un volumen de aproximadamente 40 mL. Después de enfriarse, se aforó la digestión con agua desionizada en un matraz aforado de 100 mL.

Para cada lixiviación se realizaban tres digestiones, para tener una mejor aproximación de la cantidad de oro y plata en el mineral que no reaccionaban.

En la primera lixiviación (0.001 M y 100 g de mineral, véase condiciones en la *Tabla 3.3*), se analizaron Au, Ag, Fe, Cu y Pb, para determinar el grado de reacción. Para Fe, Cu y Pb se presentaron cantidades muy pequeñas de extracción. El metal que presentó la mayor cantidad de extracción fue la plata, lo cual es una interferencia para la cuantificación del oro. Para las siguientes lixivaciones se siguió analizando la plata, además del oro.

Cabe aclarar que para los análisis, tanto de las soluciones como del residuo de la lixiviación, requieren el uso de técnicas y marchas de un alto grado complejidad, para lo cual se necesita un entrenamiento especializado.

## 5. ANÁLISIS QUÍMICO

Para analizar las muestras obtenidas de cada lixiviación se seguían las siguientes etapas:

### i. Análisis de Oro.

Para éste análisis se utilizó el horno de grafito (véase *Apéndice C.1*) acoplado al espectrofotómetro de absorción atómica, debido a que maneja volúmenes ( $\mu\text{L}$ ) y unidades de concentración muy bajas (ppb). Dicho equipo se tenía que purgar (quitar el aire contenido en el capilar - el cual alimenta las soluciones en el tubo de grafito -, para que no afectara el volumen de las adiciones de estándar) y calibrar. El equipo tiene un sistema de enfriamiento para evitar el sobrecalentamiento del horno. Se utilizó el método de adición de estándar (véase *Apéndice C.2*) y una solución de  $\text{HNO}_3$  al 0.1% (modificador) para evitar las interferencias en la lectura de la concentración de la muestra. La desventaja de este equipo es que los tiempos de lectura son prolongados, es decir, pueden ser de 2 a 3 días para analizar las soluciones de una sola lixiviación.

El horno de grafito tiene la ventaja de que prepara sus propias diluciones para realizar la curva de calibración de la especie a analizar. Por cada lixiviación se tenían 10 muestras y para cada muestra se realizaba una curva de calibración que se obtenía mediante las mediciones de la concentración del blanco (agua desionizada), modificador ( $\text{HNO}_3$  0.1%), adición de estándar 1, 2 y 3 (blanco + modificador + solución estándar + muestra), y adición de estándar 0 (blanco + modificador + muestra). La diferencia entre cada adición de estándar radica en la concentración. El volumen total de cada solución fue de 40  $\mu\text{L}$ . Para cada una de éstas soluciones se hacían tres mediciones para tener un valor de concentración confiable. En cada muestra el tiempo de lectura

era de 1 hora aproximadamente, siempre y cuando el capilar no tuviera burbujas. Si los errores eran muy altos en las lecturas, es decir, mayores a 10% de desviación estándar, entonces se repetía dicha curva de calibración, si el análisis seguía presentando los mismos errores entonces el programa del alimentador de muestra se modificaba, se hacía otro con diferente concentración de la solución estándar.

De la curva de calibración construida por el equipo mediante el método de adición de estándar, se obtiene la concentración de oro de la muestra por extrapolación, (véase ejemplo de cálculo de la concentración de oro de una muestra en el **Apéndice C.3**)

## **ii. Análisis de Plata (Ag).**

Como ya se mencionó antes, para este análisis se utilizó el espectrofotómetro de absorción atómica. Con la curva de calibración construida con las soluciones estándares y el blanco se obtuvo la concentración de plata en la muestra en ppm (mg/L).

Los datos obtenidos de los análisis de oro y plata de las lixiviaciones realizadas se presentan en el **Apéndice D** (véase ejemplo de cálculo de la conversión porcentual de oro y plata de una muestra en el **Apéndice C.4**).

## CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados del presente estudio mediante comparación entre la conversión porcentual de oro contra el tiempo para los datos simulados y experimentales. En las figuras 4.1 – 4.5 se muestra el comportamiento del modelo para diferentes concentraciones de cianuro y cantidades de mineral.

Los experimentos presentados aquí difieren de aquellos reportados en la literatura porque la mayoría se han hecho para sistemas multipartícula. Lo anterior origina complicaciones al momento de comparar los datos experimentales con el modelo matemático debido a que para partículas de un determinado tamaño el régimen controlante de la lixiviación, ya sea por difusión o por reacción, puede ser diferente de aquel que controla para otro tamaño. Este estudio permitió observar que el tamaño de partícula que va desde 104  $\mu$  hasta 149  $\mu$  la lixiviación de oro esta controlada por la reacción. Esto se concluyó con base en los valores determinados, (en este trabajo y los de *Wadsworth (1991)*) y el comportamiento con respecto al tiempo.

Se empleó la técnica del horno de grafito (véase Apéndice C.1), la cual es considerada como una de las más sensibles para la determinación de elementos además de que es capaz de detectar concentraciones menores que otras técnicas. También ésta técnica promete obtener los mejores resultados con el método de adición de estándar (véase Apéndice C.2) porque permite eliminar las interferencias, aunque se requieren varias mediciones para el desarrollo de un resultado analítico y por lo tanto, el esfuerzo y el costo por muestra se incrementa. Además, éste método elimina la mayoría de las variables instrumentales. Se debe tener cuidado en la preparación de cada adición, ya que es necesario programar un programa del perfil de tiempo-temperatura, para cada muestra, porque la concentración varía con respecto al tiempo de muestreo. Por lo anterior, los resultados obtenidos se consideran confiables debido a que se utilizó este método para obtener la concentración de oro en cada muestra.

En la *Figura 4.1* se presenta la cantidad de oro extraída durante 480 minutos (8 horas) de reacción para los datos experimentales y simulados. En ésta se observa que aparentemente hay una cantidad de "lixiviación espontánea" debido a que existen dos fases minerales de oro; una de lixiviación rápida y la otra más lenta. En este sentido probablemente en el mineral se encuentra una cantidad de oro ya oxidada o asociado con otro metal como plata o selenio. *Guan y Han (1993)* mencionan con respecto a éste fenómeno; que el mineral aurífero principal generalmente

se conoce como "oro nativo" (Petruk, 1989). El llamado "oro nativo" se encuentra como oro puro o aleaciones. Normalmente estas aleaciones son mezclas de soluciones sólidas de oro con plata, cobre, mercurio o platino. Estas mezclas de soluciones sólidas son aleaciones de oro-plata (*electrum*, Au-Ag), plata-oro (*argentinian gold*, Ag-Au), oro-cobre (*cuprian gold*, Au-Cu), oro-paladio (*palladian gold*, Au-Pd), amalgama de Au y Hg (*mercurian gold*) y la aleación de Au-Ag-Hg. Los estudios de Guan y Han (1993) indicaron que el comportamiento de extracción de un metal de una aleación podría ser muy diferente de aquella en donde el metal se encuentra solo, como se observará más adelante. En la Figura 4.7, donde los resultados son para el mismo experimento, se observó también una "lixiviación espontánea" para plata que apoya dicha hipótesis.

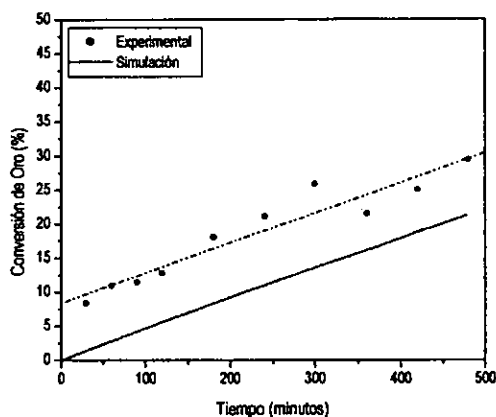


Figura 4.1. Comparación del modelo con los datos experimentales de la lixiviación con

$$[\text{CN}^-] = 0.001 \text{ M y } 100 \text{ g}_{\text{oro}}/\text{g}_{\text{le}}/\text{g}_{\text{oro}}$$

A partir de la "lixiviación espontánea", los datos parecen seguir una tendencia de línea recta. Se empleó el modelo presentado para simular las extracciones de oro con respecto al tiempo, ajustando únicamente el tamaño de grano de oro ( $S_0$ ) para obtener una pendiente similar a la que presentan los resultados experimentales. El módulo de Thiele utilizado por el programa y que ajusta la pendiente de los datos experimentales es  $4.8 \times 10^{-2}$  para el complejo de dicianuro de oro,  $1.2 \times 10^{-2}$  para el oxígeno,  $9.5 \times 10^{-2}$  para el cianuro, y  $4.8 \times 10^{-2}$  para el hidroxilo, en esta lixiviación, los cuales son valores característicos que se presentan en un proceso controlado por

reacción. El módulo de Thiele proporciona el criterio numérico para el establecimiento de los regímenes respectivos de control por reacción química y control por difusión. Cuando  $\Phi_1^2 \leq 0.1$  la reacción controla, y cuando  $\Phi_1^2 \geq 10$  son la difusión a través de la capa de producto y la transferencia exterior de masa las que controlan la velocidad global (Sohn y Wadsworth, 1986).

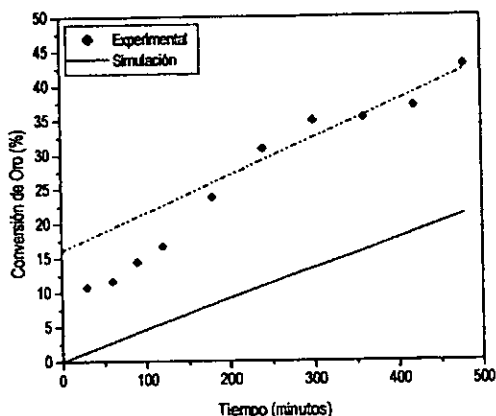


Figura 4.2. Comparación del modelo con los datos experimentales de la lixiviación con

$$[\text{CN}^-] = 0.001 \text{ M y } 200 \text{ g}_{\text{mineral}}$$

En la Figura 4.2 se presenta la cantidad de oro extraída (datos experimentales y simulados) para una cantidad mayor de sólidos (200 g). Lo mismo que en la lixiviación anterior se sigue presentando una cantidad de "lixiviación espontánea". Aunque por lo mismo el modelo no coincide con los datos experimentales, sigue presentando casi una línea recta, lo cual indica que el proceso es controlado por reacción. Los módulos de Thiele utilizados por el programa fueron similares a los de la lixiviación anterior (Figura 4.1). Cabe mencionar que se empleó el mismo valor de  $S_0$  ajustado para todas las corridas.

En la Figura 4.3 se presenta la cantidad de oro extraída (datos experimentales y simulados) para una mayor cantidad de sólidos (400 g). Lo mismo que en las lixiviaciones anteriores se sigue presentando una cantidad de "lixiviación espontánea" pero en menor cantidad. Esta lixiviación fue la que presentó un menor porcentaje de conversión que las demás lixiviaciones. Se puede deber a que este lote presentó una menor cantidad de oro en el mineral. El módulo de Thiele calculado

que ajusta la pendiente de los datos  $4.2 \times 10^{-2}$  para el complejo de dicianuro de oro,  $1.0 \times 10^{-2}$  para el oxígeno,  $8.3 \times 10^{-2}$  para el cianuro, y  $4.2 \times 10^{-2}$  para el hidroxilo, en esta lixiviación.

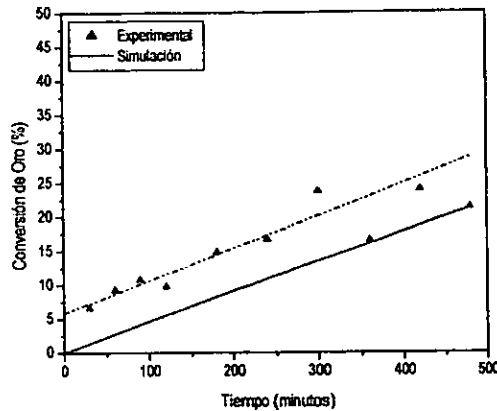


Figura 4.3. Comparación del modelo con los datos experimentales de la lixiviación con  $[CN^-] = 0.001 \text{ M}$  y 400 g/litro

En la Figura 4.4 se presenta la cantidad de oro extraída (datos experimentales y simulados) para una lixiviación con 100 g y una concentración de cianuro de  $3 \times 10^{-4} \text{ M}$ , más baja que en los experimentos anteriores. Lo mismo que en las lixiviaciones anteriores se sigue presentando una cantidad de "lixiviación espontánea", solo que aquí esta cantidad es mucho mayor que en las otras lixiviaciones. El módulo de Thiele utilizado en el programa es  $3.5 \times 10^{-2}$  para el complejo de dicianuro de oro,  $8.9 \times 10^{-3}$  para el oxígeno,  $7.1 \times 10^{-2}$  para el cianuro, y  $3.5 \times 10^{-2}$  para el hidroxilo, en esta lixiviación. Los valores fueron más bajos debido a que se utilizó una concentración de cianuro mucho menor que en las demás lixiviaciones.

En la Figura 4.5 se presenta la cantidad de oro extraída para 100 g de mineral y una concentración de cianuro  $3 \times 10^{-3} \text{ M}$  (datos experimentales y simulados). Lo mismo que en las lixiviaciones anteriores se sigue presentando una cantidad de "lixiviación espontánea" pero en menor cantidad, lo cual se puede observar en los primeros tiempos. El modelo reproduce aproximadamente los datos experimentales, y se sigue presentando una línea recta. Como era de esperarse los módulos de Thiele que ajustan a los datos son más altos debido a que la

concentración de cianuro es mayor en ésta lixiviación, y son los siguientes 0.12 para el complejo de dicianuro de oro,  $3.0 \times 10^{-2}$  para el oxígeno, 0.24 para el cianuro, y 0.12 para el hidroxilo.

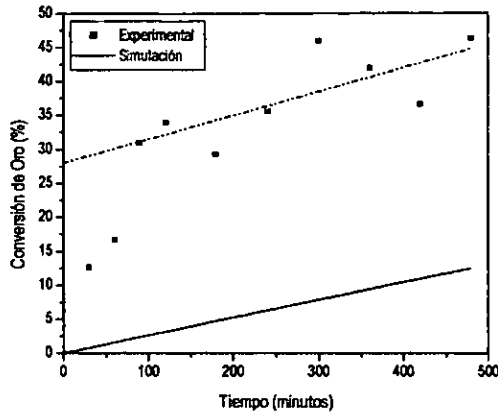


Figura 4.4. Comparación del modelo con los datos experimentales de la lixiviación con  $[CN^-] = 0.0003 \text{ M}$  y  $100 \text{ g mineral}$

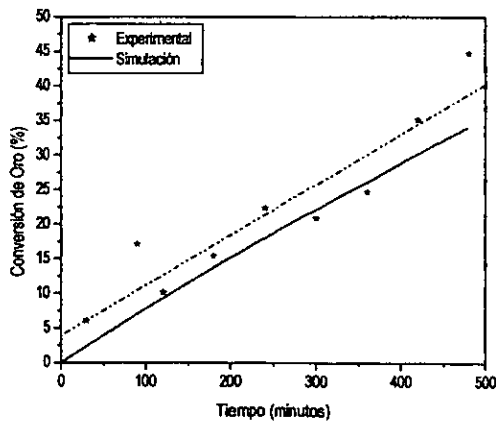


Figura 4.5. Comparación del modelo con los datos experimentales de la lixiviación con  $[CN^-] = 0.003 \text{ M}$  y  $100 \text{ g mineral}$



Para la plata se obtuvieron los siguientes resultados experimentales mostrados en las Figuras 4.6 y 4.7. Cabe mencionar que no se simularon datos para la plata.

En la Figura 4.6 se presenta la cantidad de plata extraída para las lixiviaciones que corresponden a  $[CN^-] = 0.0003 \text{ M}$  y a  $[CN^-] = 0.003 \text{ M}$ . Se puede observar que presentan una tendencia similar. Aunque con la solución más concentrada de cianuro se obtuvo una mayor extracción de plata. En la otra lixiviación fue menor la conversión para la concentración de cianuro más baja como era de esperarse, de acuerdo a lo que determinó Luna-Sánchez (1999). Donde se encontró que la cantidad de plata extraída es mayor a medida que aumenta la concentración de cianuro. Además, observó que a mayores porcentajes de sólidos en el reactor se presentaba el fenómeno de saturación en la solución. Dicho fenómeno sucede cuando las concentraciones de cianuro son bajas o la cantidad de plata lixiviada es elevada.

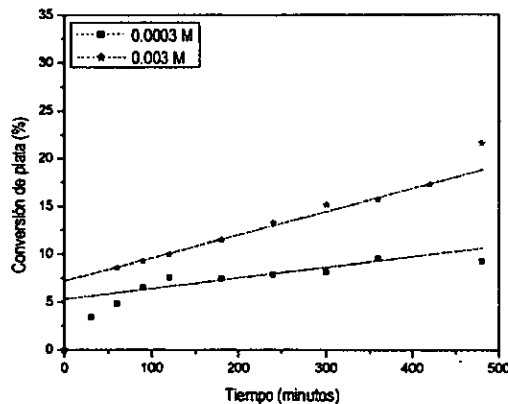


Figura 4.6. Conversión porcentual de plata a diferentes concentraciones de cianuro  
Cantidad de mineral: 100 g

En la Figura 4.7 se presenta la cantidad de plata extraída durante 480 minutos (8 horas) de reacción para las lixiviaciones con 100 g, 200 g, y 400 g de mineral a la misma concentración de cianuro. Se observa que con 400 g de mineral la extracción de plata es más baja que en las demás lixiviaciones debido a que la cantidad de mineral fue mucho mayor. También se muestra que a mayor cantidad de mineral el porcentaje de plata extraída es menor que es también lo que encontró Luna-Sánchez (1999) con su estudio.

En las figuras 4.6 y 4.7 la conversión porcentual de plata esta abajo del 30%; aunque la lixiviación 4 ( $[\text{CN}^-] = 0.003 \text{ M}$  y 100 g de mineral) debería presentar una mayor conversión, ya que la solución de cianuro es la más concentrada, pero no pasa así, al contrario la lixiviación 1 ( $[\text{CN}^-] = 0.001 \text{ M}$  y 100 g de mineral) que tiene una concentración menor de cianuro es la que presenta mayor conversión. Esto se puede deber a que las cantidades de extracción de plata también se ven afectadas por la cantidad de la aleación que hay en el mineral.

Cabe aclarar que los resultado experimentales para la plata no se reportan en moles extraídos porque cada muestra es diferente (con respecto a la distribución de diámetro de poros, como se puede observar en el Apéndice D en la cantidad total de oro y plata presentes en cada lote) por esta razón se prefiere utilizar conversión.

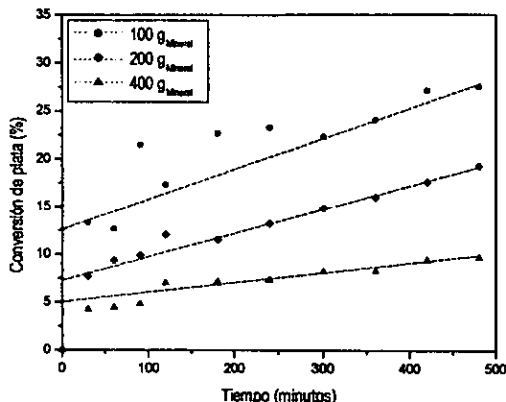


Figura 4.7. Conversión porcentual de plata a diferentes cantidades de mineral

$$[\text{CN}^-] = 0.001 \text{ M}$$

Como se puede observar en la Figura 4.7 también se presenta la "lixiviación espontánea" para la plata. Desafortunadamente no se pudo determinar qué aleación estaba causando la "lixiviación espontánea" en la extracción de oro y plata debido a que la concentración de éstos en el mineral son demasiado bajos para analizarlos por difracción de Rayos X.

Del estudio realizado se puede deducir que éste mineral se lixivia lentamente debido a la poca dispersión del oro ( $S_0$  muy bajo). La baja área de los granos de oro es la principal causa de que el proceso sea controlado por reacción.

## CAPÍTULO V. CONCLUSIONES

La importancia de este trabajo consiste en la determinación de los pasos controlantes en el proceso de lixiviación en un reactor agitado de menas de oro, en un intervalo de tamaño de partícula, en donde el mineral se encuentra caracterizado y homogeneizado.

Se plantea un modelo de la lixiviación en partículas porosas donde se emplea una expresión cinética basada en un estudio fundamental reportado en la literatura, para describir la reacción de cianuración.

En los resultados experimentales se observó una "lixiviación espontánea" que se atribuyó a una aleación presente en el mineral tanto para el oro como la plata. Desafortunadamente esta aleación no pudo ser determinada debido a las bajas concentraciones de éstos en el mineral, por lo cual, el modelo no ajustaba con los datos experimentales. Con esto se confirma que la extracción de un metal de una mena puede ser muy diferente cuando se encuentra solo que cuando se encuentra formando un compuesto.

De acuerdo con el módulo de Thiele, los resultados obtenidos por el modelo muestran que la etapa que controla la tasa de extracción para este tamaño de partícula es la reacción. Esto se comprueba con los valores calculados del módulo de Thiele que son muy bajos para cada especie. Para el ajuste de la pendiente de la simulación se empleó el área específica de granos de oro ( $S_g$ ). Este valor fue determinado y utilizado en todas las simulaciones.

Con respecto a la plata, se observó que existe un fenómeno de saturación en la solución, y también que a medida que se aumenta la concentración de cianuro se obtiene una mayor extracción de este metal, lo que confirmó los resultados reportados en estudios anteriores.

## NOMENCLATURA

$C_j(r,t)$	Concentración de la especie $j$ en la solución que ocupan los poros de las partículas de mineral	$\text{mol } j / \text{cm}^3 \text{ solución}$
$C_j^0$	Concentración de referencia de la especie $j$	$\text{mol } j / \text{cm}^3$
$C_j^s$	Concentración de la especie $j$ en el seno de la solución	$\text{mol } j / \text{cm}^3$
$D_j$	Difusividad efectiva de la especie $j$	$\text{cm}^2 / \text{s}$
$D_{Au(CN)_2}$	Difusividad de referencia	$\text{cm}^2 / \text{s}$
$M$	Peso molecular del oro	$\text{g Au} / \text{mol Au}$
$m_p$	Masa de partículas	$\text{g mineral}$
$r$	Coordenada radial en la partícula	$\text{cm}$
$r_p$	Radio de partícula	$\text{cm}$
$R(r,t)$	Tasa de reacción local ( <i>Wadsworth, 1991</i> )	$\text{mol Au} / \text{s} \cdot \text{cm}^2$
$R_j$	Tasa de reacción de la especie $j$	$\text{mol } j / \text{s} \cdot \text{cm}^2$
$R^0$	Tasa de reacción de referencia	$\text{mol} / \text{s} \cdot \text{cm}^2$
$S_g(r,t)$	Área específica de granos de oro	$\text{cm}^2 / \text{g Au}$
$S_g^0$	Área específica de referencia	$\text{cm}^2 / \text{g Au}$
$S_{g_i}$	Área específica en la posición $i$	$\text{cm}^2 / \text{g Au}$
$S_g^*$	Área específica adimensional	
$t$	Tiempo	$\text{s}$
$V_s$	Volumen de la solución	$\text{cm}^3$
$x$	Coordenada radial adimensional	
$y_j$	Concentración adimensional de la especie $j$ en la posición $i$ a tiempo $t$	
$y_j^{t+1}$	Concentración adimensional de la especie $j$ en la posición $i$ a tiempo $t+1$	
$y_j^s$	Concentración adimensional de la especie $j$ en el seno de la solución	
$y_{j_0}$	Concentración adimensional de la especie $j$ en el seno de la solución a tiempo $t$	

$y_n^{t+1}$	Concentración adimensional de la especie j en el seno de la solución a tiempo t+1.
$y_{n-1}$	Concentración adimensional de la especie j en la partícula a tiempo t

**LETRAS GRIEGAS**

$\alpha_j$	Relación estequiométrica	moles j / moles Au
$\Delta_j$	Difusividad adimensional efectiva de la especie j	
$\epsilon_0$	Porosidad del mineral	
$\tau$	Tiempo adimensional	
$\rho_m$	Densidad del mineral	g mineral / cm <sup>3</sup>
$\rho_p(r,t)$	Ley de oro	g Au / cm <sup>3</sup> mineral
$\rho_p^0$	Ley de oro de referencia	g Au / cm <sup>3</sup> mineral
$\rho_{p_i}$	Ley de oro en la posición i	g Au / cm <sup>3</sup> mineral
$\rho_p^*$	Ley adimensional de oro	
$\Phi_j^2$	Módulo de Thiele para la especie j	
$\Phi_{Au}^2$	Módulo de Thiele para el oro	

**BIBLIOGRAFÍA**

Bagration, P., 1844. Sur la Propriété que Possèdent les Cyanure Potassique et Ferropotassique de Dissoudre les Metaux. Bull. Acad. Sci. (Classe Physico-Math.), St. Petersburg, 2 (9-10), 136-138; J. Prakt. Chem., 31, 367-370. (Citado por Habashi, F., 1967).

Bautista, R.G. (Ed), 1984. Hydrometallurgical Process Fundamentals. NATO Scientific Affairs Division. Plenum Press. New York & London.

Bird, R. B., Stewart, W.E. y Lightfoot, E.N., 1982. Transport Phenomena. John Wiley and Sons, Inc., New York. (Citado por Sánchez-Chacón, A.E., 1997).

Boonstra, B., 1943. Über die Lösungsgeschwindigkeit von Gold in Kaliumcyanid-Lösungen. Korros. Metallschutz, 19, 146-151. (Citado por Habashi, F., 1967).

Brittan, M.I., 1975. Variable Activation Energy Model for Leaching Kinetics. Int. Jour. Min. Proc. 2, 321-331. (Citado por Ling, P., y col., 1993).

Christy, S.B., 1896. The Solution and Precipitation of the Cyanide of Gold. Am. Inst. Min. Metall. Eng. Trans., 26, 735-772. (Citado por Habashi, F., 1967).

Deitz, G. A., y Halpern, J. M., 1953. Reaction of Silver with Aqueous Solutions of Cyanide and Oxygen. J. Metals, 5, 1109-1116. (Citado por Habashi, F., 1967).

Elsner, L., 1846. Über das Verhalten Verschiedener Metalle in einer wässrigen Lösung von Cyankalium. J. Prakt. Chem., 37, 441-446. (Citado por Habashi, F., 1967).

Ewing, G. W., 1985. Instrumental Methods of Chemical Analysis. 5th. ed. McGraw-Hill International Editions. Chemistry Series. Singapore.

**Ewing, G. W. (Ed), 1990.** Analytical Instrumentation Handbook. Marcel Decker, Inc. New York, U.S.A.

**Fleming, C.A., 1992.** Hydrometallurgy of Precious Metals Recovery. Hydrometallurgy, **30**, 127-162.

**Geankoplis, C.J., 1972.** Mass Transport Phenomena. Holt, Rinehart y Winston, Inc., New York. Cap. 3. (Citado por Sánchez-Chacón, A.E., 1997).

**Guan, Y. y Han, K.N., 1993.** The Dissolution Behavior of Gold and Copper from Gold and Copper Alloys. Minerals & Metallurgical Processing, **10**, No. 2, May, 66-74.

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

**Habashi, F., 1987.** One Hundred Years of Cyanidation. CIM Bulletin, **80**, No. 905, 108-114. (Citado por Ling, P., y col., 1993).

**Habashi, F., 1992.** A Textbook of Hydrometallurgy. Metallurgie Extractive Québec, Enr. Québec, Canada. (Citado por Sánchez-Chacón, A.E., 1997).

**Hayes, P., 1985.** Process Selection in Hydrometallurgy. Peter Hayes Publishing Co. Brisbane, Australia, Cap. 6, 183-245.

**Julian, H.F. y Smart, E., 1921.** Cyaniding Gold and Silver Ores. Griffin, London (3ª ed., 1922). (Citado por Habashi, F., 1967).

**Kakovskii, I. A., y Tyurin, N. G., 1962.** Reaction of Gold in Polysulfide Solution at Elevated Temperatures and Pressures. Izv. Vissikh Uchebn. Zavedenii, Tsvetn. Met., **5**, 104-111; CA **57**, 7976i. (Citado por Habashi, F., 1967).

**Kameda, M., 1949.** Fundamental Studies on Solution of Gold in Cyanide Solutions. I. Reaction between Size of Gold Particles and Time of Solution. Sci. Rept. Research Inst. Tohoku Univ., Japan, Ser. A, **1**, 133-138. II. On Equations of Reactions and Effects of Cyanide Strength and other Variables on Dissolution Rate. Ibid., **1**, 223-230. III. Effect of Alkalies, Lead Acetate, and some Impurities Contained in Foul Cyanide Solutions. Ibid., **1**, 435-444. **1954, IV.** Effects of Water-Solid Ratio, Cyanide Strength, Alkalies, Lead Acetate, and Impurities on Solution Rate of Gold and Silver. Ibid., **2**, 787-801. (Citado por Habashi, F., 1967).

**Kudryk, V. y Kellogg., 1954.** Mechanism and Rate-Controlling Factor in the Dissolution of Gold in Cyanide Solutions. J. Metals, **6**, 541-548. (Citado por Wadsworth, M.E., 1991).

**Levenspiel, O., 1995.** Ingeniería de las Reacciones Químicas. 2ª ed. Reverté, España.

**Ling, P., Papangelakis, V.G., Argyropoulos, S.A. y Kondos, P.D., 1993.** Experimental Automation and Solution Speciation in Studying Gold Cyanidation Kinetics. Presentado en el 32<sup>nd</sup> Conference of Metallurgists, Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, 29 Agosto - 1 Septiembre, Quebec.

**Luna-Sánchez, R. M., 1999.** Cinética y Modelado de la Cianuración de Sulfuro de Plata a partir de Concentrados Minerales. Tesis de Maestría. Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. México, D.F.

**Lund, V., 1951.** The Corrosion of Silver by Cyanide Potassium Cyanide Solutions and Oxygen. Acta Chim. Scand., **5**, 555-567. (Citado por Habashi, F., 1967).

**MacArthur, J.S., Forrest, R.W., y Forrest, W., 1887.** Process of Obtaining Gold and Silver from Ores. British Patent 14,174 (1887), US Patent 403-202 (1889), US Patent 418,137 (1889). (Citado por Habashi, F., 1967).

**Maclaurin, J.S., 1893.** The Dissolution of Gold in a Solution of Potassium Cyanide. J. Chem. Soc., **63**, 724-738. (Citado por Habashi, F., 1967).



**Mathews, J. H., 1987.** Numerical Methods for Computer Science Engineering and Mathematics. Prentice Hall, Inc. New Jersey, U.S.A.

**McLaughlin, J. y Agar, G.E., 1991.** Development and Application of a First Order Rate Equation for Modeling the Dissolution of Gold in Cyanide Solution. *Minerals Engineering*, 4, No. 12, 1305-1314. (Citado por Ling, P., y col., 1993).

**Mellor, J.W., 1923.** *Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*. 3, 499. Longmans. (Citado por Habashi, F., 1967).

**Meyer, H., 1931.** Über die Wirksamkeit der Arbeitslösungen in Cyanidprozess. *Metall. u. Erz.*, 28, 261-280. (Citado por Habashi, F., 1967).

**Nicol, M.J., Fleming, C.A. y Cromberge, G., 1984.** The Absorption of Gold Cyanide onto Activated Carbon III. Application of the Kinetic Model to Multistage Absorption Circuits. *J.S. Afr. Inst. Min. Metall.*, 84, No. 3, 70-78. (Citado por Ling, P., y col., 1993).

**Park, J., 1898.** Notes on the Action of Cyanogen on Gold. *Inst. Min. Metall. Trans.*, 6, 120-130. (Citado por Habashi, F., 1967).

**Perry, R.H. y Green, D., 1984.** *Perry's Chemical Engineers Handbook*. 6th. de., eds. R.H. Perry, D.W. Green y J.O. Maloney. McGraw Hill Book Company. (Citado por Sánchez-Chacón, A.E., 1997).

**Petruk, W., 1989.** Recent progress in Mineralogical Investigations Related to Gold Recovery. *CIM Bulletin*, November, 37-39. (Citado por Guan, Y. and Han, K. N., 1993).

**Plaksin, I. N., 1940.** Acceleration of the Hydrometallurgical Process of Gold Extraction. *Zolotaya Prom.*, 7, 26-29; CA 37, 4662. (Citado por Habashi, F., 1967).

**Plaksin, I. N., y Kozhukhova, M.A., 1960.** Dissolution of Gold and Silver in Solutions of Thiourea. Sb. Mauchn. Tr., Inst. Tsvetn. Metal., **33**, 107-119; CA **57**, 10888e. (Citado por Habashi, F., 1967).

**Sánchez-Chacón, A.E., 1997.** Modelo de Lixiviación en Pila de Menas de Oro por Cianuración. Tesis de Maestría. Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. México, D.F.

**Sohn, H.Y., y Wadsworth, E.M. (Ed), 1986.** Cinética de los Procesos de la Metalurgia Extractiva. ed. Trillas, S.A. de C.V. México, D.F.

**Skey, W., 1897.** A note on the Cyanide Process. Eng. Min. J., **63**, 163. (Citado por Habashi, F., 1967).

**Sulman, H. L., 1895.** Trans. Inst. Min. Metall., **3**, 202. (Citado por Habashi, F., 1967).

**Thompson, P.F., 1947.** The Dissolution of Gold in Cyanide Solution. Trans. Electrochem. Soc., **91**, 41-71. (Citado por Habashi, F., 1967).

**Wadsworth, M.E., 1991.** Rate Process in the Leaching of Gold and Other Metals Forming Stable Complexes. Proceedings of the H.H. Kellog International Symposium. Quantitative Description of Metal Extraction Processes. TMS, Warrendale, PA., 197-216.

**Worstell, J.H., 1987.** Enhance Heap Leaching Rates with Air Injection into the Heap. Mining Magazine **156(1)**, 40-41. (Citado por Ling, P., y col., 1993).

## APÉNDICE A. ASPECTOS DEL MODELO

### 1. PARÁMETROS EMPLEADOS EN EL MODELO

Para hacer las corridas del programa y obtener las respectivas simulaciones en el reactor se utilizaron los valores siguientes:

#### 1.1 Valores para la difusividad molecular de las especies químicas

$$D_{\text{CN}^-} = 1.75 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{s} \quad (\text{Wadsworth, 1991})$$

$$D_{\text{O}_2} = 2.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{s} \quad (\text{Wadsworth, 1991})$$

$$D_{\text{OH}^-} = 2.7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{s} \quad (\text{Geankoplis, 1972})$$

$$D_{\text{Au}(\text{CN})_2^-} (20^\circ\text{C}) = 0.70 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{s} \quad (\text{Sánchez-Chacón, 1997})$$

#### 1.2. Relación estequiométrica $\alpha_j$ (moles j/moles Au)

Dada la estequiometría de la reacción, las relaciones  $\alpha_j$ , asumen los siguientes valores:

$$\alpha_{\text{CN}^-} = -2$$

$$\alpha_{\text{O}_2} = -0.25$$

$$\alpha_{\text{OH}^-} = 1$$

$$\alpha_{\text{Au}(\text{CN})_2^-} = 1$$

#### 1.3. Concentraciones de referencia

##### a. Concentración de cianuro ( $\text{CN}^-$ )

En las lixiviaciones realizadas se utilizaron diferentes concentraciones de cianuro, en la **Tabla A.1** se muestran dichos datos.

Tabla A.1. Concentraciones de cianuro utilizadas en el programa

EXPERIMENTO	$[\text{CN}^-]$ (M)	$[\text{CN}^-]$ (mol/cm <sup>3</sup> )
1	0.001	$1 \times 10^{-6}$
2	0.001	$1 \times 10^{-6}$
3	0.0003	$3 \times 10^{-7}$
4	0.003	$3 \times 10^{-6}$
5	0.001	$1 \times 10^{-6}$

*b. Concentración de oxígeno*

La solubilidad del oxígeno en el agua a 20°C y a una presión de 1 atm es de  $2.46 \times 10^{-7}$  mol/cm<sup>3</sup> (Perry y Green, 1984), pero como los experimentos fueron realizados en la Cd. de México, y a presión atmosférica (585 mmHg), se tiene:

$$C_{\text{O}_2}^0 = 1.89 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^3$$

*c. Concentración de hidroxilo*

La concentración de ésta especie a pH = 10.0 es de  $1.0 \times 10^{-7}$  mol/cm<sup>3</sup>, por lo tanto la concentración de referencia de ésta se considera:

$$C_{\text{OH}^-}^0 = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^3$$

*d. Concentración del complejo*

El valor de referencia se fija arbitrariamente para adimensionalizar, y éste es el siguiente:

$$C_{\text{Au}(\text{CN})_2}^0 = 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$$

#### 1.4. Ley de mineral ( $\rho_p$ )

El mineral utilizado en las lixiviaciones tenía una densidad de  $2.7028 \text{ ton}_{\text{Mineral}}/\text{cm}^3$  como cada lote contenía diferentes cantidades de oro, en la *Tabla A.2* se muestran dichos valores.

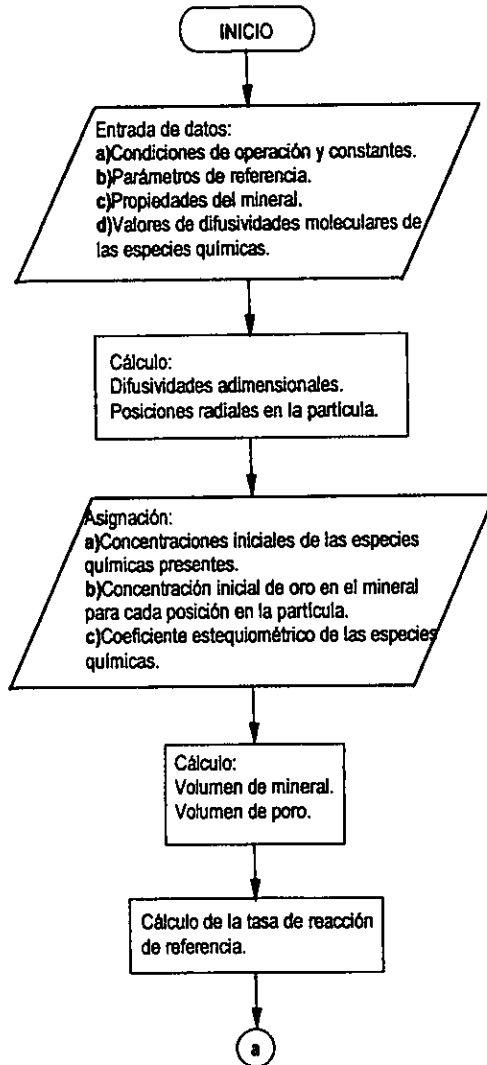
$$\varepsilon_0 \frac{y_{\mu}^{i+1} - y_{\mu}}{\Delta \tau} = \Delta_j \left[ \frac{(y_{\mu+1} - 2y_{\mu} + y_{\mu-1}))}{(\Delta x)^2} + \frac{2}{x} \frac{(y_{\mu+1} - y_{\mu})}{\Delta x} \right] + \alpha_j \Phi_j^2 \rho_p^* S_g^* y_{\text{O}_2}^p y_{\text{O}_2}^r$$

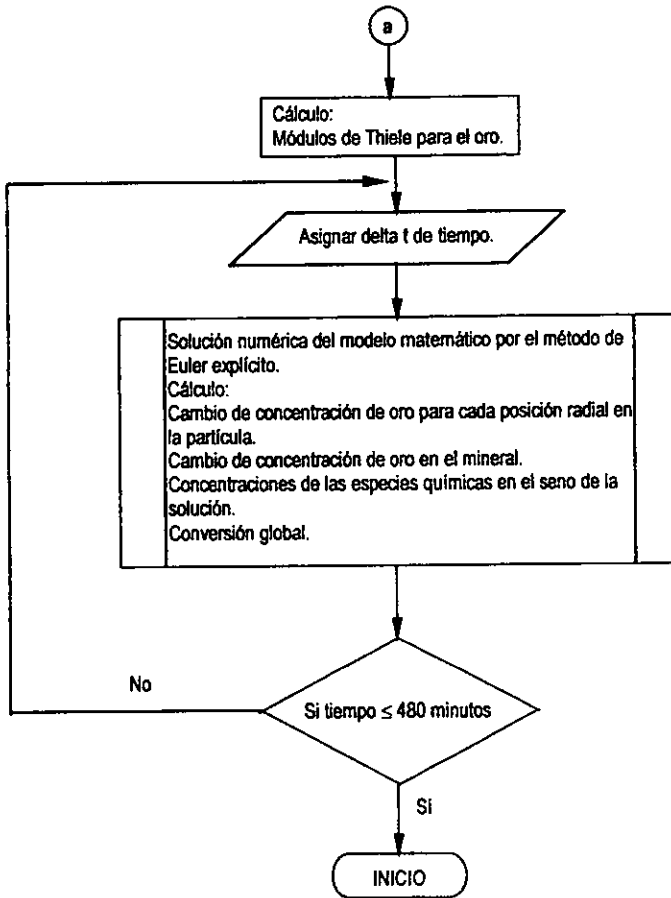
Siendo esta la ecuación (1'').

Y la condición de frontera, que corresponde a la ecuación (1.b') queda de la siguiente forma:

$$\Delta_j \left( \frac{3 m_p}{\rho_m} \right) \left( \frac{y_n - y_{n-1}}{\Delta x} \right) = V_s \left( \frac{y_n^{i+1} - y_n}{\Delta \tau} \right) \quad (1.c'')$$

**APÉNDICE B. DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROGRAMA**





## APÉNDICE C. CONDICIONES EXPERIMENTALES

### 1. HORNO DE GRAFITO

Se usa la absorción atómica en la determinación de un gran número de metales especialmente a niveles de trazas. La técnica es ampliamente usada en áreas como en el análisis de aguas, farmacéuticos y en metalurgia.

Las sensibilidades de los métodos de absorción atómica dependen de una forma compleja de las propiedades ópticas del vapor atómico, de la temperatura y de la geometría del sistema óptico.

Hay muchas ventajas analíticas con la flama de AA (Absorción Atómica), pero hay muchos análisis que contienen trazas de metales, los cuales son medibles por medio de un atomizador de horno de grafito.

Se ha observado la ventaja del empleo del horno para evitar los grandes factores de dilución inherentes con el uso de flamas como celdas de átomos. Varios tipos de calentadores fueron propuestos, de los cuales el que más éxito ha tenido consiste en un pequeño tubo de grafito, que se calienta por medio de una corriente eléctrica (arriba de 500 A) de un bajo voltaje. El tubo de grafito tiene un diámetro interno de unos pocos milímetros y alrededor de 1 cm de largo. Este tiene un pequeño orificio en su superficie superior, a través del cual la muestra diluida puede ser introducida. Las muestras son generalmente introducidas volumétricamente como líquidos, frecuentemente más como soluciones acuosas diluidas en volúmenes de 20-50  $\mu\text{L}$ . Una ventaja de esta técnica es que a la muestra se le puede hacer un pretratamiento en el tubo del horno. La superficie interna está revestida con una fase de carbono impermeable llamado grafito pirolítico. El tubo, muchas veces es llamado **horno de grafito**, el cual debe estar rodeado por una atmósfera de gas inerte, tal como argón, para prevenir la oxidación tanto de la muestra como del carbono caliente.

El horno de grafito, es por su naturaleza, un reactor químico. Las reacciones pueden llevarse a cabo en fase sólida, líquida, o gaseosa, o pueden llevarse a cabo múltiples reacciones. Cualquier formación de un compuesto que involucra al analito degrada la medición analítica. La naturaleza reactiva de los elementos ha generado una área en el análisis por horno de grafito de EAA (Espectrometría de Absorción Atómica) llamada modificación de la matriz. Esto significa



añadir a la muestra un reactivo químico que causará reacciones químicas deseables o que inhiban las reacciones indeseables. Un tipo común de modificación de la matriz es añadir un reactivo que de preferencia reaccione con la muestra o con los elementos de la matriz, pero no ambos, para crear un compuesto volátil que se vaporice más rápidamente que los demás. Esto permite una separación de la muestra de su matriz en un tiempo real. Lo contrario también se usa, añadir un reactivo químico que reacciona con la muestra o con los elementos de la matriz, pero no con ambos, para crear un compuesto relativamente no volátil que se vaporiza más lento que los demás. Los reactivos más comunes que se han recomendado son  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ni}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , ácido ascórbico y ácido cítrico.

La temperatura del atomizador de grafito, como se utiliza con muestras líquidas, generalmente se programa en tres pasos. En el primero se aumenta hasta alrededor de  $300^\circ\text{C}$  y se mantiene así alrededor de un minuto para evaporar el solvente. El paso siguiente es la remoción de cualquier materia orgánica por medio de la carbonización, a aproximadamente  $1700^\circ\text{C}$ , por otro minuto. Solamente después de esto la temperatura se incrementa hasta el punto necesario para disociar los compuestos inorgánicos en átomos, lo cual puede requerir una temperatura tan alta como  $3000^\circ\text{C}$ .

La clave para tener éxito en el uso de EAAE (Espectrometría de Absorción Atómica Electrotérmica) es controlar el comportamiento de tiempo-temperatura del tubo. La capacidad de reproducir el perfil de tiempo-temperatura de muestra a muestra y de la muestra al estándar es necesaria para lograr precisión y exactitud en los resultados.

La técnica del horno de grafito es una de las más sensibles para muchos elementos.

Hay muchas interferencias en EAA/EAA (Espectrometría de Emisión Atómica/Espectrometría de Absorción Atómica); éstas pueden ser causadas por el sistema de la celda del nebulizador-átomos, la fuente de excitación externa (en EAA), o por la matriz de la muestra. Las interferencias pueden ser espectrales, químicas, o relacionadas a las propiedades físicas de la solución de la muestra.

Muchos tipos de muestras son inherentemente variables y bastantes heterogéneas con respecto a la composición de la matriz. Ejemplos de este comportamiento son minerales y salmueras. Aun cuando sea posible hacer coincidir la mayoría de los componentes de la matriz, los efectos de pequeñas variaciones y las trazas de componentes pueden originar más problemas.

Los resultados son afectados por una compleja serie de variables instrumentales, en adición

a la química compleja en la flama o a los gases calientes del horno de grafito.

Con respecto al estudio realizado para el análisis de oro en las muestras mediante este equipo, el cual maneja un programa de temperaturas (véase **Tabla C.1**), para purificar la muestra, y un programa para el alimentador de muestra que está basado en volúmenes de la solución blanco, modificador, estándar y muestra para obtener la curva de calibración. Con respecto al primero viene en el manual, pero el otro se tiene que calcular dependiendo de la concentración esperada de la especie en el mineral, en este caso la concentración de oro que se esperaba era de  $0.1387 \text{ ppm} = 0.1387 \text{ mg Au / L}$ , suponiendo que cada lote de mineral a lixiviar contenía  $20 \text{ gAu / ton. mineral}$ . De acuerdo a esto se hicieron todos los programas de diluciones utilizados para obtener la concentración de cada muestra en el tiempo  $t$  de la lixiviación correspondiente.

Como se necesita una atmósfera inerte para evitar reacciones con la muestra para hacer las mediciones correspondientes, se utilizó gas (argón). Los primeros tres pasos son para quitarle la humedad a la muestra, del paso 4 al 5 es para quitar materia orgánica y del 6 al 8 es donde se lleva a cabo la atomización de la muestra (es en ésta parte que lee el equipo). En éstos pasos no hay flujo del gas para que no se lleve los átomos producidos en esta etapa, ya que de lo contrario no se obtendría ninguna lectura. El paso 9 es para limpiar el tubo de grafito.

Se aclara que todos los programas para el alimentador de muestra utilizaron un volumen total de  $40 \mu\text{L}$  para cada dilución.

## **2. MÉTODO DE ADICIÓN DE ESTÁNDAR**

La preparación y preservación de los estándares para soluciones extremadamente diluidas ( $10^{-6} - 10^{-9}$ ) puede ser bastante difícil. Las paredes de un recipiente de almacenamiento tienden a absorber al soluto, y puede reducir la concentración significativamente por debajo de su valor esperado. Esto se puede evitar en algunos casos de manera favorable enjuagando el recipiente con algo de la solución que se va almacenar.

Tabla C.1. Programa de temperaturas para el oro  
(usado en todas las lecturas de concentraciones de las muestras de las lixiviaci3nes)

Parámetros del horno

PASO No.	TEMPERATURA (°C)	TIEMPO (seg)	FLUJO DEL GAS (L/mín)	TIPO DE GAS	COMANDO DE LECTURA
1	75	5.0	3.0	Normal	No
2	90	60.0	3.0	Normal	No
3	120	10.0	3.0	Normal	No
4	650	10.0	3.0	Normal	No
5	650	5.0	3.0	Normal	No
6	650	2.0	0.0	Normal	No
7	2400	2.0	0.0	Normal	Sí
8	2400	2.0	0.0	Normal	Sí
9	2400	2.0	3.0	Normal	No

Los efectos indeseables de la matriz se pueden disminuir o quizás eliminar por la aplicaci3n del método de adici3n de estándar, en el cual una porci3n de estándar es ańadida directamente a la muestra. Considérese primero el caso en el cual la respuesta R del instrumento es directamente proporcional a la concentraci3n, tras alguna correcci3n de fondo. Se puede escribir, usando como subíndice cero para la soluci3n original:

$$R_0 = k \frac{M_0}{V_0} \quad (i)$$

Donde, la concentraci3n está representada por el número de moles M en un volumen V. Ahora se supone que se ańade una porci3n de una soluci3n estándar que contiene moles M<sub>1</sub> en un volumen V<sub>1</sub>. Rescribiendo la ecuaci3n (i) para la soluci3n resultante se obtiene:

$$R_1 = k \left[ \frac{M_0 + M_1}{V_0 + V_1} \right] \quad (ii)$$

Esto se puede simplificar si V<sub>1</sub> se mantiene pequeño con respecto a V<sub>0</sub>, lo cual se logra usando un estándar lo suficientemente concentrado, así que:

$$R_1 = \frac{k}{V_0} (M_0 + M_1) \quad (iii)$$

Eliminando (k/V<sub>0</sub>) de las ecuaciones (i) y (iv), y resolviendo para M<sub>0</sub>, se obtiene:

$$M_0 = M_1 \left[ \frac{R_0}{R_1 - R_0} \right] \quad (\text{iv})$$

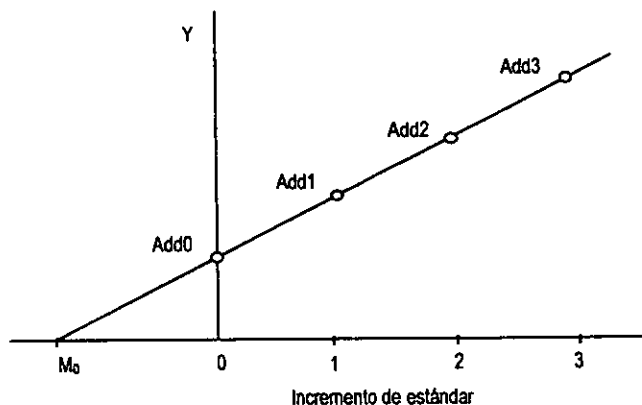
Este procedimiento elimina la mayoría de las variables instrumentales, lo que está representado por la constante  $k$ . Se puede entonces realizar una determinación de  $M_1$ , y por lo tanto de la concentración, a partir del conocimiento del volumen.

Se puede mostrar que la mejor precisión se puede obtener cuando el incremento añadido es algo más grande que la cantidad del analito presente inicialmente.

Es esencial que las mediciones con o sin el estándar se hagan en la presencia de cantidades idénticas de todos los otros componentes de la solución. No es prudente suponer que los efectos de la matriz son completamente eliminados, sin embargo, el procedimiento debe ser repetido con incrementos adicionales de estándar dando lecturas  $R_2$  y  $R_3$ . Los resultados pueden ser graficados como se muestra en la **Figura C.1**, y  $M_0$  es evaluado gráficamente.

Es importante que todas las condiciones deban mantenerse uniformes. En ocasiones esto es difícil de hacer, pero se requiere para una mayor precisión. La fuerza iónica y la concentración de agentes complejantes, por ejemplo, no deben cambiar cuando se hace una adición de un estándar.

Las adiciones de estándares se usan frecuentemente para mejorar la exactitud. Por supuesto, se requieren varias mediciones para el desarrollo de un resultado analítico cuando éstas son usadas.



**Figura C.1.** Determinación gráfica de  $M_0$  de los datos de las adiciones de estándar. La gráfica sirve para verificar la linealidad de la respuesta de las concentraciones del analito en la muestra

El horno tiene un alimentador que se programa para la alimentación de las soluciones al tubo de grafito, cabe mencionar que la computadora que utiliza este equipo tiene instrucciones para el modo de la alimentación, de las cuales se eligió la automática. Por lo cual, la secuencia (ciclo de alimentación) seguida por el alimentador de muestra fue de la siguiente manera:

1. Se recogía un volumen específico de blanco y modificador, alimentar ambas soluciones dentro del tubo de grafito. Entonces, la concentración del analito se medía.
2. Se recogía un volumen específico de blanco, modificador, solución estándar y finalmente la muestra. Las 4 soluciones eran alimentadas dentro del tubo de grafito y la concentración del analito se medía. Esto se repetía para las adiciones 2 y 3.
3. Se recogía un volumen específico de blanco, modificador, y muestra. Las 3 soluciones eran alimentadas dentro del tubo de grafito y la concentración del analito se medía.
4. Los pasos 1, 2 y 3 eran repetidos para cada muestra subsiguiente.

El capilar se lavaba después de cada ciclo de alimentación.

### 3. EJEMPLO DE CÁLCULO PARA LA CONCENTRACIÓN DE ORO

Este ejemplo se presenta para la muestra correspondiente a 30 minutos de la lixiviación con 100 g<sub>mineral</sub> y  $[CN^-] = 0.001 M$ .

Considérese para esta lixiviación que el volumen de la muestra es de 5  $\mu L$  en un volumen total de 40  $\mu L$ , el volumen total de la solución lixivante es de 0.8 L, y la cantidad de mineral es de 100 g.

La concentración de la muestra obtenida de la curva de calibración por el método de adición de estándar fue 0.019 ng/ $\mu L$ , que es igual a 0.019 mg/L. Tomando en cuenta las consideraciones que se hicieron al principio, se prosigue hacer el cálculo:

$$C_{(muestra)} = \left( 0.019 \frac{mg Au}{L} \right) \left( \frac{0.040 ml}{0.005 ml} \right) \left( \frac{0.8 L}{100 g_{Mineral}} \right) = 1.216 \times 10^{-3} \frac{mg Au}{g_{Mineral}}$$

o

$$C_{(muestra)} = 1.216 \frac{g Au}{ton_{Mineral}}$$

De ésta misma forma se calcularon todas las concentraciones de las muestras generadas

en las lixiviaciones correspondientes.

La computadora que utiliza el horno de grafito tiene programado el método de adición de estándar, así que ésta hace la curva de calibración y extrapola el valor de la concentración de la muestra.

Tabla C.2. Programa para el alimentador de muestra utilizado para obtener la concentración de oro en la muestra correspondiente a 30 minutos en la lixiviación con 100 g<sub>Mineral</sub> y  $[CN^-] = 0.001 M$

SOLUCION	VOLUMEN DE ESTANDAR ( $\mu L$ )	VOLUMEN DE MUESTRA ( $\mu L$ )	VOLUMEN DE BLANCO ( $\mu L$ )	VOLUMEN DE MODIFICADOR ( $\mu L$ )
Blanco	—	—	35	5
Adición 1	8	5	22	5
Adición 2	16	5	14	5
Adición 3	24	5	6	5
Adición 0 (Muestra)	—	5	30	5

$C_{se} = 0.5 \text{ ng} / \mu L = 0.5 \text{ ppm}$   
 $C_m = 0.5 \%$

Concentración de la solución estándar.  
 Concentración del modificador ( $HNO_3$ ).

#### 4. EJEMPLO DE CÁLCULO DE LA CONVERSIÓN PORCENTUAL DE ORO Y PLATA DE UNA MUESTRA

Este ejemplo se presenta para la muestra correspondiente a 30 minutos de la lixiviación con 100 g<sub>Mineral</sub> y  $[CN^-] = 0.001 M$ .

Para calcular la conversión porcentual de oro y plata se necesita la cantidad total de estos metales en el lote de mineral (en este caso para el oro 14.6 gAu/ton<sub>Mineral</sub> y 117.0 gAg/ton<sub>Mineral</sub> para la plata), y los valores del análisis de oro y plata obtenidos con las técnicas correspondientes que son: 1.216 gAu/ton<sub>Mineral</sub> y 15.52 gAg/ton<sub>Mineral</sub>. Con la expresión siguiente se calculan todas las conversiones de las lixiviaciones realizadas:

$$\% \text{ Conversión de Metal} = \frac{g_{\text{Metal}} / \text{ton}_{\text{Mineral}}}{\text{Cantidad total de metal en el lote}}$$

Para el ejemplo las conversiones porcentuales de oro y plata son 8.3% y 13.2%.

## APÉNDICE D. RESULTADOS EXPERIMENTALES

El análisis cuantitativo de las especies químicas que se llevó a cabo por Espectrofotometría de Absorción Atómica (EAA), bajo las condiciones que se muestran en la **Tabla D.1**. Se utilizó una flama oxidante en donde el acetileno era el combustible y el aire el soporte. Los estándares fueron preparados con agua desionizada, y ésta fue además utilizada como blanco. Como se dijo anteriormente, el horno de grafito se utilizó para la cuantificación del oro, dichas condiciones se muestran en el **Apéndice C**, aunque para las digestiones del mineral se utilizó la técnica de EAA. Las condiciones del espectrofotómetro de absorción atómica fueron las mismas que utilizó el horno de grafito para la calibración.

**Tabla D.1. Condiciones de operación para el espectrofotómetro de absorción atómica**

ELEMENTO	CORRIENTE DE LA LAMPARA (mA)	LONGITUD DE ONDA (nm)	BANDA ESPECTRAL (nm)	INTERVALO OPTIMO DE DETECCIÓN (ppm)
Ag	3.5	338.3	0.5	3 - 12
Au	3.5	242.8	1.0	5 - 20
Cu	3.5	324.7	0.5	2 - 8
Fe	5	248.3.0	0.2	2.5 - 10
Pb	5	217.0	1.0	5 - 20

A continuación se presentan los resultados obtenidos de las lixiviaciones del mineral. En todos los casos, la velocidad de agitación fue de 540 r.p.m., el pH inicial de la solución de 10.0, el flujo de aire de 150 cm<sup>3</sup>/min y la temperatura de 21°C, a excepción de la concentración de cianuro en la solución lixivante y la cantidad de mineral, que varió en cada caso (véase **Capítulo III**).

## LIXIVIACION 1

Condiciones de operación:

$$[\text{CN}^-] = 0.001 \text{ M.}$$

Masa mineral = 100g.

Volumen solución lixivante = 0.8 L.

Cantidad total de oro en el lote = 14.6 gAu/ton. mineral.

Cantidad total de plata en el lote = 117.0 gAg/ton. mineral.

TIEMPO (minutos)	[Au] (ppm)	% CONVERSION Au	[Ag] (ppm)	% CONVERSION Ag
0	0	0	0	0
30	0.15	8.3	1.9	13.2
60	0.2	10.9	1.8	12.6
90	0.21	11.4	3.1	21.4
120	0.23	12.7	2.5	17.2
180	0.33	18.0	3.3	22.6
240	0.38	21.0	3.4	23.2
300	0.47	25.9	3.3	22.2
360	0.39	21.5	3.5	24.0
420	0.46	25.0	3.9	27.1
480	0.54	29.4	4.0	27.4



## LIXIVIACION 2

Condiciones de operación:

$$[\text{CN}^-] = 0.001 \text{ M.}$$

Masa mineral = 200g.

Volumen solución lixivante = 0.8 L.

Cantidad total de oro en el lote = 15.1 gAu/ton. mineral.

Cantidad total de plata en el lote = 80.0 gAg/ton. mineral.

TIEMPO (minutos)	[Au] (ppm)	% CONVERSION Au	[Ag] (ppm)	% CONVERSION Ag
0	0	0	0	0
30	0.41	10.8	1.5	7.7
60	0.44	11.7	1.9	9.4
90	0.54	14.5	2.0	9.9
120	0.63	16.8	2.4	12.1
180	0.9	23.8	2.3	11.5
240	1.16	30.8	2.6	13.2
300	1.31	34.9	3.0	14.8
360	1.33	35.3	3.2	15.9
420	1.4	36.9	3.5	17.6
480	1.62	42.9	3.9	19.2

## LIXIVIACION 5

Condiciones de operación:

$$[\text{CN}^-] = 0.001 \text{ M.}$$

Masa mineral = 400g.

Volumen solución lixiviante = 0.8 L.

Cantidad total de oro en el lote = 12.8 gAu/ton. mineral.

Cantidad total de plata en el lote = 106.5 gAg/ton. mineral.

TIEMPO (minutos)	[Au] (ppm)	% CONVERSION Au	[Ag] (ppm)	% CONVERSION Ag
0	0	0	0	0
30	0.42	6.6	2.3	4.3
60	0.59	9.3	2.4	4.5
90	0.69	10.8	2.6	4.9
120	0.62	9.8	3.7	7.0
180	0.94	14.8	3.8	7.2
240	1.06	16.6	3.9	7.4
300	1.51	23.6	4.4	8.2
360	1.06	16.5	4.4	8.3
420	1.53	23.9	5.0	9.4
480	1.36	21.3	5.1	9.7

## LIXIVIACION 3

Condiciones de operación:

$$[\text{CN}^-] = 0.0003 \text{ M.}$$

Masa mineral = 100g.

Volumen solución lixivante = 0.8 L.

Cantidad total de oro en el lote = 19.2 gAu/ton. mineral.

Cantidad total de plata en el lote = 112.2 gAg/ton. mineral.

TIEMPO (minutos)	[Au] (ppm)	% CONVERSION Au	[Ag] (ppm)	% CONVERSION Ag
0	0	0	0	0
30	0.3	12.6	0.5	3.4
60	0.4	16.6	0.7	4.9
90	0.74	30.9	0.92	6.6
120	0.82	33.9	1.06	7.6
180	0.7	29.3	1.04	7.4
240	0.86	35.6	1.1	7.8
300	1.1	45.9	1.14	8.1
360	1.01	41.9	1.34	9.6
420	0.90	36.6	—	—
480	1.11	46.3	1.3	9.3

**LIXIVIACION 4**

**Condiciones de operación:**

$$[\text{CN}^-] = 0.003 \text{ M.}$$

Masa mineral = 100g.

Volumen solución lixivante = 0.8 L.

Cantidad total de oro en el lote = 22.0 gAu/ton. mineral.

Cantidad total de plata en el lote = 136.2 gAg/ton. mineral.

TIEMPO (minutos)	[Au] (ppm)	% CONVERSION Au	[Ag] (ppm)	% CONVERSION Ag
0	0	0	0	0
30	0.17	6.1	-	-
60	-	-	1.5	8.6
90	0.47	17.1	1.6	9.3
120	0.30	10.2	1.7	10.0
180	0.42	15.4	2.0	11.5
240	0.62	22.4	2.3	13.3
300	0.58	20.9	2.6	15.1
360	0.70	24.7	2.7	15.6
420	0.97	35.1	2.9	17.3
480	1.23	44.7	3.7	21.6