



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

**•Determinación de los Parámetros de
Cementación de una Solución Cianurada
Aurífera por Medio de Aluminio Metálico•**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO DE MINAS Y METALURGISTA

P R E S E N T A

ROBERTO ADOLFO CANALES JUÁREZ

DIRECTOR DE TESIS:

M. en C. MIGUEL MÁRQUEZ MARTÍNEZ



CIUDAD UNIVERSITARIA 2013



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.



Índice

Introducción	8
Objetivos	9
Resumen	10

CAPITULO I

1.-Generalidades sobre lixiviación y cementación	11
1.1.- El oro en el mercado	11
1.2.- Propiedades del oro	14
1.2.1.-Usos del oro	16
1.3.- Lixiviación con cianuro de sodio	18
1.3.1.-Química de la lixiviación con cianuro de sodio	19
1.3.2.-Lixiviación estática o por percolación	20
1.3.3.-Lixiviación dinámica o con agitación	23
1.4.- Historia de la cementación con Zn	24
1.5.- Cementación de oro y plata con Zn y sus características	25
1.5.1.-Interferencias en la cementación	28
1.5.2.-Velocidad de la cementación de oro y plata	28

CAPITULO II

2.-Fisicoquímica de la cementación	29
2.1.-Cinética de la cementación.....	29
2.2.-Termodinámica de la cementación	30

CAPITULO III

3.- Cementación de Au y Ag desde soluciones cianuradas industriales por medio de zinc	33
3.1.-Principios de la cementación de Au y Ag con Zn	33
3.2.-Etapas básicas en el proceso Merrill-Crowe	36
3.3.-El Zn como cementante	38
3.4.-Descripción del proceso de cementación con Zn.....	38
3.5.-Problemas en la cementación con Zn	40
3.6.-Cementación con zinc en México	41





CAPITULO IV

4.-Procesos alternativos para la recuperación de Au y Ag desde soluciones cianuradas	42
4. 1.-Carbón activado para concentrar una solución cianurada.....	42
4.1.1.-Propiedades y preparación del carbón activado	43
4.1.2.-Mecanismo de adsorción sobre el carbón activado	44
4.1.3.-Contacto del carbón activado con la solución rica	44
4.1.4.-Desorción y reactivación del carbón	45
4. 2.-Resinas de intercambio iónico	47
4.2.1.- Características de las resinas de intercambio iónico	47
4.2.2.- Recuperación de oro desde soluciones cianuradas por intercambio iónico	48

CAPITULO V

5.- Cementación de oro usando aluminio metálico como cementante	51
5.1.-Especiación química	52
5.2.- El aluminio durante la cementación	56

CAPITULO VI

6.-Metodología experimental	58
6.1.-Preparación de la solución rica por lixiviación de oro elemental	58
6.2.-Cementación de oro por medio de aluminio desde soluciones cianuradas	60
6.2.1.-Efecto de la concentración de NaCN sobre la cementación de oro	62
6.2.2.-Efecto de la masa de aluminio sobre la cementación de oro	65
6. 2.3.-Efecto de la superficie de aluminio sobre la cementación de oro	66
6. 2.4.-Efecto del pH sobre la cementación de oro	68

CAPITULO VII

7.-Análisis de resultados	70
7. 1.-Influencia de la concentración de cianuro durante la cementación de oro	70
7. 2.-Influencia de la masa de aluminio durante la cementación de oro	71
7. 3.-Influencia de la superficie de aluminio durante la cementación de oro	72
7. 4.-Influencia del pH durante la cementación de oro	73
7. 5.-Conclusiones y recomendaciones	74





Bibliografía 76

Índice de Diagramas

Diagrama 1.- Proceso de cementación Merrill-Crowe 40
Diagrama 2.- Esquema del proceso a nivel industrial de adsorción de carbón 46
Diagrama 3.- Esquema de una planta piloto de resinas con intercambio iónico 50

Índice de Figuras

Figura 1.- Principales países productores de oro a nivel mundial 12
Figura 2.- Producción de oro en México entre 2004-2011 13
Figura 3.- Fotografía de una barra de oro 14
Figura 4.- Reacción de lixiviación con disolución completa 20
Figura 5.- Lixiviación estática en montones y vertedero 22
Figura 6.- Lixiviación en estanques 23
Figura 7.- Equipo de Lixiviación dinámica por agitación neumática 24
Figura 8.- Proceso de cementación 31
Figura 9.- Diagrama de Eh ó pH de las especies presentes durante la cementación de Au y Ag por Zn 34
Figura 10.- Mecanismo de la cementación de oro con zinc 36
Figura 11.- Diagramas de potencial-pH para las especies cianuradas a concentraciones de a) $Au(I) = 10^{-6} M$, $Ag(I) = 10^{-5} M$, $Cu(I) = 10^{-3} M$ y $CN^- = 0.1 M = 5 g/l NaCN$; y b) $Au(I) = 10^{-4} M$, $Ag(I) = 10^{-4} M$, $Cu(I) = 10^{-1} M$ y $CN^- = 0.61 M = 30 g/l NaCN$ 53
Figura 12.- Diagrama de Pourbaix para las especies de zinc y aluminio en solución cianurada acuosa a concentraciones de (a) $Zn(I) = 10^{-8} M$, $Al(I) = 10^{-8} M$ (b) $Zn(I) = 10^{-2} M$, $Al(I) = 10^{-2} M$ y $NaCN$ variable, correspondientes a la estabilidad de las especies de zinc 55
Figura 13.- Diagrama de Pourbaix para la especie de Al en solución cianurada acuosa 57
Figura 14.- Fotografía de la lixiviación de oro elemental en el tren de rodillos 60
Figura 15.- 4 frascos para un experimento, se tienen 12 pruebas, modificando una variable a 3 valores diferentes 61
Figura 16.- Titulación de la solución cianurada con nitrato de plata 64
Figura 17.- Equipo pH-metro marca Orión 68
Figura 18.- Porcentaje de recuperación de Au en función del tiempo a diferentes concentraciones de NaCN 69
Figura 19.- Porcentaje de recuperación de Au en función del tiempo a diferentes masas de Al 70
Figura 20.- Porcentaje de recuperación de Au en función del tiempo a diferentes tamaños de partícula de Al 71
Figura 21.- Porcentaje de recuperación de Au en función del tiempo a diferentes valores de pH 72





Índice de Tablas

Tabla I.- Propiedades físicas del oro	15
Tabla II.- Serie electromotriz de metales	26
Tabla III.-Serie electromotriz de cationes a 25 ° C y a=1 mol/l	27
Tabla IV.- Potencial asociado con la reacción electroquímica de reducción de Au	51
Tabla V.-Determinación de la cantidad de NaCN en solución para la concentración de 0.6 %	64
Tabla VI.-Determinación de la cantidad de NaCN en la solución para la concentración de 0.8 % ...	64
Tabla VII.-Determinación de la cantidad de NaCN en la solución para la concentración de 1.0 %..	65
Tabla VIII.- Numero de malla Tyler y su equivalente en mm.....	66





Nuestra recompensa se encuentra en el esfuerzo y no en el resultado. Un esfuerzo total es una victoria completa.

Mahatma Gandhi





Dedicatorias y Agradecimientos

Hay muchas personas que han estado a lo largo de mi vida apoyándome a cada momento y, quiero agradecerles profundamente todo lo que han hecho por mí, comenzaré con mi familia ya que ellos me brindaron todo el cariño y amor así como una educación sumamente valiosa en mi formación como persona y, en cada proyecto que he comenzado siempre han estado a mi lado, mi madre América Patricia Canales Juárez, mi abuela María Aurelia Juárez Martínez y mi abuelo Salvador Canales Galván (q.e.p.d.) aunque ya no se encuentra conmigo sé que se sentiría muy orgulloso ya que él fue mi Padre , mi Maestro y mi Amigo, así que, abuelo este trabajo que culmina mis estudios en la Facultad de Ingeniería es para ti.

A mis amigos Bere y Abraham que siempre han estado conmigo y con quienes estaré siempre, dos personas que me han enseñado muchas cosas, a quienes admiro y quiero muchísimo.

Para mis compañeros de la facultad que me acompañaron semestre tras semestre en esta carrera, encontrando en ellos más que solo compañeros a verdaderos amigos, si bien no puedo nombrarlos a todos ustedes saben quiénes son y el profundo aprecio que les tengo.

A mis profesores de la Facultad de Ingeniería de quienes aprendí y seguiré aprendiendo, muy en especial al M. en C. Miguel Márquez Martínez y a la Ing. Guadalupe Ordaz Contreras, así como a cada maestro que ha estado en mi educación escolar.

A TODOS AQUELLOS QUE ESTÁN EN MI VIDA A QUIENES HE CONOCIDO QUE ME HAN ENSEÑADO O A QUIENES YO LES DEJE ALGO MUCHAS GRACIAS PORQUE POR USTEDES ESTOY EN ESTE MOMENTO AQUÍ EN LA CONCLUSION DE MIS ESTUDIOS UNA ETAPA ÚNICA EN MI VIDA. *DE LA MANERA MÁS SINCERA GRACIAS*





Introducción

Todo proceso hidrometalúrgico concluye con la obtención del metal, a partir de las disoluciones que lo contienen las cuales fueron previamente tratadas, dependiendo del proceso al que hayan sido sometidas, en el presente trabajo se abordara la recuperación por cementación, que es una reducción electroquímica utilizando metales activos, se lleva a cabo una precipitación en donde se forma un producto sólido, a partir de una determinada disolución como resultado de la adición de un agente reductor.

Dentro de la industria minera se han desarrollado procesos para la concentración y purificación de metales en solución acuosa, dichos procesos van desde la precipitación, la adsorción en carbón activado las resinas de intercambio iónico y la extracción por solventes.

El constante desarrollo de innovaciones en la metalurgia extractiva para el oro estriba en los precios que ha alcanzado este metal precioso en los últimos años, con un record histórico de 1891 USD/oz y su utilidad en diversas industrias como joyería, electrónica y medicina, entre otras, lo que sin duda hace que se busquen día a día nuevos procesos así como mejoras a los ya existentes.

En el primer capítulo se hace referencia al mercado del metal, así como a las generalidades del oro, al proceso de lixiviación, porque es el antecedente inmediato ya que de ahí proviene la solución de trabajo para los experimentos de cementación y las características generales del proceso. En el segundo capítulo se habla de la fisicoquímica y la cinética del proceso de cementación. En el capítulo tres se analiza la cementación con polvo de zinc, refiriéndose al método Merrill-Crowe, en donde se abordan todas las características, pasos y reacciones involucradas. En el capítulo número cuatro se describen métodos alternativos a la cementación de oro. En el capítulo cinco se analizan la teoría sobre la cementación de oro usando aluminio. En el capítulo seis se describe detalladamente cada paso de la metodología experimental para realizar la cementación de oro con aluminio. En el número siete se analizan los resultados obtenidos en la experimentación se discute sobre ellos y finalmente se dan las recomendaciones y conclusiones pertinentes.





Objetivos

- Llevar a cabo de manera experimental el proceso de cementación de oro con aluminio para observar y analizar su comportamiento.
- Determinación de los parámetros óptimos para la cementación de oro con aluminio a partir de soluciones cianuradas.
- Sentar las bases para el posible desarrollo del proceso a escala industrial.





Resumen

Tradicionalmente el proceso más utilizado para obtener oro desde soluciones cianuradas ha sido la cementación con zinc (Merril-Crowe), pero se han ido introduciendo métodos como carbón activado y las resinas de intercambio iónico, para concentrar la solución y aplicar la reducción electrolítica. Al reenfocarse en la cementación de oro se encontró que se puede realizar con cualquier metal menos noble, que esté por encima de él, en la serie electromotriz, es decir, teóricamente puede ser reducido con diversos metales como Zn, Cr, Mn, Al, Sb, Hg, etc.

Utilizando chatarra de chips de tarjetas telefónicas se extrajo el oro necesario, al separarlo de los demás componentes de tales chips, este oro refinado fue sometido a un proceso de lixiviación con NaCN para producir la solución de trabajo de las pruebas de cementación.

En el plan experimental de cementación de oro con aluminio se propone determinar los parámetros: concentración de NaCN en solución, masa de aluminio, superficie de aluminio y pH, las pruebas se realizarán de manera estática en frascos de plástico inerte, cada una con duración de 4 horas, cada hora se determina el grado de extracción, lo que permite obtener curvas de velocidad para poder discutir los resultados.

Realizando una serie de pruebas preliminares se llegó a estructurar el plan de trabajo, con las condiciones a las cuales se correrían las pruebas definitivas.

Las recuperaciones más favorables (el valor más elevado fue de 87.7 %) se produjeron a un valor de pH de 12.5, masa de aluminio de 30 mg, en las pruebas donde la variable a estudiar fue el pH, en las condiciones de pH de 12.5, masa de aluminio 30 mg, superficie de aluminio entre -50 y +100# Tyler y concentración de NaCN de 0.6%.





CAPITULO I

1.- Generalidades sobre lixiviación y cementación

1.1.- El oro en el mercado

Los precios del oro y la plata en los últimos años han presentado un significativo incremento, producto de su fortaleza como activos de inversión y elevada rentabilidad, respecto de otros instrumentos financieros.

El oro comienza su escalada en 2001, sin embargo la crisis financiera originada por los créditos hipotecarios, que provocó el colapso de la banca internacional y de las bolsas, dio un fundamento adicional a dicha tendencia. Posteriormente, durante el 2010 alcanzó un precio promedio anual de 1226,6 USD/oz y durante el 2012 llegó hasta 1851 USD/oz los cuales son históricos.

En cuanto a la producción mundial China, Australia y Estados Unidos son los mayores productores, cabe mencionar que, hasta 2007, Sudáfrica fue uno de los mayores productores en el mundo, sin embargo, su producción se redujo por mayores costos, debidos a la disminución de la ley, la madurez y profundidad de sus yacimientos. En cuanto a las empresas líderes de este ramo, se pueden mencionar a: Barrick Gold de Canadá, que consolida su posición como mayor productora a nivel mundial y a Newmont Mining de Estados Unidos.

La oferta de oro proviene de tres fuentes principalmente:

- Producción de mina
- Venta de reservas de Bancos Centrales
- Reciclaje de chatarra de material existente.

Siendo, de estas tres, la producción minera la que origina el 58 % (16).

Diversas empresas mineras extranjeras han concentrado sus inversiones en la exploración y extracción de oro en México, en 2011 ejercieron un monto de 6,124 millones de USD, lo que permitió al país formar parte de los primeros 10 lugares en la producción de ese metal como se observa en la Figura 1.



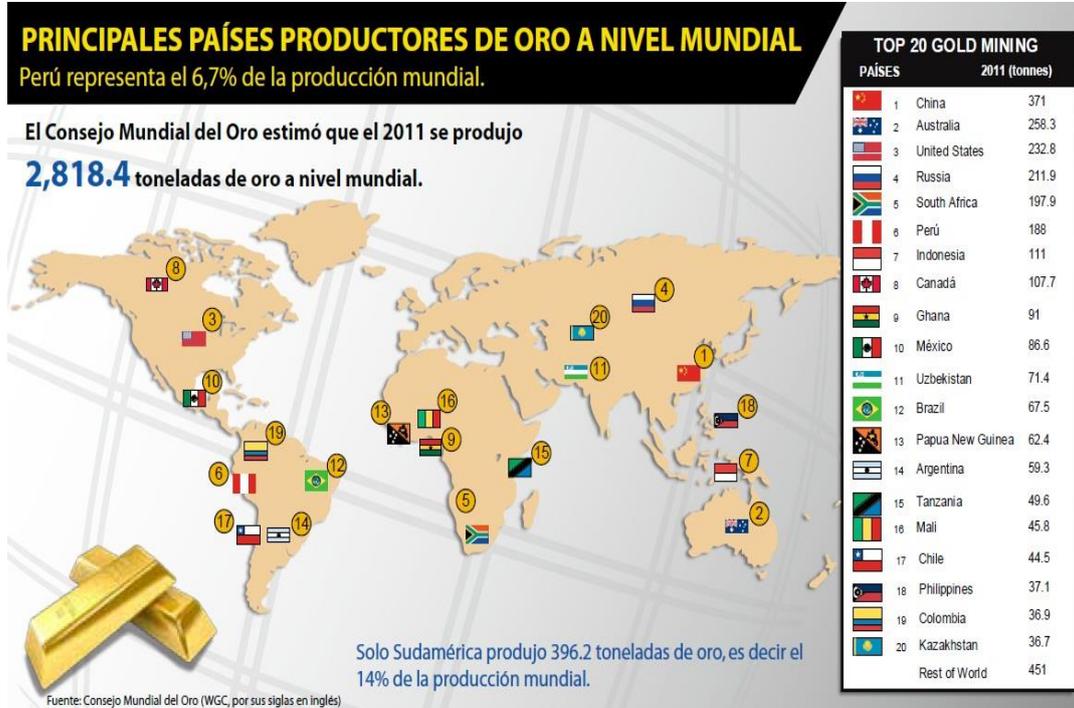


Figura 1.- Principales países productores de oro a nivel mundial (16)

La empresa canadiense Goldcorp Inc. se consolidó como la mayor productora de oro en México, siendo los mayores productores Sonora, Chihuahua y Zacatecas, como se muestra en la Figura 2 estas entidades aportaron el 70 % de la extracción en el país. El restante 30 % se distribuyó entre Guerrero, Durango y San Luis Potosí.

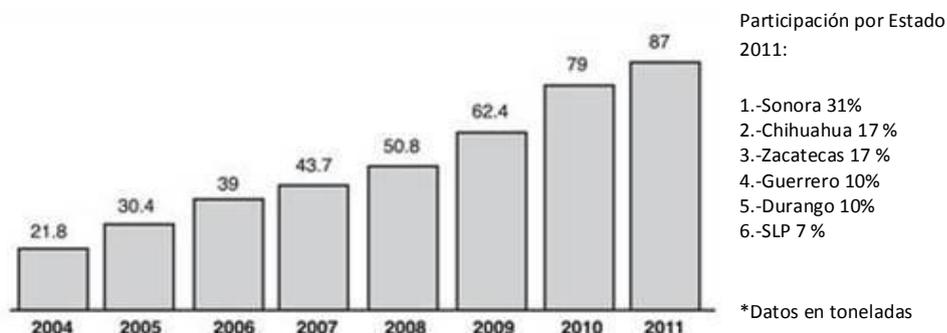


Figura 2.- Producción de oro en México entre 2004-2011 (21)

En la producción de oro en México predominan empresas canadienses con los siguientes proyectos: Goldcorp Inc. con Peñasquito, Gammon Gold Inc. Ocampo, Argonaut Gold Inc. con El Castillo, New Gold Inc. con Cerro de San Pedro y Yamana Gold Inc. con Mercedes, así como la Estadounidense US Gold que desarrolla El Gallo y la Australiana Cerro Resources con Cerro del Gallo. Fresnillo PLC como la única empresa mexicana que compete en la producción aurífera ante este dominio extranjero (21).

La demanda de oro se debe principalmente a la elaboración de barras de oro y a la industria joyera. India y China son los países con mayor participación en la manufactura de productos áureos y, a la vez los mayores consumidores de estos, debido a su afinidad cultural con el metal y un aumento del poder adquisitivo de su población (16).





Figura 3.- Fotografía de una barra de 1 Kg oro (20)

Se proyecta que para 2020 América Latina será líder en la producción de oro, plata y cobre, con lo que se mantendrá la tendencia en minado a cielo abierto que actualmente se presenta, ésta se acrecentará de manera exponencial, ya que se accederá a yacimientos de baja ley, lo que permitirá un minado de gran tonelaje; esto requiere de una fuerte inversión de capital pero produce un rápido retorno de la inversión, si se compara con el minado subterráneo.

1. 2.- Propiedades del oro

Para trabajar en un proceso extractivo es necesario conocer cada operación que forma a éste además de comprender las características que reúne el elemento metálico que se pretende separar, esto ayudará a determinar el adecuado tratamiento a que se someterá el metal en tal proceso de obtención.

El oro (Au) es un elemento químico con número atómico 79 del grupo I B de la tabla periódica; se localiza en el conjunto de los denominados metales de transición interna, es: de color amarillo brillante, denso, maleable y no reacciona con la mayoría de productos químicos, con excepción del cloro, agua regia, cianuro y algunas otras sustancias.





El oro es el más maleable y dúctil de todos los metales, lo que permite elaborar (aún en frío) hilos de hasta 10 nm de diámetro y placas de 0.2 nm de espesor. Su sistema cristalino cubico de caras centradas (fcc) permite una amplia capacidad de deformación plástica, también es de destacar su gran conductividad eléctrica y térmica. Es un metal muy denso por tal razón sus características mecánicas presentan menor interés. Tiene bajo calor específico lo cual corresponde a su elevado peso atómico teniendo un coeficiente de dilatación muy bajo. Las principales propiedades del oro se enuncian en la tabla siguiente:

Tabla I.- Propiedades físicas del oro (5)

Propiedad	Unidad	Magnitud
Número atómico		79
Masa atómica	umas	197.2
Densidad	g.cm^{-3}	19.32
Punto de fusión	$^{\circ}\text{C}$	1064.4
Punto de ebullición	$^{\circ}\text{C}$	2808
Electronegatividad	eV	2.54
Radio atómico	nm	0.1439
Volumen atómico	$\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	10.21
Calor específico	$\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$	0.1038
Conductividad térmica	$\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-1}$	3.14
Resistividad eléctrica	cm	2.06×10^{-6}
Entalpía de fusión	kJ mol^{-1}	12.77
Entalpía de vaporización	kJ mol^{-1}	324.4
Estructura cristalina		fcc
Dureza	Mohs	2.5
Límite elástico	MPa	55
Coeficiente de dilatación lineal	$^{\circ}\text{C}^{-1}$	14×10^{-6}

El oro presenta la siguiente configuración electrónica de los últimos subniveles 4f14 5d10 6s1, actúa con estados de oxidación 1⁺ y 3⁺. Su potencial normal de reducción ($\text{Au}^+ + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Au}$) a 25 ° es de 150 V, debido a esto no reacciona con el oxígeno (ni a elevadas temperatura) localizándose (con el platino) en la parte superior del diagrama de Ellingham (en el cual se grafica la energía libre de las reacciones de oxidación de los metales en función de la temperatura).

Es el menos electronegativo de los metales por la gran estabilidad del único electrón periférico de su átomo, el cual está fuertemente ligado al núcleo, resultando una tendencia muy marcada al estado metálico y una baja reactividad. No forma compuestos iónicos y cuando se enlaza lo hace





con unión covalente. Solamente se ataca en caliente por los halógenos pero, a temperatura mayor a la ambiente, puede reaccionar con el agua regia, la cual es a la vez oxidante y complejante.

El oro no reacciona con el oxígeno (O_2) ni con el azufre (S), ni a elevadas temperaturas, tampoco con los ácidos sulfúrico, fluorhídrico, fosfórico o nítrico (excepto a muy alta concentración) ni con todos los ácidos orgánicos, incluso a ebullición. Cuando se combina ácido oxidante con un halogenhídrico (HX), con cloro (Cl_2), o el HX con agua oxigenada (H_2O_2) o ácido crómico, el oro se disuelve en estos sistemas.

El oro forma complejos con la tiourea ($SC(NH_2)_2$), ésta reacción es la base de una nueva tecnología alternativa a la cianuración desarrollada en Rusia, no obstante a pesar de alcanzar el nivel industrial nunca ha desplazado a la cianuración, ya que durante la lixiviación la tiourea se oxida y descompone a disulfuro de formamida, elevándose el consumo de reactivo que provoca que el proceso sea inoperable. El oro no se ataca con sales fundidas, excepto al usar peróxidos alcalinos con los que forma auratos, también reacciona con el gas cloro a alta temperatura lo cual es base de un proceso de afinado (6).

1.2.1.-Usos del oro

El oro puro es demasiado blando por tal razón se endurece, aleándolo principalmente con plata y/o cobre, para aplicación en joyería y acuñación de monedas. En Joyería se utilizan diferentes aleaciones para obtener diferentes colores, las aleaciones más comunes son las siguientes:

- Oro amarillo = 1000 g contienen 750 g de oro, 125 g de plata y 125 g de cobre.
- Oro rojo = 1000 g contienen 750 g de oro y 250 g de cobre.
- Oro rosa = 1000 g contienen 750 g de oro, 50 g de plata y 200 g de cobre.
- Oro blanco = 1000 g contienen 750 g de oro y de 100 a 160 g de paladio y el resto de plata.
- Oro gris = 1000 g contienen 750 g de oro, alrededor de 150 g de níquel y el resto de cobre.
- Oro verde = 1000 g contienen 750 g de oro y 250 g de plata.

Debido a sus propiedades tanto físicas como químicas se utiliza en la industria en diversas aplicaciones como lo son:





- El oro ejerce funciones críticas en computadoras, comunicaciones, naves espaciales, motores de aviones a reacción.
- Su alta conductividad eléctrica y resistencia a la oxidación le ha permitido un amplio uso en capas delgadas electrodepositadas sobre la superficie de conexiones eléctricas, para asegurar un buen contacto de baja resistencia.
- El oro coloidal (o nanopartículas de oro suspendidas) se estudia para aplicaciones médicas y biológicas, además se emplea como pintura dorada en cerámicas.
- El cloruro áurico $AuCl_3$ se emplea en fotografía.
- El isótopo de oro 198, con un periodo de semi-desintegración (,) de 2 a 7 días, se emplea en algunos tratamientos de cáncer para la localización de tumores.
- El oro se emplea como recubrimiento de materiales biológicos, permitiendo ser visto a través del microscopio electrónico de barrido.
- Se emplea como recubrimiento protector en muchos satélites debido a que es un buen reflector de la luz infrarroja (15).

1.3.- Lixiviación con cianuro de sodio

Con una creciente demanda de metales, los yacimientos con elevadas leyes son cada vez más escasos por lo que se requiere desarrollar métodos para tratar menas de baja ley, que resulten viables técnica y económicamente. La cianuración se ha utilizado desde finales del siglo XIX, la acción del cianuro de potasio (KCN) como complejante fue descubierta, hasta 1793, por el químico Sueco Carl Scheele (9).

En el campo de la hidrometalurgia la lixiviación tiene implicaciones económicas importantes, en principio porque la recuperación final está gobernada por la eficiencia de esta operación, también por el consumo de reactivos así como etapas previas y posteriores están condicionadas por el desarrollo de la lixiviación, como por ejemplo la trituración y/o molienda que se requiere en algunos casos, antes de la lixiviación.

Las consideraciones generales que deben hacerse al realizar una operación de lixiviación son:

- Ley de la especie de interés a recuperar
- Reservas de mineral





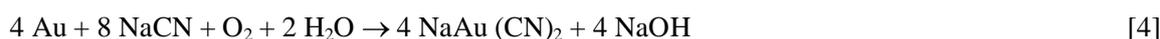
- Caracterización mineralógica y geológica
- Comportamiento metalúrgico
- Capacidad de procesamiento
- Costos de operación y de capital
- Rentabilidad económica

En la actualidad el cianuro es el agente lixivante más usado en la extracción de Au y Ag, debido a su relativo bajo costo y simplicidad química (9).

1.3.1.-Química de la lixiviación con cianuro de sodio

Los lixiviantes que se utilizan incluyen soluciones tanto ácidas, básicas y también sales, se elegirá el más adecuado para el mineral en particular que se lixivia, para lograr la mayor eficiencia al menor costo. Existen reactivos accesorios cuyo propósito consiste en activar las reacciones de lixiviación, sin ser el disolvente principal.

En todos los casos donde el oro es sometido a un proceso de lixiviación, la disolución estará regida por los principios electroquímicos de la corrosión, ya que todo fenómeno de esta naturaleza se basa en la formación de dos medias celdas de reacción, una catódica y otra anódica; la reducción del oxígeno sobre la superficie metálica en la zona catódica va acompañada por la oxidación del oro en la zona anódica de acuerdo a las siguientes reacciones:



Siendo la reacción [4] la ecuación fundamental de la cianuración según Elsner (10).





La cianuración requiere de condiciones básicas y concentraciones de cianuro libre relativamente diluidas, a $\text{pH} < 10$ el cianuro se hidroliza, lo que ocasiona mayor consumo por formación de gas HCN el cual es altamente tóxico, a $\text{pH} > 12$, la velocidad de cianuración se inhibe; por lo que el intervalo de pH recomendado está entre 10.5 y 11.5.

Con respecto a la concentración del cianuro libre en solución los valores recomendados oscilan entre 0.05 y 0.1% en peso. A concentraciones muy bajas de NaCN menores a 0.001% el oro no se disuelve, del mismo modo concentraciones por encima de 0.25% provocan la pasivación del oro, por las reacciones colaterales con otros elementos que forman películas sobre las partículas de metal (10).

Desde el punto de vista fisicoquímico el hecho de que una reacción sea termodinámicamente posible ($G < 0$), no es suficiente para afirmar si la reacción va a pasar en una escala de tiempo razonable. Eso depende de la cinética de la reacción. Este factor es muy importante para la concepción y la evaluación de la rentabilidad económica de todos los procesos hidrometalúrgicos.

En general, los sistemas hidrometalúrgicos consisten de sistemas heterogéneos es decir, sus reacciones tienen lugar en una interfase, en la cual ocurre transferencia de materia de una fase a la otra. Las reacciones heterogéneas son controladas por la velocidad de la reacción química también o por la transferencia de masa de los diversos reactantes hacia la superficie de reacción. La etapa que controla la velocidad de una reacción es la de velocidad más lenta RDS (Rate Determining Step).

Las reacciones implican el transporte de masa a través del límite entre las dos fases, lo que muchas veces representa la etapa controlante, como ya se mencionó, las reacciones hidrometalúrgicas son heterogéneas, regularmente controladas por transporte de masa.



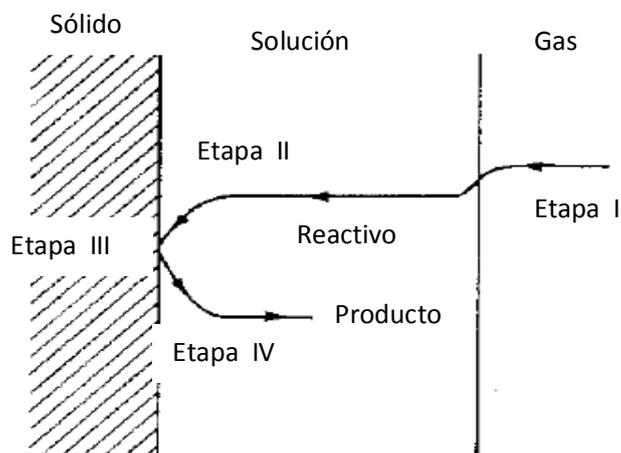


Figura 4.- Reacción de lixiviación con disolución completa (9)

1.3.2.-Lixiviación estática o por percolación

Su característica principal es que existe un movimiento relativo entre el sólido y la disolución de lixiviación, ya que el sólido permanecerá estático y la disolución lo atraviesa, es decir, percola a través de él, a esto se le conoce como lixiviación estática, esta se realiza de tres formas diferentes:

a)Lixiviación In Situ

Con esta variante se lixivian las especies mineralógicas de interés desde un yacimiento, sin necesidad de mover el material del sitio en el cual se localiza, se inyecta disolución lixivante sobre el área mineralizada, la cual se enriquece con los valores y extrae por medio de pozos diseñados para tal fin, la solución rica se envía a la operación de precipitación para recuperar el metal de interés y una vez despojada de los valores se recircula al yacimiento. Esta forma se puede aplicar a minas ya explotadas, con valores remanentes que, por su baja ley, no paga los costos de minado.

Se requiere de una serie de condiciones para implementar este sistema, algunas son: impermeabilidad en el sitio para no perder las soluciones, localización del yacimiento por debajo del nivel freático, así las disoluciones pueden circular y contar con reservas suficientes para la viabilidad del proyecto.





b) Lixiviación en Montones

En esta variante de la lixiviación el mineral puede requerir de una trituración previa, cuando el mineral no se prepara (en cuanto a granulometría se refiere) y se apila con el tamaño con que se extrae de la mina, a la lixiviación se denomina Dump Leaching, en caso que el mineral lleve una previa trituración se le denomina Heap Leaching. Con la lixiviación Dump se tratan minerales marginales que no justifican la trituración.

En la lixiviación Dump el material es depositado sobre superficies poco permeables y las soluciones percolan a través del lecho por gravedad, en la lixiviación heap el mineral procedente de la explotación, a cielo abierto o subterránea, debe ser ligeramente preparado en una planta de trituración y/o aglomeración, para conseguir una granulometría controlada que permita un buen coeficiente de permeabilidad, una vez preparado el mineral se coloca en montones de sección trapezoidal y altura calculada para proceder a su riego con la solución lixivante, después de percolar a través de toda la pila, se recolecta la solución rica que se lleva a la planta de recuperación, el residuo del riego vuelve a ser acondicionado para ser reciclado hacia las pilas y también, en algunos casos, es preciso añadir agua nueva, para reponer las fuertes pérdidas por evaporación del circuito.



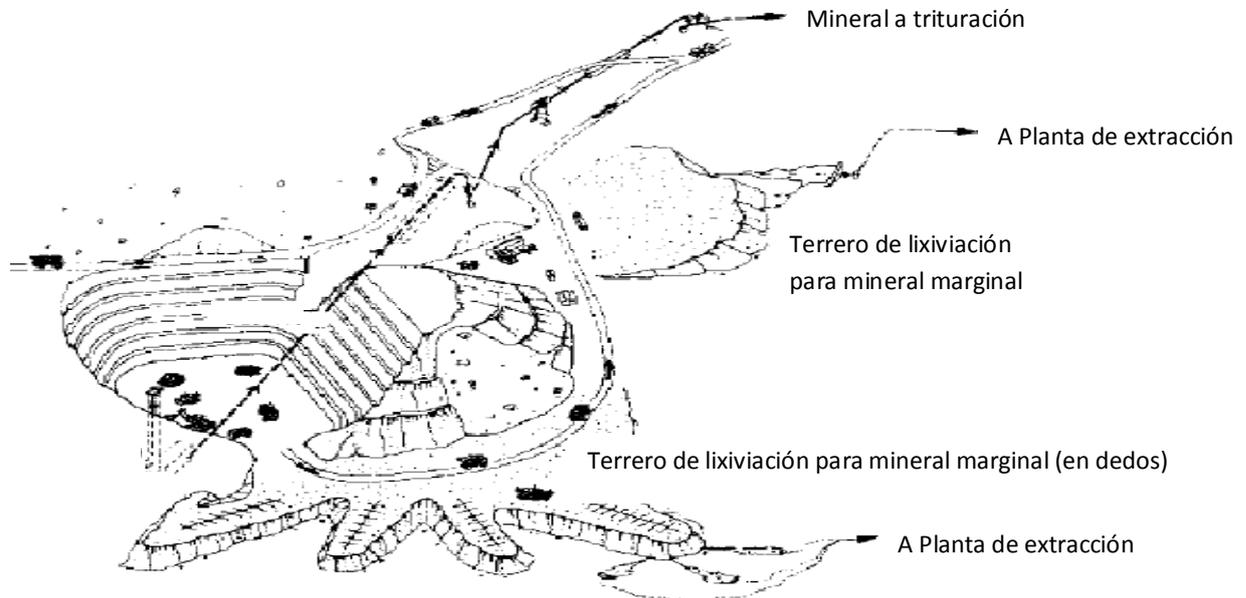


Figura 5.-Lixiviación estática en montones y vertedero (9)

c)Lixiviación en Estanques

Esta variante de lixiviación es fácil y eficaz para poner en contacto el mineral con la disolución lixivante, el principio utilizado es el de trabajo en contracorriente, aunque con el mineral estático lo cual lo diferencia de la mayoría de los métodos que operan de esta forma donde el material se encuentra en movimiento.

Al entrar la disolución de lixiviación por el fondo del estanque y tener salida por la parte superior, a la operación se le conoce como percolación ascendente (Vat Leaching), siendo lo más común que trabaje en sistemas continuos, en donde la disolución pasa por una serie de estanques. Si la disolución entra por el fondo o por la parte superior del estanque y se extrae por la parte inferior el sistema es percolación descendente, siendo el método más utilizado en sistemas discontinuos.



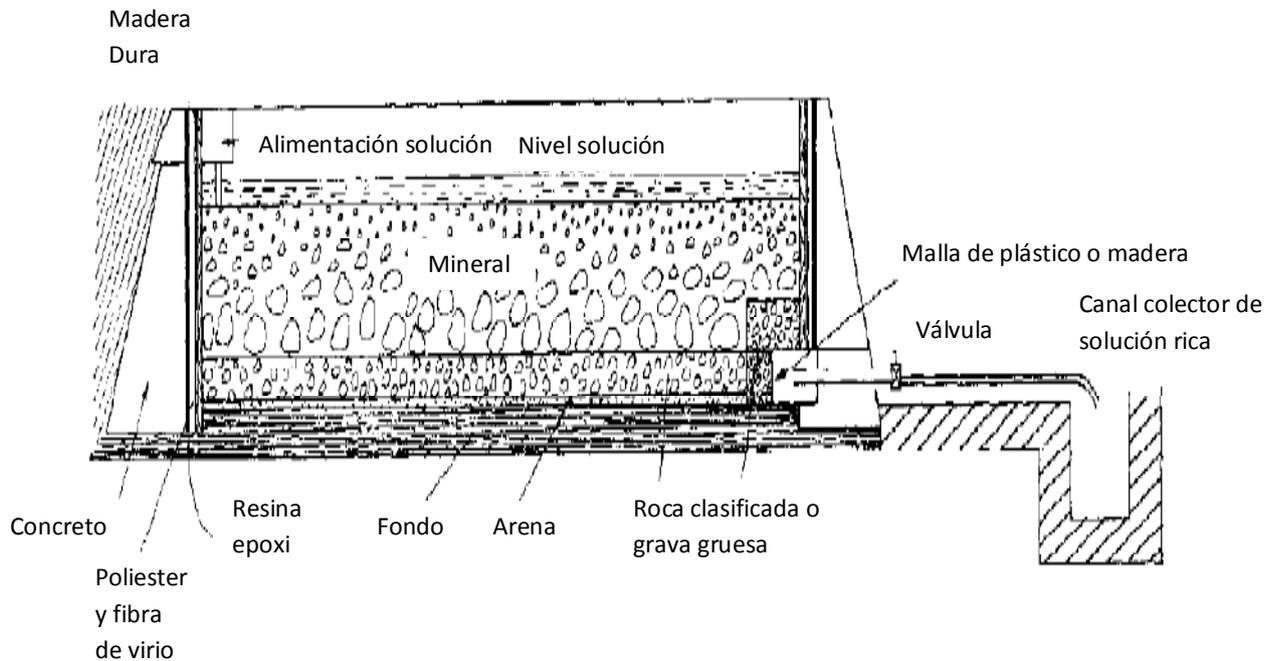


Figura 6.- Lixiviación en estanques (9)

1.3.3.-Lixiviación dinámica o con agitación

Aquí la disolución de ataque y el mineral están en movimiento relativo, lo que condiciona ciertas características del proceso como el tamaño de partícula, el cual debe ser adecuado para facilitar la suspensión de la pulpa en el tanque de agitación, además de tener una cinética de reacción rápida.

Los minerales con los que se trabaja deberán ser de alta ley o concentrados, para garantizar recuperaciones casi totales del metal de interés (superiores al 95%), la recuperación del metal con un alto valor económico en el mercado es lo que permite pagar la energía utilizada en la agitación y el uso de reactivos.

A nivel industrial la lixiviación con agitación a presión atmosférica es el proceso más utilizado, la agitación se realiza usando medios mecánicos o neumáticos, esta última es con la que se trabaja en los tanques tipo Pachuca, en los cuales se establece una circulación ascendente-descendente de la pulpa lo que facilita la reacción de lixiviación, los reactores son tanques cilíndricos con fondo cónico que incorporan en su interior un tubo coaxial con el propio tanque, el cual está abierto en sus extremos, dispone de un inyector de aire que penetra el tubo central, de esta forma la densidad





de la pulpa en el interior del tubo es inferior a la que se tiene en el exterior del mismo, provocando una diferencia de presión que obliga a la pulpa a ascender dentro del tubo y rebosar haciendo circular la carga del reactor, además cuenta con un sistema de calefacción basado en vapor de agua.

La variante de lixiviación dinámica puede realizarse de manera discontinua esto se prefiere en el caso de tener altos valores metálicos en pequeños tonelajes, mientras que se busca la operación continua a gran escala (9).

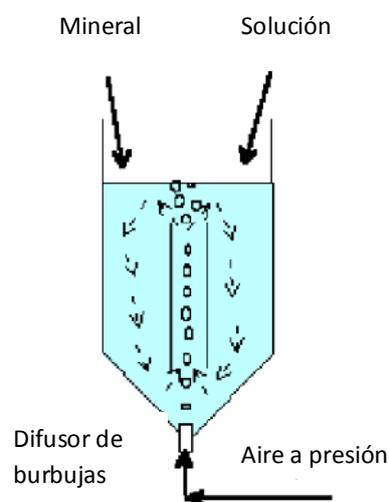


Figura 7.- Equipo de Lixiviación dinámica por agitación neumática (9)

1.4.- Historia de la cementación con Zn

El hombre comenzó por producir y utilizar los metales encontrados en estado libre en la naturaleza, tales como el oro, cobre y hierro, hacia el final de la edad de piedra ya se conocían estos metales, pero se utilizaban solo como ornamentos, la fusión abrió las puertas a la Edad del Bronce y la Edad del Hierro, cuando se comenzaron a utilizar para la fabricación de armas y utensilios.

La primera técnica por vía hidrometalúrgica utilizada y por muchos años la única, fue la cementación sobre hierro de aguas de mina (o soluciones semejantes) que contenían cobre, aunque esta reacción fue de los primeros fenómenos químicos que se conocieron, no se tomó en cuenta su





utilidad ni tuvo una interpretación correcta durante mucho tiempo, no era considerada desde el punto de vista práctico como una reacción útil por ser costoso el hierro metálico (3).

Durante 1890 la cementación con zinc se introdujo para precipitar Au y Ag lo que ocurrió al mismo tiempo que la introducción del proceso de cianuración. De manera inicial, la cementación consistía en introducir solución de cianuro con oro sobre una capa de virutas de zinc, se demostró que era completamente ineficiente por la lenta velocidad de reacción, el zinc rápidamente se pasivó, inhibiendo la deposición de oro, poco después de esta primera introducción, la precipitación de zinc mejoró adicionando sal de plomo lo que permitió la formación de un complejo zinc-plomo sobre la superficie de las virutas eliminando la pasivación en la superficie de zinc.

Con el tiempo se hicieron mejoras como el uso de polvo de zinc para aumentar la superficie de contacto, la desaireación de soluciones a menos de 1ppm lo que redujo significativamente el consumo de zinc (por oxidación) y aumento la eficiencia del proceso y el filtrado de la soluciones ricas así como el desarrollo de unidades móviles de precipitación (10).

1.5.- Cementación de oro y plata con Zn y sus características

La cementación se define como la precipitación de un metal, desde una disolución acuosa mediante otro metal, debido a que el metal precipitado se deposita sobre el metal añadido. Lo que hace posible que se realice esta operación es la diferencia de potencial electroquímico que existe entre el elemento a cementar y la del agente cementante, lo que permitirá determinar el medio cementante mas óptimo.

En la cementación el metal que se reduce suele aparecer adherido sobre el reactivo que se añade, el metal más noble es el que se cementa, lo cual indica la serie electromotriz de metales (Tabla 2) en donde se aprecia a los elementos más nobles en la parte inferior y ascendiendo se localizan los metales menos nobles (más activos).

Nernst estableció la teoría que permite clasificar a los metales de acuerdo a su presión de disolución lo cual permite medir la tendencia de un metal para pasar a su forma iónica en solución, dando como resultado la serie electromotriz.





Tabla II.- Serie electromotriz de metales (17)

Serie electromotriz de metales a 25 °C, 1 atm de presión	
elemento	E^0 V
Li	-3.05
K	-2.39
Na	-2.71
Ca	-2.76
Mg	-2.37
Al	-1.66
Mn	-1.18
Zn	-0.76
Cr	-0.74
Fe	-0.44
Cd	-0.40
Ni	-0.25
Sn	-0.14
Pb	-0.13
H	0
Cu	+0.34
I	+0.53
Hg	+0.78
Ag	+0.79
Pt	+1.36
Br	+1.08
Au	+1.43

(-)
↑
0
↓
(+)

La precipitación de metales a partir de una solución acuosa de sus sales por otro metal se realiza debido a que el metal precipitado cementa sobre el metal añadido, el proceso se puede predecir en función de los potenciales de electrodo, el metal con el potencial de oxidación más positiva, pasará a la solución y desplazará a un metal con un potencial menos positivo (1).





Tabla III.-Serie electromotriz de cationes a 25 ° C y a=1 mol/l (1)

Li/Li ⁺	-3.01	Cr/Cr ²⁺	-0.86	Cu/Cu ²⁺	+0.34
Rb/Rb ⁺	-2.98	Zn/Zn ²⁺	0.73	Co/Co ³⁺	+0.4
Cs/Cs ⁺	-2.92	Cr/Cr ³⁺	-0.71	Ru/Ru ²⁺	+0.45
K/K ⁺	-2.92	Ga/Ga ³⁺	-0.52	Cu/Cu ⁺	+0.52
Ba/Ba ²⁺	-2.92	Ga/Ga ²⁺	-0.45	Te/Te ⁴⁺	+0.56
Sr/Sr ²⁺	-2.89	Fe/Fe ²⁺	-0.41	Po/Po ³⁺	+0.56
Ca/Ca ²⁺	-2.84	Cd/Cd ²⁺	-0.402	Rh/Rh ²⁺	+0.6
Na/Na ⁺	-2.713	In/In ³⁺	-0.34	Po/Po ²⁺	+0.65
La/La ³⁺	-2.4	Ti/Ti ⁺	-0.335	Os/Os ²⁺	+0.7
Mg/Mg ²⁺	-2.38	Co/Co ²⁺	-0.27	Rh/Rh ³⁺	+0.7
Y/Y ³⁺	-2.1	In/In ⁺	-0.25	Tl/Tl ³⁺	+0.71
Th/Th ⁴⁺	-2.06	Ni/Ni ²⁺	-0.23	Hg ₂ /Hg ₂ ²⁺	+0.798
Sc/Sc ³⁺	-2.0	Mo/Mo ³⁺	-2.0	Ag/Ag ⁺	+0.795
Ti/Ti ²⁺	-1.75	Sn/Sn ²⁺	-0.140	Pb/Pb ⁴⁺	+0.80
Be/Be ²⁺ -1.70		Pb/Pb ²⁺	-0.126	Pd/Pd ²⁺	+0.83
U/U ³⁺	-1.7	Fe/Fe ³⁺	-0.036	Hg/Hg ²⁺	+0.854
Al/Al ³⁺	-1.66	D ₂ /2D ⁺	-0.003	Ir/Ir ³⁺	+1.0
V/V ²⁺	-1.5	H ₂ /2H ⁺	0.00	Pt/Pt ²⁺	+1.2
U/U ⁴⁺	-1.4	Bi/Bi ³⁺	+0.2	Au/Au ³⁺	+1.42
Nb/Nb ³⁺	-1.1	Sb/Sb ³⁺	+0.24	Ce/Ce ³⁺	+1.68
Mn/Mn ³⁺	-1.05	As/As ³⁺	+0.3	Au/Au ⁺	+1.7

La cementación conlleva la precipitación de un metal con elevado grado de impureza con la ventaja de un bajo costo operativo y de inversión, quedando restos de cementante, lo que requiere de un proceso adicional para ser refinado. Dos características importantes a considerar en la cementación son:

- Cuanto mayor es la diferencia de potencial entre ambos metales más favorecida está la reacción (G es menor).





- La cinética de la reacción principalmente depende de la superficie del cementante y de la concentración de la disolución.

1.5.1.-Interferencias en la cementación

Algunos factores pueden presentar problemas para que la cementación se realice de forma adecuada bajando su rendimiento, como:

- La presencia de oxígeno (O_2) ya que su potencial de reducción es +1.2 V, superior al de la mayoría de metales y debe ser eliminado en lo posible de la solución.
- Los iones H^+ pueden reducirse y formar H_2 , (excepto en el caso de Au y Ag, en el resto de metales es una interferencia real). Para prevenir este fenómeno lo que se hace es disminuir la concentración de protones, es decir, aumentar el pH, aunque ello conduce a formación de hidróxidos y con ello a la disminución de la velocidad de reducción.
- Las reacciones de pasivación, habituales en el aluminio, a pesar de tener muy altas diferencias de potencial con muchos metales, su oxidación conduce a la formación de una capa de alúmina (óxido de aluminio) en su superficie impidiendo el progreso de la reacción de oxidación (5).

1.5.2.-Velocidad de la cementación de oro y plata

La velocidad de reducción depende de la diferencia de potencial del par galvánico, cuanto mayor es su diferencia de potencial, más rápido es el proceso, por lo tanto también depende de la concentración del metal a cementar, ya que si es mayor más rápido es el proceso.

La reducción efectiva que deseamos obtener se inicia hasta que es consumido todo el oxígeno (O_2) disuelto, debido a esta situación la agitación debe ser cuidadosa para no incorporar burbujas de aire y no tener una elevada cantidad de cementante.

Teniendo un pH alto la formación de hidróxidos conduce a bajas velocidades de reducción, porque los hidróxidos deben descomponerse antes para que el catión se reduzca, y con un pH bajo existe un elevado consumo de cementante, además del metal también el H^+ se reducirá, y la cementación disminuirá su velocidad.





CAPITULO II

2.-Fisicoquímica de la cementación

Se entiende el proceso de cementación como una serie de etapas, comenzando con la transferencia de los iones que se van a reducir a través de la disolución hasta la interfase superficie catódica/disolución, seguida por una transferencia a través de la doble capa de Helmholtz, de los iones metálicos seguida por la reducción catódica y la incorporación de los átomos metálicos en la red, simultáneamente la reacción anódica del cementante con transferencia a la disolución de iones, previo pasó a través de la doble capa de Helmholtz, y por último también de forma simultánea el paso continuo de electrones desde las zonas anódicas a las zonas catódicas, continuando con el transporte de los iones metálicos formados a partir del precipitante, por los poros del metal precipitado y hasta la interface depósito/disolución, y finalizando con el transporte de los iones metálicos formados por oxidación del cementante, desde la interfase depósito/disolución hasta el seno de la disolución.

2.1.-Cinética de la cementación

Después de una inmersión del metal precipitante en la disolución, se desarrollan pequeñas diferencias de potencial a lo largo de su superficie. Las áreas de potencial negativo son las anódicas cuya tendencia es a disolverse mientras que el resto de la superficie del sólido se comporta catódicamente.

Para una reducción eficaz del metal a cementar, el sobrevoltaje del reductor debe ser lo suficientemente grande como para producir un cambio en el potencial hacia valores más negativos que el de deposición del metal correspondiente, en algunos casos un aumento de pH es muy útil, aunque se corra el riesgo de producir hidrólisis del metal en disolución, con disminución de la velocidad en la cementación.

La velocidad de reducción metálica es baja en los primeros momentos de la cementación pero una vez que el oxígeno disuelto se ha consumido y el metal comienza a cementarse, se puede producir una célula galvánica entre el metal precipitante y el metal cementado sobre él. Al pasar el tiempo en el proceso de cementación las áreas catódicas aumentan por la acumulación de metal cementado y





como resultado la velocidad de precipitación aumenta, dicho aumento está asociado a un incremento en la rugosidad de la superficie de reacción debido al metal depositado

La velocidad global del proceso de cementación está controlada por la etapa más lenta aunque en ciertos casos puede haber dos etapas involucradas. En la mayoría de los sistemas de cementación (y en la mayoría de condiciones) la cinética de la reacción está controlada por la transferencia de masa (transferencia de los iones que se van a reducir a través de la disolución hasta la interfase, superficie catódica/disolución), lo que ocurre por un gradiente de concentración, migración eléctrica, por diferencia de potencial o convección debido a diferentes densidades en el líquido.

Existen reacciones secundarias que modifican el rendimiento del proceso y el consumo de cementante, durante la cementación de complejos cianurados deberá eliminarse el aire del reactor de precipitación con ello se detiene una reacción secundaria entre el oro recién precipitado, los iones de cianuro libres y el oxígeno. La formación de compuestos intermetálicos entre el cementante y el cementado puede ser otra reacción no deseada (5).

2.2.-Termodinámica de la cementación

La cementación es un proceso mediante el cual un metal es precipitado a partir de una solución conteniendo sus sales por otro más electropositivo, el proceso se puede representar como una reacción de desplazamiento que consta de dos semireacciones fundamentales, una reacción catódica y una reacción anódica donde la especie metálica M^{m+} puede ser un catión simple, un complejo o un anión y N es una especie en su estado metálico (18).



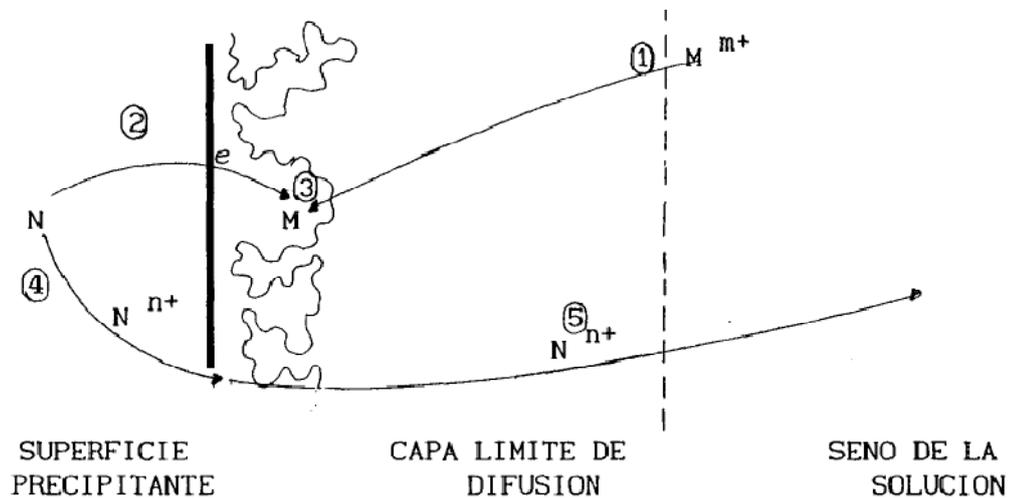


Figura 8.- Proceso de cementación (18)

Las 5 etapas descritas en la Figura 8 son:

- 1.-Difusión de los iones del metal depositante (M^{m+}) hacia la interfase depósito-solución desde el seno de la solución.
- 2.- Transferencia de electrones del metal (N) al ión M^{m+} difundiendo a través del depósito.
- 3.-Incorporación de los átomos del metal (M) en una red cristalina.
4. - Transferencia de N^{n+} iones a la vecindad de la interfase depósito- solución a través de la capa depositada.
- 5.- Difusión de N iones hacia el seno de la solución.

Se engloban múltiples reacciones simultáneas que tienen lugar sobre el sólido, produciendo micropilas electrolíticas cortocircuitadas resultado que N se disuelve anódicamente y el ión metálico M se descarga catódicamente por lo tanto se trata de una reacción electroquímica.





La elección del metal cementante con respecto al metal en disolución está marcada por su posición en la serie electromotriz de tensiones, los metales que se encuentran en posiciones superiores en la serie son más activos y pueden desplazar (reducir) a los metales menos activos o más nobles, estos se encuentran en las partes bajas de la serie. Cuanto más grande sea la diferencia de potencial entre los pares electroquímicos mayor será la fuerza impulsora que se produzca en la reacción de precipitación (5).





CAPITULO III

3.-Cementación de Au y Ag desde soluciones cianuradas industriales por medio de zinc

Esta es la técnica más utilizada en la recuperación de oro y plata debido a su sencilla operación, actualmente se utiliza polvo de zinc, ya que en un principio se usaba limadura, pero se llegó al uso de polvo por su mayor superficie de contacto y cinética de reacción, otra innovación importante en el proceso fue la desaireación de la solución lixiviada, ya que con esto se logra un menor consumo de cementante con estas adecuaciones realizadas a través del tiempo se estructura el proceso Merrill-Crowe, obteniendo 99% de los valores metálicos en el precipitado, proveniente de la solución rica

3.1.-Principios de la cementación de Au y Ag con Zn

Cualquier metal de mayor afinidad por cianuro que el oro o la plata desplaza a estos metales quedando el cementante solubilizado como un complejo de cianuro metálico, precipitando los metales preciosos.

Las determinaciones del orden electroquímico en soluciones de cianuro, indican la secuencia de positivo a negativo: Mg, Al, Zn, Cu, Au, Ag, Hg, Pb, Fe, Pt, cualquier elemento de esta secuencia tenderá a disolverse en solución de cianuro, más rápido que el metal de su derecha, desplazando a esos metales y cementándolos. Por ejemplo, el cobre precipitará al Au, Ag, Hg, etc.

El magnesio o el aluminio son los metales que precipitarán al oro y a la plata con una mayor velocidad, sin embargo, el zinc es el que presenta mayores ventajas económicas y técnicas, por lo cual es el método más utilizado para la cementación del oro y la plata (10).



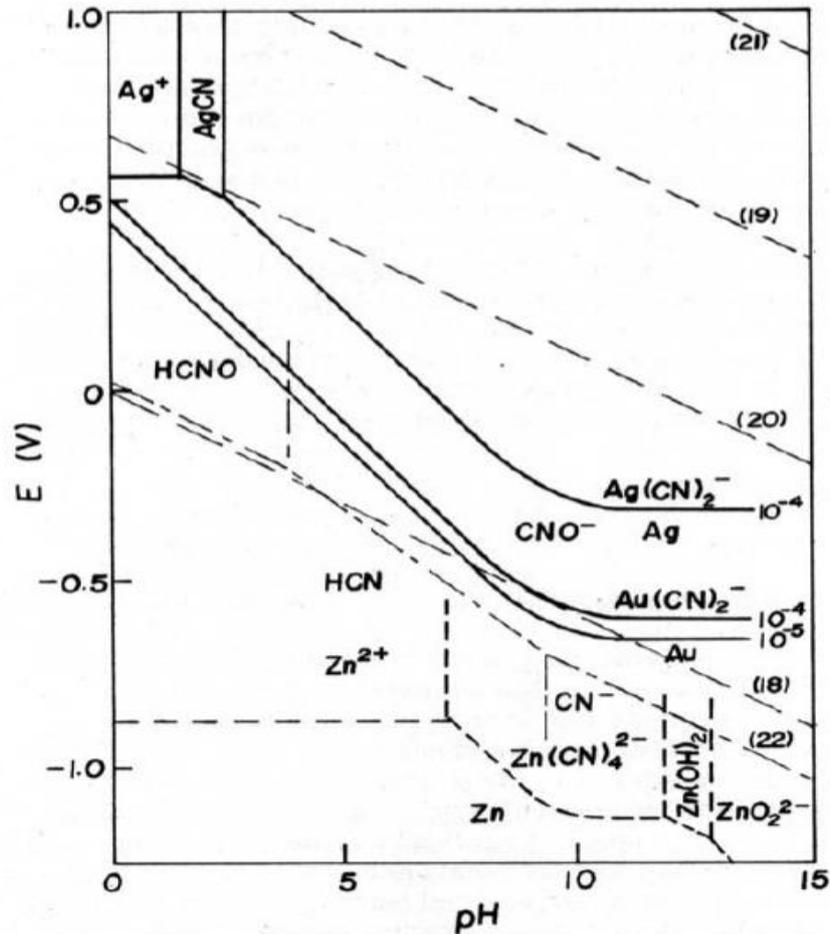


Figura 9.- Diagrama de Eh ó pH de las especies presentes durante la cementación de Au y Ag por Zn (11)

El diagrama mostrado en la Figura 9 muestra los campos de estabilidad del precipitante solubilizado y el metal precipitado, donde a condiciones reductoras de entre (0,-0.6) y concentraciones de Au y Ag de 10^{-4} se presentan los complejos cianurados de oro. Llegando a potenciales por debajo de -0.7 y concentraciones de 10^{-5} aparecen los complejos de zinc. En cuanto a los rangos de pH estos oscilan entre 10 y 14 teniendo sistemas básicos.





Las reacciones espontáneas que ocurren al realizarse la precipitación son:



Ocurren también reacciones laterales debido al ataque del Zn con las otras sustancias del sistema provocando mayor consumo de Zn:



La cementación es un proceso electroquímico con reacción heterogénea. El Zinc se disuelve en los sitios anódicos y, los electrones cedidos sirven para reducir los aniones complejos en los sitios catódicos.



Reacción anódica



Reacción catódica



Reacción global



La adición de sales de plomo ayuda en la espontaneidad de la cementación formando áreas catódicas en las partículas de zinc, pero debe controlarse ya que en exceso reducen la eficiencia del proceso.



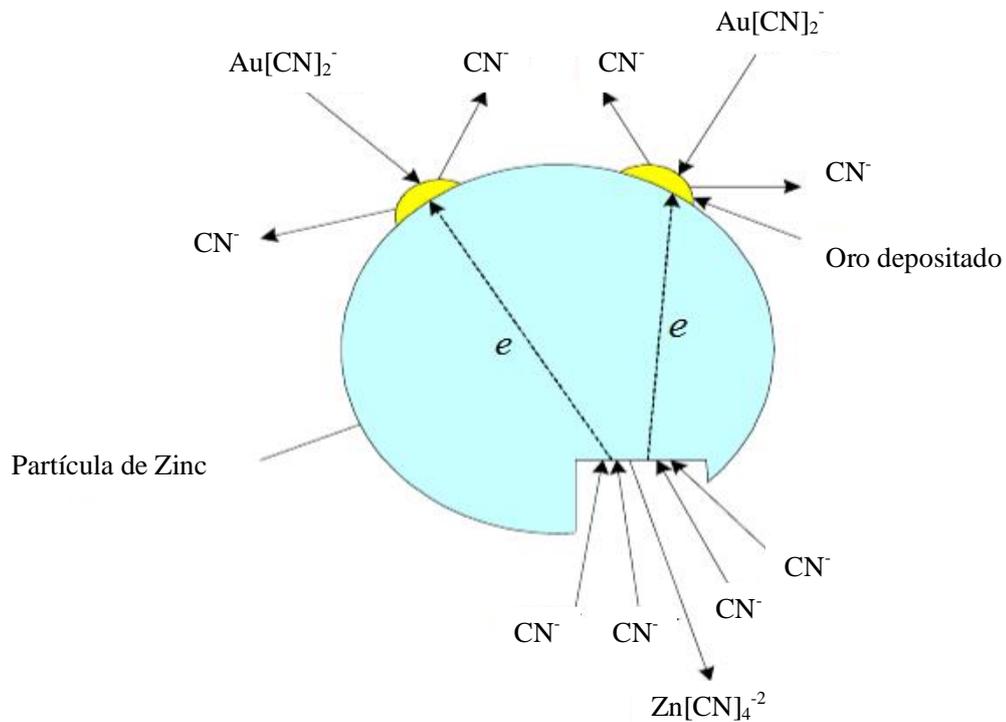


Figura 10.- Mecanismo de la cementación de oro con zinc (11)

Observando la Figura 10 se aprecia lo que sucede en el proceso de cementación, la forma en que precipita el oro, la función del cianuro en solución y el complejo formado de zinc. Realizándose en condiciones fuertemente reductoras y a un valor de pH alrededor de 10, siendo los iones cianuro de zinc las especies más estables en solución. Este proceso es altamente eficiente para la precipitación de oro desde concentraciones en solución hasta de 0.01 ppm (11).

3.2.-Etapas básicas en el proceso Merrill-Crowe

Se establecen cuatro etapas en el proceso, las cuales son:

- Clarificación de la solución rica



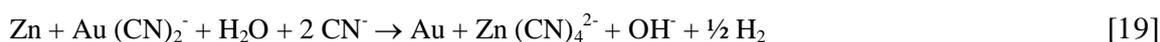


- Desaireación o purificación
- Adición de zinc
- Recuperación del precipitado

El principio utilizado en el cementación de oro con zinc se basa en la serie electromotriz (fem), indica que el oro y la plata son metales más nobles que el zinc por lo tanto serán reducidos desde iones en solución a su estado metálico. Se deben cumplir ciertas condiciones para que se realice el proceso, las cuales son:

- Para el cátodo en una solución 1 molar es necesario un potencial de + 0.76 V, si no se tiene dicho voltaje el zinc regresará a la solución.
- El cementante debe formar un ión con el anión transferido desde el compuesto metálico solubilizado.
- Un valor de pH alto aproximadamente de 10 (con la adecuada adición de cal o $\text{Na}(\text{OH})_3$ como reguladores). esto para precipitar los metales preciosos y aminorar la precipitación de cobre presente en la solución rica.
- La solución debe estar clarificada, con menos de 1 ppm de sólidos en suspensión.
- Estar desoxigenada hasta 1 ppm de oxígeno o menos.
- Tener una concentración de cianuro libre mayor a 0.035 M (1.7 g NaCN/l).
- Un potencial de oxidación bajo en la solución, para estabilizar el Au y Ag metálicos.
- Contener una adecuada cantidad de nitrato de plomo, alrededor de 0.5 a 1 parte de plomo por 1 parte de oro.

La reacción química total para la reducción de oro por zinc es:





3.3.-El Zn como cementante

La cantidad a usar se determina en pruebas de laboratorio, por experiencia se usa ampliamente una relación de 0.5 ó 1.5 gramos de zinc por gramo de metal precioso a precipitar, especificaciones como: un tamaño de -300 mallas, no contener más del 10% de óxido de zinc (ZnO) y tener grado electrolítico 99.9% de zinc, son necesarias para la eficiencia del proceso.

3.4.-Descripción del proceso de cementación con Zn

Clarificación

El objetivo de esta etapa es eliminar la presencia de sólidos en las soluciones ricas, con un contenido menor a 50 ppm de partículas al ingresar al proceso y salir con menos de 1 ppm de sólidos para lograr una eficiencia en la cementación y obtener una buena recuperación en los precipitados. Esta clarificación se puede llevar a cabo en equipos como los siguientes (11):

- Filtro clarificante al vacío tipo hoja vertical.
- Filtro clarificante al vacío tipo hoja horizontal.
- Filtros a presión.
- Filtro tubular con tubos plásticos porosos recubiertos con diatomeas
- Filtros con lecho de arena.
- Filtros especiales.

Desoxigenación

Para el proceso de cementación será necesario una desoxigenación completa, con el objetivo de evitar la pasivación de la superficie del zinc, dicho proceso de desaireación elimina el oxígeno disuelto en la solución así como el dióxido de carbono (CO₂). Las soluciones clarificadas son desaireadas, para obtener una precipitación eficiente, el método Merrill-Crowe utiliza la torre de vacío para eliminar el oxígeno que se encuentra en la solución.





La ausencia de oxígeno es básica ya que se corre el riesgo de formar hidróxido de zinc $Zn(OH)_2$ y ferrocianuro de zinc $Zn_4Fe(CN)_4$, si no es eliminado, además de que la formación de estos compuestos bajan considerablemente la eficiencia del proceso.

Adición de Zinc y Precipitación

El zinc en polvo es agregado en cantidades de 0.6 a 1.5 partes de zinc por parte de oro o plata. El zinc es alimentado mediante un cono de mezcla en forma controlada, mediante alimentadores de tornillo, faja o disco. Las dimensiones del cono son de 2 a 3 (ft) de diámetro y de 3 a 4 (ft) de profundidad o altura. Sales de plomo también pueden ser agregadas y las cantidades adicionadas son de 15 a 35 g de polvo de zinc y de 10 a 15 g de nitrato de plomo por tonelada métrica de solución, o expresado de otra manera, en una proporción que varía de 10% a un 30% del peso de zinc utilizado. La mezcla es impulsada por una bomba (con sello de agua) al sistema de filtración donde se utilizan: filtros de bolsas, filtros de placa a presión (o prensa) y filtros estrella.

El polvo de zinc se adiciona en solución realizando un contacto que permite la precipitación, ya que el polvo se añade hacia el extremo de alimentación de la bomba de succión. La cementación es rápida y la solución agotada con partículas en suspensión de oro y plata así como zinc, es llevada hacia una prensa en donde se retienen los sólidos. La solución agotada es recirculada al circuito de lixiviación y se le adiciona agua o reactivo (11).

Filtración del Precipitado

En esta etapa se utiliza un separador de líquidos y sólidos a través de filtración por presión. Utiliza un método simple para lograr una alta compactación. Es capaz de comprimir y eliminar el líquido de los sólidos hasta obtener del 25% al 60% por peso del material compactado (11).

Para comprender cada etapa del proceso se presenta el Diagrama 1, donde se muestra la manera en que se lleva a cabo el proceso Merrill-Crowe a escala industrial, desde la lixiviación hasta la filtración del precipitado, pasando por cada una de las etapas intermedias enunciadas en este capítulo.



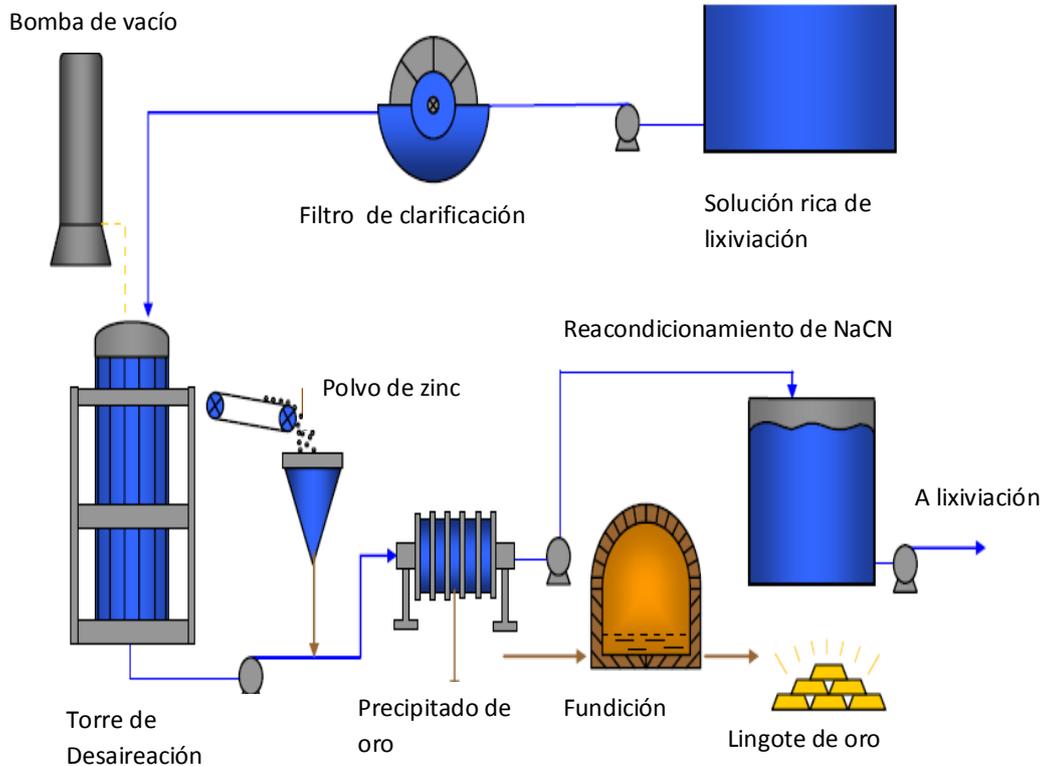


Diagrama 1.- Proceso de cementación Merrill-Crowe (15)

3.5.-Problemas en la cementación con Zn

Ciertos iones son sumamente problemáticos para el proceso de cementación con zinc, tal es el caso del antimonio y el arsénico, a concentraciones tan bajas como 1ppm, lo que reduce la velocidad de cementación hasta en 20%, una forma de eliminar estos iones perjudiciales es el tratamiento de la solución con sulfuro de sodio para tener un precipitado de sulfuros de arsénico y antimonio insolubles.





Si existe la presencia de cobre en la solución genera un problema en el consumo de cianuro, el cual se eleva considerablemente, pero manteniendo una concentración de cianuro libre en el circuito el cobre se mantendrá precipitado y se reducirá la pasivación de la superficie de zinc.

Si se tienen presentes en solución pequeñas cantidades de plomo esto resulta benéfico para la cementación, pero si se tiene una concentración de más de 20 ppm entonces el consumo de zinc se incrementa (11).

3.6.-Cementación con zinc en México

La precipitación de soluciones con valores que provienen del proceso de lixiviación puede hacerse con diversos elementos y compuestos pero en el país se ha seguido la práctica del uso de zinc como polvo o como rebaba. A nivel industrial se continua utilizando solo el zinc, llamado Polvo Azul, nombrado de esta manera porque es obtenido por sublimación del zinc metálico. Las características del polvo deben ser las siguientes:

- Estar completamente seco y no formar grumos
- Si hay presencia de oxido de zinc esta no cementa
- El plomo en pequeñas cantidades es favorable para el proceso
- No debe exponerse al aire ya que se oxida rápidamente y pierde eficiencia

Para tener un seguimiento de la eficiencia del proceso será necesario recurrir a estudios comparativos en los que se hace uso de un polvo patrón, al que se le asigna una eficiencia de 100% y se compara con el polvo usado en la operación. Las pruebas de eficiencia para el proceso están basadas en la precipitación de los diferentes polvos de zinc, la cantidad es proporcional al precipitado por el mismo peso para cada polvo y para la misma solución bajo las mismas condiciones (3).





CAPITULO IV

4.- Procesos alternativos para la recuperación de Au y Ag desde soluciones cianuradas

4.1.-Carbón activado para concentrar solución cianurada

Este proceso se basa en la capacidad de ciertas sustancias sólidas para retener preferencialmente a especies iónicas o moleculares a partir de una disolución, en la actualidad se dispone de un gran número de adsorbentes cuya característica más importante es su extensa área superficial por unidad de masa, en los procesos hidrometalúrgicos el adsorbente más utilizado para la recuperación de valores de oro y plata es el carbón activado.

El método del carbón activado consiste en la adsorción de determinados aniones metálicos sobre los lugares de intercambio iónico de la superficie del carbón cuando se pone en contacto con una solución rica. Al ser este un fenómeno superficial, la capacidad de carga del carbón en comparación con los de los disolventes orgánicos o las resinas de cambio iónico, es mucho menor. Por tal motivo los carbones son tratados como esteres de ácidos fosfóricos orgánicos para mejorar su capacidad de carga. Existen dos etapas fundamentales en el proceso de intercambio iónico con carbón:

- La carga del adsorbente con los iones metálicos
- La elución con una disolución acuosa adecuada

El mecanismo de adsorción se presenta cuando los átomos de carbono pierden electrones y quedan cargados positivamente, para mantener la neutralidad eléctrica, atraen hidroxilos adsorbiéndolos. Cuando este carbón se pone en contacto con la disolución acuosa que contiene los iones metálicos tiene lugar la reacción en la que los iones hidroxilo se intercambian con dichos iones metálicos, y es la siguiente:





4.1.1.-Propiedades y preparación del carbón activado

El carbono es un elemento que aparece en un número muy variado de formas alotrópicas, en su estado activado es capaz de adsorber metales de manera muy eficiente. Los carbones vegetales blandos, producidos a partir de madera de pino y de cáscara de coco son ejemplos típicos de materias primas para la obtención de adsorbentes, también se producen otros materiales carboníferos como coques, carbones minerales y carbones vegetales duros de origen mineral, pero estos se caracterizan por tener malas propiedades de adsorción de metales, lo que no los hace idóneos para el proceso. Existen dos etapas principales para la producción de los carbones activados las cuales son (5):

- Carbonización (pirólisis)
- Activación

Antes de la carbonización de la materia prima se mezcla el carbón con una solución de cloruro de zinc que actúa como un agente deshidratante, produciendo átomos de hidrógeno y oxígeno en el material lo que genera vapor de agua. El material una vez seco se carboniza en ausencia de aire por calentamiento en un rango de temperaturas que va de 400 a 900 °C, hasta que los vapores de cloruro de zinc abandonan el material, concluida esta etapa el material ya tiene cierta capacidad de adsorción si se ha eliminado la materia volátil.

En la etapa de activación, el producto carbonizado es sometido a una oxidación controlada, en vapor de agua o aire por un tiempo limitado, a temperaturas entre los 400 y 800 °C, se puede añadir ácido fosfórico para ayudar a la activación pero se forman fosfuros e hidruros los cuales tienen que ser condensados y oxidados a ácido fosfórico para su reuso.

El producto que se obtiene es un material altamente poroso con un gran desarrollo superficial que se denomina carbón activado, es un material duro, resistente a la abrasión, y con una área superficial alrededor de $1.200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, su volumen de poro es de 0.7 a $0.8 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, los microporos son de aproximadamente $2 \times 10^{-7} \text{ cm}$ de diámetro efectivo.

La presentación al mercado del producto es tanto como polvo extremadamente fino o también en forma granulada porosa con tamaños de 1.2 a 3.4 mm.





4.1.2.-Mecanismo de adsorción sobre el carbón activado

Los átomos de carbono pierden electrones, quedan cargados positivamente y atraen hidroxilos, adsorbiéndolos para mantener la neutralidad eléctrica. Cuando el carbón es puesto en contacto con la solución rica, los iones hidróxilo se intercambian con los iones metálicos. El proceso de adsorción no tiene lugar en ausencia de oxígeno, libera agua oxigenada cuando se borbotea dicho gas sobre carbón activado y la capacidad de adsorción se ve favorecida con una baja en el pH. La adsorción de oro y plata sobre el carbón activado responde a la isoterma de Freundlich (5) la cual es:

$$m = k c^n \quad T = \text{cte.}$$

Donde:

m= masa del complejo cianurado metálico adsorbido en el equilibrio

c= concentración del complejo cianurado en la disolución

k y n = constantes

Hay ciertos factores que favorecen al proceso de adsorción de oro y plata sobre carbón activado como:

- Una alta densidad del carbón y un tamaño de partícula tan pequeño como sea posible para favorecer la difusión en los poros.
- Bajas temperaturas.
- Valores bajos de pH de la disolución, compatibles con la estabilidad de los complejos cianurados.
- Una baja concentración de cianuro libre.

4.1.3.-Contacto del carbón activado con la solución rica

- Carbón en Columna (CIC).-Este proceso es similar al cambio de ión sobre resinas, se cuenta con una serie de cilindros (columnas) en cascada, donde los gránulos de carbón se sitúan retenidos en el fondo y la disolución proveniente de la lixiviación se introduce por





el fondo del primer tanque de adsorción, atraviesa el lecho de carbón a una velocidad adecuada, decanta y atraviesa el resto de tanques con la misma secuencia.

El carbón que se recupera de la primera columna es eluido y se retorna a la última columna. La disolución que rebosa la última columna (libre de metales nobles) es bombeada a un tanque de almacenamiento, para ser recirculada a etapas anteriores del proceso extractivo.

- Carbón en Pulpa (CIP) .-Esta es la técnica más utilizada para poner el carbón en contacto con la disolución, fue desarrollada para tratar minerales con tamaños de partícula muy finos en los cuales la separación de los residuos de lixiviación es muy complicada. En este proceso la pulpa de lixiviación se mezcla con el carbón en grano, de tal forma que el metal en disolución es adsorbido. El carbón cargado es separado por cribado y lavado, finalmente se lleva a cabo la elución.
- Carbón en la Lixiviación (CIL) .-En este método la lixiviación y la adsorción se realizan en el mismo reactor, se utiliza para lixiviar el primer tanque y en los siguientes ocurre simultáneamente lixiviación y la adsorción. La ventaja notable de este proceso es el ahorro en los gastos de instalación pues no hay inversión en equipos de adsorción (6).

4.1.4.-Desorción y reactivación del carbón

El carbón cargado puede ser quemado para recuperar en estado reducido los elementos contenidos, pero hay técnicas como la elución de los metales y la posterior reactivación del carbón para su reutilización, lo cual se realiza a condiciones de alta temperatura, valores de pH elevado y concentraciones elevadas de cianuro, la fijación de iones calcio ayudara también. Las disoluciones de elución más usadas contienen hidróxido de sodio y cianuro sódico.

Se trabaja a 90 °C para realizar la desorción, con un tiempo de elución cercano a las 48 horas, si se desea reducir tiempos se deberá trabajar a presión y aumentar la temperatura a 140 °C, una alternativa para acelerar el tiempo es trabajar en presencia de 10% de alcohol, para tener mejores rendimientos. Una vez eluido y lavado el carbón este necesita ser activado nuevamente lo cual se realiza por tratamiento térmico de 600 a 900 °C en un estado húmedo y con un control de la entrada de aire al sistema, tiene lugar una activación con vapor de agua y se elimina cualquier posibilidad de oxidación. Posteriormente se realiza un cribado para controlar la granulometría y de ser





necesario, se procede a una etapa de lavado ácido para eliminar los posibles depósitos de carbonatos que se hayan podido formar (Diagrama 2).

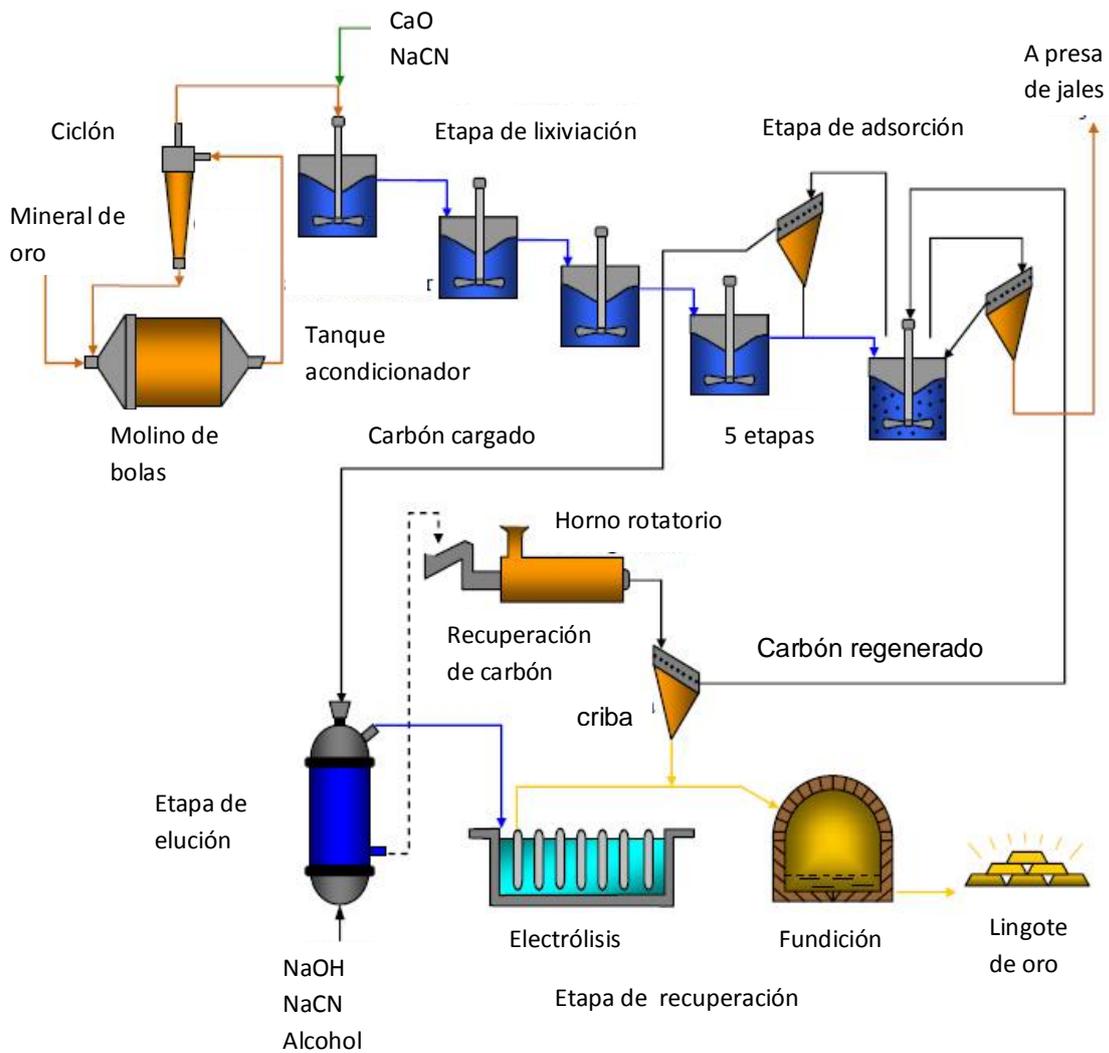


Diagrama 2.- Esquema del proceso a nivel industrial de adsorción de carbón (15)





4. 2.-Resinas de intercambio iónico

La nueva tecnología con mayor atención es el uso de resinas de intercambio iónico para recuperación de oro en soluciones cianuradas, su desarrollo ha sido en Rusia adaptándose a plantas de cianuración obteniendo buenos resultados. Las resinas son compuestos macromoleculares que constituyen la mayor parte de los intercambiadores iónicos, son geles formados por, un ión insoluble, al que están asociados iones de cara opuesta los cuales se intercambiarán. Las resinas con estructura de red macromolecular son preparadas con solventes, para la extracción de oro, ya que proveen mayor superficie para el intercambio y tienen una alta resistencia mecánica.

Algunas características importantes de las resinas son: su insolubilidad en agua o en el solvente de la fase líquida y la resistencia a la degradación química. Las resinas más utilizadas en la recuperación de oro, desde soluciones cianuradas, son las resinas sintéticas aniónicas de poli condensación y las resinas sintéticas aniónicas de polimerización (10).

Los intercambiadores iónicos son matrices sólidas que contienen sitios activos con carga electrostática positiva o negativa, neutralizada por un ión de carga opuesta. En estos sitios activos tiene lugar la reacción de intercambio iónico, ejemplificándose el intercambio entre el ion sodio Na^+ , que se encuentra en los sitios activos de la matriz, y el ion calcio Ca^{2+} , presente en la disolución que contacta dicha matriz (15).



A medida que la disolución pasa a través de la resina, los iones presentes desplazan a los que estaban originalmente en los sitios activos. La eficiencia del proceso depende de factores como la afinidad de la resina por un ión en particular, el pH de la disolución, la concentración de iones y la temperatura (15).

4.2.1.- Características de las resinas de intercambio iónico

La capacidad de intercambio de una resina se encuentra limitada por su disponibilidad de iones intercambiables y por la facilidad que pueden tener para su ionización, la capacidad máxima de una resina se trata de la cantidad de grupos inorgánicos por gramo de resina y libres de solutos y solventes adsorbidos, la capacidad efectiva de una resina es el número de contra-iones intercambiables por unidad específica de resina, valor que coincide con la capacidad máxima en resinas fuertemente ácidas y básicas, en tanto para las resinas débilmente ácidas y básicas este número es menor.





El grado de hinchamiento o hidratación es limitado ya que se alcanza un equilibrio con las fuerzas elásticas de la estructura del polímero, es importante esta propiedad en la operación de columnas de intercambio iónico ya que se pueden producir fuertes presiones en el interior del lecho y la columna puede colapsar o bien pueden ocurrir movimientos de la resina que provoquen canalizaciones indeseadas.

La precipitación de sales es la captura de un determinado contra-ión por la resina, puede favorecerse removiendo el contra-ión liberado que compite en el equilibrio de la etapa de carga desde la solución por precipitación, también puede ser aprovechada la propiedad de disolución de sales en la cual una sal insoluble puede ser solubilizada al agregar una resina de intercambio iónico, las sales cuando son suspendidas en el agua se disocian en una proporción muy pequeña y cuando se agrega una resina en la forma H^+ , el equilibrio se inclina hacia los productos debido a la rápida captura de la resina de los iones disociados resultando que se solubilice la sal (10).

4.2.2.- Recuperación de oro desde soluciones cianuradas por intercambio iónico

La química de recuperación de este proceso se basa en el uso de resinas base fuerte o base débil, las resinas base fuerte son menos selectivas, adsorben oro y plata, pero también atrapan impurezas como cobre y zinc, en cambio las resinas base débil son mucho más selectivas para adsorber oro y plata.

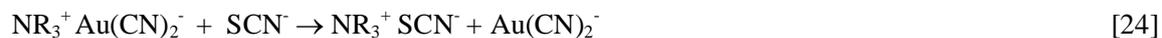
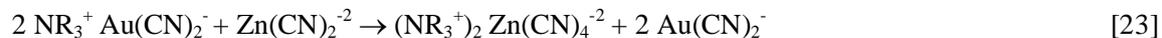
En la extracción las resinas aniónicas de base fuerte al estar en contacto con la solución de lixiviación extraen al anión $Au(CN)_2^-$ por intercambio con el contra-ión (X^-) y la formación de un par iónico, esta reacción no depende del pH (15).



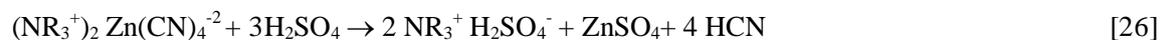
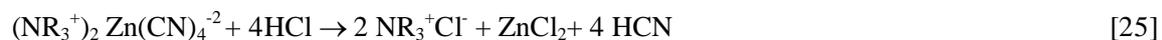
En la re-extracción se requiere que el $Au(CN)_2^-$ extraído sea descargado, revirtiendo el equilibrio alcanzando intercambio iónico (desplazamiento) con un anión, debido a que el complejo de aurocianuro se carga fuertemente sobre la resina para poder revertir el equilibrio, la actividad del anión sustituido debe incrementarse adicionando un solvente polar orgánico para revertirse durante la extracción o por la conversión de los iones metálicos en complejos no aniónicos (15).

La elución dependerá del tipo de resina que se haya utilizado, se han encontrado resultados favorables para despojar al $Au(CN)_2^-$ de resinas base fuerte utilizando una solución concentrada de $Zn(CN)_4$.





En la etapa de regeneración la resina debe volver a convertirse a su forma Cl^- , SO_4^{-2} antes de volver a la adsorción, lo cual se realiza con ácido clorhídrico (HCl) o ácido sulfúrico (H_2SO_4) lo cual implica la destrucción del cianuro de zinc ($\text{Zn}(\text{CN})_4^{-2}$).



El uso de resinas de intercambio iónico se muestra en el Diagrama 3 donde se observan las diferentes etapas del proceso a nivel industrial.



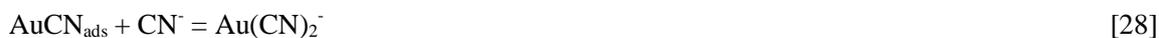


CAPITULO V

5.- Cementación de oro usando aluminio metálico como cementante

Estudios de la cementación de oro con aluminio desde soluciones cianuradas se han realizado a valores de pH entre 10.5 y 12.5, el proceso transcurre a través de las zonas de estabilidad termodinámica del CN^- y CNO^- , teniéndose el cianuro libre necesario para que tengan lugar las reacciones de reducción de los complejos metálicos. Cuando existen concentraciones altas de oxígeno O_2 disuelto, el HCN y el CN^- se oxidarán a cianatos, incrementándose el potencial de oxidación hacia valores mayores.

En la solución cianurada el oro formará el único complejo metálico $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, derivado de la disolución del compuesto intermedio AuCN , su distribución en solución cianurada permanecerá inalterable a condiciones favorables de pH, concentración de O_2 y de CN^- en solución. La constante de equilibrio correspondiente a la formación de este complejo metálico a 25 °C es la siguiente:



Partiendo del uso de diagramas es posible determinar los potenciales asociados con las reacciones electroquímicas correspondientes, al estudiarse una concentración baja de $\text{Au} = 10^{-6} \text{ M}$ y $\text{NaCN} = 5 \text{ g/l}$ (caso a) se observa en la Tabla IV que el potencial asociado es más bajo en comparación con el obtenido para una concentración de $\text{Au} = 10^{-4} \text{ M}$ y $\text{NaCN} = 30 \text{ g/l}$ (caso b) (14).

Tabla IV.- Potencial asociado con la reacción electroquímica de reducción de Au (14)

Reacción	E (V vs SCE)(a)	E (V vs SCE)(b)
$\text{Au}(\text{CN})_2^- + 1e^- = \text{Au}^0 + 2\text{CN}^-$	-0.97	-1.06





5.1.-Especiación química

Los potenciales asociados a la reducción de los complejos metálicos cianurados más comunes, en función del pH, se muestran en el siguiente diagrama de Pourbaix (Figura 11), estos diagramas se construyen con datos experimentales a presión atmosférica, temperatura ambiente y variando concentraciones metálicas, son útiles porque permiten estimar las condiciones de oxidación y pH bajo las cuales es posible mantener a los metales en solución o, reducidos a la forma elemental. En el diagrama (a) de la Figura 11 para una concentración de NaCN de 0.1 M se observa que, en un intervalo de pH de 10 a 12, el Au y la Ag sólidos se forman a un potencial redox similar (cercano a -1) sin embargo para una concentración de NaCN de 0.61 M [diagrama (b) de la (Figura 11)] es necesario un potencial más reductor para formar Ag sólida. En ambos diagramas el Cu sólido requiere de un potencial más reductor que para el Au o la Ag (14).



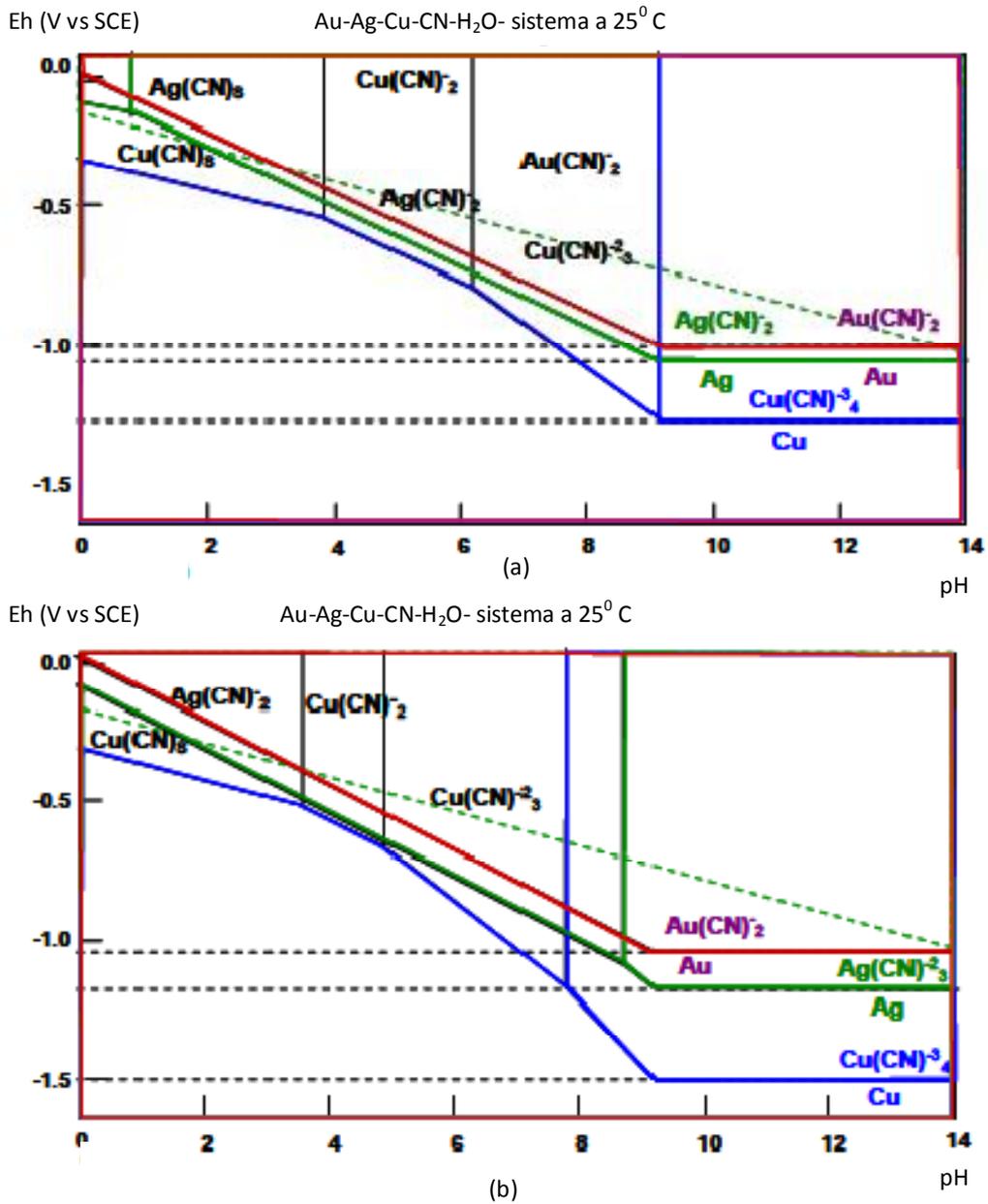


Figura 11.-Diagramas de potencial-pH para las especies cianuradas a concentraciones de a) $Au(I) = 10^{-6}$ M, $Ag(I) = 10^{-5}$ M, $Cu(I) = 10^{-3}$ M y $CN^- = 0.1$ M = 5 g/l NaCN, y b) $Au(I) = 10^{-4}$ M, $Ag(I) = 10^{-4}$ M, $Cu(I) = 10^{-1}$ M y $CN^- = 0.61$ M = 30 g/l NaCN (14)





En el diagrama (a) de la Figura 12 se observa que la especie de $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ es estable a un potencial de reducción cercano a -1.0 y rangos de pH de entre 9 y 12, por su parte el complejo de $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ y $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ se presentan en condiciones más reductoras de -1.2 y -1.5 respectivamente, mientras que en el diagrama (b) de la Figura 12 concentraciones de $\text{Au}= 10^{-4}$, $\text{Ag}= 10^{-4}$ y $\text{Cu}=10^{-1}$ se presentan los complejos metálicos $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ a valores potencial de reducción debajo de -1.0, para el complejo de $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ las condiciones reductoras bajan hasta -1.2 y el $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ se presenta a condiciones de potencial de reducción de -1.5 (14).



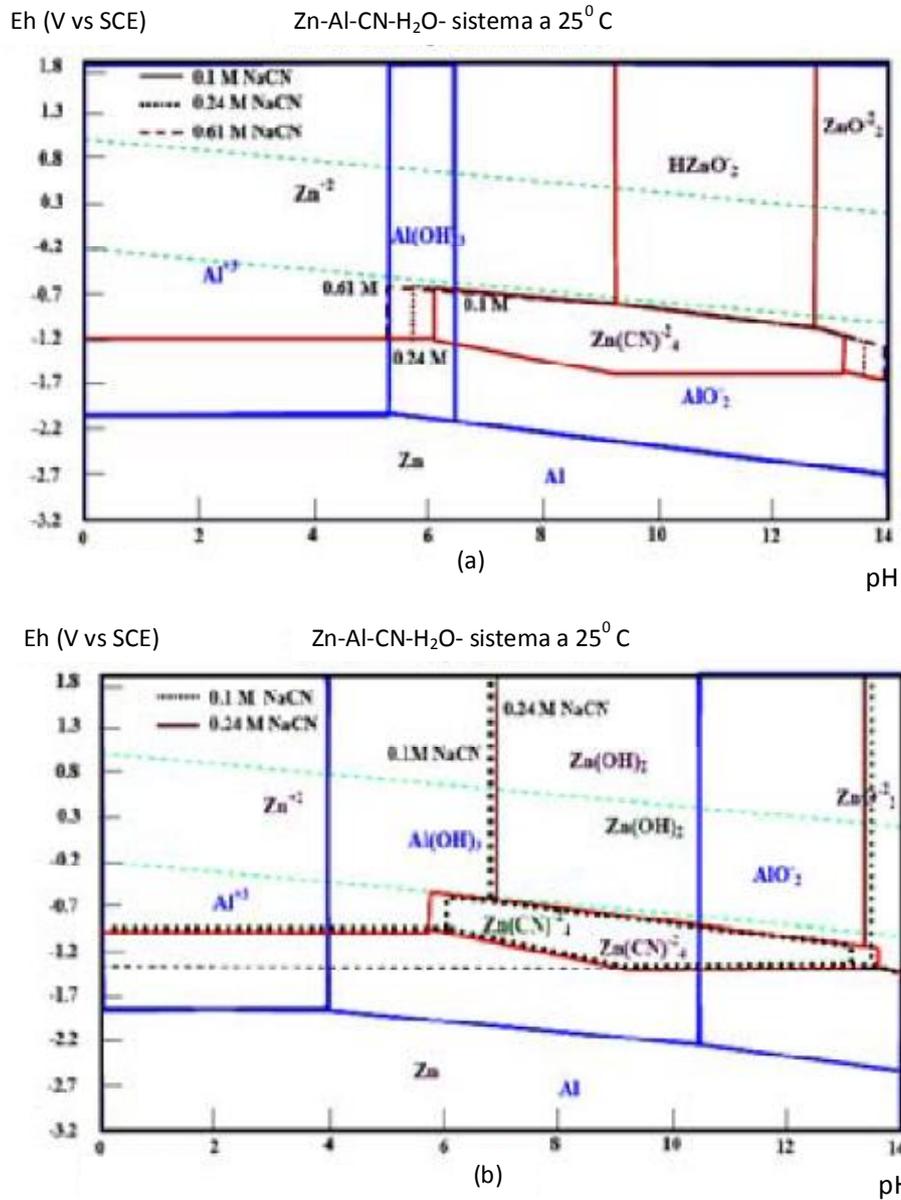


Figura 12.-Diagrama de Pourbaix para las especies de zinc y aluminio en solución cianurada acuosa a concentraciones de (a) Zn (I) =10⁻⁸ M, Al (I) =10⁻⁸ M (b) Zn (I) =10⁻² M, Al (I) =10⁻² M y NaCN variable, correspondientes a la estabilidad de las especies de zinc (14)

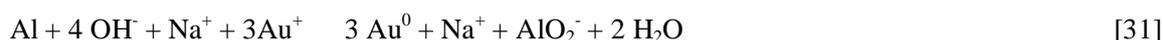
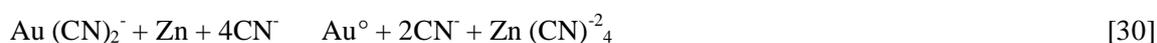




5.2.- El aluminio durante la cementación

Analizando el comportamiento del aluminio se puede detectar la formación de capas de pasivación que podrían interferir en el proceso, variando la cantidad de cianuro y de cementante se obtienen diferentes diagramas termodinámicos, graficando diagramas de Pourbaix a bajas concentraciones de zinc y aluminio de 10^{-8} M, variando la concentración de cianuro en solución, según los valores utilizados para el análisis de reducción de los iones complejos de oro, plata y cobre; siendo estos 0.1, 0.24 y 0.61 M de NaCN para el diagrama (a) de la Figura 12 y variando la concentración de cianuro a concentraciones altas de zinc y aluminio iguales a 10^{-2} M para el diagrama (b) de la Figura 12.

En el diagrama superior (a) de la Figura 12 se observa que a valores de pH entre 10 y 12, para bajas concentraciones cementante y a diferentes concentraciones de cianuro no aparecen hidróxidos insolubles $Zn(OH)_2$ y $Al(OH)_3$, también se tiene a estas condiciones la estabilidad del complejo cianurado de zinc $Zn(CN)^{-2}_4$, el cual es el producto de la disolución de este metal al ocurrir la reducción de los complejos metálicos de oro y plata en presencia de CN^- libres. Los cuales pasivan las superficies del zinc y aluminio durante la precipitación. A su vez se aprecia en un amplio rango de valores de pH la estabilidad del aluminato AlO_2^- lo cual es benéfico para la cementación ya que este se presenta sobre la superficie del cementante como una capa soluble de fácil remoción, lo cual permite la transferencia de iones complejos hacia la superficie del aluminio y al mismo tiempo, su disolución con transferencia de iones hacia la solución según las reacciones presentadas para el caso del oro:



En la Figura 12, diagrama (b) las líneas punteadas representan el aumento de la zona de estabilidad del complejo cianurado de zinc a medida que se incrementa la concentración de cianuro en solución desde 0.1 M hasta 0.61 M, siendo esta, la única especie afectada con este incremento, ya que para las demás especies oxidadas, tanto del zinc como de aluminio, las zonas de estabilidad permanecen inalterables al incrementarse la concentración de cianuro, manteniendo fijas las concentraciones de zinc y aluminio. Si se tienen en cuenta las variaciones de la cantidad de metal cementante a utilizar en un proceso de recuperación, y el efecto al aumentar dichas concentraciones a un valor fijo de NaCN, es importante observar cómo se van a comportar las especies oxidadas y su estabilidad termodinámica, de modo que las capas pasivadoras no vayan a interferir en el proceso.





Un incremento en la concentración de aluminio aumenta la zona de estabilidad termodinámica del hidróxido de aluminio insoluble $Al(OH)_3$ reduciendo la zona de estabilidad del aluminato AlO_2^- soluble la cual se disuelve permitiendo que prosiga la cementación.

En el diagrama de la Figura 13, donde la concentración de cianuro fue variada, la estabilidad de los óxidos de aluminio permanece inalterable, puesto que este no reacciona con el cianuro, siendo su comportamiento prácticamente independiente de la concentración de NaCN.

Si se tiene un incremento en la concentración de aluminio en el sistema de recuperación, aumenta la zona de estabilidad del $Al(OH)_3$ hacia valores de pH más básicos, aproximándose casi a 12 cuando la concentración de este es del orden de 10^{-1} M, lo cual sería una desventaja durante la precipitación, pues se daría la formación de dicho hidróxido insoluble sobre la superficie del aluminio, pasivándola, e inhibiendo la cementación

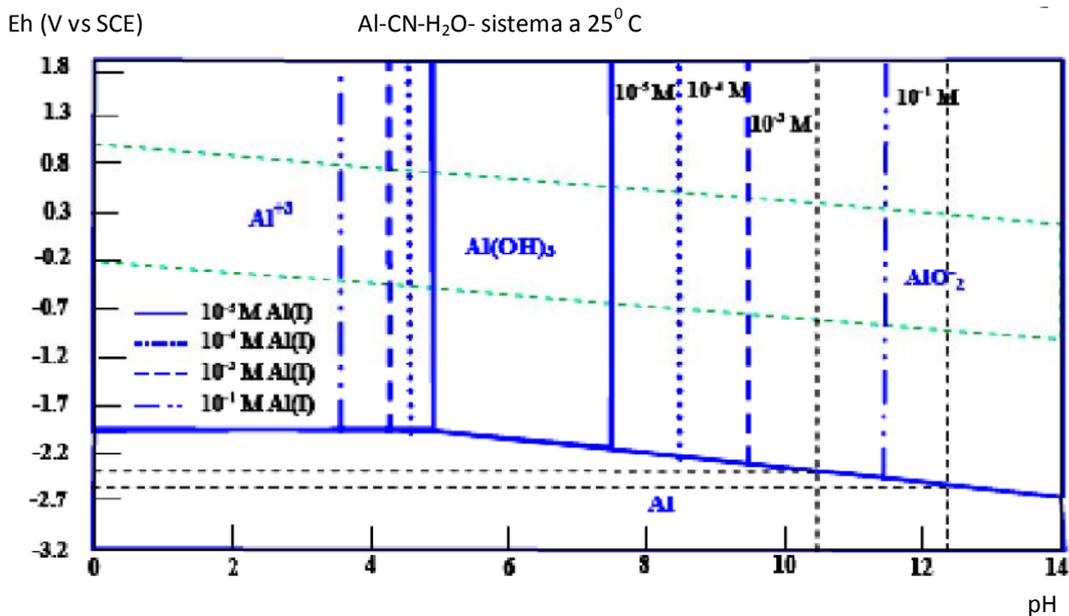


Figura 13.-Diagrama de Pourbaix para la especie de Al en solución cianurada acuosa (14)

Analizando el comportamiento del aluminio en solución en el rango de pH de trabajo se garantiza que el aluminato insoluble esté presente y sea estable hasta concentraciones de Al menores a 10^{-3} M ya que a valores de 10^{-1} M la estabilidad del $Al(OH)_3$ se extenderá hasta valores de pH cercanos a 11 afectando la recuperación ya que se presentará la pasivación de la superficie del cementante (14).





CAPITULO VI

6.-Metodología experimental

6.1.-Preparación de la solución rica por lixiviación de oro elemental

A partir de chatarra electrónica, proveniente de chips de tarjetas telefónicas, se obtuvieron 34 gramos de material, con el cual se trabajó, se atacó con ácido sulfúrico y se trituró a una granulometría de -100# para ser concentrado graviméricamente y obtener los metales pesados contenidos en los chips, este concentrado fue sometido a un nuevo ataque con ácido nítrico para disolver los metales que pudiera contener y que el oro no se viera afectado. Con todo este tratamiento previo se logró obtener un total de 0.8273 gramos de material (oro en su mayoría) el cual se procedió a cianurar para tener así nuestra solución rica con la cual realizamos las pruebas de cementación.

Se procedió a preparar 3.2 litros de solución lixiviada con un contenido de NaCN de 0.6% y pH de 11, a continuación se presentan los cálculos correspondientes para la preparación:

Cantidad de NaCN a adicionar

$$(0.6\%) (3200 \text{ g}) = (100 \%) (x)$$

$$x = 19.2 \text{ g de NaCN}$$

Cálculo de NaOH a adicionar para regular el pH

0.001M de NaOH



$$\text{pOH} = -\log [0.001]$$

$$\text{pOH} = -\log 10^{-3}$$

$$\text{pOH} = 3 \log 10$$





$$\text{pOH} = 3$$

$$\text{pH} = 14 \text{ ó } \text{pOH}$$

$$\text{pH} = 3$$

$$(40 \text{ g/mol}) (0.001 \text{ mol}) = 0.04 \text{ g/l}$$

$$(0.04 \text{ g/l}) (3.2 \text{ l}) = 0.128 \text{ g de NaOH}$$

Las cantidades de NaCN e NaOH se disolvieron en 3.2 litros de agua desionizada H₂O, para que pudiera estar en movimiento dentro del garrafón de vidrio sin derramarse, se adicionó el material concentrado gravimétricamente a la solución para comenzar con el proceso de lixiviación, por un periodo de 72 horas en el tren de rodillos. La reacción global del proceso fue la siguiente:



El Au(CN)₂^o y CN^o migran, se adsorben y reaccionan sobre el Zn; los productos se desprenden y transportan hacia la solución. Es necesario un mínimo de CN^o libre, la reacción es de 1er orden controlada por transferencia del Au(CN)₂^o hacia el Zn. A pH > 12 se forma Zn(OH)₂, que puede retardar la cementación. Se pueden presentar impurezas perjudiciales como: S²⁻, SO₄²⁻, S₂O₃²⁻ y Fe(CN)₆⁴⁻, CuCN, As y Sb.

Las condiciones de la solución para un buen desempeño operativo son:

- <5 ppm de sólidos,
- <1 ppm de O₂,
- [CN^o] > 0.035 M,
- 9 < pH < 11 (adición de cal),
- De 0.5 a 1 parte de Pb(NO₃)₂/ 1 parte de Au y de 5 a 12 de Zn / 1 de Au.

La naturaleza electroquímica de este proceso ha sido demostrada mediante la incorporación de una esfera de oro pequeño en un gel de KCN, la cual se introdujo en una dirección. Se encontró que el oro se corroe en el superficie lejos del flujo de aire se concentro oxígeno alrededor de la esfera, la superficie inferior expuesta al oxígeno actuó como ánodo mientras que la superficie en contacto directo con el oxígeno actúa como cátodo (1).



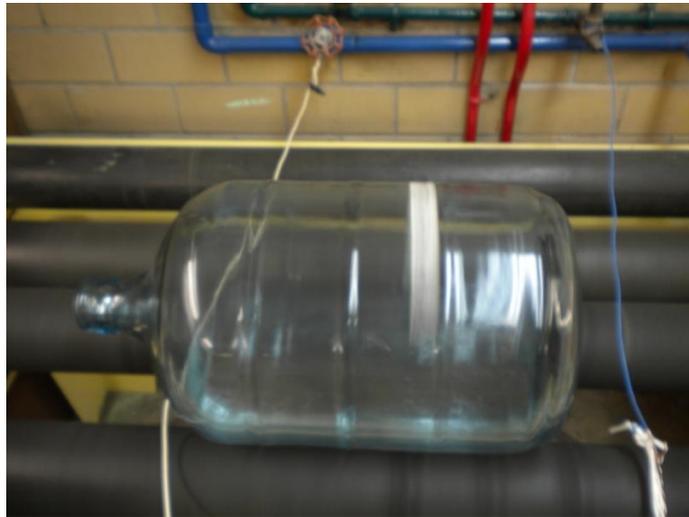


Figura 14.- Fotografía de la lixiviación de oro elemental en el tren de rodillos

Una vez transcurrida la etapa de lixiviación, se procedió a filtrar el residuo y a pesarlos con lo cual se determinó que se tienen 0.6389 gramos de oro disuelto ya que se obtuvieron 0.1884 gramos de sólidos y se alimentaron 0.8273 gramos de material de la concentración gravimétrica.

6.2.-Cementación de oro por medio de aluminio desde soluciones cianuradas

Una vez obtenida la solución rica desde la lixiviación de la chatarra electrónica se realizan los experimentos de cementación del oro con aluminio los cuales determinan las condiciones idóneas para la cementación de oro usando aluminio metálico.

Realizando pruebas preliminares para observar el comportamiento de las variables en estudio, con 20 ml de solución para cada prueba preliminar, se llevaron a cabo cinco experimentos de cementación con aluminio, estudiando las variables: tamaño de partícula, velocidad de agitación, incremento de pH y concentración de CN^- y, se tomaron los mejores resultados como parámetros de trabajo en la experimentación definitiva.

Las pruebas definitivas se realizan en frascos de plástico inerte de 50 ml, por cada variable se manejan 3 valores diferentes, realizando 4 experimentos modificando (pH, superficie de Al, masa de Al y concentración de CN^-) con un total de 48 pruebas.



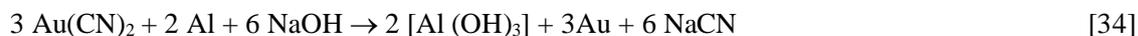


Figura 15.-4 frascos para un experimento, se tienen 12 pruebas, modificando una variable a 3 valores diferentes.

Con 25 ml de solución por frasco teniendo 4 frascos por prueba, se adicionará a cada uno la granalla de aluminio, se realizó en un intervalo de 4 horas la cementación de la siguiente manera: pasada una hora se tomará un frasco y se analizará la recuperación, la operación se repetirá con el frasco siguiente a las 2 horas, se hará la misma tarea con el tercero hasta llegar finalmente al último frasco a las 4 horas (esto constituye un experimento). Las pruebas se realizarán de manera estática ya que en la experimentación preliminar fue bajo esta condición que se observaron las recuperaciones más favorables, las condiciones de trabajo serán las siguientes:

- Concentración de cianuro de 0.6%
- Masa de Al de 0.03 g
- Superficie de 0.1438 mm² por partícula Al de (-50, +100 #)
- pH de 10.5

Reacción Global del Proceso



Reacción de reducción





Potenciales de reducción



$$\text{E}^0 = \text{E}^0 \text{ oxidación} - \text{E}^0 \text{ reducción}$$

$$\text{E}^0 = (-1.66\text{v}) - (+1.70 \text{ v}) = -3.36 \text{ V}$$

6.2.1.-Efecto de la concentración de NaCN sobre la cementación de oro

Como se preparó la solución a un valor de 0.6% de NaCN, y se requirió aumentar la concentración a 0.8% y 1.0%, se titularon las soluciones para determinar la cantidad de cianuro no acomplexado en solución.

Los estudios cuantitativos para la determinación de NaCN de las reacciones de neutralización se realizan por medio de valoración, es decir una disolución de concentración exactamente conocida, denominada disolución patrón se agrega en forma gradual a otra disolución de concentración desconocida hasta que la reacción química entre las dos disoluciones se complete, si se conoce el volumen de la disolución patrón y de la disolución desconocida que se utilizaron en la valoración, además de conocer la concentración de la disolución patrón se puede calcular la concentración de la disolución desconocida (13).

Material:

- Matraz Erlenmeyer
- Bureta
- Soporte universal
- Pinzas dobles
- Pizeta de 250 ml
- Pipeta volumétrica
- Vaso de precipitados
- Agitador magnético
- Micropipeta





Procedimiento:

- Preparación de la solución indicadora de yoduro de potasio al 5%, disolviendo 5 g de yoduro de potasio (KI) en 95 ml de agua destilada.
- Preparación de la solución estándar de nitrato de plata, disolviendo 6.522 g de nitrato de plata (Ag NO_3) en agua y aforar a 1 litro.
- Verter con una micropipeta 1 ml, 2ml y 3ml de la solución problema en tres matraces Erlenmeyer respectivamente, adicionar un par de gotas del indicador (solución de yoduro de potasio) y 25 ml de H_2O .
- Titular la solución estándar de nitrato de plata hasta el cambio de color de transparente incoloro a amarillo claro opaco, en caso de no contar con indicador la solución se volverá ligeramente turbia.
- Registrar el volumen de solución utilizado.
- Realizar el cálculo correspondiente sabiendo que 1 ml de la solución de nitrato de plata equivale a 0.2 g/l de cianuro (8).





Figura 16.- Titulación de la solución cianurada con nitrato de plata

Tabla V.- Determinación de la cantidad de NaCN en la solución para la concentración de 0.6 %

Solución CN (ml)	H ₂ O (ml)	Solución AgNO ₃ (ml)	Cianuro en (g/l)
1	25	1.2	0.24
2	25	2.3	0.46
3	25	4.1	0.82

Tabla VI.- Determinación de la cantidad de NaCN en la solución para la concentración de 0.8 %

Solución CN (ml)	H ₂ O (ml)	Solución AgNO ₃ (ml)	Cianuro en (g/l)
1	25	3.1	0.62
2	25	6.5	1.30
3	25	9.2	1.84





Tabla VII.- Determinación de la cantidad de NaCN en la solución para la concentración de 1.0 %

Solución CN (ml)	H ₂ O (ml)	Solución AgNO ₃ (ml)	Cianuro en (g/l)
1	25	3.5	0.7
2	25	7.4	1.48
3	25	12.3	2.46

Finalmente se corrieron las pruebas variando la cantidad de NaCN en solución utilizando los valores siguientes:

- Concentración 0.6% NaCN en solución
- Concentración 0.8% de NaCN en solución
- Concentración 1.0% NaCN en solución

Y dejando constantes los parámetros:

- Masa de Al de 0.03 g
- Superficie de 0.1438 mm² por partícula Al de (-50, +100 #)
- pH de 10.5

6.2.2.-Efecto de la masa de aluminio sobre la cementación de oro

Se calculó la masa estequiométrica de Al que utilizará la reacción de cementación y esta fue de 0.17 mg, se decidió utilizar valores de masa superiores, ya que también el consumo de cementante superaría a la cantidad estequiométrica, por la formación de hidróxido de aluminio.

Finalmente se corrieron las pruebas variando la masa de aluminio, utilizando los valores siguientes:

- Masa 0.005 g de Aluminio
- Masa 0.03 g de Aluminio
- Masa 0.1 g de Aluminio

Y dejando constantes los parámetros:

- Concentración de cianuro de 0.6%
- Superficie de 0.1438 mm² por partícula Al de (-50, +100 #)
- pH de 10.5





6.2.3.-Efecto de la superficie de aluminio sobre la cementación de oro

Se hará una variación en el área superficial de la partícula utilizando polvo de aluminio a tres diferentes granulometrías, para obtener dicho polvo se raspó con una lima un cable de aluminio y el material obtenido se tamizó por una serie de mallas, Obteniendo 3 intervalos de malla :(-20,+50 #), (-50,+100 #), (-100.+150#).

Tabla VIII.- Número de malla Tyler y su equivalente en mm

Malla # (Taylor)	Abertura (mm)
20	0.84
50	0.279
100	0.149
150	0.105

Para llegar a determinar el valor del área (superficie) que se tendrá en cada una de los experimentos se comienza por calcular el volumen de la partícula irregular, dicho cálculo se efectúa para los tres intervalos en los que se tienen los tamaños de partícula, considerando el valor de la malla superior e inferior y realizando un promedio entre estos dos para obtener el diámetro a utilizar para los cálculos, utilizando la siguiente fórmula (2):

$$V_p = \left(\frac{\pi}{6} \right) (d_r^3)$$

Donde:

V_p =volumen de la partícula irregular d_r =diámetro de la esfera de referencia

Volumen 1 $V_p = \left(\frac{\pi}{6} \right) (0.55 \text{ mm})^3 = 0.087 \text{ mm}^3$ por partícula

Volumen 2 $V_p = \left(\frac{\pi}{6} \right) (0.214 \text{ mm})^3 = 0.0051 \text{ mm}^3$ por partícula

Volumen 3 $V_p = \left(\frac{\pi}{6} \right) (0.127 \text{ mm})^3 = 0.00010 \text{ mm}^3$ por partícula

Continuando con el cálculo para conocer el área superficial de la partícula irregular, lo cual se hará utilizando el valor del diámetro obtenido para cada intervalo de partícula, y se calcula la superficie que tiene utilizando la siguiente fórmula (2):

$$S_p = \left(\frac{\pi}{4} \right) (d_r^2)$$

Donde:





S_p = área superficial de la partícula irregular d_r = diámetro de la esfera de referencia

Superficie 1 $S_p = () (0.55^2) = 0.9503 \text{ mm}^2$ por partícula

Superficie 2 $S_p = () (0.214^2) = 0.1438 \text{ mm}^2$ por partícula

Superficie 3 $S_p = () (0.127^2) = 0.0506 \text{ mm}^2$ por partícula

Calculando la masa de cada partícula representativa resultado de multiplicar la densidad de aluminio por el volumen de la partícula, ya que la condición de trabajo establecida fué de 0.30 g, al dividir este valor entre la masa por partícula se determina el número de estas para cada intervalo.

$$m = \rho \cdot v$$

Donde:

ρ = densidad Al es 2.7 g/cc v = volumen

Masa 1 $m = (0.0027 \text{ g/mm}^3) (0.087 \text{ mm}^3) = 0.00023 \text{ g}$

$$(0.03 \text{ g}) / (0.00023 \text{ g}) = 130.43 \text{ partículas}$$

Masa 2 $m = (0.0027 \text{ g/mm}^3) (0.0051 \text{ mm}^3) = 0.000013 \text{ g}$

$$(0.03 \text{ g}) / (0.000013 \text{ g}) = 2,307.6 \text{ partículas}$$

Masa 3 $m = (0.0027 \text{ g/mm}^3) (0.00010 \text{ mm}^3) = 0.0000027 \text{ g}$

$$(0.03 \text{ g}) / (0.0000027 \text{ g}) = 11,111.1 \text{ partículas}$$

Finalmente las superficies de trabajo se calculan considerando el número de partículas por cada intervalo y multiplicando este valor por la superficie de acuerdo al tamaño de partícula, los valores que resultan de esta operación son:

$$(130.4 \text{ partículas}) (0.9503 \text{ mm}^2) = 123.94 \text{ mm}^2$$

$$(2307.6 \text{ partículas}) (0.1438 \text{ mm}^2) = 331.83 \text{ mm}^2$$

$$(11111.1 \text{ partículas}) (0.0506 \text{ mm}^2) = 562.22 \text{ mm}^2$$

Finalmente se corrieron las pruebas variando el tamaño de partícula utilizando los valores de las superficies siguientes:





- 123.94 mm²
- 331.83 mm²
- 562.22 mm²

Y dejando constantes los parámetros:

- Concentración de cianuro de 0.6%
- Masa de Al de 0.03 g
- pH de 10.5

6. 2.4.-Efecto del pH sobre la cementación de oro

Esta variable se define como el logaritmo negativo de la concentración del ión hidrógeno y se expresa en (mol/l), la ecuación que representa lo anterior es:

$$\text{pH} = - \log [\text{H}^+]$$

El pH será medido con un potenciómetro, al experimentar en diferentes valores se determina el valor al cual es más eficiente el proceso de cementación de oro usando aluminio.



Figura 17.-Equipo pH-metro marca Orión





Para correr los experimentos se utilizará el pH de trabajo que es de 10.5 así como a valores de 11.5 y 12.5, para alcanzar dichos valores superiores al pH de trabajo se ajustará la solución adicionando NaOH y así alcanzar los valores requeridos. Finalmente se corrieron las pruebas variando el pH de la solución utilizando los valores siguientes:

- pH 10.5
- pH 11.5
- pH 12.5

Y dejando constantes los parámetros:

- Concentración de cianuro de 0.6%
- Masa de Al de 0.03 g
- Superficie de Al de 0.1438 mm^2 por partícula (-50,+100#)





CAPITULO VII

7.-Análisis de Resultados

En las figuras de este capítulo se presentan de manera gráfica los resultados experimentales de la cementación de Au con Al, en dichas gráficas se tiene en el eje de las ordenadas el porcentaje de cementación de Au y en el eje de las abscisas el tiempo en horas.

7. 1.-Influencia de la concentración de cianuro durante la cementación de oro

En la Fig. 18 se muestra el comportamiento gráfico de la cementación de Au a tres diferentes porcentajes de cianuro NaCN con el cual fue preparada la solución. No existe una relación directa entre el porcentaje de NaCN de la solución y la recuperación en el proceso de cementación ya que la máxima recuperación se presenta a una concentración de 0.8% cementando un 56%, por su parte a concentraciones de 0.6 % y 1.0 % se recuperaron 41% y 49% a las 4 horas, respectivamente.

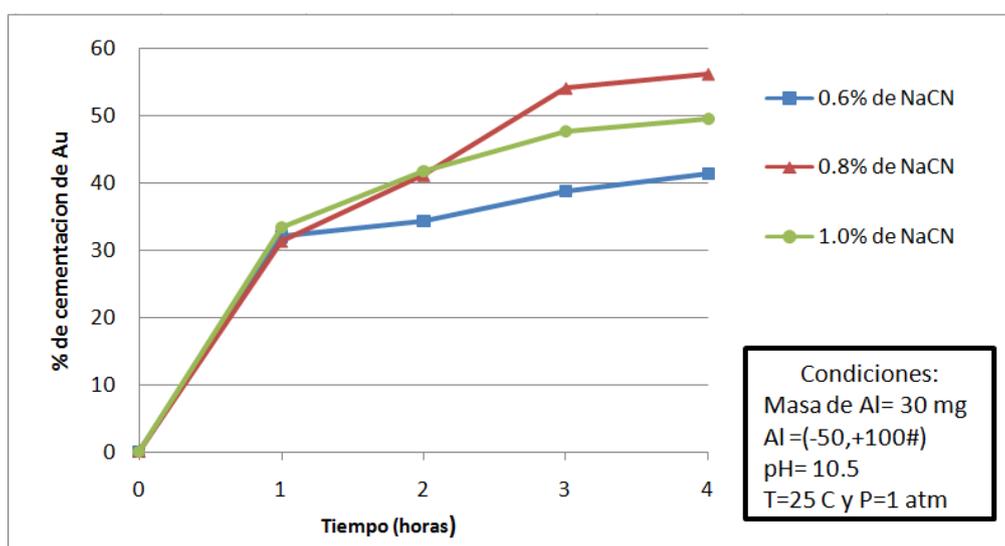


Figura 18.-Porcentaje de recuperación de Au a diferentes concentraciones de NaCN.





7. 2.-Influencia de la masa de aluminio durante la cementación de oro

En la Fig. 19 se analiza la variación en la cementación con tres diferentes masas de Al, presentándose un incremento en la recuperación al utilizar una mayor cantidad de masa, esto debido a que de esta forma se cuenta con una mayor superficie de contacto, teniendo la recuperación máxima con 100 mg de Al, cementando el 66% del oro presente en la solución. De acuerdo a estos resultados se establece una relación directamente proporcional entre el aumento de la masa del cementante y el porcentaje de Au recuperado.

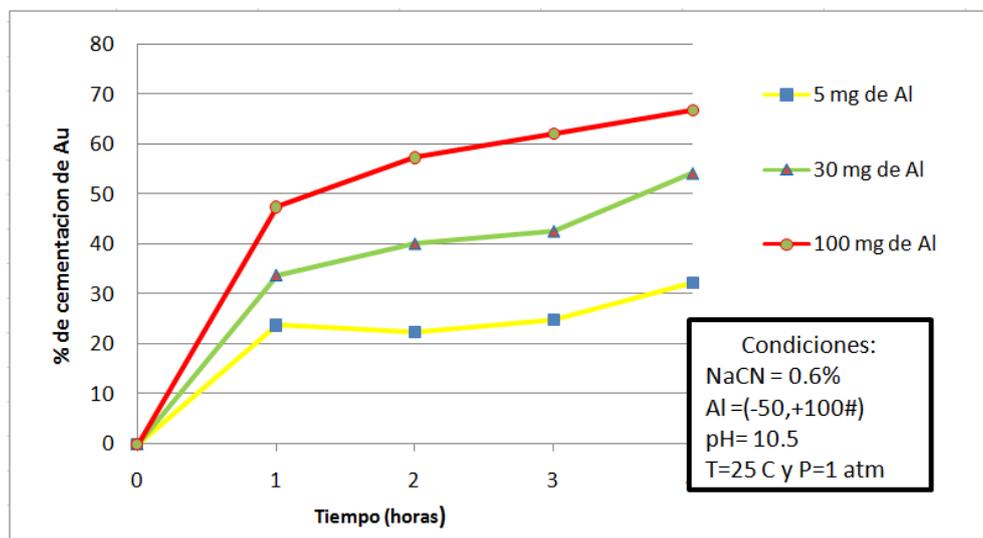


Figura 19.- Porcentaje de recuperación de Au en función del tiempo a diferentes masas de Al.





7.3.-Influencia de la superficie de aluminio durante la cementación de oro

En la Fig. 20 se presentan los resultados de la superficie de la partícula de metal cementante, el incremento observado en la recuperación al variar la superficie de cementante, es muy baja, ya que entre la máxima y la mínima recuperación a las 4 horas del proceso apenas hay un 4 % de diferencia, en la grafica de resultados de la experimentación se puede apreciar el mismo comportamiento a otra variaciones de superficie de Al. Por lo que esta variable no afecta de manera significativa al proceso.

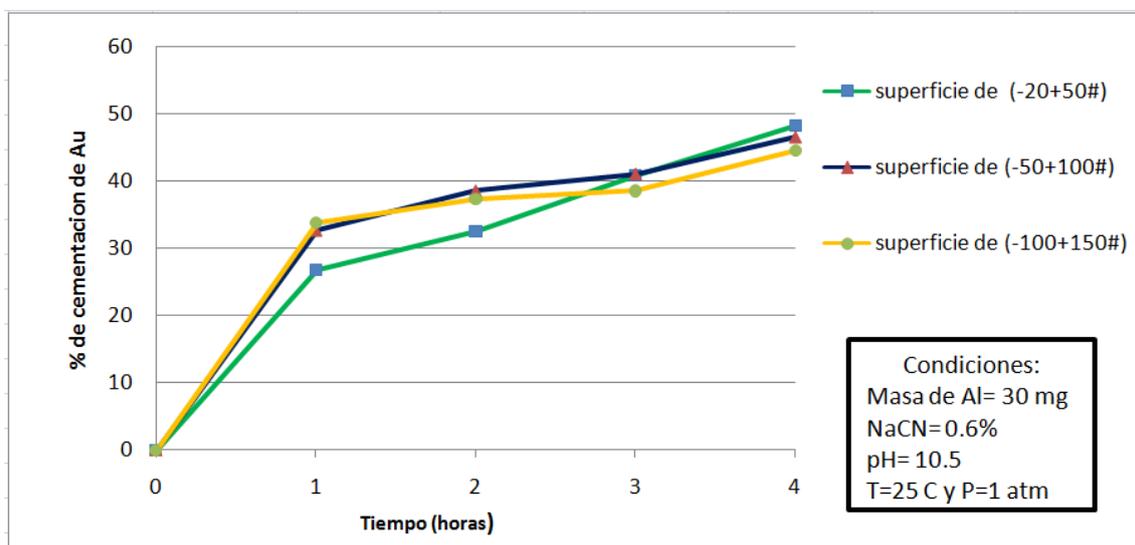


Figura 20.- Porcentaje de recuperación de Au en función del tiempo a diferentes tamaños de partícula de Al.





7. 4.-Influencia del pH durante la cementación de oro

En la Fig. 21 al experimentar con tres valores distintos de pH se presentó el resultado más favorable de la experimentación, ya que trabajando a un valor de pH= 12.5 es donde se obtuvo la máxima recuperación, en la primera hora se llego a 83.4 % lo que indica una rápida cinética de reacción, se llego a un valor de 86.5 % al finalizar el experimento, mientras que a valores de pH de 10.5 y 11.5 las recuperaciones máximas llegaron a 47 % y 46 % respectivamente. Por lo tanto a condiciones fuertemente alcalinas es donde se lleva a cabo de manera más eficiente el proceso de cementación de Au usando Al metálico como cementante, al tener la formación de alúmina AlO_2^- y no se presenta el hidróxido de aluminio $Al(OH)_3$ lo que evita la pasivación del cementante.

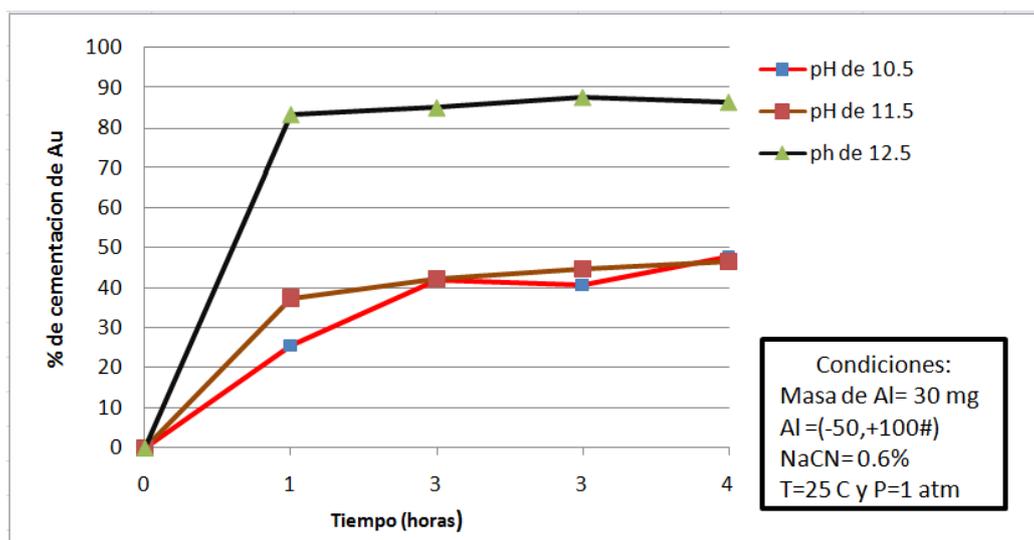


Figura 21.- Porcentaje de recuperación de Au en función del tiempo a diferentes valores de pH.





7.5.- Conclusiones y recomendaciones

El proceso de cementación estática de Au con Al a presión atmosférica es factible controlando las condiciones de operación, ya que se pueden lograr recuperaciones de hasta 86.5% bajo las condiciones más favorables de pH 12.5, masa de Al de 30 mg, 0.6% de NaCN⁻ en solución y una superficie de Al de (-50+100#).

Se partió desde un escenario de condiciones ideales, pero el estudio es un precedente para la posterior investigación en torno al tema ya que da pie a desarrollar más experimentación para poder llegar a conocer el verdadero potencial de este proceso.

Es necesario realizar más experimentación ya que al analizar otras variables como temperatura, presión, agitación, oxígeno [O₂], tipo de álcali, condición ácida en solución cianurada, se podrá determinar la influencia de cada uno de los factores que actúan en el proceso y así conocer de manera mucho más detallada la forma más eficiente de realizar la cementación de Au con Al.

Se recomienda aplicar esta metodología de cementación a soluciones cianuradas industriales para observar el comportamiento en presencia de más componentes en el sistema como la presencia de Ca²⁺ en solución, ya que hay que separarlo, mostrando su eficacia en diversas condiciones es como se llegara al éxito en su aplicación industrial, etapa que se desea alcanzar cuando se desarrolla un proceso nuevo o se hace una mejora en uno ya existente.

La cementación de Au con Al tiene mucho en común con la de Zn, las diferencias se deben a la inherente naturaleza de los reductores por tal motivo se analizan las ventajas y desventajas desde esta perspectiva.

Ventajas	Desventajas
Se lleva a cabo a presión atmosférica en condiciones estáticas y a pH apropiado, en 1 hora se alcanza la máxima extracción.	No hay actualmente aplicaciones a nivel industrial por lo que falta mucha investigación experimental para llevar el método a dicha escala.
No requiere un tamaño muy fino del cementante por lo que es una operación económica.	La presencia de calcio (Ca ²⁺) podría pasivar la superficie del cementante y enturbiar la solución residual.
No requiere una posterior filtración lo que aumenta la simplicidad del proceso.	Es una operación más lenta que el proceso de cementación usando Zn como reductor.





No es necesaria la extracción de O_2 de la solución por la naturaleza de fuerte reductor que tiene el Al	
Se tiene un precipitado puro y fácil de separar y el Al residual puede reactivarse y volverse a utilizar.	
A $pH \geq 12.5$ no es necesario el CN libre ni una cantidad elevada de reductor	





Bibliografía

- (1) Habashi Fathi, *Hidrometalurgía*, 2ª edición, Universidad de Laval, Quebec, Canadá 1999, pp.651-653.
- (2) Errol G. Kelly, David J. Spottswood, *Introducción al Procesamiento de Minerales*, Limusa, 1990, pp. 54-55.
- (3) Van Arsdale, D. George, *Hidrometalurgia de Metales Comunes*, 1ª edición, México. Unión Tipográfica, Editorial Hispano Americana 1965, pp. 11,329-331,345.
- (4) Castro Contreras David, *Experimentación de Metales de Oro y Plata por el proceso de Cianuración* 2ª edición, Comisión de Fomento Minero, México D.F. 1967, pp.24, 19-24.
- (5) Ballester Antonio, Verdeja Luis Felipe, Sancho José, *Metalurgia Extractiva Volumen I Fundamentos*, Editorial Síntesis, España, 2000, pp. 333-381,427-468
- (6) Sancho Martínez José P., *Metalurgia Extractiva Volumen II Procesos de Obtención*, Editorial Síntesis, España, 2000, pp. 408-410,412, 419-420.
- (7) Pérez Domínguez Julio César, Artículo: *Análisis Termodinámico de Especies Cianuradas de Oro, Plata y Cobre Sometidas a Cementación con Zinc y Aluminio*, Universidad Tecnológica de Pereira, Colombia 2008, pp. 155-160.
- (8) F. Nava-Alonso, E. Elorza-Rodríguez, A. Uribe-Salas y R. Pérez-Garibay, *Análisis químico de cianuro en el proceso de cianuración: revisión de los principales métodos*, Revista de Metalurgia, ISSN 0034-8570, Vol. 43, Nº 1, febrero 2007, pp. 23-24.
- (9) Cáceres Arenas Germán, *Introducción a la hidrometalurgia*, Universidad de Atacama, Copiapó, Chile 1996, pp. 3-25,37-43,59-60,77.
- (10) Torres Rudyard, *Tesis Electro-Lixiviación de Oro con Tiourea*, Universidad Nacional de Ingeniería, Perú, Enero 2010, pp. 16-24,37-43,46-50





- (11) Linares G. Nataniel, Procesamiento de Minerales con Oro y Plata, ESME / FAM, Perú 2012, pp. 2-44
- (12) Mondragón Valdez Humberto Amancio, Influencia de la Variación de la Frecuencia y la Amplitud Durante la Cianuración de un Mineral Auro-Argentífero en Reactor Oscilatorio, Tesis Licenciatura, Facultad de Ingeniería, UNAM, 1997, pp. 20-26.
- (13) R. Chang. Química, 1999. McGraw-Hill, México. pp. 660-671.
- (14) Pérez Domínguez, Julio Cesar; Higuera Cobos, Oscar Fabián Análisis Termodinámico de Especies Cianuradas de Au, Ag Y Cu Sometidas a Cementación con Zn y Al, Scientia Et Technica, Vol. XIV, Núm. 38, 2008, Universidad Tecnológica de Pereira, Colombia, pp. 155-160
- (15) Ortega M., Acosta E., Manrique M. Nueva Tecnología de Recuperación de Oro con el Uso de la Resina Minix-Dowex. VI Simposio Nacional de Minería Aurífera, Trujillo Perú 2001, pp. 104-108.
- (16) Metales Preciosos: Oro y Plata Mercado Internacional y Minería en Chile, Comisión Chilena del Cobre, Julio 2011, pp. 8-14.
- (17) Burns Ratch, Fundamentos de Química, 4a Ed. Perason Educación, México 2003.
- (18) Teutli León Maria Maura Margarita, Cinética de Cementación de Plata desde Soluciones Lixiviantes de Tiourea Usando Aluminio, Tesis Maestría, UAM Octubre 1990, pp. 4- 21.
- (19) <http://eleconomista.com.mx/industrias/2012/10/17/mexico-top-10-oro>
- (20) <http://www.royfinanzas.com>
- (21) <http://www.jornada.unam.mx/2012/07/24/economia/027n1eco>
- (22) http://www.horizonteminero.com/index.php?option=com_content&view=article&id=799:top-20-mundial-de-paises-productores-de-oro&catid=77:personal-tech&Itemid=420

