



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

“APLICACIÓN DEL AMONIACO COMO LIXIVIANTE ECOLÓGICO DE MINERALES AUROARGENTÍFEROS”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE :
INGENIERO DE MINAS Y METALURGISTA

P R E S E N T A :

PABLO RODOLFO HOFMANN VÁZQUEZ

DIRECTOR DE TESIS: M. EN C. JORGE ORNELAS TABARES



México, D.F.

Marzo 2008.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

FACULTAD DE INGENIERIA
DIRECCION
60-I-575

SR. PABLO RODOLFO HOFMANN VAZQUEZ
Presente

En atención a su solicitud, me es grato hacer de su conocimiento el tema que propuso el profesor M. en C. Jorge Ornelas Tabares y que aprobó esta Dirección para que lo desarrolle usted como tesis de su examen profesional de Ingeniero de Minas y Metalurgista:

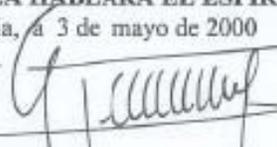
APLICACIÓN DEL AMONIACO COMO LIXIVIANTE ECOLOGICO DE MINERALES AUROARGENTIFEROS

- INTRODUCCION
- I PROCESOS PARA LIXIVIAR MENAS AUROARGENTIFERAS
- II ANTECEDENTES SOBRE LIXIVIACION DE ORO Y PLATA EN SOLUCIONES AMONIACALES
- III CARACTERIZACION MINERALOGICA
- IV METODOLOGIA EXPERIMENTAL
- V DISCUSION DE RESULTADOS
- VI CONCLUSIONES
- BIBLIOGRAFIA

Ruego a usted cumplir con la disposición de la Dirección General de la Administración Escolar en el sentido de que se imprima en lugar visible de cada ejemplar de la tesis el título de ésta.

Asimismo, le recuerdo que la Ley de Profesiones estipula que se deberá prestar servicio social durante un tiempo mínimo de seis meses como requisito para sustentar examen profesional.

Atentamente
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
Cd. Universitaria, a 3 de mayo de 2000
EL DIRECTOR


ING. GERARDO FERRANDO BRAVO
GFB*RLLR*gtg


“No llegan los que más corren, sino los que saben a donde van.
Mejor que ligereza de piernas, hace falta firmeza en la mente”.

M. Aguiló.

“Con orden y con tiempo, se encuentra el secreto de hacerlo
todo y de hacerlo bien”.

Pitágoras.

“La imaginación es la facultad que dibuja, modela y da color a
nuestras ideas; es la intermediaria indispensable entre el
pensamiento, el deseo y la realización”.

Renán.

“Las cosas que más trabajo nos ha costado aprender,
son las más dulces de recordar”.

Anónimo.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al M. en C. Jorge Ornelas T. por su ejemplar instrucción técnica y enseñanzas (no únicamente durante mi etapa de alumno y tesista), también le agradezco infinito el que me haya propuesto el concepto tan original e innovador en varios aspectos de esta tesis y el haber aceptado dirigirla, ya que sin su vasto acervo de conocimientos, experiencia y su dedicación, no hubiera sido posible el desarrollarla hasta su terminación.

Agradezco a la I.Q.M. Guadalupe Contreras O. por su enorme paciencia, solidaridad y calidad humana, durante toda la fase experimental, el análisis de muestras, y todo el conocimiento compartido, muchas gracias Lupita.

Agradezco al M. en C. Miguel Márquez por su enseñanza, motivación, apoyo académico y resaltar los puntos de reflexión para concluir y mejorar este trabajo.

Al M. en C. José de J. Huevo C. le agradezco de verdad su valiosa y siempre oportuna ayuda, motivación y el inquebrantable seguimiento personal que me obligo a concluir desde el pendiente previo que había hasta este trabajo.

Agradezco a la Jefatura del Departamento de Explotación de Minas y Metalurgia por el apoyo brindado, permitirme hacer uso de los laboratorios de Metalurgia y Análisis Químico y por darme todas las facilidades para el desarrollo de este trabajo durante sus respectivos periodos administrativos.

Agradezco a los sinodales por su tiempo y aportaciones para enriquecer el contenido de este trabajo.

A la Facultad de Ingeniería, a ustedes profesores, por su instrucción y enseñanzas personales, a los compañeros de clases o de prácticas de campo, particularmente a los de mi generación, por compartir tantas experiencias durante nuestra etapa estudiantil y al personal administrativo, a todos les agradezco profundamente sus valiosas aportaciones para que a través de un servidor, se haga valer el lema de nuestra querida Universidad.

A los ya mencionados y a todos aquellos que aun de modo indirecto, me dieron su desinteresado apoyo en cualquier forma y merecen ser incluidos y los haya omitido por razones de espacio, en verdad...

¡Muchas Gracias!

DEDICATORIAS

Sí bien he decidido realizar la dedicatoria de manera personalizada, a través del ejemplar que les entregare más como un tributo, que como un simple obsequio para quienes así lo acepten; deseo enunciar aquí solamente a las personas que no puedo dejar de publicar sus nombres y un par de líneas en las que enuncio la razón esencial de la dedicatoria, ya que este trabajo representa fundamentalmente el haber hecho realidad un sueño (no solamente personal), el haber cumplido una promesa y ser constancia de la perseverancia y motivación para futuras metas.

Por todo eso quiero dedicar este trabajo a:

Mis bien amados padres M^a Eugenia Vázquez y Pablo Hofmann (q.e.p.d.), a ustedes les debo mi existencia y lo que soy, es lo menos que pude hacer para corresponder a sus esperanzas y dedicación.

Mis pequeñuelos Ulrich y Sigrid, a ustedes dos debo mi empeño y superación cotidiana y es por ustedes que no dejo de aprender y maravillarme del universo.

Mi amada esposa Elly, por tu comprensión, por la encomiable labor de conservar la familia unida durante mis largas y frecuentes ausencias. Por tu noble interés en acrecentar mi esmero personal, especialmente ayudarme a convertir mi dispersión, en acciones productivas.

Mis queridas hermanas: Magda y Lillian, por haberme alentado a estudiar una carrera, ser ejemplo de perseverancia y sus sabios y oportunos consejos. "En la vida siempre hay que cerrar los círculos".

El ing. Guillermo Escobar, quien por su admirable dedicación en ejercer la ingeniería en campo durante su destacada y larga trayectoria profesional en la CFE, me sirviera de ejemplo al haber elegido seguir un camino similar.

Christopher y Diego, Manuel y Tere, Fernando Castillo, a las familias Nieto Bender, Hofmann Salcedo, Miralles Escobar, Salas Escobar, Velázquez Escobar y demás familiares, amigos, profesores y compañeros. A todos ustedes, por su auténtico afecto, siempre desearme lo mejor y saber que puedo contar con ustedes en todo momento.

La memoria del ing. Gustavo Camacho O.

Todas aquellas personas en general a quienes pueda servirle de algo, ya que para mí, más que un mérito personal, representa como cualquier otro trabajo similar, una contribución al conocimiento.

*"La felicidad de la vida consiste en tener algo que hacer,
algo que amar y algo que esperar".*

Chalmers.

CONTENIDO

	Página
INTRODUCCIÓN	i
OBJETIVOS	iii
RESUMEN	iv
I. PROCESOS PARA LIXIVIAR MENAS AUROARGENTÍFERAS	1
I.A Cianuración	2
I.A.1 Reseña histórica de las ecuaciones que describen el proceso	
I.A.2 Aplicaciones del proceso de lixiviación con cianuro	
I.B Halógenos	7
I.B.1 Cloro	
I.B.2 Bromo	
I.B.3 Yodo	
I.C Tiocianato	14
I.D Tiosulfato Amoniacal	16
I.E Tiourea	19
II. ANTECEDENTES SOBRE LIXIVIACIÓN DE ORO Y PLATA EN SOLUCIONES AMONIACALES	23

III. CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA	26
III.A Especies Minerales	26
III.B Análisis por Microsonda Electrónica	27
III.C Análisis Químico Cuantitativo	28
III.D Distribución de Valores	28
IV. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	29
IV.A Aspectos Teóricos	29
IV.A.1 Consideraciones Termodinámicas	
IV.A.2 Consideraciones Cinéticas	
IV.A.3 Consideraciones Electroquímicas	
IV.A.4 Efecto de los Oxidantes	
IV.A.5 Efecto de la Temperatura	
IV.A.6 Efecto del pH	
IV.B Lixiviación a Presión Atmosférica	34
IV.B.1 Agentes Oxidante y Complejante	
IV.B.2 Temperatura	
IV.B.3 Fijación de Parámetros Experimentales	
IV.B.4 Método de Preparación de Amina Cúprica	
IV.B.4.1 Procedimiento de cálculo de reactivos	
IV.B.4.2 Elaboración	
IV.B.5 Experimentación	
IV.B.5.1 Sistema de lixiviación	
IV.B.5.2 Recuperación de sólidos lixiviados	
IV.C. Lixiviación en Equipo Autoclave	46
IV.C.1 Agentes Oxidante y Complejante	
IV.C.2 Temperatura	
IV.C.3 Fijación de Parámetros Experimentales	
IV.C.4 Experimentación	
IV.C.4.1 Sistema de lixiviación	

V. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	53
V.A Lixiviación a Presión Atmosférica	54
V.A.1 Efecto de los agentes oxidantes	
V.B Lixiviación en Equipo Autoclave	55
V.B.1 Efecto de los agentes oxidantes	
V.B.2 Efecto de la temperatura	
VI. CONCLUSIONES	60
VI.A Recomendaciones	61
BIBLIOGRAFÍA	62
APÉNDICE A. CONDICIONES Y RESULTADOS EXPERIMENTALES	67
APÉNDICE B. METODOLOGÍA Y MEMORIA DE CÁLCULOS AUXILIARES	72
APÉNDICE C. INFORMACIÓN SOBRE EL USO DEL EQUIPO AUTOCLAVE	80
APÉNDICE D. INFORMACIÓN COMPLEMENTARIA	85
APÉNDICE E. EFECTO DEL AMONIACO EN EL CICLO DEL NITRÓGENO	86

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1:** Diagrama de Pourbaix para especies de oro disueltas en un sistema Au-H₂O a 25°C para [Au]=10⁻⁴ M (Hiskey y Atlury, 1988). 1
- Figura 2:** Diagrama de Pourbaix para especies de plata disueltas en un sistema Ag-H₂O a 25°C para [Ag]=10⁻⁴ M (Hiskey y Atlury, 1988). 1
- Figura 3:** Diagrama de Pourbaix para el sistema Au-CN-H₂O a 25°C para [Au]=10⁻⁴ M y [CN]=10⁻³ M (Hiskey y Atlury, 1988). 2
- Figura 4:** Diagrama de Pourbaix para el sistema Ag-CN-H₂O a 25°C (Hiskey y Atlury, 1988). 2
- Figura 5:** Sección esquemática que ilustra el fenómeno electroquímico observado en el experimento de Thompson. 4
- Figura 6:** Selección de rutas de procesamiento (La Brooy et al., 1994), contenido en Reuter (1998). 5
- Figura 7:** Diagrama de Pourbaix para el sistema Au-Cl-H₂O a 25°C para [Au]=10⁻⁵ M y [Cl]=10⁻² M (Hiskey y Atlury, 1988). 8
- Figura 8:** Diagrama de Pourbaix para el sistema Au-Br-H₂O a 25°C para [Au]=10⁻⁵ M y [Br]=10⁻² M (Hiskey y Atlury, 1988). 9
- Figura 9:** Diagrama de Pourbaix para el sistema Au-I-H₂O a 25°C para [Au]=10⁻⁵ M y [I]= 10⁻² M (Hiskey y Atlury, 1988). 13
- Figura 10:** Diagrama de Pourbaix para el sistema Au-SCN-H₂O a 25°C para [Au]=10⁻⁵ M y [I]=10⁻² M (Barbosa-Filho y Monhemius, 1994). 15
- Figura 11:** Modelo del mecanismo electroquímico-catalítico de la lixiviación

del oro en tiosulfato amoniacal (Jiang et al., 1993; citado por Li et al., 1995). 17

Figura 12: Diagrama de Pourbaix para el sistema Au-(S₂O₃)²⁻- NH₃- H₂O a 25°C para [Au]=5x10⁻⁵ M, [NH₃]= 10⁻¹ M y [(S₂O₃)²⁻]=10⁻¹ M. (Li et al., 1995, 1994). 18

Figura 13: Diagrama de Pourbaix para el sistema [SC(NH₂)₂]⁻ – H₂O a 25°C. 20

Figura 14: Recuperación de oro en función del tiempo para mena N. 1 a varias temperaturas. Cu(II) 5 g/L ; PO₂ 600 KPa; NH₃ libre 5.5 M; (NH₄)₂SO₄ 0.5 M (Meng y Han, 1993). 24

Figura 15: Recuperación de oro en función del tiempo para mena N. 2 a varias temperaturas. Cu(II) 5 g/L ; PO₂ 600 KPa; NH₃ libre 5.5 M; (NH₄)₂SO₄ 0.5 M. (Meng y Han, 1993). 24

Figura 16: Recuperación de oro en función del tiempo para mena N. 3 a varias temperaturas. Cu(II) 5 g/L ; PO₂ 600 KPa; NH₃ libre 5.5 M; (NH₄)₂SO₄ 0.5 M (Meng y Han, 1993). 25

Figura 17: Recuperación de oro vs tiempo para un mineral refractario carbonoso a varias temperaturas. Cu(II) 10 g/L; PO₂ 1000 KPa; NH₃ libre 3.5 M; (NH₄)₂SO₄ 0.5 M., densidad de pulpa 11 % (Han y Fuerstenau, 1997). 26

Figura 18: Recuperación de oro vs tiempo para un mineral refractario sulfuroso a varias temperaturas. Cu(II) 5 g/L ; PO₂ 600 KPa; NH₃ libre 5.5 M; (NH₄)₂SO₄ 0.5 M., densidad de pulpa 20 % (Han y Fuerstenau, 1997). 26

Figura 19: Diagramas de Pourbaix para oro y plata en solución amoniacal.

A) Sistema Au-NH₃-H₂O a 25°C para [Au]=10⁻⁴ M y [NH₃]=1 M (Meng y Han, 1993).

B) Sistema Ag-NH₃-H₂O a 25°C (Starovoytov et al., 2007). 29

Figura 20: Esquema que representa el modelo del mecanismo electroquímico, durante la lixiviación de una partícula de oro en solución amoniacal y amina cúprica. 31

Figura 21: Disolución de oro vs tiempo de lixiviación para varios oxidantes bajo las condiciones siguientes: T, 140°C; (NH ₃) _f 7.8 mol/dm ³ ; (NH ₄)SO ₄ , 1 mol/dm ³ (Meng y Han, 1993). <i>f = libre.</i>	33
Figura 22: Disolución inicial del oro respecto al tiempo a varias temperaturas. (NH ₃) _f , 3.0 mol/dm ³ ; (NH ₄)SO ₄ , 0.5 mol/dm ³ amina cúprica, 0.157 mol/dm ³ ; presión parcial de oxígeno, 400 KPa (Meng y Han, 1993). <i>f = libre.</i>	33
Figura 23: Adición de sulfato de cobre a la solución, a través del embudo de vidrio.	40
Figura 24: Etapa de agitación para disolver las sales de sulfato adicionadas.	40
Figura 25: Aspecto de la solución una vez agregado el hidróxido y antes de agitar.	41
Figura 26: Amina cúprica preparada a 0.25 M.	41
Figura 27: Sección esquemática que ilustra el reactor donde se efectúa la lixiviación por lotes, el cual consta de un matraz de tres bocas con adaptaciones para equipos de agitación, calentamiento, condensación de vapores y termómetro.	43
Figura 28: Diagrama de Gant para el método de lixiviación en matraz.	44
Figura 29: Sección esquemática del sistema para filtración de sólidos lixiviados.	46
Figura 30: Equipo autoclave completo, incluyendo el detalle del inserto de plomo.	49
Figura 31: Diagrama de Gant para el método de lixiviación en equipo autoclave.	51
Figura 32: Ilustraciones de algunos preparativos para la lixiviación en equipo autoclave.	51

Figura 33: Ilustración del método de muestreo en equipo autoclave.	52
Figura 34: Modelo del mecanismo electroquímico-catalítico de la lixiviación del oro en solución amoniacal y sales de amonio.	53
Figura A1: Cuadro de condiciones y resultados en la lixiviación en matraz.	67
Figura A2: Cuadro de condiciones y resultados en la lixiviación con equipo autoclave.	68
Figura C1: Componentes del ensamble superior del reactor.	81
Figura C2: Sección en ranura que muestra el detalle del sistema de cierre del ensamble completo del reactor.	81
Figura C3: Lavado de gases durante la despresurización de la autoclave.	81
Figura C4: Desacoplamiento del Rotor.	81
Figura C5: Caja de controles del equipo autoclave.	83
Figura D1: Complejos amino de cobre en función de la concentración de amoniaco (Bjerrum, 1941, citado en Habashi, 1999).	85
Figura D2: Diagrama de solubilidad del oxígeno en agua a varias temperaturas y presiones (Habashi, 1999).	85
Figura E1: Ciclo del Nitrógeno (Volk, 1996).	86
Figura E2: Diagrama que representa los principales fertilizantes derivados del amoniaco (Millar et al., 1982).	87

ÍNDICE DE GRÁFICAS

Gráfica 1: Efecto de la concentración del oxígeno en la lixiviación del oro para cada concentración del ion cúprico.	54
Gráfica 2: Efecto de la concentración de cobre en la lixiviación del oro a tres temperaturas.	56
Gráfica 3: Efecto de la temperatura en la lixiviación del oro para $[\text{Cu}^{2+}] = 0.30 \text{ M}$.	57
Gráfica 4: Variación de la temperatura respecto al tiempo real para una concentración de $[\text{Cu}^{2+}] = 0.25 \text{ M}$.	58
Gráfica 5: Variación de la temperatura respecto al tiempo real para una concentración de $[\text{Cu}^{2+}] = 0.30 \text{ M}$.	58
Gráfica 6: Variación de la recuperación de oro en función del tiempo a tres diferentes temperaturas para una concentración de $[\text{Cu}^{2+}] = 0.30 \text{ M}$.	59
Gráfica A1: Efecto de la concentración de cobre en la lixiviación del oro a 125°C .	69
Gráfica A2: Efecto de la concentración de cobre en la lixiviación del oro a 150°C .	69
Gráfica A3: Efecto de la concentración de cobre en la lixiviación del oro a 175°C .	69
Gráfica A4: Efecto de la temperatura en la lixiviación del oro para $[\text{Cu}^{2+}] = 0.25 \text{ M}$.	70
Gráfica A5: Efecto de la temperatura en la lixiviación del oro para $[\text{Cu}^{2+}] = 0.30 \text{ M}$.	70

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla II.1: Contenido en las muestras utilizadas por Meng y Han (1993).	24
Tabla III.1: Resultados obtenidos por el análisis en microsonda electrónica.	27
Tabla III.2: Elementos de valor económico y su contenido.	28
Tabla III.3: Distribución de oro y plata según los tamaños clasificados.	28
Tabla IV.1: Condición de pruebas experimentales en matraz.	35
Tabla IV.2: Reactivos necesarios para preparar amina cúprica.	36
Tabla IV.3: Cálculo de la densidad de la amina cúprica.	40
Tabla IV.4: Condición de pruebas experimentales en equipo autoclave.	48
Tabla V.1: Resumen de resultados y condiciones experimentales en matraz.	54
Tabla V.2: Resumen de resultados y condiciones experimentales en equipo autoclave.	55
Tabla A.1: Resultados por copelación de la lixiviación en matraz.	67
Tabla A.2: Resultados por copelación de la lixiviación en equipo autoclave.	71
Tabla A.3: Resultados por espectroscopía de absorción atómica de la lixiviación en equipo autoclave.	71
Tabla C.1: Listado de Revisión Inicial de Equipo.	82
Tabla C.2: Operación de las funciones del módulo de control para calentamiento.	84

INTRODUCCIÓN

Uno de los retos que ha venido enfrentando la industria extractiva del oro a nivel mundial, es su obtención de manera económica y eficiente, situación que se ha vuelto cada vez más crítica en los últimos 20 años, debido a diversos factores, como el agotamiento de las fuentes convencionales y la creciente demanda por la diversificación de sus aplicaciones en otras industrias diferentes a la de joyería o numismática.

Esta condición ha obligado a impulsar con mayor intensidad y frecuencia, la búsqueda de otras fuentes o menas para su obtención, antes no consideradas, dentro de una gama que varía desde el “scrap” de joyería y componentes electrónicos, hasta los concentrados con complejos de sulfuros, pasando por los minerales refractarios^a y presas de jales o terreros abandonados por décadas. En el capítulo I se hace una revisión de algunos métodos de tratamiento de minerales de oro y plata.

El oro y la plata finamente diseminados en minerales, se recuperan mediante el proceso de cianuración, técnica que es por mucho, la de mayor importancia comercial, ya que se ha venido aplicando desde finales del siglo XIX hasta la actualidad, sin embargo, presenta ciertos inconvenientes, como por ejemplo: cinética lenta, debido en gran medida a la baja solubilidad del oxígeno en el agua, el cianuro es un compuesto venenoso, por lo que el manejo de las soluciones residuales debe tratarse de manera adecuada para prevenir riesgos en la seguridad personal y/o evitar un impacto ambiental. Como referencia, en Columbia Británica, se cambió el proceso de cianuración, considerado inicialmente, por el de separación gravimétrica y flotación, debido a los aspectos ambientales circundantes y el potencial retraso en la liberación de los permisos correspondientes para su explotación (Kavanagh et al., 1994). Otra de sus desventajas, es la de “convertir” en refractarios^a algunos minerales, por ejemplo, los que contienen metales base, material carbonoso y sulfuros como pirita, arsenopirita o estibinita en su matriz (Trindade et al., 1994).

Para tratar los minerales refractarios^a se han revisado y discutido extensamente varios métodos, los cuales pueden resumirse en someter al mineral en cuestión a un pretratamiento antes de lixiviarlo con cianuro, por ejemplo: la tostación oxidante seguida por su lixiviación con cianuro o bien, una oxidación a presión en autoclave, antes de extraer los metales preciosos por cianuración, que de forma pionera, aplica la Homestake Mining en la Mina MacLaughlin a un mineral sulfuroso.

a.- Término que se usa para hacer referencia a una recuperación de Au menor al 80% mediante lixiviación directa con cianuro, además, el tiempo de lixiviación y consumo de reactivos son considerablemente mayores.

Desafortunadamente las técnicas antes mencionadas tampoco quedan libres de inconvenientes, por ejemplo, la tostación de sulfuros a alta temperatura tiene como consecuencia la emisión de gases contaminantes derivados del azufre y para la oxidación a presión en autoclave se requieren, además de altas temperaturas, de un medio ácido, el cual es corrosivo y por si fuera poco, el proceso de extracción de oro sigue siendo el de cianuración, por lo que involucra un costoso paso de neutralización (Han y Fuerstenau, 2000).

Principalmente por esto, es que en los últimos 50 años, un buen número de posibilidades se han evaluado e incluso retomado, de trabajos realizados a principios del siglo XX, de entre los cuales se encuentran: **tiocianato** (Barbosa-Filho y Monhemius, 1994; Broadhurst y Du Preez, 1993), **tiosulfato amoniaco**, **tiourea**, **halógenos y amoniaco** (Reuter, 1998).

El uso del amoniaco, se considera desde hace 20 años, particularmente por algunas universidades de los Estados Unidos, como una alternativa bastante atractiva, ya que no tan solo es menos tóxico que el cianuro, es más barato en comparación y de fácil regeneración, mediante técnicas evaporativas, además, Han y Fuerstenau (2000), mencionan que el tratamiento de minerales refractarios puede hacerse en una sola etapa, en la cual, la oxidación y lixiviación tienen lugar de manera casi simultánea, lo que puede significar una reducción de costos al escalarse a nivel industrial.

Con base en dichos antecedentes, esta tesis tiene como propósito el establecer en nuestro país el inicio de una línea de investigación a mediano plazo que conlleve al desarrollo de un método innovador, que permita la obtención de oro y plata contenidos en minerales de manera rentable y sin que su operación represente un riesgo considerable para la salud y el ambiente, ya que los residuos lixiviados, contienen compuestos amoniacales que pueden tener un efecto fertilizante al pensar en su disposición, tomando en cuenta el ciclo del nitrógeno descrito en el apéndice E.

En los capítulos I y II, se hace un breve compendio considerando la bibliografía revisada, en donde se describen los aspectos esenciales de los lixiviantes antes mencionados, con la intención de hacer una comparación entre sí y los resultados de este trabajo.

En los capítulos III y IV, se estudia el comportamiento de un mineral auroargentífero proveniente de la Unidad Minera Nueva Vizcaya, localizada en el Estado de Durango, durante su lixiviación con amoniaco y sales de amonio de dos maneras: la primera es a presión atmosférica y la segunda en un equipo autoclave.

En el mineral, el oro se presenta 100 % en forma nativa sobre una matriz de cuarzo, con una ley promedio de 15.97 g/t y de plata de 643.43 g/t, la cual se presenta en forma nativa en un 46.5 % y el resto como sulfuros.

OBJETIVOS

- A)** Determinar si el oro y la plata pueden ser lixiviados mediante solución amoniacal a partir de un mineral.
- B)** Observar y analizar el comportamiento del mineral auroargentífero, durante su lixiviación alcalina con soluciones amoniacaes, bajo las condiciones propuestas siguientes:
 - B.1 A presión atmosférica con peróxido de hidrógeno.
 - B.2 A presión con oxígeno y amoníaco en equipo autoclave.
- C)** Determinar los principales parámetros de la lixiviación en ambos métodos.
- D)** Realizar un comparativo de los resultados obtenidos con los trabajos de investigación similares.

RESUMEN

Por más de un siglo la metalurgia extractiva aplica el método de lixiviación alcalina de cianuro para obtener los metales preciosos contenidos en minerales o productos de algún proceso metalúrgico, sin embargo, el método posee dos desventajas inherentes: baja velocidad de reacción (tiempos de contacto de 24 a 72 h) y elevada toxicidad, cada vez menos tolerada debido a las restricciones ambientales a nivel mundial, por lo que el desarrollo de tecnología se ha enfocado en obtener procesos rentables para el tratamiento de soluciones residuales y el desarrollo en el uso de agentes lixiviantes alternativos como el amoniaco.

Considerando algunos aspectos fisicoquímicos y electroquímicos, se investigó el comportamiento de un mineral de cuarzo con una ley de oro de 15.97 g/t y 643.43 g/t de plata, proveniente del Estado de Durango, al lixiviarlo de dos maneras con soluciones amoniacaes y empleando como agentes oxidantes el oxígeno y el ion cúprico.

El primer método consiste en evaluar el efecto al variar la concentración de oxígeno (0.02, 0.03 y 0.04 M) y del ion cúprico (0.25, 0.30 y 0.35 M) durante una lixiviación a presión atmosférica y a una temperatura de 92°C durante 3 h, en un matraz especialmente adaptado, con agitación mecánica y sistema de condensación de vapores, aplicando como lixiviente una solución con pH de 10 a 11, preparada con sulfato de cobre, sulfato e hidróxido de amonio y peróxido de hidrógeno al 50 % como principal fuente de oxígeno.

En los mejores resultados no se logró una recuperación mayor al 10 %, calculada a partir del análisis por copelación del oro contenido en los residuos lixiviados, debido posiblemente a una insuficiencia de oxígeno.

El segundo método consistió en una lixiviación a presión en un intervalo de 10 a 20 atm en equipo autoclave de 1 L de capacidad, en el que se evaluó el efecto al variar tanto la concentración del ion cúprico (0.25 y 0.30 M) como de la temperatura en un intervalo de 125 a 175°C, aplicando el mismo lixiviente que en el método anterior y una presión de 7.5 atm de oxígeno grado técnico y 2.5 atm con gas amoniaco, como condiciones iniciales de la experimentación.

En el mejor de los resultados, se logró una recuperación del 85 % en un lapso de 2 h, con una concentración del ion cúprico de 0.25 M a 150°C.

Aunado a esto, se realizó una síntesis basada en una revisión bibliográfica sobre los agentes lixiviantes siguientes: cianuro, halógenos (cloro, bromo y yodo), tiocianato, tiourea, tiosulfato y soluciones amoniacaes para poder establecer un comparativo sobre sus características y resultados obtenidos entre sí y con este trabajo.

I. PROCESOS PARA LIXIVIAR MENAS AUROARGENTÍFERAS

Como un prefacio de los temas que se desarrollarán a partir de este capítulo, es conveniente mencionar que la disolución no solamente del oro, sino de los metales o minerales en solución acuosa, es determinada por el valor de las energías libres involucradas en las reacciones correspondientes, que no deben dejar de considerarse, por lo cual, los datos termodinámicos resultan de suma utilidad para predecir de cierto modo las condiciones generales más adecuadas que favorezcan el proceso de disolución que se pretenda. Esta información termodinámica se presenta de forma muy explícita a manera de diagramas de estabilidad, también llamados oxidación-potencial/pH (Eh/pH) o comúnmente conocidos como Diagramas de Pourbaix, en honor a la compilación que este autor y colaboradores hicieron sobre la gran mayoría de los elementos químicos.

En este capítulo se esboza una breve síntesis de la compilación bibliográfica revisada con un enfoque sobre los procesos para lixiviar el oro más que a la plata, debido a la mayor dificultad que se presenta para lograr su disolución, la cual radica en su gran resistencia a la corrosión y a la oxidación, pues requiere de un sistema que reúna las condiciones altamente oxidantes y a la vez complejantes como puede observarse en los diagramas de estabilidad - corrosión (Pourbaix, 1966).

En las figuras 1 y 2, se observa que el oro es insoluble en el agua, a diferencia de la plata.

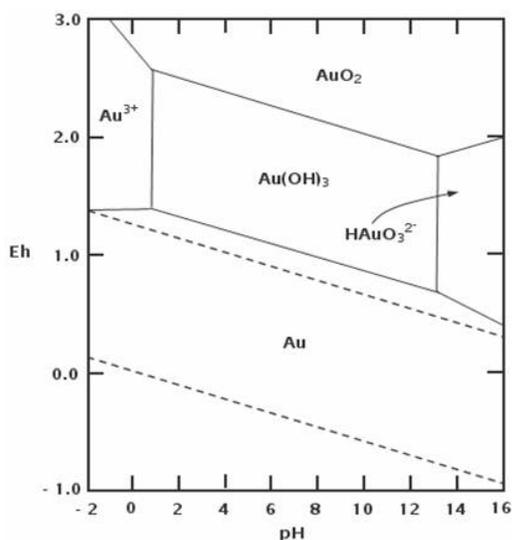


Figura 1: Diagrama de Pourbaix^b para especies de oro disueltas en un sistema Au-H₂O a 25°C para [Au]=10⁻⁴ M (Hiskey y Atlury, 1988).

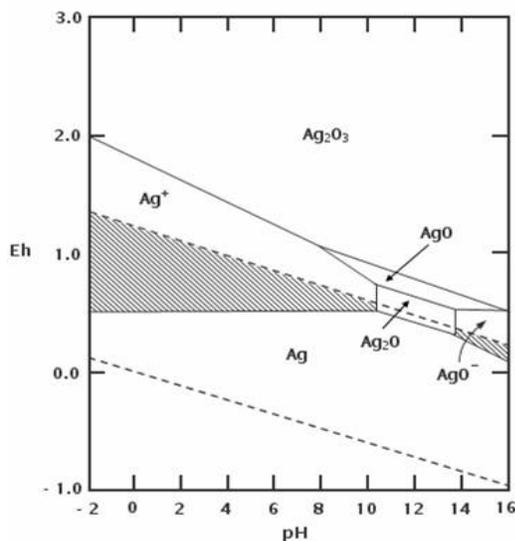


Figura 2: Diagrama de Pourbaix^b para especies de plata disueltas en un sistema Ag-H₂O a 25°C para [Ag]=10⁻⁴ M (Hiskey y Atlury, 1988).

b. En estos diagramas, a menos que en la descripción de la Figura se especifique algo distinto, las líneas segmentadas marcan el dominio de estabilidad del agua y las zonas ascuradas, indican la región del dominio de la especie que corresponde, que puede existir en solución acuosa.

I.A CIANURACIÓN

Este proceso se ha venido aplicando desde finales del siglo XIX, cuando los escoceses John S. MacArthur y los hermanos Forrest (William y Robert), obtuvieron su patente en 1887 en el Reino Unido, sin embargo, la acción del cianuro de potasio como complejante del oro fue descubierta por el químico sueco Carl Scheele desde 1793.

En las figuras 3 y 4, es posible apreciar las especies estables del oro y plata en solución acuosa de cianuro y las condiciones necesarias para obtenerlas.

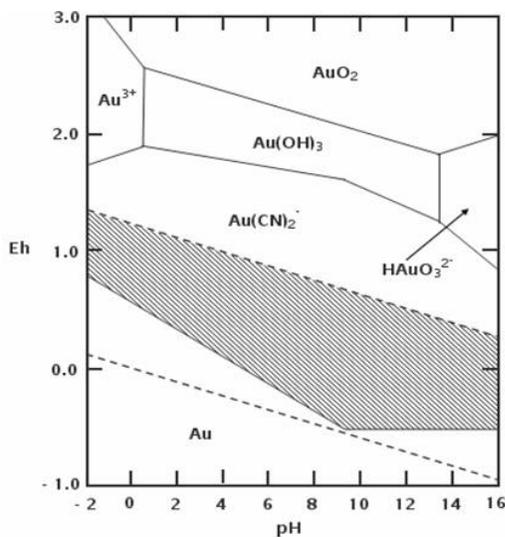


Figura 3: Diagrama de Pourbaix para el sistema Au-CN-H₂O a 25°C para [Au]=10⁻⁴ M y [CN]=10⁻³ M (Hiskey y Atlury, 1988).

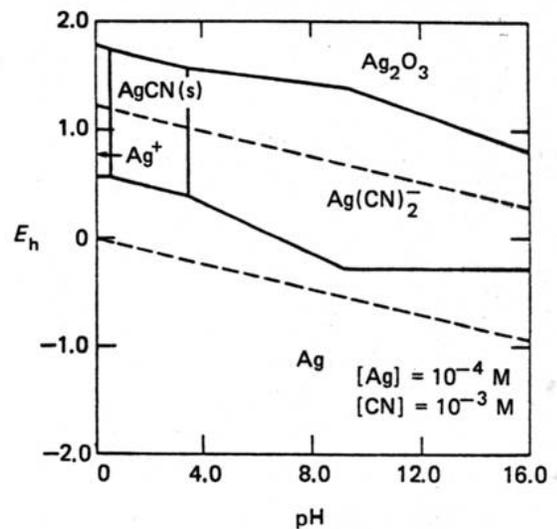


Figura 4: Diagrama de Pourbaix para el sistema Ag-CN-H₂O a 25°C (Hiskey y Atlury, 1988).

Como ejemplo de la utilidad de los diagramas Eh – pH o de Pourbaix, veamos la Figura 3, en ella se observa que solamente el complejo ciano-auroso $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ es el único compuesto estable en solución acuosa, además de encontrarse en toda la amplitud del intervalo de pH, sin embargo, en la zona en donde se encuentran las condiciones más favorables por ser menos oxidantes, es a un pH cercano al 9.5.

Es muy importante señalar que debido al valor tan grande de la constante de estabilidad ($\text{p}K=9.36$) del HCN (ácido cianhídrico), de carácter muy venenoso, en la práctica la cianuración se realiza bajo un pH de 10.5 a 12 (Dadgar, 1989).

I.A.1 Reseña histórica de las ecuaciones que describen el proceso

En el año de 1846, L. Elsner publicó la ecuación (1a) que describe la reacción para la disolución de oro en solución alcalina de cianuro de sodio, señalando que el oxígeno era necesario para que procediera la reacción.



A pesar de que a los hermanos Forrest y a MacArthur se les reconoce como los inventores de la cianuración, ellos nunca identificaron lo esencial que es el oxígeno para lograr la disolución, proponiendo la ecuación (2a) en donde el hidrógeno se forma como un subproducto de la reacción. Sin embargo, MacLaurin y Christy por esa época, descubrieron que la velocidad de reacción aumenta al incrementarse la cantidad de cianuro y oxígeno disueltos.



En 1896, G. Böldlander sugirió que el mecanismo de reacción de la ecuación (1a) puede considerarse como un proceso de dos etapas (ecuaciones 3a y 4a), en las que el peróxido de hidrógeno se forma como un producto intermedio durante la reacción.



Me = Au, Ag

Si bien durante aquél período hubo mucha especulación y trabajos que discutían sobre la necesidad del oxígeno para la disolución del oro, no fue sino hasta 1934, cuando Barsky, Swainson y Hedley, calcularon las energías libres de las reacciones hasta entonces propuestas y fue gracias a esta tarea, que logró demostrarse termodinámicamente que las reacciones propuestas por Elsner y Böldlander eran las únicas que podían ser factibles (Reuter 1998).

De acuerdo a Zurilla (citado por Adamson, 1972), alrededor del 85 % del oro es lixiviado conforme la propuesta de Böldlander (ecuaciones 3a y 4a) y el resto siguen la ruta directa de Elsner (ecuación 1a).

En 1943, Boonstra estableció que el proceso de disolución de oro es similar al de corrosión de otro metal en presencia de oxígeno, dividiendo aun más las reacciones de Böldlander (ecuaciones 3a y 4a), en las etapas siguientes:



Este modelo fue totalmente comprobado en 1947, a través de los excepcionales experimentos de Thompson, los cuales consistieron en hacer literalmente gelatina de cianuro de potasio (KCN), añadiendo la gelatina a varios recipientes con soluciones de KCN prácticamente libres de aire. Una vez cuajada la gelatina, insertaba en cada una de ellas diminutas esferas de oro de tal modo que permitieran que una parte de su superficie quedara expuesta a un flujo controlado de aire.

Al finalizar su proceso y analizar cada esferita, encontró que la superficie diametralmente opuesta a la que se expuso al flujo de aire, estaba corroída (Figura 5).

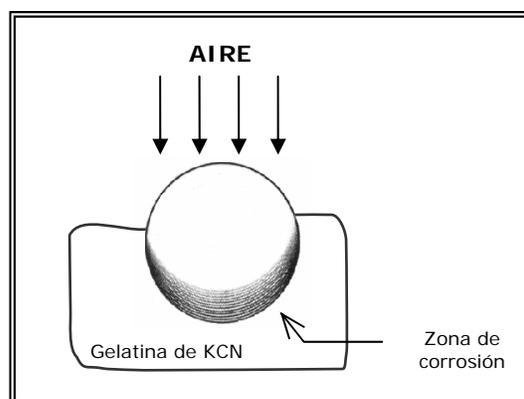


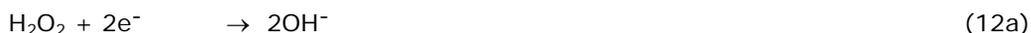
Figura 5: Sección esquemática que ilustra el fenómeno electroquímico observado en el experimento de Thompson.

La explicación para este fenómeno es que la superficie no expuesta actuó como un ánodo, en tanto que la otra actuó como cátodo al haber quedado expuesta una celda concentrada de oxígeno en sí, con el aire suministrado (Habashi, 1999). De esta manera queda demostrado que el oro actúa como un ánodo durante el proceso electroquímico con las reacciones de media celda siguientes:

Reacción anódica:



Reacción catódica:



I.A.2 Aplicaciones del proceso de lixiviación con cianuro

Gracias a la vasta experiencia acumulada durante el largo periodo de aplicación de este método, la cual ha desencadenado que el proceso básico aplicado en sus inicios, alcance en la actualidad, una diversificación y un grado de especialización tal, que no sería apropiado hacer una descripción genérica de él.

En la Figura 6, además de observarse la clasificación mostrada de las menas auríferas, permite elegir la variante del proceso más conveniente para lixiviar la mena en cuestión.

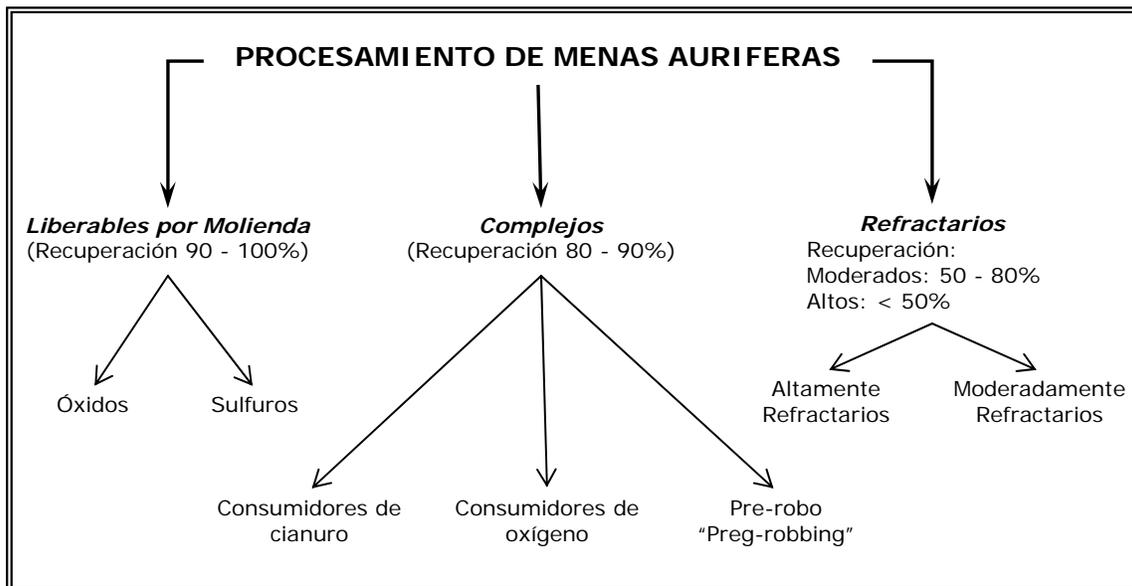


Figura 6: Selección de rutas de procesamiento (La Brooy et al., 1994), contenido en Reuter (1998).

En general los minerales *liberables por molienda* dan recuperaciones mayores al 90 % dentro de los tiempos convencionales de 15 a 30 horas, arrojando soluciones con un contenido que varía entre 100 y 250 ppm de oro (Reuter, 1998).

Las menas auríferas por lo común están asociadas a una gran variedad de minerales que impactan negativamente en el consumo de reactivos y en la recuperación, por ejemplo, en los minerales sulfurosos comúnmente se encuentran: pirrotita ($\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$), marcasita (FeS_2), covelita (CuS), calcocita (Cu_2S), sulfuros de arsénico, antimonio y zinc entre otros y para el caso de los minerales oxidados, el óxido de hierro normalmente es el que recubre al oro (Reuter, 1998).

A medida que se incrementa el contenido de estos minerales, aumenta el consumo de oxígeno y/o cianuro e inclusive si el oro (Au) se encuentra como aleación natural en forma de electrum (AuAg₂), calverita (AuTe₂), auroestibinita (AuSb₂) o maldonita (Au₂Bi), su recuperación seguirá siendo no menor al 80 % como se observa en la Figura 6 (Reuter, 1998).

Cuando la recuperación cae por debajo del 80 %, uno puede empezar a hablar de menas refractarias^a, varias son razones por las cuales dichas menas se comportan así, en general es porque el oro se encuentra fijo o atrapado y no en estado libre para ser complejado por el cianuro, debido a las causas siguientes:

- Fijación física entre varios minerales asociados.
- Fijación química como aleaciones o compuestos.
- Substitución de oro dentro de la red cristalina de un sulfuro.
- Pasivación de la superficie del oro por la formación de una capa química según Van Deventer y Lorenzen (citado por Reuter, 1998).

El tratar aunque sea muy brevemente las características de los procesos que involucren lixiviar minerales en las 3 clasificaciones anteriores, sería muy extenso y quedaría fuera de los objetivos de este trabajo, sin embargo, existe un acervo bibliográfico al respecto bastante amplio y muy difundido en varios idiomas, por lo que, a manera de ejemplo, puede mencionarse que el proceso para los minerales *liberables por molienda*, después de una simple trituración y molienda en húmedo, el oro queda expuesto y listo para ser lixiviado, a través de las tres operaciones básicas siguientes:

- a) Espesamiento de la pulpa proveniente de la etapa de molienda.
- b) Lixiviación / Extracción del oro/plata a partir de su mena, mediante soluciones aireadas de cianuro de sodio.
- c) Separación de la solución cargada de los sólidos remanentes por filtración u adsorción sobre carbón activado.

Los procesos a nivel industrial para este tipo de minerales se llevan a cabo en tanques de lixiviación llamados *Pachuca*, que son de forma cilíndrica con fondo cónico (60°) y dimensiones convencionales de 10 m de diámetro y 15 – 16m de altura total.

La alimentación de la pulpa, el cianuro y los aditivos para regular el pH se vierten por la parte superior. La pulpa se mantiene en suspensión, a través del suministro de aire comprimido que se hace por el fondo del tanque, el que a su vez aporta el oxígeno necesario para la reacción. De acuerdo con Adamson (1972), es precisamente lo simple de su operación y la baja inversión en equipo y construcción del *Pachuca*, que lo hace tan atractivo al compararlo con otros diseños de tanques.

Los factores comprobados que tienen un impacto directo sobre este proceso son:

- o Efecto del tamaño de partícula.
- o Flotación (si es el caso y de manera previa a la lixiviación).
- o Temperatura de la pulpa.
- o Valor de pH de la pulpa durante la etapa de lixiviación.
- o Concentración de cianuro durante la etapa de lixiviación.
- o Concentración o nivel de oxígeno disuelto durante la etapa de lixiviación.

En síntesis, las principales razones por las cuales el proceso de cianuración se aplica para lixiviar prácticamente cualquier mena aurífera en cualquiera de sus múltiples modalidades por complicadas y específicas que parezcan, son:

- 1.- El cianuro es un agente complejante no oxidante por lo que sólo puede reaccionar con un limitado número de metales presentes en las menas: Au, Ag, Cu y Fe, principalmente.
- 2.- La disolución requiere de un pH elevado, lo cual significa que no hay una dilución excesiva de la mayor parte de los componentes de la mena.
- 3.- Su bajo costo debido a la simpleza de sus operaciones unitarias.

I.B HALÓGENOS

Con base en la revisión realizada por Hiskey y Atluri (1988) sobre la química de la disolución de oro y plata en diferentes lixiviantes, se encontró que los halógenos Cl, Br y I muestran ciertas características especiales para lixiviar dichos metales a partir de minerales o de concentrados con complejos de sulfuros.

De acuerdo a Qi y Hiskey (1991), la estabilidad en solución acuosa para los complejos de oro con haluros se incrementa en el orden siguiente: $Cl^- < Br^- < I^-$, además, mencionan que Finkelstein y Hancock, después de haber estudiado la estabilidad de varios complejos auroso y áurico en forma de diagramas de potencial estándar, demostraron que el Au (I) tiene mucho mayor afinidad por ligandos débilmente polarizables que en forma de Au (III). Esto puede comprobarse al observar las figuras 7, 8 y 9, pues las zonas de intersección entre los dominios de estabilidad de cada complejo con el del agua es en los dos estados de oxidación mencionados y además, el tamaño de la zonas aumenta en ese mismo orden.

I.B.1 Cloro

El uso del cloro como lixiviante de metales preciosos no ha tenido mucho éxito en parte posiblemente a la formación de una sola especie estable (AuCl_4^-) como complejo en solución acuosa, bajo condiciones de acidez y oxidación extremas, al observar la región del dominio de estabilidad de su complejo en el agua de la Figura 7.

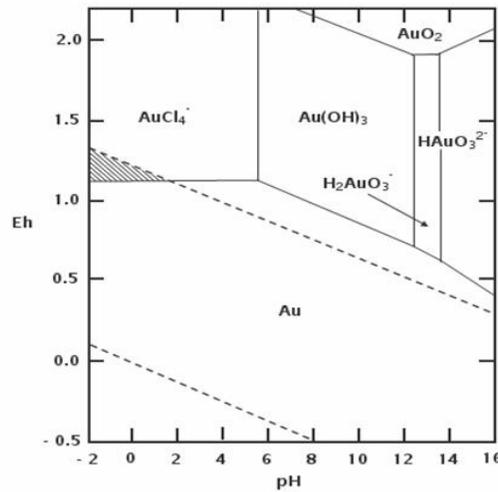
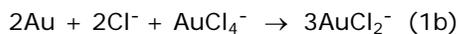


Figura 7: Diagrama de Pourbaix para el sistema Au-Cl-H₂O a 25°C para $[\text{Au}] = 10^{-5}$ M y $[\text{Cl}] = 10^{-2}$ M (Hiskey y Atlury, 1988).

La ecuación que describe la reacción total es:



Según los resultados de los estudios a nivel electroquímico por ciertos autores, contenidos en el trabajo de Qi y Hiskey (1991), existen al parecer otras complicaciones, como por ejemplo, pasivación en la reacción debido a la formación de finas películas tanto de óxido e hidróxido de oro como de oxígeno adsorbido y la evolución de cloro y oxígeno a partir de ciertos valores de potencial (1.6V). Sin embargo, se han realizado investigaciones que han logrado muy buenos resultados sobre la aplicación de procesos de lixiviación clorinada como el que se describirá en seguida.

Viñals y colaboradores (1991), lixiviaron oro, plata y plomo en soluciones ácidas clorinadas, a partir de un complejo de plumbojarosita, anglesita, sulfato férrico y azufre elemental, contenidos en una matriz de hematita encontrada en los vestigios intemperizados por más de un siglo de una tostación sulfatante de una pirita, en el suroeste de España.

El 70 % de la plata se encontraba en forma de solución sólida en la plumbojarosita $[(\text{Pb}_{0.5})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ y el oro en partículas menores a 1 μm .

Sus experimentos los realizaron en un reactor de vidrio de 1L de capacidad con agitación mecánica y reflujo a presión atmosférica bajo condiciones muy controladas, en las que evaluaron la influencia o efecto de los factores siguientes:

- Temperatura.
- Concentraciones de HCl y CaCl_2 .
- Densidad de la pulpa.
- Concentración del hipoclorito (exclusivamente para lixiviar el oro).

El resultado obtenido fue extraer en una hora entre 90 y 95 % del oro, plata y plomo, bajo las condiciones siguientes: CaCl_2 , 300 g/L; temperatura de 90°C ; potencial de 900mV; densidad de pulpa de 1:2.5; HCl, 0.3-0.5M; Cl_2 , 0.6-4.0 Kg/t, dependiendo de la cantidad de azufre en la muestra.

I.B.2 Bromo

En la Figura 8 se observa que este elemento puede formar dos complejos estables de oro en solución acuosa según las zonas de intersección entre los dominios de estabilidad de cada complejo con el del agua en forma de Au (I) y Au (III), a diferencia del cloro, lo cual significa que se requieren condiciones menos oxidantes y de acidez.

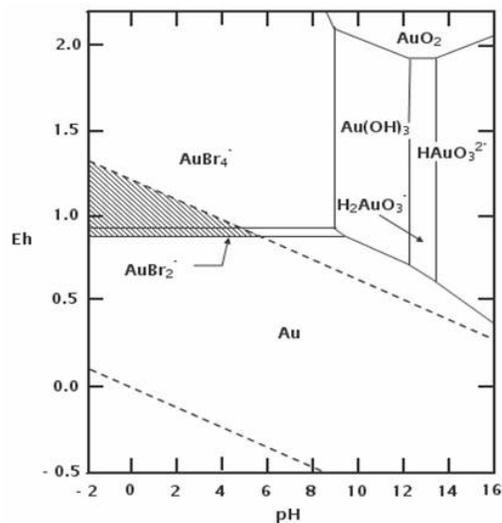


Figura 8: Diagrama de Pourbaix para el sistema Au-Br- H_2O a 25°C para $[\text{Au}] = 10^{-5}$ M y $[\text{Br}] = 10^{-2}$ M (Hiskey y Atlury, 1988).

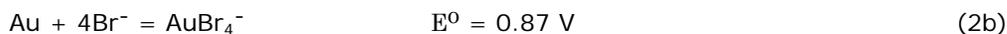
Basado en una revisión bibliográfica, no muy amplia por cierto, sobre la aplicación del bromo para lixiviar oro, se indica que hay dos períodos de actividad muy separados entre sí. El primero data desde finales del siglo XIX hasta los años 40 y el segundo a partir de los años 80, en donde se inició el desarrollo de una fuente de bromo y sobre todo de manejo más seguro y específicamente para soluciones lixiviantes, conocida bajo la línea de productos GEOBROM*, ya que el bromo es un líquido corrosivo y de baja presión de vapor.

Exceptuando el manejo del bromo/bromuro, sería una tecnología más limpia y de menor inversión para atenuar el impacto ambiental.

El primer registro sobre el uso del bromo como lixivante de oro a partir de una mena, fue el proceso de Schaeffer en una patente de 1882, el cual fue mejorado por Hinman en 1885 al descubrir la necesidad de un exceso de bromo y la regeneración del mismo durante el proceso de disolución de oro a partir de minerales, el que fue mejorado aún más en 1903 por Cassel, pues fue el primero en usar el medio alcalino para recuperar bromo en forma de bromatos y así producir bromo *in situ* por acidificación (Pesic y Sergent, 1993).

En 1942, Fink y Putnam patentaron un proceso en el cual adicionaban cloro para que sirviera, tanto en la producción *in situ* de bromo, como para la regeneración del mismo (Pesic y Sergent, 1993).

Dadgar (1989), propone que la disolución del oro en soluciones bromadas es un proceso electroquímico que puede representarse por la ecuación 2b.



A pesar de la escasa literatura al respecto, es conveniente hacer una reseña, de los trabajos estudiados, por las aportaciones en su contenido a nivel químico, en la disolución del oro usando soluciones bromadas y por los resultados que en algunos casos fueron muy buenos y demuestran la aplicabilidad de este lixivante alternativo.

Pesic y Sergent (1993), estudiaron el mecanismo de disolución de oro con bromo elemental usando la técnica de disco rotatorio. Los principales parámetros estudiados fueron la concentración de bromo/bromuro (Br/Br^-), velocidad de agitación, pH y la temperatura, así como, también el efecto en la velocidad de reacción de cloruro de sodio (NaCl), manganeso (Mn), peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y de los ácidos siguientes: bromhídrico (HBr), sulfúrico (H_2SO_4), nítrico (HNO_3) y clorhídrico (HCl). Algunas de las conclusiones más importantes que obtuvieron en su investigación son:

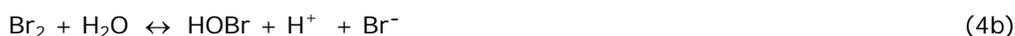
* Marca registrada por la Great Lakes Chemical Corporation, West Lafayette, Inc.

- 1) El mecanismo de reacción es del tipo electroquímico/químico, en donde el componente electroquímico es responsable de la formación del (AuBr_2^-) , en tanto que el componente del mecanismo químico se encarga de disociar el complejo anterior en una forma mas estable como (AuBr_4^-) , la cual pasa a solución.
- 2) El pH no afecta la velocidad de disolución en el intervalo de 1 a 7 y de ahí en adelante, la velocidad disminuye en la medida que se incrementa el valor de pH.
- 3) El ion bromuro (Br^-) es imprescindible para que se logre la disolución.
- 4) El ion manganeso (Mn^{2+}) y el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) presenta efectos negativos en la velocidad de reacción.
- 5) La velocidad de disolución del oro en bromo es 21 veces mayor comparada con la obtenida con cianuro y cerca de 10 veces comparada con la de tiourea.

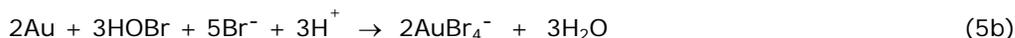
De acuerdo a Trindade et al., (1994), si el bromo se usa como agente oxidante la reacción de disolución puede representarse por:



en donde el ion bromuro (Br^-) es el agente complejante. Se conoce que el bromo en solución acuosa se hidroliza en forma de ácido hipobromoso según la reacción siguiente:



Por lo tanto si el HOBr se desempeña como agente oxidante, entonces el oro puede disolverse de acuerdo a:

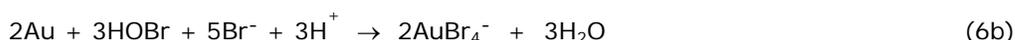


El trabajo de los mencionados autores consistió en evaluar, mediante la técnica de disco rotatorio, el efecto de la velocidad de rotación, tiempo de lixiviación, temperatura y la concentración de agentes oxidantes como el ion férrico (Fe^{3+}), el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) al 30 % y el hipoclorito de sodio (NaClO), sólo o combinados entre sí, en la lixiviación de oro con soluciones bromadas con la intención de encontrarle aplicabilidad a este método, ya que no se tenía conocimiento de su aplicación en metalurgia extractiva. La síntesis del resultado de su investigación es:

- La velocidad de disolución del oro fue casi el triple, comparada con la de un proceso convencional de cianuración, por el efecto combinado del Fe^{3+} / H_2O_2 .
- La temperatura es un factor importante, ya que la velocidad de reacción aumentó 2.5 veces al elevar la temperatura de 15 a 30°C.

Dadgar (1989), compara la extracción, recuperación y aspectos económicos durante la lixiviación de oro, usando la cianuración y soluciones de bromo en dos concentrados refractarios que fueron sometidos a una tostación, debido a su alto contenido de carbono (10-13 %) y azufre (12-15 %).

En sus experimentos con solución bromurada utilizó bromuro de sodio (NaBr) y GEOBROM 3400* como fuentes de ion bromuro para su solución lixivante, quedando la reacción que describe la disolución de oro con este producto como sigue:



De acuerdo con la reacción 6b, el oro se oxida primero a Au^{3+} por el HOBr para luego estabilizarse en forma del complejo AuBr_4^- por la acción del ion bromuro.

Las condiciones experimentales bajo las cuales obtuvo recuperaciones del orden del 95 % con ambos métodos fueron: temperatura ambiente, pH de 4 a 6 y potenciales de oxidación entre 0.7 y 0.9 V, en un lapso de 6 horas, el cual fue 8 veces menor que el de cianuración.

En el trabajo realizado por Quijano et al. (1993), se investigó la recuperación de oro y plata a partir de una mena oxidada procedente de México, la aplicación de bromo como lixivante directo y como un pre-tratamiento de acidificación para el mismo método. El resultado obtenido y comparado contra el de cianuración de la misma mena, demostraron que el uso de bromo es muy prometedor y por tanto se requieren más investigaciones al respecto.

I.B.3 Yodo

Resulta curioso descubrir que las primeras aplicaciones de sistemas yoduro/yodo fueron para recuperar oro a partir de materiales electrónicos y otros desechos similares y de ahí que su desarrollo sea promovido principalmente por no metalurgistas.

Entre los primeros en proponer el uso de soluciones conteniendo yoduro (I^-) para lixiviar minerales auríferos están McGrew y Murphy (Qi y Hiskey, 1991), quienes en 1985 lograron recuperar el 80 % del oro a partir de un mena con matriz de marcasita (FeS_2).

Su proceso fue básicamente una lixiviación en columna mediante una solución en donde había una combinación de yoduro/yodo, siendo este último el que actuaba como agente oxidante. El oro se recuperaba mediante carbón activado y el excedente de yoduro formado durante el proceso, era oxidado electroquímicamente a yodo mediante una celda de diafragma especial.

En la Figura 9 se observa que el yodo puede formar complejos con el oro en dos formas, dependiendo del número de oxidación del oro, en AuI_4^- y AuI_2^- , siendo el complejo de Au(I) el más apropiado para los potenciales REDOX típicos de soluciones yodadas, en las cuales, las especies oxidantes principales son el I_2 y el I_3^- .

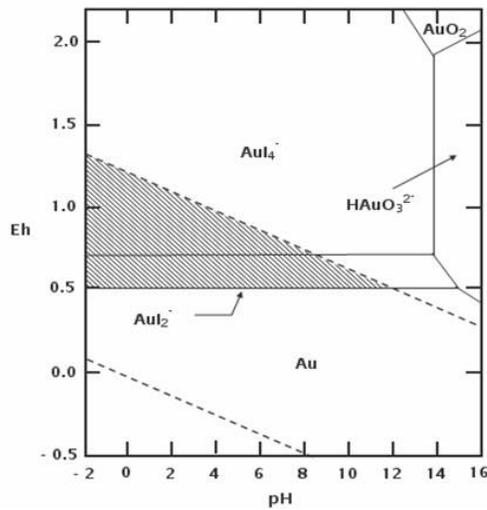


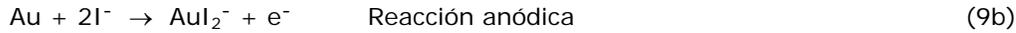
Figura 9: Diagrama de Pourbaix para el sistema Au-I-H₂O a 25°C para [Au]=10⁻⁵ M y [I]= 10⁻² M (Hiskey y Atlury, 1988).

El yodo elemental al igual que el bromo, es muy poco soluble en agua pura, sin embargo, su solubilidad aumenta al incrementarse la cantidad de iones yoduro. La disolución da lugar a la formación de múltiples iones como: I_3^- , I_4^{2-} , I_5^- e I_6^{2-} .

En las reacciones 7b y 8b se describe el proceso para el caso de ion triyoduro.



Según los trabajos de Qi y Hiskey (1991) y Davis et al. (1993), la disolución del oro en un electrolito iodado es un proceso electroquímico que puede representarse como:



Este sistema de lixiviación posee ciertas ventajas como su bajo potencial de oxidación y la buena estabilidad en solución acuosa, comparado con los otros halógenos.

El resultado de la revisión bibliográfica realizada indica que la mayoría de los trabajos están enfocados en comprender los mecanismos y la cinética de reacción para el proceso de disolución de oro, a través de la termodinámica y técnicas electroquímicas en las que se evalúa el efecto de diferentes condiciones como el pH, concentraciones del ion yoduro, temperatura y agentes oxidantes.

En general los experimentos se realizaron a temperatura ambiente y coinciden los resultados en que el yodo elemental demuestra ser el mejor agente oxidante bajo un pH de 2.7 a 11.5, al compararse con sistemas en donde actúa en combinación con el hipoclorito y el peróxido de hidrógeno, siendo clave la relación yodo-yoduro (Davis et al., 1993 y 1991).

De acuerdo al estudio de Qi y Hiskey (1991), al hacer una comparación entre este sistema con el de cianuro, bajo las condiciones estudiadas, encontraron que la velocidad de disolución del oro fue de $2.6 \times 10^{-9} \text{ mol/cm}^2 \text{ s}$, la cual resultó ser muy similar, a la obtenida en sus propios experimentos de cianuración y que se puede considerar representativa de un proceso convencional.

I.C TIOCIANATO

La efectividad del tiocianato para disolver oro con ayuda de algún agente oxidante quedó demostrada en 1905 por H. A. White, sin embargo, no fue sino hasta 1986 que C. A. Fleming sintetizó las investigaciones sobre el uso de este compuesto (Barbosa-Filho y Monhemius, 1994). A partir de entonces se han dedicado más investigaciones sobre la aplicación de este potencial lixivante, sobre la termodinámica, cinética de reacción y el efecto de algunos oxidantes como el ion férrico.

En la Figura 10 se observa que el tiocianato (SCN^-) forma dos tipos de complejos estables con el oro en solución acuosa, siendo el $\text{Au}(\text{SCN})_2^-$ la especie más favorable, al requerir menores condiciones oxidantes y abarcar una mayor área en el intervalo de pH.

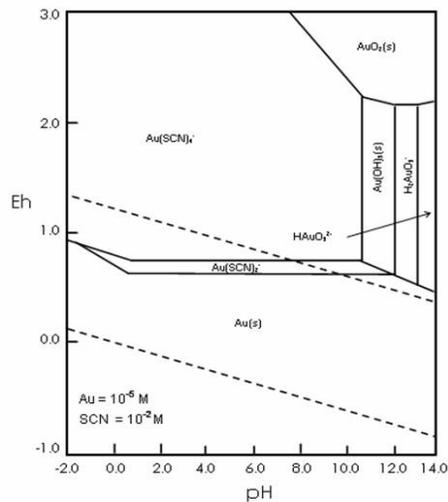


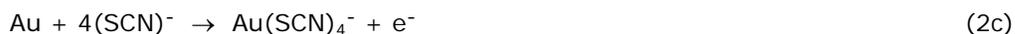
Figura 10: Diagrama de Pourbaix para el sistema Au-SCN-H₂O a 25 °C para [Au]=10⁻⁶ M y [I]=10⁻² M (Barbosa-Filho y Monhemius, 1994).

De acuerdo a las conclusiones del trabajo de Broadhurst y Du Preez (1993), los resultados de su estudio termodinámico pueden aplicarse para predecir la factibilidad, determinar el óptimo de los parámetros experimentales y los factores que afectan la disolución del oro en soluciones ácidas oxidantes de hierro (III)/tiocianato/sulfato/agua.

La lixiviación con tiocianato se lleva a cabo a un pH de 1 a 2, lo cual permite usar el ion férrico (Fe³⁺) como un agente oxidante.

El mecanismo de disolución en un sistema hierro (III)/tiocianato esta directamente vinculado con un proceso de autoreducción, en el cual el hierro (III) pasa a hierro (II) espontáneamente en tanto que el tiocianato es oxidado, dando lugar a la formación de múltiples especies intermedias, en particular el ion tritocianato (SCN)₃⁻ y el tiocianógeno (SCN)₂, quienes actúan como oxidantes y a su vez como complejantes del oro. Sin embargo, estos compuestos deben estar formándose de manera continua, ya que tienden a hidrolizarse con relativa facilidad hacia especies más estables, siendo esta última condición, la mayor desventaja que tiene el sistema (Barbosa-Filho y Monhemius, 1994).

Las reacciones que pueden describir este comportamiento son:



En el caso de usar el ion férrico como agente oxidante:



El resultado del trabajo de Barbosa-Filho y Monhemius (1994), fue el haber alcanzado en sus mejores condiciones, velocidades de disolución del oro a temperatura ambiente equiparables con las alcanzadas mediante la aplicación del sistema yoduro/yodo, usando desde luego, concentraciones similares en cada caso, debido al efecto sinérgico logrado por el uso combinado del I_2/I^- con el Fe^{3+} como agentes oxidantes, además de formar algunas especies mixtas de mucho mayor estabilidad como el I_2SCN^- ó el $I(SCN)_2^-$.

Lo cual representó una ventaja para el sistema yoduro/yodo al disminuir considerablemente la concentración de I_2 en solución, minimizar a la vez sus pérdidas por evaporación y darle mayor estabilidad al sistema hierro (III)/tiocianato.

I.D TIOSULFATO AMONIAL

Los tiosulfatos son compuestos que contienen el grupo $(S_2O_3)^{2-}$ cuya alta capacidad complejante se debe al poder reductor del azufre contenido como sulfuro en su única estructura $[S-SO_3]^{2-}$.

Los dos compuestos más importantes de tiosulfato son el de sodio ($Na_2S_2O_3$) y el de amonio $[(NH_4)_2S_2O_3]$, siendo este último el de mayor aplicación.

Li et al., (1995), mencionan que Jiang et al., propusieron el mecanismo de reacción para la disolución de oro en soluciones de tiosulfato amoniacal basados en un modelo desarrollado a partir de mediciones electroquímicas como el que se muestra en la Figura 11 y se describe a continuación.

Durante la fase de oxidación, en la superficie del oro ocurre la complejación con el amonaco en primer lugar, para luego reaccionar con el tiosulfato y formar un complejo más estable antes de pasar a la solución. Este complejo es simultáneamente reducido al separar el electrón aportado por el oro y oxidado por el oxígeno una vez que ha entrado en solución, de este modo, el amonaco cataliza la disolución anódica del oro en tanto que el cobre cataliza el proceso catódico (la descarga de oxígeno).

De esta manera explican ellos claramente la función del amonaco y del cobre durante la lixiviación, sin embargo, sugieren que dicha propuesta debe ser comprobada de preferencia, por estudios de espectroscopia *in-situ*.

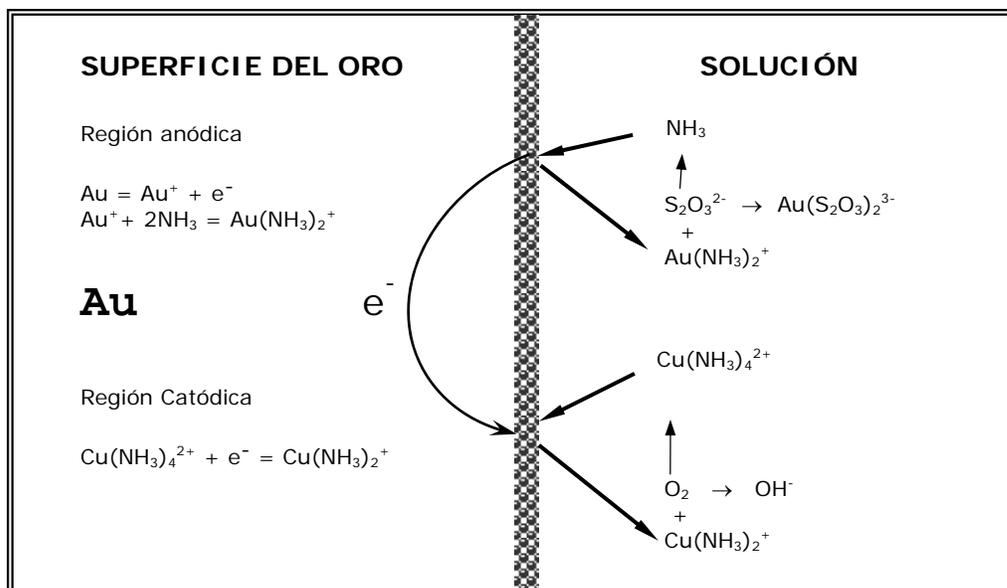
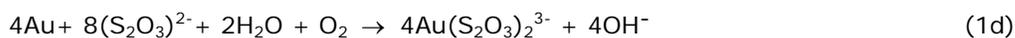


Figura 11: Modelo del mecanismo electroquímico-catalítico de la lixiviación del oro en tiosulfato amoniacal (Jiang et al., 1993; citado por Li et al., 1995).

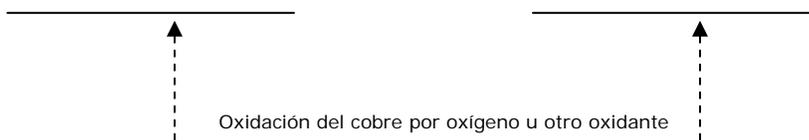
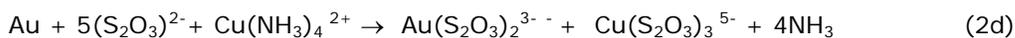
La mayoría de los estudios con este lixiviante se realizan a nivel laboratorio con diferentes tipos de minerales auríferos finamente molidos en tanques agitados o bien, con discos rotatorios.

La química del sistema de tiosulfato amoniacal hasta 1995 no había sido comprendida en su totalidad, ya que existen controversias entre los puntos en desacuerdo que establece cada uno de los autores, como por ejemplo la función del cobre durante la lixiviación, sin embargo, parece que todos concuerdan en que existen tres componentes esenciales: amoníaco, tiosulfato y cobre, entre los cuales existen diversas reacciones que dan como resultado la disolución del oro e influyen en la velocidad de reacción.

La disolución del oro con tiosulfato se realiza conforme a la reacción siguiente:



La cual fue modificada (Li et al., 1995), para demostrar la influencia del cobre como catalizador durante la disolución, como se describe a continuación.



El tiosulfato estabiliza el oro y la plata en solución, mientras que el amoníaco y el cobre en el sistema, aceleran la reacción.

Las regiones de estabilidad para los compuestos de oro en soluciones de tiosulfato amoniacal se observan en la Figura 12.

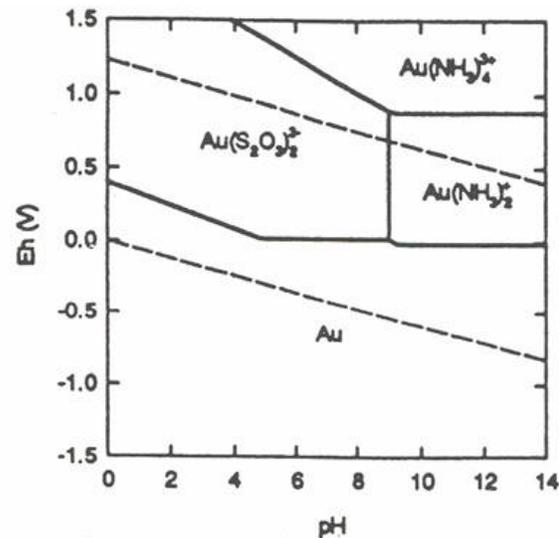


Figura 12: Diagrama de Pourbaix para el sistema $Au-(S_2O_3)_2^{2-}-NH_3-H_2O$ a $25^\circ C$ para $[Au]=5 \times 10^{-5}$ M, $[NH_3]=10^{-1}$ M y $[(S_2O_3)_2^{2-}]=10^{-1}$ M. (Li et al., 1995, 1994).

Los iones tiosulfato son metaestables y tienden a sufrir una descomposición química en solución acuosa, entre los múltiples factores que afectan la estabilidad son: (a) la pureza del agua, (b) la concentración de tiosulfato, (c) pH, (d) la presencia de ciertos metales o aleaciones, (e) la presencia de ciertas sulfobacterias, (f) la exposición a los rayos ultravioletas, y quizá el más importante es la temperatura, pues al incrementarse, la estabilidad disminuye.

Solamente en las investigaciones de la Newmont Gold Company en Nevada, EUA han lixiviado industrialmente con tiosulfato minerales auríferos de baja ley contenidos en matriz carbonosa y sulfurosa después de un pre-tratamiento con bacterias, con la cual se demuestra la efectividad de este proceso.

En México existe una planta piloto para recuperación de oro y plata a partir de las colas residuales de una vieja planta de cianuración en "La Colorada", Sonora, las cuales poseen un alto contenido de manganeso. El resultado de estas pruebas fue haber logrado una recuperación de oro del 85 % y el 75 % de la plata, en un lapso de dos horas. (Li, et al., 1995).

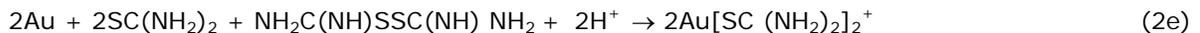
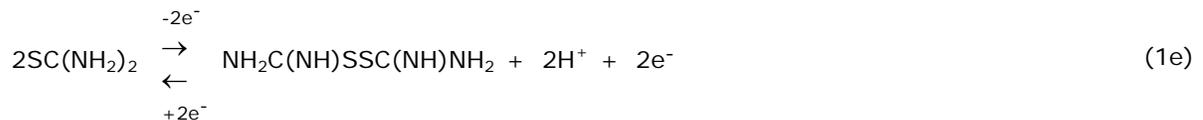
I.E TIOUREA

La tiourea es un compuesto orgánico cuya estructura molecular conocida $[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]$, le permite formar complejos con gran facilidad debido al átomo de azufre contenido como sulfuro.

Debido a esto, muchos investigadores y compañías mineras que han experimentado con este lixiviante, proponen continuar impulsando el desarrollo de este método, pues se han encontrado tres principales ventajas comparativas, contra el convencional proceso de cianuración, que son: baja toxicidad, la cinética de reacción de la tiourea es casi diez veces mayor y su baja tendencia a formar complejos con elementos "cianicidas" como el Cu, As, Sb, Zn y Pb.

El principio para la complejación del oro y plata se debe a la oxidación propia que sufre la tiourea a un compuesto llamado disulfuro de formamidina (ecuación 1e), el cual actúa como agente oxidante, formando los iones Au^+ y Ag^+ , esenciales para la formación de sus respectivos complejos estables en solución acuosa. El valor máximo de pH donde es posible mantener dichos complejos es alrededor de 4.3, que es precisamente el límite de estabilidad para el disulfuro de formamidina el cual puede observarse en la Figura 13.

Las ecuaciones que describen las reacciones para formar la complejación de oro y plata con tiourea y el disulfuro de formamidina son:



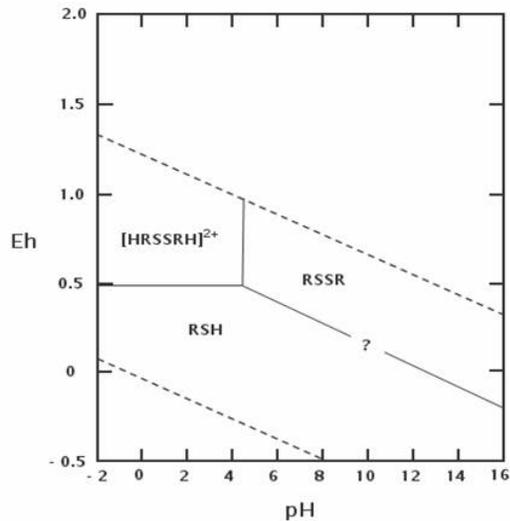


Figura 13: Diagrama de Pourbaix para el sistema $[\text{SC}(\text{NH}_2)_2] - \text{H}_2\text{O}$ a 25°C .

Elaborado a partir de los datos contenidos en Preisler y Berger (1947).

RSSR = Diusulfuro de Formamidina.

$[\text{HRSSRH}]^{2+}$ = Diusulfuro de Formamidina Protonada.

RSH = Tiourea.

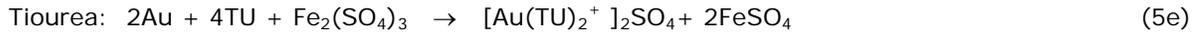
Las primeras aplicaciones considerables de tiourea fue la patente alemana concedida a la antigua I.G. Farbenindustrie en 1932 y los estudios realizados por Plaskin y Kozhukowa (citados por Kavanagh et al., 1994) en 1941, quienes reconsideraron sus trabajos para la aplicación de la tiourea en 1960.

Groenewald (1976), marcó el inicio de una segunda era en las investigaciones sobre la aplicación potencial de este sistema, al haber encontrado en soluciones ácidas de tiourea, el efecto sobre la velocidad de disolución de varios oxidantes, como el oxígeno, el ion férrico y el peróxido de hidrógeno. Entre sus conclusiones más importantes pueden mencionarse las siguientes:

- a) El ion férrico ayuda a generar muy altas velocidades al inicio, sin embargo, al pensar en un proceso a mayor escala (especialmente en un sistema de recirculación), no permitiría su aplicación debido a la formación de un complejo con la tiourea $(\text{FeSO}_4(\text{SC}(\text{NH}_2)_2))^+$.
- b) El peróxido de hidrógeno resultó ser el mejor agente oxidante y dar las más altas velocidades de reacción pero a costa de un excesivo consumo de tiourea.

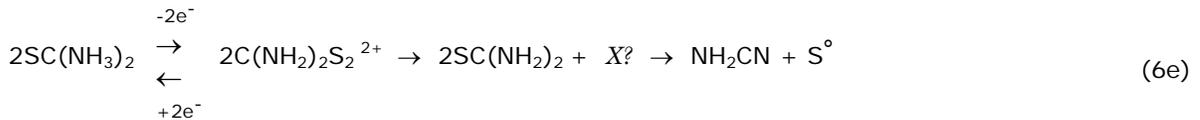
Las aplicaciones de la tiourea ocurrieron en contados casos en Francia, Australia, y a lo largo de la entonces Unión Soviética, sin embargo, no ha tenido mucho auge debido a los resultados desalentadores y contradictorios que aparecieron en la literatura y en las experiencias de los propios usuarios. Debido a ello un importante productor de tiourea en Alemania (SKW), llegó a involucrarse con las potenciales aplicaciones de este lixivante (Schultze, 1984).

Las causas que han limitado el desarrollo de este proceso según Schultze (1984), radican en su química al compararse con la cianuración; basta con observar las ecuaciones que describen sus respectivas reacciones (4e y 5e) y tener presente los puntos que se describen más adelante.



1. La tiourea emplea oxidantes en fase acuosa, por ejemplo: compuestos de ion férrico (Fe^{3+}) o el peróxido de hidrógeno (H_2O_2), en tanto que el cianuro toma el oxígeno en fase gaseosa del aire.
2. El complejo de tiourea formado es positivo, en tanto que el de cianuro es negativo, de ahí que se dificulte su recuperación.
3. Cinéticamente, la velocidad de disolución de la tiourea, está en función de la concentración de la misma y del oxidante.

Aunado a lo anterior, existe un excesivo consumo de reactivo debido a la elevada tendencia a la oxidación que sufre el disulfuro de formamidina, como se describe en la reacción 6e, siendo tal vez, su única y más grande desventaja.



$\text{X}^?$, representa un compuesto sulfinico desconocido.

Durante la primer etapa de oxidación de la tiourea se forma el disulfuro de formamidina, como producto de una reacción reversible, para luego continuar el proceso en dos etapas más, cuyos productos son el resultado de reacciones irreversibles, en las que se forma finalmente azufre elemental y cianamida.

El proceso de oxidación de la tiourea implica algo más que la pérdida del reactivo, ya que el azufre elemental se presenta en forma coloidal, formando una capa sobre la superficie del oro, pasivando de esta manera la reacción. Por otra parte, la baja recuperación de plata, puede atribuirse al compuesto sulfinico que favorece la formación de sales poco solubles y que se precipitan.

Uno de los avances más recientes para prevenir este problema, es la adición de un reductor como el SO_2 a la solución lixivante, como lo propone Schulze (1984).

Deschênes y Ghali (1988), alcanzaron en sus mejores condiciones experimentales, una recuperación de oro del 95.5 % y de plata del 85.5 % en 60 minutos, al lixiviar en tanques agitados con tiourea, un concentrado de calcopirita previamente tratado con ácido sulfúrico.

Las principales condiciones experimentales en las que pudieron alcanzar dichos resultados son: pulpa con 60 % sólidos, pequeñas adiciones de SO_2 y H_2O_2 como agente oxidante, mantener un pH menor a 1.5 y una temperatura de 40°C.

Sandberg y Huiatt (1986), al prelixiviar con FeCl_3 a 40°C durante seis horas un mineral con sulfuros complejos de plomo-zinc, alcanzaron extraer el 50 % del zinc y formar cloruros insolubles de plata y plomo, los cuales fueron lixiviados con tiourea, logrando extraer así, el 95.5 % del oro y el 85 % de la plata, disolviendo por último el cloruro de plomo remanente en una solución concentrada de NaCl , con la que fue posible recuperar el plomo mediante electrólisis.

En México y quizás en el mundo, el avance más reciente y prometedor con este lixivante es el proyecto conjunto entre la Universidad Autónoma Metropolitana (UAM) e Industrias Peñoles, para la extracción de oro y plata a partir de concentrados minerales, empleando tiourea electro-oxidada.

Este proceso aún se encuentra en fase experimental y se ha considerado ya la posibilidad de escalarlo a nivel planta piloto, de acuerdo a los resultados tan alentadores que hasta el momento se han alcanzado, no obstante, los propios investigadores de la UAM señalan que por lo pronto, su proceso no soluciona completamente el problema de la descomposición de la tiourea.

Es importante mencionar que para preparar una solución de tiourea, el solvente debe estar a un pH ácido, de lo contrario, la reacción de la tiourea con el agua será muy violenta.

II. ANTECEDENTES SOBRE DISOLUCIÓN DE ORO Y PLATA EN SOLUCIONES AMONIACALES

El amoníaco ha demostrado tener un gran potencial en la hidrometalurgia moderna, ya que se ha comprobado su alta capacidad como complejante para metales de transición como: cobre (Halpern, 1953), níquel (Bhantumkomol et al., 1982), cobalto (Vu y Han, 1977) e inclusive plata (Grybos y Samotus, 1982; Staravoytov et al., 2007), además de ser poco tóxico, relativamente económico y de fácil regeneración mediante evaporación, gracias a su baja presión de vapor y presentar operaciones de baja corrosividad al trabajarse en medio alcalino. Sin embargo, específicamente para el oro, no fue sino hasta que Skibsted y Bjerrum (1974 a,b), en su serie de estudios publicados, demostraron que el oro también puede formar complejos estables en solución amoniacal a 25°C, sin embargo, a esa temperatura, la velocidad de reacción es demasiado lenta.

No obstante que el resultado de su investigación estableció los principios para la lixiviación del oro en solución amoniacal, el pensar en su aplicación sobre diversas menas auríferas, sería un poco limitado al no tener suficiente información sobre la cinética del proceso de disolución y tal vez, esa sea la razón por la cual no hay mucha literatura disponible y concretamente, a partir de los años 90, es cuando un pequeño grupo de investigadores orientaron sus trabajos hacia el conocimiento de los fundamentos químicos implicados en el proceso de lixiviación, a través de estudios específicos a nivel laboratorio, bajo condiciones muy controladas y empleando oro elemental en forma de barras, esferas o discos, que permiten conocer o determinar por ejemplo: las especies formadas, los mecanismos de reacción, la cinética y la influencia de diversos factores como el pH, etc. Solamente algunos de sus trabajos los han realizado con menas minerales, especialmente las del tipo refractario, evaluando varios factores y sus modelos obtenidos en sus investigaciones precedentes.

El trabajo de Meng y Han (1993), podemos dividirlo en dos partes. La primera consistió en estudiar el comportamiento de tres menas refractarias y la influencia de la temperatura durante su lixiviación en un equipo autoclave con soluciones amoniacaes, usando el oxígeno y amina cúprica $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]$ como agentes oxidantes. Los resultados en cada caso de recuperación de oro vs tiempo de lixiviación, fueron comparados con los obtenidos en las mismas muestras mediante su lixiviación con solución de cianuro durante un lapso de 24 h, cuyas características y recuperaciones en cada uno de ellos son:

La mena N. 1 es un mineral aurífero con matriz de cuarzo (90 %) con sulfuros (pirita y arsenopirita) a un tamaño de -150 mallas (85 %). La recuperación obtenida fue del 60 %.

La mena N. 2 consistió de un concentrado por flotación rico en sulfuros, principalmente pirita, en la cual se cree que se hallaba el oro de manera asociada o bien ocluido, en la que se obtuvo una recuperación del 50 %.

La mena N. 3 fue un mineral de composición carbonosa y sulfuros, principalmente pirita, a un tamaño de -200 mallas, del que se obtuvo solo un 45 % de recuperación.

En las figuras 14, 15 y 16 se muestran los resultados gráficos obtenidos después de la lixiviación de cada uno de los minerales antes mencionados, así como también las condiciones bajo las cuales fueron alcanzados.

Meng y Han mencionan que la recuperación de plata en general fue mejor que la del oro en cada caso, además, el comportamiento que observaron en cada caso, los llevó a concluir que el proceso de oxidación en el oro aumenta a medida que el de los sulfuros disminuye.

Tabla II.1: Contenido en las muestras utilizadas por Meng y Han (1993).

Mena N.	Au (g/t)	Ag (g/t)	S (%)	C (%)	Fe (%)
1	8.8	23.8	3.3	-	3.13
2	49.0	245.0	30.7	-	11.29
3	6.8	<5.0	2.12	5.5	1.84

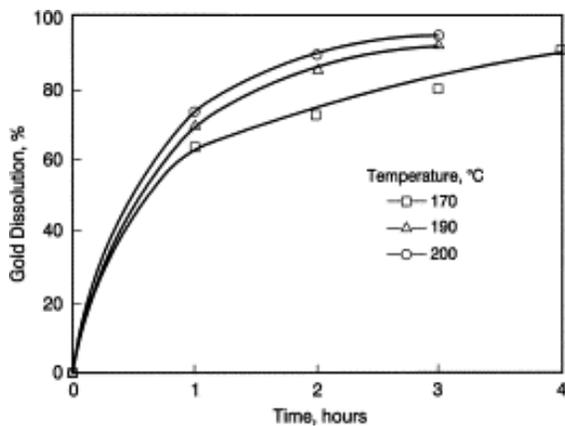


Figura 14: Recuperación de oro en función del tiempo para mena N. 1 a varias temperaturas. Cu(II) 5 g/L ; PO₂ 600 KPa; NH₃ libre 5.5 M; (NH₄)₂SO₄ 0.5 M (Meng y Han, 1993).

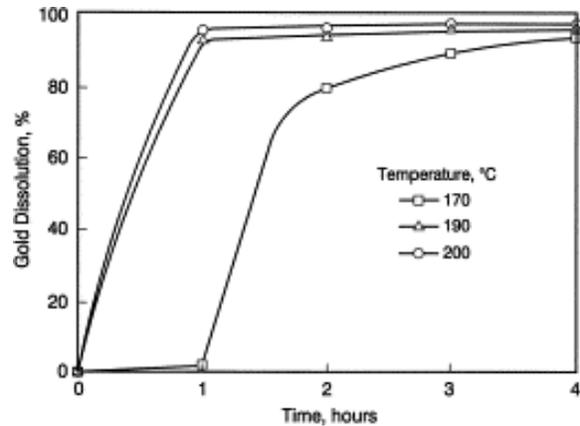


Figura 15: Recuperación de oro en función del tiempo para mena N. 2 a varias temperaturas. Cu(II) 5 g/L ; PO₂ 600 KPa; NH₃ libre 5.5 M; (NH₄)₂SO₄ 0.5 M. (Meng y Han, 1993).

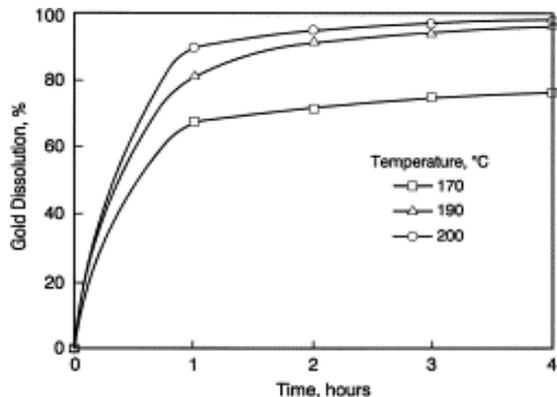


Figura 16: Recuperación de oro en función del tiempo para mena N. 3 a varias temperaturas. Cu(II) 5 g/L ; PO₂ 600 KPa; NH₃ libre 5.5 M; (NH₄)₂SO₄ 0.5 M (Meng y Han, 1993).

La segunda parte de su trabajo consistió en un estudio termodinámico, algunos aspectos cinéticos y los factores que les influyen como: la temperatura, concentración de amoníaco, velocidad de agitación y el efecto de algunos agentes oxidantes durante la lixiviación de oro elemental en soluciones amoniacales. Una de las conclusiones en esta parte de su investigación, fue proponer que el mecanismo de control de reacción es del tipo electroquímico.

La segunda referencia es el trabajo de Han y Fuerstenau (1997), el cual podemos dividir en tres secciones, las cuales se describirán de manera muy breve a continuación:

En la primera sección se hizo una revisión de los aspectos electroquímicos y cinéticos durante la disolución de oro elemental en equipo autoclave y soluciones amoniacales, en donde se considera el efecto de diferentes oxidantes y sus concentraciones, la concentración de amoníaco libre/ion amonio y otras sales en la velocidad total de disolución, en términos de la teoría del potencial mixto.

La segunda sección consistió en evaluar el efecto de la temperatura sobre la recuperación de oro vs tiempo, en la lixiviación de minerales refractarios de matrices carbonosa o de sulfuros, respectivamente, en un equipo autoclave con soluciones amoniacales, usando como agentes oxidantes el oxígeno (O₂) y la amina cúprica [Cu(NH₃)₄²⁺], la que a su vez actuó como catalizador.

Los resultados gráficos y sus condiciones se muestran en las figuras 17 y 18, solo como referencia, la recuperación de oro obtenida a partir de las mismas muestras no fue mayor al 70 % mediante una cianuración convencional.

En la tercer sección, se evaluó en otra serie de experimentos con los mismas menas, el efecto de la temperatura y el de combinar ciertas concentraciones del tiosulfato (S₂O₃)²⁻ con amina cúprica [Cu(NH₃)₄²⁺] como agentes oxidante/catalizador, solamente puede mencionarse que al comparar sus mejores resultados con el método anterior, se obtuvieron recuperaciones similares pero a mucho menor temperatura.

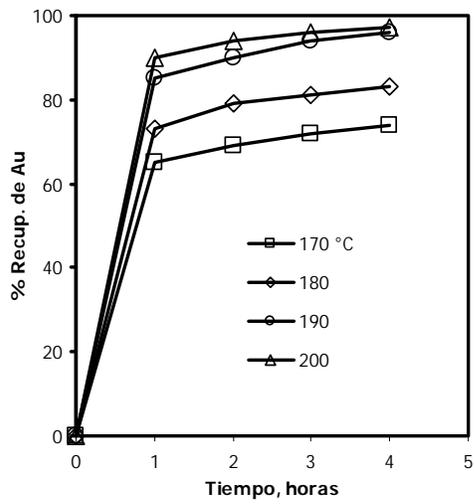


Figura 17: Recuperación de oro vs tiempo para un mineral refractario carbonoso a varias temperaturas. Cu(II) 10 g/L ; PO₂ 1000 KPa; NH₃ libre 3.5 M; (NH₄)₂SO₄ 0.5 M., densidad de pulpa 11% (Han y Fuerstenau, 1997).

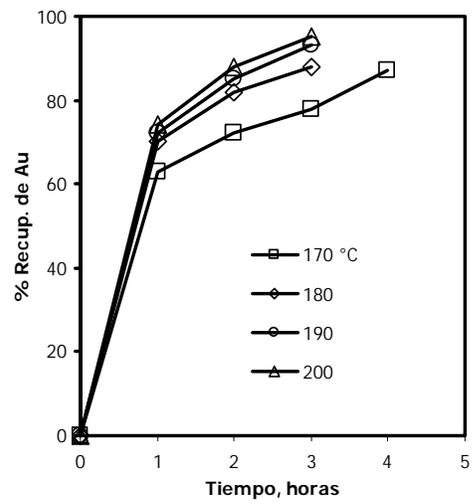


Figura 18: Recuperación de oro vs tiempo para un mineral refractario sulfuroso a varias temperaturas. Cu(II) 5 g/L ; PO₂ 600 KPa; NH₃ libre 5.5 M; (NH₄)₂SO₄ 0.5 M., densidad de pulpa 20% (Han y Fuerstenau, 1997).

III. CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA

El mineral que se utiliza en este trabajo proviene de la Unidad Minera Nueva Vizcaya, Durango, a partir del lote remanente utilizado por Mondragón, V., (1997), por lo que la caracterización del mineral es la misma. Solamente se hizo una determinación del contenido de oro en las muestras de cabeza que serán utilizados en la fase experimental y se indicarán en su momento.

El objetivo principal de este estudio es la identificación de las especies minerales de oro y plata, su asociación mineralógica, tamaño de partícula y el grado de liberación. Las técnicas empleadas para tal estudio fueron: microscopía óptica, difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y análisis químico cuantitativo.

III.A Especies Minerales

La identificación de las especies minerales y su proporción estimada se hizo mediante difracción de rayos X, microscopía óptica y electrónica, cuyo resultado se describe a continuación:

Minerales:

1) Oro nativo	Au	7) Hematita	Fe_2O_3
2) Plata nativa	Ag	8) Ilmenita	FeTiO_3
3) Argentita	Ag_2S	9) Magnetita	Fe_3O_4
4) Estromeyerita	$(\text{AgCu}_2)\text{S}$	10) Muscovita	$\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$
5) Calcopirita	CuFeS_2	11) Caolín	$\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9$
6) Pirita	FeS_2	12) Cuarzo	SiO_2

III.B Análisis por Microsonda Electrónica

Este método de análisis se empleó para determinar: especies minerales de oro y plata, su asociación con otros minerales, el tamaño de partícula y su grado de liberación.

La muestra original fue concentrada mediante líquidos densos (tetra-bromo-etano) obteniéndose las fracciones ligera y pesada, separando de ésta última, la porción magnética. De cada producto obtenido se elaboraron briquetas con resina, las cuales fueron pulidas y cubiertas con grafito antes de estudiarse en la microsonda electrónica.

En la briqueleta donde se identificaron las especies de oro y plata corresponde a la fracción pesada libre de minerales magnéticos, cuyos resultados se muestran en la Tabla III.1.

Tabla III.1: Resultados obtenidos por el análisis en microsonda electrónica.

Especie Mineral	Proporción Relativa	Liberación	Tamaño de Partículas (μm)	
			Intervalo	Promedio
Nombre	(%)	(%)		
Plata Nativa	46.47	86.79	9.8 – 50.8	33
Estromeyerita	36.71	43.03	4.2 – 78.0	60
Argentita	15.25	100.00	6.8 – 95.0	24
Oro nativo	1.55	100.00	4.6 – 7.6	6

III.C Análisis Químico Cuantitativo

Para poder determinar el contenido de los elementos de interés económico se emplearon dos técnicas de análisis químico cuantitativo: absorción atómica para cobre, plomo y zinc y copelación para oro y plata, cuyos resultados se muestran en la Tabla III.2.

Tabla III.2: Elementos de valor económico y su contenido.

Elemento	Contenido	Método de Análisis
Au	15.97 g/t	Copelación
Ag	643.43 g/t	Copelación
Cu	0.022 %	Absorción atómica
Pb	0.0172 %	Absorción atómica
Zn	0.0060 %	Absorción atómica

III.D Distribución de Valores

La distribución de valores por tamaño de malla después de una clasificación en húmedo, se muestra en la Tabla III.3, quedando el 85 % del mineral -100 mallas Tyler.

Tabla III.3: Distribución de oro y plata según los tamaños clasificados.

Distribución (#)	Retenido (%)	Acumulado Negativo	Ley (g/t)	
			Au	Ag
-35 +48	3.40	100.00	13.5	440
-48 +65	3.23	96.60	7.5	444
-65 +100	8.32	93.37	7.4	442
-100 +150	19.52	85.05	6.6	480
-150 +200	11.20	65.53	10.1	610
-200 +250	5.94	54.33	23.0	610
-250 +325	7.64	48.39	23.0	610
-325	40.75	40.75	23.0	610
Total	100.00			

IV. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

IV.A Aspectos Teóricos

Previamente al desarrollo experimental se realizaron una serie de consideraciones termodinámicas y electroquímicas basadas en la revisión bibliográfica y en las características del mineral, para poder así, determinar el equipo y los parámetros de lixiviación a utilizar.

IV.A.1 Consideraciones Termodinámicas

La solubilidad del oro en soluciones amoniacales ha quedado bien demostrada, mediante la formación de complejos amino (Skibsted y Bjerrum, 1974), (Meng y Han 1993).

Las especies formadas en un sistema de solución acuosa amoniacal pueden apreciarse en la Figura 19, en la cual se observa que el oro forma solamente dos complejos con el amoniaco, siendo diamín-auroso la única especie estable en solución acuosa, además de su estado elemental.

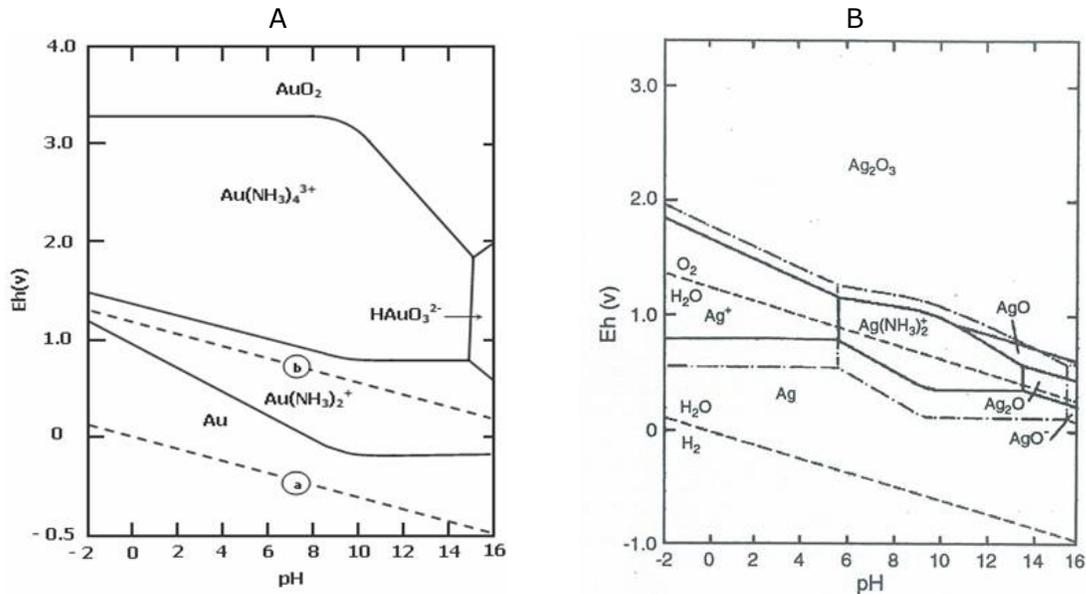
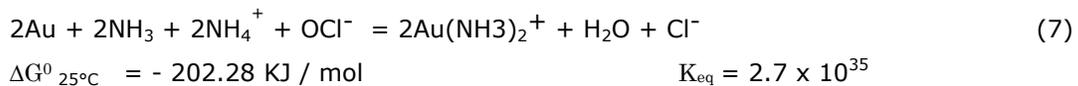
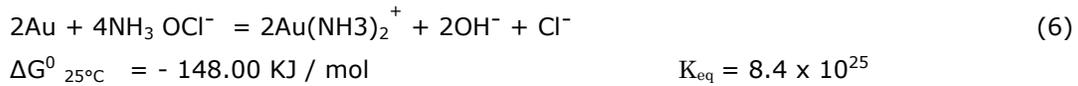
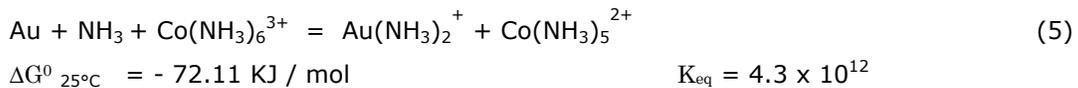
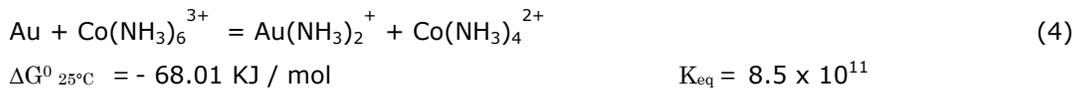
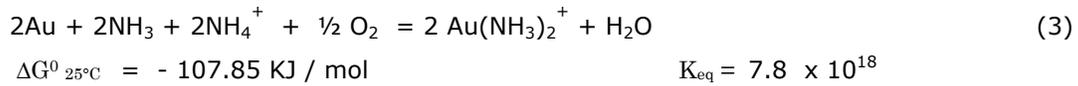
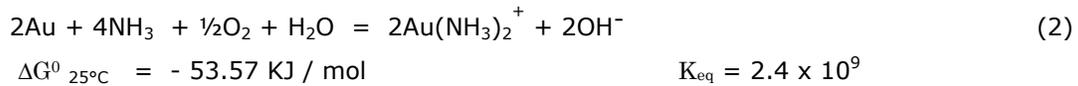
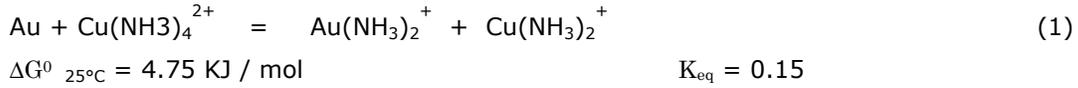


Figura 19: Diagramas de Pourbaix para oro y plata en solución amoniacal.

A) Sistema Au-NH₃-H₂O a 25°C para [Au]=10⁻⁴ M y [NH₃]=1 M (Meng y Han, 1993).

B) Sistema Ag-NH₃-H₂O a 25°C (Starovoytov et al., 2007).

Una vez que se ha demostrado que es posible disolver el oro con amoníaco en solución acuosa, también se requiere la presencia de algún agente oxidante en el sistema, por lo tanto, se han seleccionado siete posibles agentes oxidantes, de entre los de mayor aplicación en la metalurgia extractiva, cuyas reacciones se representan en las ecuaciones siguientes tomadas de Meng y Han (1993):



Con base en los valores de Energía Libre de Gibbs a 25°C ($\Delta G^0_{25^\circ\text{C}}$) y de las constantes de equilibrio (K_{eq}) que se muestran en cada una de las ecuaciones anteriores, también se comprueba que la disolución del oro en solución amoniacal con ayuda de los mencionados oxidantes es termodinámicamente factible a esa temperatura.

IV.A.2 Consideraciones Cinéticas

Todas las reacciones de lixiviación son heterogéneas y complejas por naturaleza, por lo que existen en la literatura diversos modelos propuestos que puedan explicar el proceso de disolución de un metal en soluciones acuosas.

Meng y Han (1993), desarrollaron un modelo que puede ser aplicado para el sistema considerado en este estudio, cuya síntesis se describe enseguida.

Si tomamos como ejemplo la reacción representada por la ecuación 1, la manera de medir los cambios en la concentración a nivel de la superficie del oro debido a las reacciones que tenga lugar con la amina cúprica, es mediante una ecuación diferencial que permita calcular el balance de masa de las especies de oro formadas.

Después de un amplio desarrollo para resolver la ecuación planteada y considerando las condiciones que se pueden dar al comenzar la etapa de lixiviación, llega a la conclusión de que existe un comportamiento lineal entre la cantidad de oro lixiviada y el tiempo en la etapa inicial del proceso.

Conforme a los resultados que obtuvieron en su experimentación todo pareció indicar que la velocidad total de disolución se encuentra limitada por una reacción heterogénea a nivel de la interfase sólido líquido, además de concluir que la energía de activación aparente de 47 a 86 kJ/mol también apunta a que el tipo de reacción química heterogénea es el mecanismo de control.

IV.A.3 Consideraciones Electroquímicas

Basado en modelos de disolución descritos por los autores, de investigaciones antecedentes, se asume que el modelo de disolución de oro en solución amoniacal es de naturaleza electroquímica o tipo REDOX a nivel de la interfase sólido-líquida, entre el oro y la solución lixiviante, el cual se representa en la Figura 20.

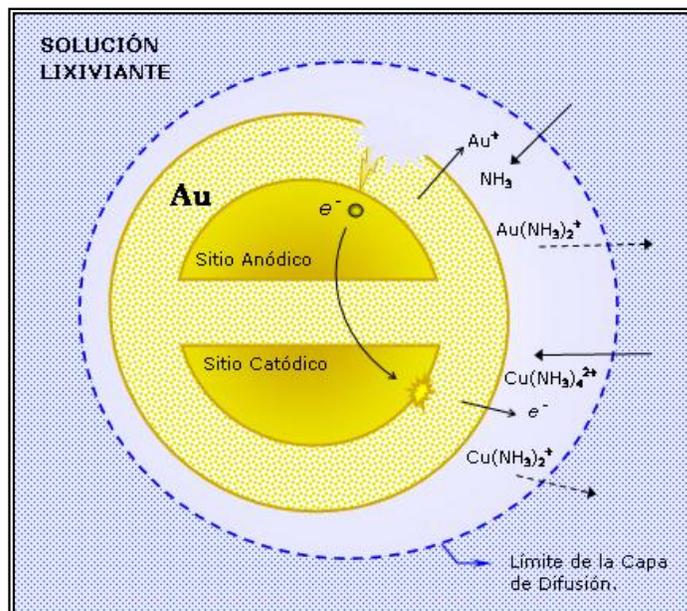


Figura 20: Esquema que representa el modelo del mecanismo electroquímico durante la lixiviación de una partícula de oro en solución amoniacal y amina cúprica.

La disolución anódica del oro en soluciones amoniacaes se ha estudiado mediante experimentación con técnicas de polarización potenciodinámica, galvanostática y cíclica (Guan y Han, 1996; Dasgupta et al., 1997).

La reacción anódica puede considerarse como un proceso de dos etapas representadas por las ecuaciones 8 y 9 (Guan y Han, 1996; Han y Fuerstenau, 1997).



Cuya constante de equilibrio es:

$$K = \frac{[\text{Au}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Au}^+][\text{NH}_3]^2}$$

Existen muchas reacciones catódicas, las cuales pueden ajustarse a la reacción anódica representada en la ecuación 9, siendo algunas de las más importantes, las descritas en las ecuaciones 11 a 15 según Han y Fuerstenau (1997).



IV.A.4 Efecto de los Oxidantes

Dasgupta et al., (1997), al evaluar el efecto de oxidantes en la velocidad de reacción, encontraron que los oxidantes estudiados bajo diferentes condiciones, pueden clasificarse de acuerdo a su poder de oxidación, en el orden siguiente: $\text{OCl}^- < \text{H}_2\text{O}_2 < \text{O}_2 < \text{Co}^{3+} < \text{Cu}^{2+}$, además de proponer que la combinación del oxígeno con el cobre parece tener un efecto sinérgico en la velocidad de disolución, lo cual es consistente con los resultados obtenidos anteriormente por Meng y Han (1993), en donde demostraron que solamente el oxígeno puede ser un efectivo agente oxidante, aún considerando su baja solubilidad en agua, como se observa en la Figura 21.

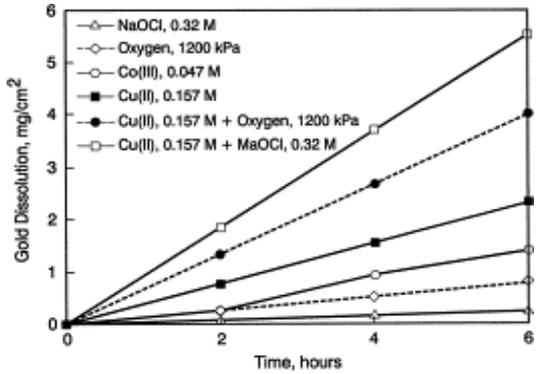


Figura 21: Disolución de oro vs tiempo de lixiviación para varios oxidantes bajo las condiciones siguientes: T , 140°C; $(\text{NH}_3)_f$, 7.8 mol/dm³; $(\text{NH}_4)\text{SO}_4$, 1 mol/dm³ (Meng y Han, 1993). $f = \text{libre}$.

IV.A.5 Efecto de la Temperatura

Si bien se demostró que el oro es estable a temperatura ambiente en solución amoniacal, conforme a lo descrito en la sección IV.A.1, el efecto de este factor es clave para mejorar la cinética de reacción conforme al contenido del capítulo II, además, según lo mencionan Meng y Han (1993), la lixiviación del oro en forma elemental, no se iniciaba para fines prácticos, a menos que la temperatura se encontrara arriba de los 80°C en presencia de algún oxidante, como se ilustra en la Figura 22.

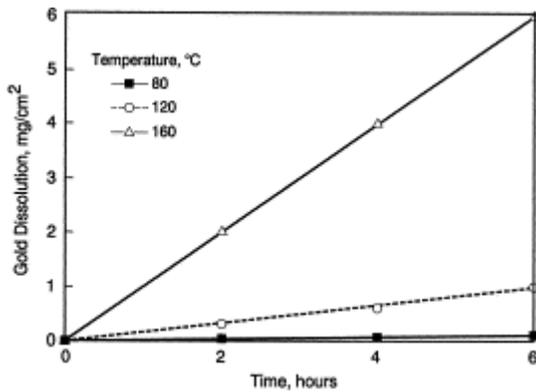


Figura 22: Disolución inicial del oro respecto al tiempo a varias temperaturas. $(\text{NH}_3)_f$, 3.0 mol/dm³; $(\text{NH}_4)\text{SO}_4$, 0.5 mol/dm³ amina cúprica, 0.157 mol/dm³; presión parcial de oxígeno, 400 KPa (Meng y Han, 1993). $f = \text{libre}$.

IV.A.6 Efecto del pH

Dasgupta et al., (1997), evaluaron el efecto del pH en un intervalo de 4 a 12, ya que el pH afecta la relación de concentración amoníaco – amonio y de ahí que se esperara una influencia en el proceso total de disolución. El resultado de su investigación los llevó a concluir que la velocidad de disolución aumenta a medida que se incrementa el pH hasta un valor cercano a 9, después no tuvo efecto significativo.

Guan y Han (1996, 1994), encontraron que el pH tenía un comportamiento muy similar al descrito en el trabajo citado anteriormente hasta un valor de aproximadamente 9.5, en donde la velocidad de disolución se mantenía constante hasta un pH cercano a 11.3, a partir del cual la velocidad decaía drásticamente.

IV.B Lixiviación a Presión Atmosférica

Basados en los aspectos teóricos revisados en la sección anterior, en el capítulo II y en los objetivos de esta tesis, los principales factores a evaluar son: el efecto de los agentes oxidantes, el tipo y su concentración, a través del porcentaje de recuperación de oro obtenido en cada caso.

La influencia del pH no será considerada, salvo en el caso de ajustar el valor inicial de la solución en un intervalo de 10 a 11, ya que no se encontró evidencia de otros efectos.

IV.B.1 Agentes Oxidante y Complejante

Siguiendo un criterio para elegir los agentes oxidantes basado no solamente en las características termodinámicas, electroquímicas y en los resultados de los trabajos que se han citado, sino que también se ha considerado la disponibilidad, costo, toxicidad y/o riesgo en su manejo, conforme al propósito de esta investigación en obtener un método ecológico de lixiviación. Por tales motivos se han elegido al oxígeno y al cobre más que al cobalto y el cloro.

El haber seleccionado el cobre, como complejo de amina cúprica, a pesar de los valores tan bajos a 25°C de su K_{eq} y el ΔG^0 , es porque en los antecedentes se demostró que además de ser buen oxidante actúa como un catalizador.

Como fuente de oxígeno, además del que pueda introducirse a la solución por el aire se usará el peróxido de hidrógeno a una concentración del 50 % en masa.

Con base en lo descrito en este capítulo, el único complejante para el oro es el amoníaco, el cual se obtendrá, a partir de una solución amoniacal preparada con hidróxido de amonio y sales de amonio.

IV.B.2 Temperatura

Se considera llevar a cabo los experimentos a una temperatura de 92°C, ya que a una temperatura menor de 80°C no procedería la lixiviación según lo revisado en la sección IV.A.5 y a temperaturas superiores a los 94°C (punto de ebullición del agua en la Cd. de México), se tendrán cambios considerables en la solución lixivante, tanto en volumen como en la cantidad de amoníaco en solución, a causa de la evaporación.

IV.B.3 Fijación de Parámetros Experimentales

Las condiciones de esta fase consisten en evaluar el efecto en la concentración de los agentes oxidantes a una sola temperatura. Los parámetros de cada experimento se muestran en la Tabla IV.1.

Tabla IV.1: Condición de pruebas experimentales en matraz.

Exp. N.	Temperatura (°C)	Tiempo (min.)	Volumen (mL)	Sólidos en Pulpa			pH	Agitación (rpm)	Cu(NH ₃) ₄ ²⁺ M	H ₂ O ₂ (50%) M	
				Tamaño (#)	Ley (g/t)						Peso (%)
					Au	Ag					
1	92 ± 2	180	250.00	Retenido - 100 + 150	15.97	643.43	10.00	10 - 11	300 ± 25	0.25	0.020
2										0.25	0.030
3										0.25	0.040
4										0.30	0.020
5										0.30	0.030
6										0.30	0.040
7										0.35	0.020
8										0.35	0.030
9										0.35	0.040

Es necesario considerar que antes de iniciar cualquier actividad en el Laboratorio de Análisis Químico de la F.I. de la UNAM, se deben seguir los lineamientos y procedimientos de seguridad establecidos.

IV.B.4 Método de Preparación de Amina Cúprica

Debido a que la amina cúprica no es un compuesto que se pueda obtener comercialmente, es necesario realizar su preparación. En la revisión bibliográfica solamente Dasgupta et al., (1997), indican que los experimentos se llevaron a cabo en un solución de 0.6 M de amoníaco total [NH₃]_T a partir de [0.1 M (NH₄SO₄) y 0.4 M NH₃] y que la solución de amina cúprica se preparó mediante la adición de conocidas concentraciones de CuSO₄•5H₂O y amoníaco libre (NH₃)_f en proporción 1:4.

Sin embargo, no se describen las propiedades de los reactivos, el método de preparación, ni el por qué, se utiliza esa proporción de $(\text{NH}_3)_f / (\text{NH}_3)_T$.

Con base en tal información y asumiendo que el amoniaco necesario para formar el compuesto lo aportan el sulfato de amonio y el amoniaco, la solución de amina cúprica será preparada con los mismos reactivos, a excepción del amoniaco, que en nuestro caso se utilizará hidróxido de amonio.

Para ajustar el valor de pH se tomó en cuenta tratar de mantener la cantidad de amoniaco total aportada en una concentración no mayor a 1.0 M, con el propósito de obtener en la solución el complejo de tetramina cúprica en mayor proporción, como se observa en la Figura D1.

Con el propósito de comprender el método de preparación, es conveniente plantear una ecuación que permita describir la posible reacción total para formar la amina cúprica a partir de los compuestos seleccionados, que se muestran en la Tabla IV.2.

Tabla IV.2: Reactivos necesarios para preparar amina cúprica.

Compuesto	Fórmula	Pureza (%)	Masa Molecular (g/mol)	Densidad g/mL
Sulfato de cobre.	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	99.95	249.54	--
Sulfato de amonio.	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	99.97	132.06	--
Hidróxido de amonio.	NH_4OH	28.88	35.00	0.896

Desarrollo de la ecuación propuesta para describir la reacción que establezca la formación de la amina cúprica.



Considerando los reactivos propuestos la ecuación 16 quedaría:



Al analizar la reacción se considera que el amoniaco necesario solamente lo aportará el hidróxido de amonio, por lo que la ecuación 17 quedaría finalmente como:



IV.B.4.1 Procedimiento de cálculo de reactivos.

Para una concentración 0.25 M en 250 mL:

- Cálculo de la masa molecular de 1 mol de amina cúprica $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$:

Elemento	átomos		Masa (g/mol)		Total
Cu	1	×	63.54	=	63.54 g
H	12	×	1.00	=	12.00 g
N	4	×	14.00	=	56.00 g
					131.54 g

- Cálculo de la masa molecular de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ para una concentración 0.25 M en 0.250 L.

$$0.25 \text{ M} \times 0.250 \text{ L} \times 131.54 \text{ g/mol} = 8.22 \text{ g}_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}} \text{ donde hay } 3.97 \text{ g}_{\text{Cu}} \text{ y } 4.25 \text{ g}_{(\text{NH}_3)}.$$

- Cálculo de la cantidad de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ al 99.95 % para obtener 3.97 g_{Cu} .

$$\frac{249.54 \text{ g}_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}}{X \text{ g}_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}} \rightarrow \frac{63.54 \text{ g}_{\text{Cu}}}{3.97 \text{ g}_{\text{Cu}}} = 15.59 \text{ g} \times \frac{1.0000}{0.9995} = 15.60 \text{ g}_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}$$

- Cálculo de la cantidad de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 99.97 % para una concentración 0.10 M en 0.250 L:

$$\frac{1 \text{ mol}_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}}{0.10 \text{ mol}_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}} \rightarrow \frac{132.06 \text{ g}}{X \text{ g}} = 13.21 \text{ g} \times \frac{1.0000}{0.9997} = 13.21 \text{ g}$$

$$\frac{13.21 \text{ g}}{X \text{ g}} \rightarrow \frac{1.000 \text{ L}}{0.250 \text{ L}} = 3.30 \text{ g}_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}$$

- Cálculo de la cantidad de NH_4OH al 28.88 % para una concentración 0.40 M en 0.250 L:

$$\frac{1 \text{ mol}_{(\text{NH}_4)\text{OH}}}{0.40 \text{ mol}_{(\text{NH}_4)\text{OH}}} \rightarrow \frac{35.00 \text{ g}}{X \text{ g}} = 14.00 \text{ g} \times \frac{1.0000}{0.2888} = 48.48 \text{ g}$$

$$\frac{48.48 \text{ g}}{X \text{ g}} \rightarrow \frac{1.000 \text{ L}}{0.250 \text{ L}} = 12.12 \text{ g}_{(\text{NH}_4)\text{OH}}$$

A partir de aquí se debe obtener el volumen, ya que está en fase acuosa, por lo tanto:

$$\rho = \frac{M}{V} = 0.896 \text{ g/mL} ; \quad V = \frac{M}{\rho} = \frac{12.12 \text{ g}}{0.896 \text{ g/mL}} = 13.53 \text{ mL}_{(\text{NH}_4)\text{OH}}$$

La memoria de cálculos para las concentraciones 0.30 M y 0.35 M, se encuentran en el Apéndice B.

IV.B.4.2 Elaboración.

Material :

- | | |
|--|--|
| 1.- Un matraz de bola aforado de 250 mL con tapón de vidrio. | 6.- Dos cápsulas de porcelana |
| 2.- Un agitador magnético tipo cápsula. | 7.- Dos espátulas-cucharilla de porcelana. |
| 3.- Un extractor para agitadores magnéticos. | 8.- Dos vidrios de reloj de 7.5 cm. |
| 4.- Un embudo de vidrio de cuello largo. | 9.- Una brocha delgada. |
| 5.- Una pizeta de 250 mL. | 10.- Un vaso de precipitado de 250 mL. |

Equipo e instrumentos de medición:

- 1.- Plancha termomagnética de velocidad variable
- 2.- Balanza analítica de precisión con resolución mínima de 0.001 g.
- 3.- Equipo digital para medir pH o "pHmetro".
- 4.- Una pipeta de precisión con capacidad de 5 mL.
- 5.- Una pipeta de precisión con capacidad de 1 mL.

Procedimiento:

1. Pesar las cantidades de reactivos sólidos en las cápsulas de porcelana y taparlas con un vidrio de reloj, para evitar su contaminación.
2. Colocar el matraz aforado con el agitador magnético sobre la plancha termomagnética.
3. Agregar 100 mL agua con un vaso de precipitado.
4. Iniciar la agitación a velocidad moderada.
5. Introducir el embudo en el matraz.

6. Agregar el sulfato de amonio lentamente a través del embudo, lavando cuidadosamente los residuos adheridos a la cápsula y/o al embudo con pequeñas descargas de la pizeta hasta percibir un lavado total.
7. Graduar y mantener la agitación hasta terminar la disolución.
8. Agregar el sulfato de cobre lentamente a través del embudo, lavando cuidadosamente los residuos adheridos a la cápsula y/o al embudo con pequeñas descargas de la pizeta (Figura 23) hasta percibir un lavado total.
9. Agregar agua para lavar completamente el embudo, cuidando el no rebasar un volumen aproximado de 200 mL en la solución.
10. Retirar el embudo, tapar el matraz y mantener la agitación hasta percibir que la disolución se haya completado (Figura 24).
11. Suspende la agitación y retirar el agitador magnético.
12. Agregar el volumen preestablecido de hidróxido de amonio mediante las pipetas de precisión, cuidando que las descargas no se proyecten sobre las paredes del matraz. A medida que se incrementa el volumen, la solución presentará cambios en la coloración (Figura 25).
13. Tapar el matraz, graduar y mantener la velocidad de agitación de tal modo que se logre una disolución total lo cual se puede apreciar por la coloración azul intensa translúcida, sin residuos sólidos en suspensión (Figura 26).
14. Suspende la agitación y agregar con cuidado el agua que falte hasta aforar.
15. Tapar el matraz y homogenizar la solución mediante movimientos basculantes.
16. Medir del valor de con equipo digital.
17. Sellar el matraz con su tapón de vidrio.

En caso de tener un valor de pH inferior al intervalo especificado, entonces se debe agregar hidróxido de amonio hasta lograrlo. En tal caso se debe registrar y considerar el volumen adicional agregado para el experimento en el que se va a ocupar.

Una vez terminada la preparación de la amina cúprica y con el pH ajustado, se calculó la densidad para las tres concentraciones propuestas, cuyos resultados se muestran en la Tabla IV.3.

Tabla IV.3: Cálculo de la densidad de la amina cúprica.

N.	[Cu(NH ₃) ₄ ²⁺]	Matraz vacío (g)	Matraz lleno (g)	Dif. (g)	Volumen (mL)	ρ (g/mL)	\bar{X} (g/mL)
1	0.25	116.70	374.50	257.80	250.00	1.031	1.032
2		112.70	371.00	258.30	250.00	1.033	
3		112.70	371.00	258.30	250.00	1.033	
1	0.30	116.70	376.90	260.20	250.00	1.041	1.040
2		116.70	376.70	260.00	250.00	1.040	
3		112.70	374.60	261.90	252.00	1.039	
1	0.35	116.70	145.90	262.60	250.00	1.050	1.052
2		116.71	146.80	263.50	250.00	1.054	



Figura 23: Adición de sulfato de cobre a la solución, a través del embudo de vidrio.



Figura 24: Etapa de agitación para disolver las sales de sulfato adicionadas.

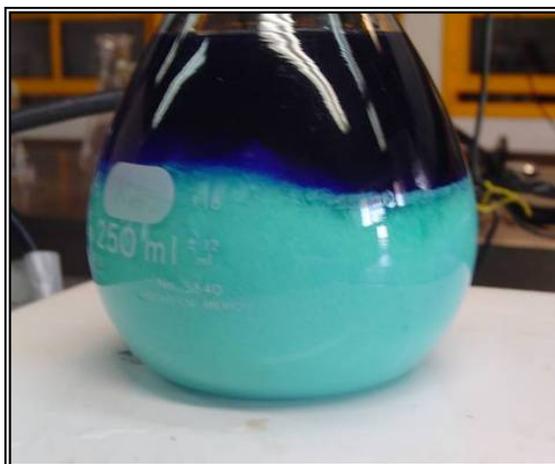


Figura 25: Aspecto de la solución una vez agregado el hidróxido y antes de agitar.



Figura 26: Amina cúprica preparada a 0.25M.

IV.B.5 Experimentación

Los experimentos se realizan siguiendo las especificaciones de la Tabla IV.1, mediante un sistema de lixiviación por lotes como lo ilustra la Figura 27; el cual consta de un reactor sellado (matraz de tres bocas) equipado con agitación mecánica, un calefactor tipo cesta, condensador de vapores para minimizar las pérdidas de amoníaco en la solución y un termómetro para control de la temperatura.

Con la intención de mejorar el reflujo de amoníaco y vapor de agua, se agregaba hielo al depósito de agua para recirculación (cubeta), para mantener una temperatura de refrigeración en el condensador entre 6 y 7°C.

IV.B.5.1 Sistema de lixiviación

Material:	Cantidad:
Soporte Universal con anillo de sujeción.	1
Matraz de bola con tres bocas de 500 mL.	1
Condensador de vidrio.	1
Tapones de hule del número 4.	3
Propela de teflón.	1
Brocha delgada.	1
Cápsula de porcelana.	1
Embudos de vidrio con diámetro no menor a 7.5 cm.	1
Vasos de precipitado de 50 mL	2
Rollo de papel de teflón.	1
 <u>Sistema refrigerante</u>	
Cubeta de 15 L.	1
Bolsas de Hielo.	2
Manguera de hule para laboratorio (½ pulgada de diámetro).	2.5 m
Agua de servicio.	10.0 L
Pipeta de precisión de 5 mL.	1
Pipeta de precisión de 1 mL.	1
Termómetro.	1
Balanza analítica de precisión con resolución mínima de 0.0001g.	1
Equipo digital para medir pH o "pHmetro".	1
Rollo de papel pH.	1
 Reactivos:	
Mineral de cabeza C1.	26.0 g
Peróxido de Hidrógeno al 50 %.	10.0 mL
Amina Cúprica.	250.0 mL
Hidróxido de amonio al 28.88 %.	50.0 mL

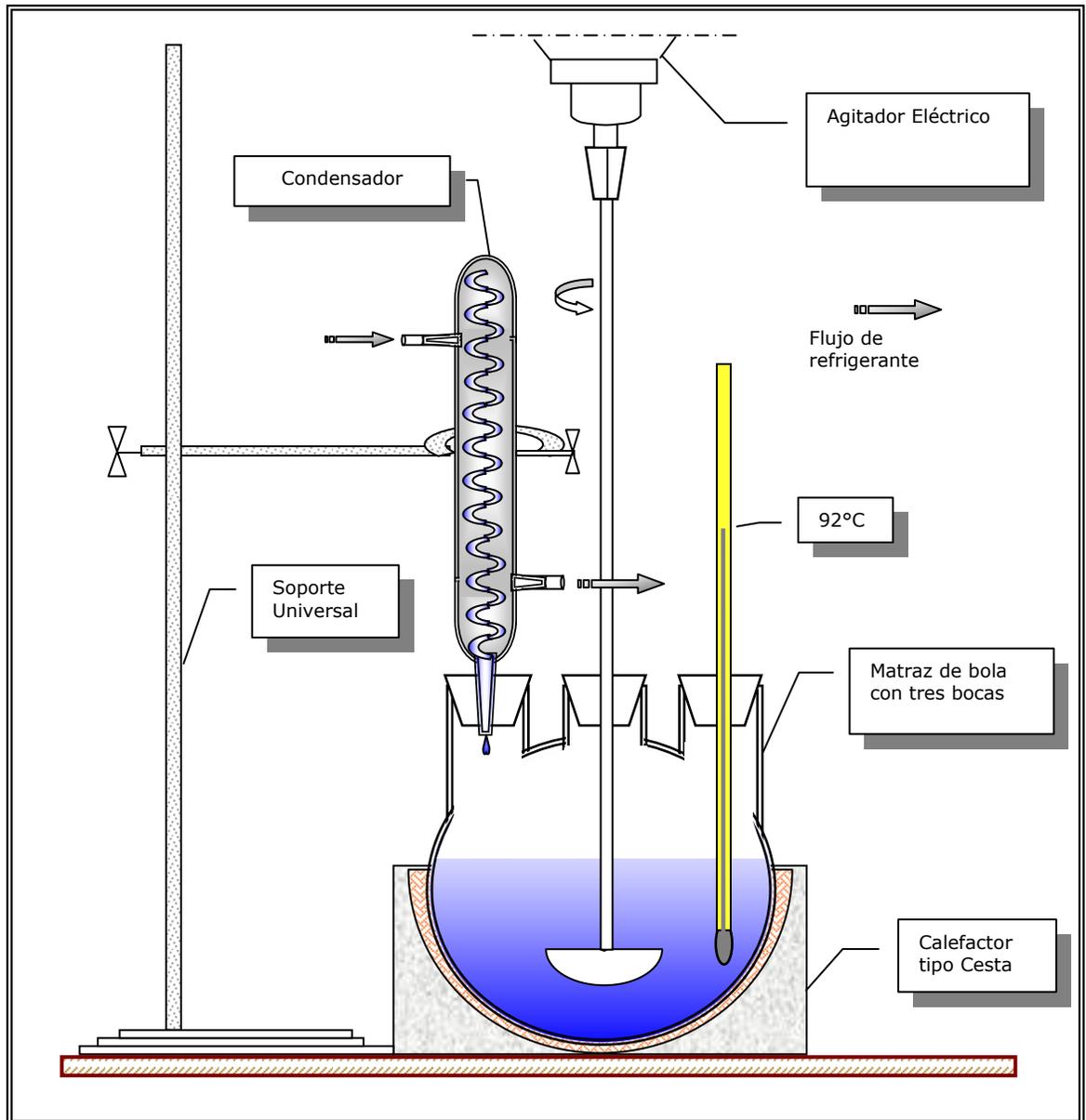
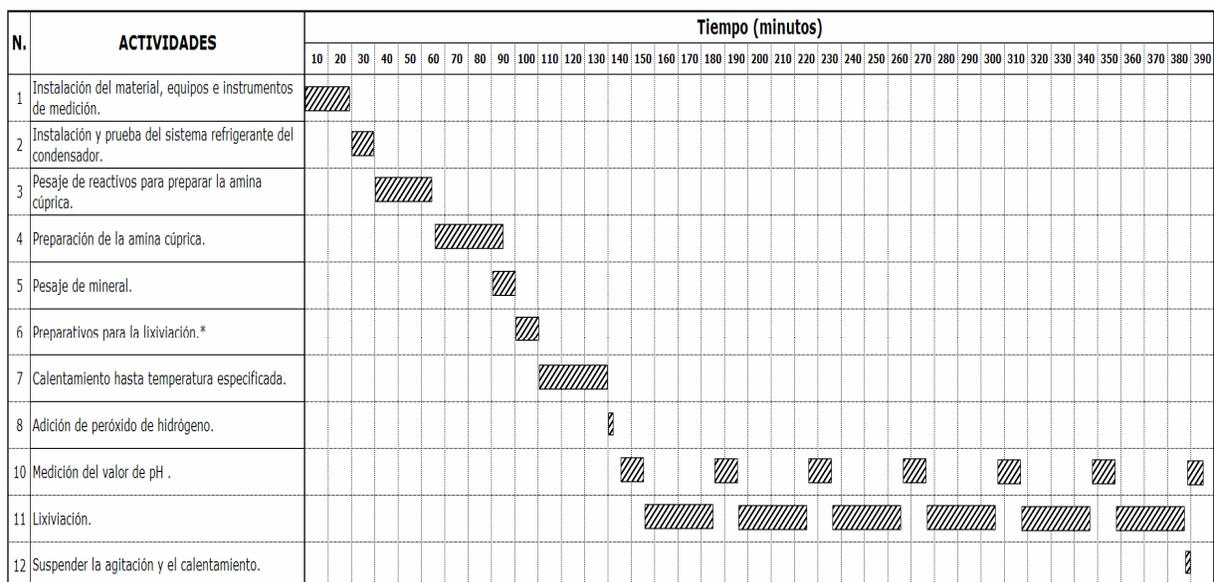


Figura 27: Sección esquemática que ilustra el reactor donde se efectúa la lixiviación por lotes, el cual consta de un matraz de tres bocas con adaptaciones para equipos de agitación, calentamiento, condensación de vapores y termómetro.

El método para realizar los experimentos consiste en una rutina ya que las variables que se evalúan no alteran el procedimiento de preparación, desarrollo y control del sistema, por lo que es posible esquematizarlo en un diagrama de Gant, representado en la Figura 28.

Secuencia de operaciones principales para realizar la rutina de experimentos.



* Esta operación involucra los pasos siguientes:
 Agregar el mineral.
 Verter la amina cúprica.
 Reinstalar los equipos removidos al ejecutar los pasos anteriores.
 Activar el sistema de refrigeración.

Figura28: Diagrama de Gant para el método de lixiviación en matraz.

Dentro de las actividades de instalación del sistema de lixiviación y de refrigeración del condensador, se debe considerar la revisión minuciosa del material, extremando cuidados durante su montaje y correr algunas pruebas de funcionamiento.

Para monitorear el valor de pH, primero se debe suspender la agitación y tomar la muestra con el papel pH lo más pronto posible, sellar el sistema nuevamente y aguardar hasta obtener el resultado.

En el caso de tener que ajustar el valor de pH, primero se debe adecuar la velocidad de agitación de modo, que solamente ayude a homogenizar la solución antes de hacer las adiciones de hidróxido de amonio con la pipeta y aguardar al menos 40 s antes de volver a hacer la medición.

Solamente como referencia, 1 mL de hidróxido de amonio dan un incremento aproximado de 0.1 unidades en el valor de pH bajo las condiciones experimentales.

Los resultados y las condiciones exactas de cada experimento se encuentran en la Tabla A1 y la Figura A1, o bien, el resumen con las características más relevantes se muestra en el capítulo V.

IV.B.5.2 Recuperación de sólidos lixiviados

Esta fase del sistema de lixiviación consiste en un simple proceso de filtración como el que se ilustra en la Figura 29 y que tiene como propósito, el preparar los residuos sólidos al final de cada experimento, para poder determinar el porcentaje de recuperación al obtener las cantidades de oro y plata remanentes, aplicando el método de copelación.

Material y equipo:	Cantidad:
Matraz de Erlenmeyer de 500 mL con espiga en el cuello.	1
Embudo de plástico con copa para filtrado.	1
Tapón de hule del número 5.	1
Papel Filtro Whatman # 542.	3
Manguera de hule para laboratorio (½ pulgada de diámetro).	1 m
Espátula con punta de goma.	1
Pizeta de 250 mL.	1
Bomba de vacío de velocidad variable.	1

Procedimiento:

- 1) Conectar el matraz con su tapón de hule a la bomba de vacío y energizar.
- 2) Insertar el embudo ya preparado con el papel filtro en el matraz, a través del tapón hule.
- 3) Iniciar el desalojo del matraz cuando la solución alcance una temperatura mínima de 27°C paulatinamente, hasta lograr despejar por completo los sólidos remanentes, auxiliándose con la espátula y pequeñas descargas de agua desionizada/destilada con la pizeta.
- 4) Lavar los sólidos en el embudo con descargas de agua hasta que el color del filtrado sea transparente para después secarlos en el horno a una temperatura de 350°C durante 4 h.
- 5) La solución filtrada se deposita en un recipiente al que se denomina "depósito de solución residual".

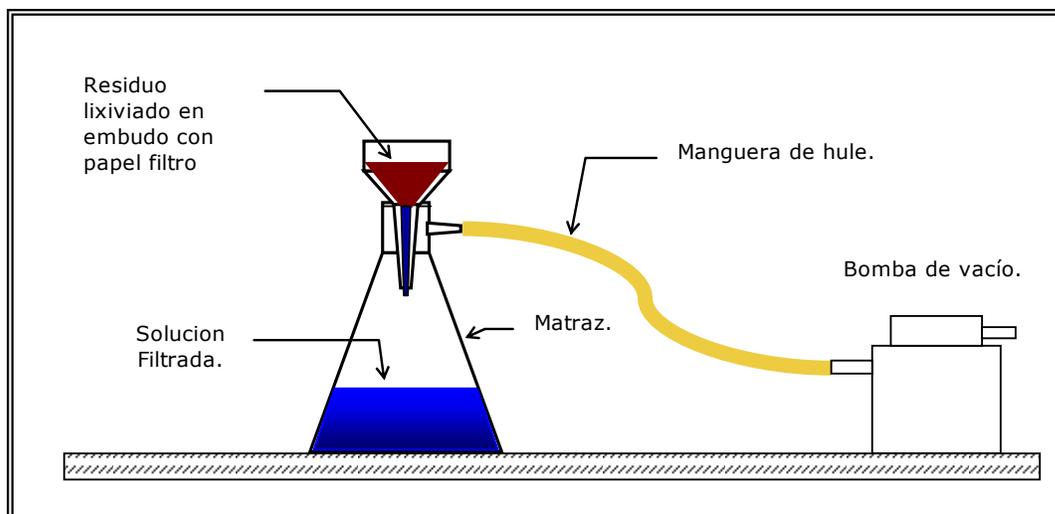


Figura 29: Sección esquemática del sistema para filtración de sólidos lixiviados.

IV.C Lixiviación en Equipo Autoclave

Una gran ventaja de trabajar con equipo autoclave, comparada con el método de lixiviación anterior, es el de poder operar en un sistema hermético y de mayor grado de control en las variables, lo cual permite conocer el efecto al incrementar la temperatura y presión, además de permitir el uso reactivos en fase gaseosa.

Principalmente por tales razones y aunado al propósito de conocer el efecto de los agentes oxidantes seleccionados en la sección IV.B.1, bajo condiciones más elevadas de presión y temperatura, es el que se va a producir cuando se suministre gas amoniacado al sistema.

IV.C.1 Agentes Oxidante y Complejante

Los agentes oxidantes y el complejante se mantienen sin cambio para ser consistentes con el método de lixiviación anterior, sin embargo, las fuentes de oxígeno y amoniacado necesarios se aportan a la solución en estado gaseoso.

IV.C.2 Temperatura

De acuerdo al contenido del capítulo II, el intervalo de temperatura aplicado en aquellos trabajos donde se utiliza un equipo similar es de 170 a 200°C, por tanto, siguiendo el mismo criterio de buscar ahorros de energía, se establece conocer el efecto de la temperatura al realizar la lixiviación a 125, 150 y 175°C.

IV.C.3 Fijación de Parámetros Experimentales

Las condiciones de esta fase consisten en evaluar los efectos de la temperatura, el uso de amoníaco y oxígeno en estado gaseoso, así como, también el cambio en la concentración de la amina cúprica sobre la lixiviación del oro.

Para establecer los parámetros en esta fase se toman en cuenta las consideraciones siguientes:

- Por la insuficiencia del lote de mineral para correr las pruebas, se utiliza un segundo lote denominado C2, en el cual cambia la ley de oro de 15.97 a 17.90 g/t y para la plata cambia de 643.43 a 868.90 g/t.
- Hacer un muestreo de la solución lixiviada para medir, con muy buena aproximación, los cambios en el pH al utilizar un equipo digital y conocer la concentración de oro en la solución lixiviada, aprovechando el sistema de muestreo del equipo, sin que represente cambios significativos en la cantidad de oxígeno y amoníaco.

Finalmente todas las características de cada experimento se describen en la Tabla IV.4.

Tabla IV.4: Condición de pruebas experimentales en equipo autoclave.

N.	Tiempo (min.)	Volumen (mL)	Sólidos en Pulpa			pH	Agitación (rpm)	Temp. (°C)	Cu(NH ₃) ₄ ²⁺ M	O ₂ (atm.)	NH ₃ (atm.)	
			Tamaño (#)	Ley (g/t)								Peso (%)
				Au	Ag							
1	120	250.00	Retenido - 100 +150	15.97	643.43	9.00	10.00 – 11.00	500 ± 25	7.50	2.08	125 ± 2	
2				15.97	643.43	9.00					0.25	
3				15.97	643.43	9.00					150 ± 2	0.25
4				15.97	643.43	9.00						0.25
5				15.97	643.43	9.00					175 ± 2	0.25
6				15.97	643.43	9.00						0.25
7				15.97	643.43	9.00					125 ± 2	0.30
8				15.97	643.43	9.00						0.30
9				17.90	868.90	9.00					150 ± 2	0.30
10				17.90	868.90	9.00						0.30
11				17.90	868.90	9.00					175 ± 2	0.30
12				17.90	868.90	9.00						0.30

Debido a la falta de un medidor de flujo y a la resolución del manómetro de la autoclave, la forma de medir la cantidad de amoníaco y oxígeno establecidas, es mediante el control de la presión manométrica que se observe al momento de presurizar cada gas, sin embargo, el método de cálculo para obtener la concentración de cada uno de los gases suministrados al sistema, se describen en el Apéndice B.

IV.C.4 Experimentación

Todos los experimentos se realizaron de acuerdo a las condiciones establecidas en la Tabla IV.4, mediante el sistema de lixiviación por lotes en un equipo autoclave que se muestra en la Figura 30, marca Parr Instruments, modelo 4521 con capacidad de 1 L en la cámara de reacción y límite de presión máxima de 1900 psi (129.9 atm) a 350°C.

El equipo está fabricado casi en su totalidad con acero inoxidable de diversas especificaciones, equipado con sistema de agitación mecánica, de muestreo, presurización-despresurización y un sistema automatizado de operación y control de temperatura que le brinda la flexibilidad de poder programarla, así como, también los límites de control, la curva de calentamiento inicial y un margen de seguridad que previene sobre calentamiento y sobre enfriamiento, de acuerdo a los límites de control establecidos.

El sistema de agitación es del tipo mecánico con dos propelas ajustadas a diferente altura y control para la velocidad de agitación tipo analógico que permite variar la velocidad hasta aproximadamente 1300 rpm.

Para permitir el libre giro de la flecha y prevenir algún daño por dilatación al operar la autoclave, se debe mantener refrigeración continua con agua en la zona del balero.

Con la finalidad de proteger y aumentar la vida útil de la cámara de reacción, se le ha adaptado un inserto en forma de vaso, construido con placa de plomo de 3/16 de pulgada de espesor, como se muestra en la Figura 30.



Figura 30: Equipo autoclave completo, incluyendo el detalle del inserto de plomo.

La manera de realizar la experimentación se hace de acuerdo a la rutina descrita en el diagrama de Gant, representado en la Figura 31.

Al igual que en el método de lixiviación anterior, además de apegarse a los procedimientos y lineamientos establecidos en el propio laboratorio de Análisis Químico, fueron leídas y consideradas todas las medidas de seguridad y de funcionamiento descritas en el manual del equipo, debido al riesgo que implica la presión que puede alcanzarse.

IV.C.4.1 Sistema de lixiviación

Material y herramienta:	Cantidad:
Cápsula de porcelana.	1
Inserto o vaso de Plomo.	1
Tubos de ensaye.	4
Rollo de papel de teflón.	1
Gradilla para tubos de ensaye.	1
Llave perica de 12 pulgadas.	1
Llave perica de 8 pulgadas.	1
Manguera de hule de ½ pulgada.	1 m
Cinta teflón de ½ pulgada.	1
Brocha delgada	1

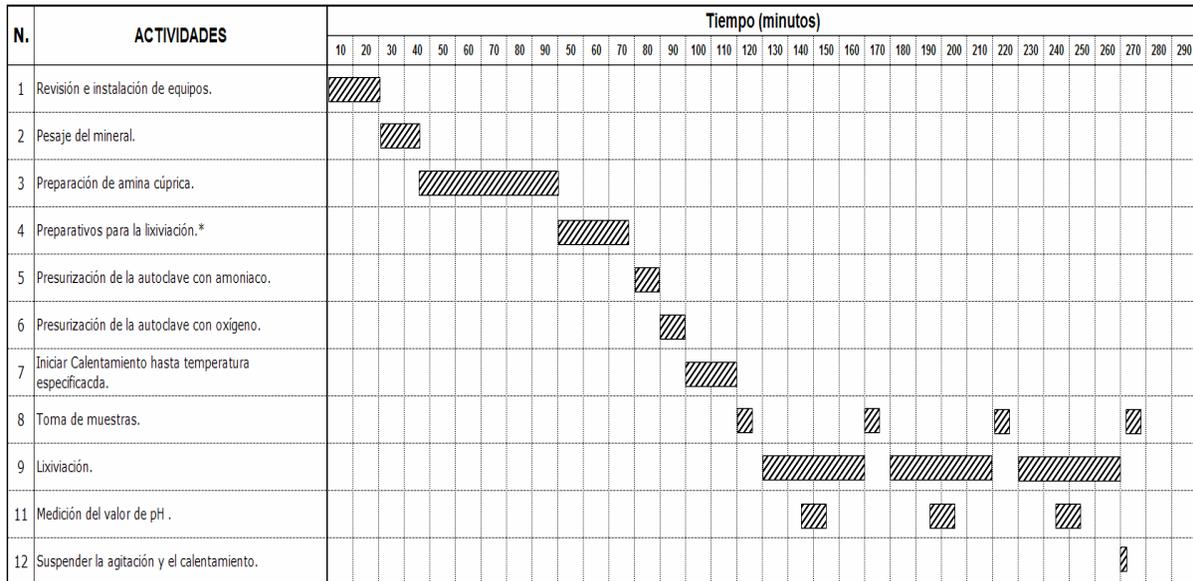
Equipo e instrumentos de medición:	Cantidad:
Equipo Autoclave completo.	1
Balanza analítica de precisión con resolución mínima de 0.0001 g.	1
Equipo digital para medir pH o "pHmetro".	1
Reguladores de presión para los tanques de oxígeno y amoníaco.	1 c/u
Juego de Mangueras de alta presión con acopladores de bronce.	1

Reactivos:	Cantidad:
Mineral de cabeza C1/C2.	26 g
Amina Cúprica.	250 mL
Oxígeno grado técnico (99.998 %).	1 tanque
Amoníaco (99.997 %)	1 tanque

Dentro de las actividades de revisión e instalación de la autoclave, se debe hacer una inspección minuciosa de sus componentes y verificar su funcionamiento, extremando cuidados durante su manejo y/o desensamble.

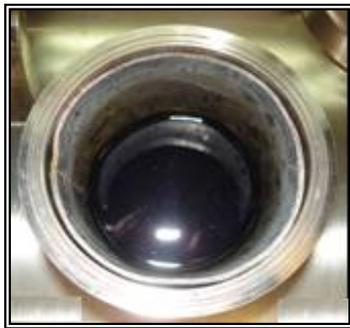
Las actividades específicas y cuidados que deben considerarse durante la etapa de presurización de la autoclave, así como, también el de operar el sistema automatizado de control para su calentamiento, se describen en el Apéndice C, las cuales pueden resumirse en asegurar que el ensamble, todas las conexiones y apriete de tornillería sean adecuados, además de hacer una revisión minuciosa para detectar fugas o cualquier otra anomalía.

Secuencia operaciones principales para realizar los experimentos en autoclave.



* Esta operación involucra los pasos siguientes:
 - Agregar el mineral y la amina cúprica al vaso de plomo.
 - Introducir el vaso de plomo dentro de la camra de reacción.
 - Ensamblar todo el sistema.
 - Activar la refrigeración del agitador.

Figura 31: Diagrama de Gant para el método de lixiviación en equipo autoclave.



a) Cámara de reacción preparada para un experimento.



b) Ensamble del sistema.



c) Ajuste de velocidad de agitación.

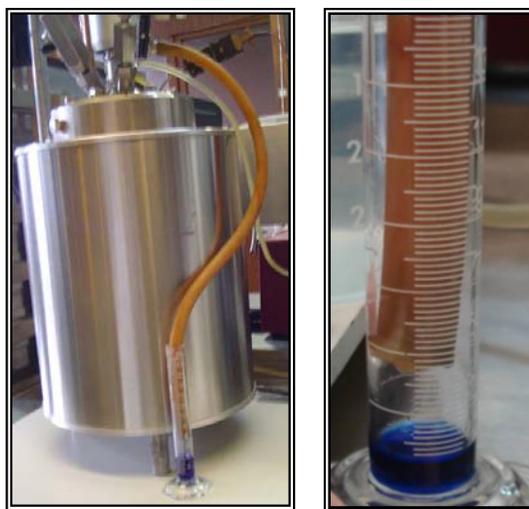
Figura 32: Ilustraciones de algunos preparativos para la lixiviación en equipo autoclave.

Para el muestreo se programó extraer un volumen de 5 mL a intervalos de 40 min. y dejando un volumen de purga entre cada muestra de 2 a 3 mL, el cual es agregado al depósito de solución residual, siguiendo el procedimiento que se describe en seguida.

- Suspender agitación.
- Colocar el tubo de ensaye bajo el tubo para muestras (Figura 33).
- Abrir la válvula lentamente hasta que inicie el goteo.
- Regular el flujo de modo lento hasta obtener el volumen especificado, solamente para la muestra inicial, primero se desalojaron gases antes de obtener el líquido.
- Retirar el tubo de ensaye y sellar la boca con papel teflón.
- Iniciar la agitación nuevamente.

Para la medición de valor de pH, se deja enfriar la muestra hasta alcanzar la temperatura ambiente antes de introducir el electrodo, lo cual toma de 15 a 20 minutos en promedio.

Una vez despresurizado y enfriado el equipo autoclave hasta la temperatura ambiente siguiendo las indicaciones contenidas en el Apéndice C, se extrae el vaso de plomo y se recuperan los sólidos mediante el procedimiento descrito en la sección IV.B.5.2.



Obtención de muestra Volumen de Purga

Figura 33: Ilustración del método de muestreo en equipo autoclave.

Los resultados y condiciones exactas en cada experimento se encuentran contenidos en la Figura A.2 y en las Tablas A2 y A3, o bien, el resumen con las características más relevantes se muestra en el capítulo V.

V. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Durante el proceso de lixiviación, bajo las condiciones estudiadas en el sistema, sin lugar a duda ocurren múltiples reacciones entre los iones disueltos de los metales preciosos, los minerales asociados, los agentes oxidantes y el amoníaco, por lo que es conveniente tratar primero de entender la química de la disolución, pues a partir de ella se puede conocer el mecanismo de control y el equilibrio dinámico de dichas interacciones, por lo tanto a partir del modelo electroquímico presentado en la sección IV.A.3, las posibles reacciones que puedan tener lugar se esquematizan en la Figura 34.

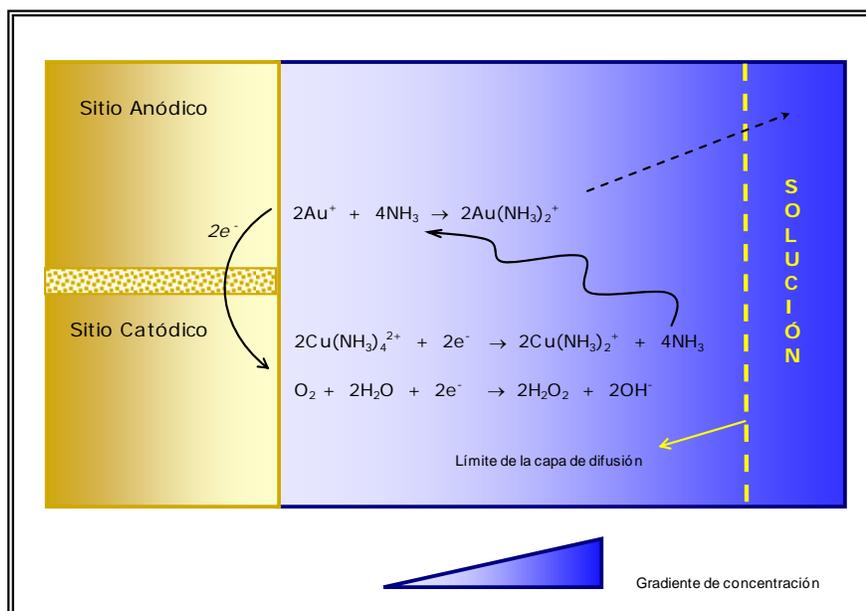
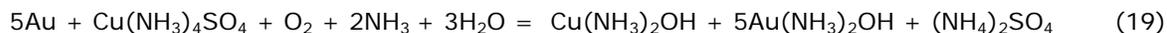


Figura 34: Modelo del mecanismo electroquímico-catalítico de la lixiviación del oro en solución amoniacal y sales de amonio.

Al combinar las reacciones mencionadas y después de analizar los posibles complejos que pueden formarse entre el Cu-Au-NH₃ y el efecto de la ionización del amoníaco en agua, la ecuación 19, representa una de las posibles reacciones que más se aproximan en describir el proceso global.



V.A Lixiviación a Presión Atmosférica

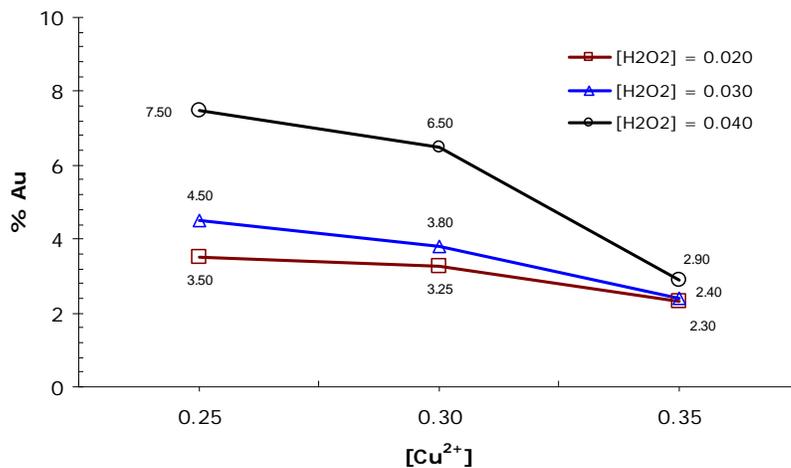
Tabla V.1: Resumen de resultados y condiciones experimentales en matraz.

Pba.	Sólidos		Volumen mL	Tiempo min	Temp. ° C	pH inicial	Cu (NH ₃) ₄ ²⁺	H ₂ O ₂	(NH ₃) _T [*]	(NH ₄)OH ^{**}	% Recup.	
	M	mL					M	M	Au	Ag		
1	-100 + 150	9.95	250.00	180.00	92	10.40	0.25	0.032	0.80	0.35	3.50	10.49
2					91	10.17	0.25	0.048	0.80	0.50	4.50	11.65
3					93	10.42	0.25	0.064	0.80	0.47	7.50	20.75
4					92	10.68	0.30	0.032	0.80	0.41	3.25	12.78
5					94	10.28	0.30	0.048	1.30	0.59	3.80	12.85
6					92	10.17	0.30	0.064	1.30	0.68	6.50	16.55
7					90	10.33	0.35	0.032	1.30	0.65	2.30	9.60
8					91	10.04	0.35	0.048	1.30	0.80	2.40	10.25
9					94	10.24	0.35	0.064	1.33	0.68	2.90	10.60

* Total agregado para ajustar el pH antes de iniciar el experimento.

** Total agregado para ajustar el pH entre 10 y 11 durante el monitoreo a cada 30 min.

V.A.1 Efecto de los agentes oxidantes



Gráfica 1: Efecto de la concentración del oxígeno en la lixiviación del oro para cada concentración del ion cúprico.

En la Gráfica 1 se observa que la disolución del oro aumenta a medida que se incrementa la cantidad de oxígeno para cualquier concentración del ion cúprico o $[Cu^{2+}]$, sin embargo el efecto al aumentar la cantidad de cobre parece indicar lo contrario, hasta el punto en el cual, para una concentración de $[Cu^{2+}] = 0.35 M$, prácticamente no se refleja el efecto esperado.

Este comportamiento posiblemente se deba a una insuficiencia de oxígeno para poder oxidar al cobre a su estado cúprico y de este modo, formar la tetramina cúprica necesaria para la complejación del oro según el modelo propuesto en la Figura 34.

La insuficiencia de oxígeno puede atribuirse posiblemente a una concentración inadecuada según las condiciones experimentales, a una rápida descomposición del peróxido de hidrógeno a esa temperatura o ambas.

V.B Lixiviación en Equipo Autoclave

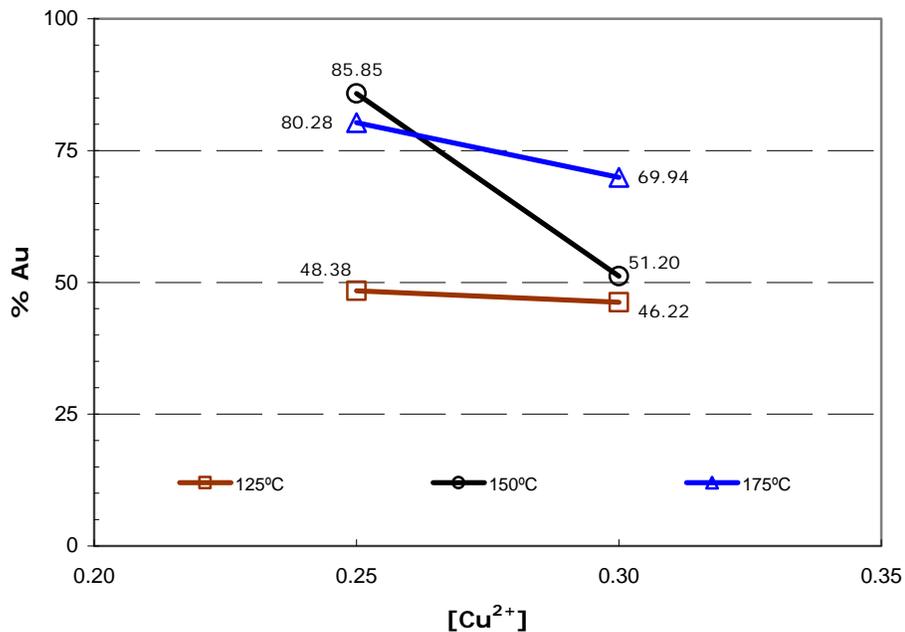
Se realizaron dos experimentos por cada combinación de las variables estudiadas con la finalidad de lograr un aceptable intervalo de confianza en los resultados, los cuales se muestran en la Tabla V.2 junto con un resumen de las condiciones más significativas.

Tabla V.2: Resumen de resultados y condiciones experimentales en equipo autoclave.

Pba.	Sólidos		volumen	Tiempo	Temp. prom.	pH	(Cu^{+2})	O_2^0	NH_3^0	$(NH_3)_T$	% Recup.	
N.	#	%	mL	min	° C	prom.	M	M	M	M	Au	Ag
4	-100 + 150	8.80	250.00	120	126.3	10.9	0.25	0.31	0.026	0.82	49.5	
14					124.8	10.8	0.25	0.27	0.029	0.73	47.5	84.7
3					151.3	10.5	0.25	0.31	0.009	0.83	86.2	
12					155.0	11.1	0.25	0.28	0.146	0.95	85.5	88.9
1					172.8	10.6	0.25	0.31	0.016	0.78	81.8	
2					171.3	10.3	0.25	0.33	0.010	1.19	74.3	
6					124.0	10.5	0.30	0.31	0.003	0.97	50.5	
16					130.5	11.6	0.30	0.26	1.028	1.99	41.9	91.1
7					152.3	10.6	0.30	0.31	0.534	1.50	54.9	
13					149.5	11.2	0.30	0.28	0.202	1.16	47.5	92.2
5					172.8	10.9	0.30	0.31	0.039	0.86	67.4	
8					172.3	10.4	0.30	0.32	0.154	1.12	75.5	

⁰ En las condiciones iniciales, es decir, después de presurizar con ambos gases y antes de iniciar el calentamiento.

V.B.1 Efecto de los agentes oxidantes



Gráfica 2: Efecto de la concentración de cobre en la lixiviación del oro a tres temperaturas.

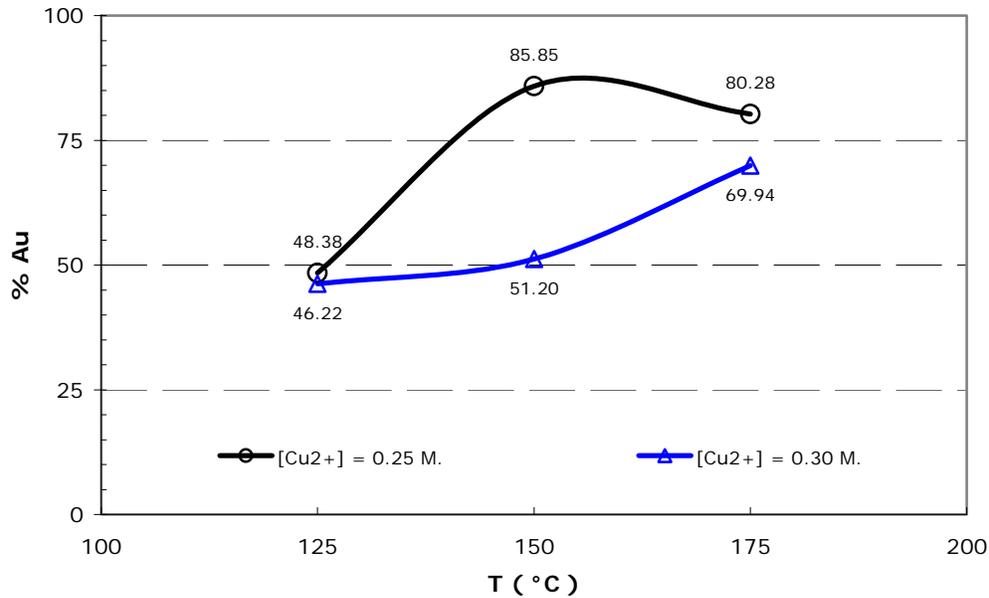
En la Gráfica 2, se observa que en las tres temperaturas estudiadas, al aumentar la concentración del ion cúprico, efectivamente tiende a reducir la recuperación de oro, no obstante que a 125°C no es muy significativa, a diferencia de las otras dos, por lo que puede considerarse que no hay efecto para fines prácticos.

A 150°C el aumentar la concentración del ion cúprico tiene un impacto directo sobre la recuperación de oro.

A 175°C el efecto de aumentar la concentración del ion cúprico tiene un impacto similar, aunque no tan pronunciado como el anterior, sobre la recuperación del oro al incrementar la concentración del ion cúprico, a pesar de alcanzarse una mayor recuperación que a 150°C para una concentración de $[Cu^{2+}] = 0.30$ M.

En general, este comportamiento parece estar más relacionado con una saturación del sistema de complejos formados por las tres fases iónicas: diamín auroso, tetramina cúprica y diamina cuprosa, la cual parece desinhibirse al aumentar la temperatura, favoreciendo la cinética de reacción en el intervalo presentado y que se puede comprobar al observar la Gráfica 3.

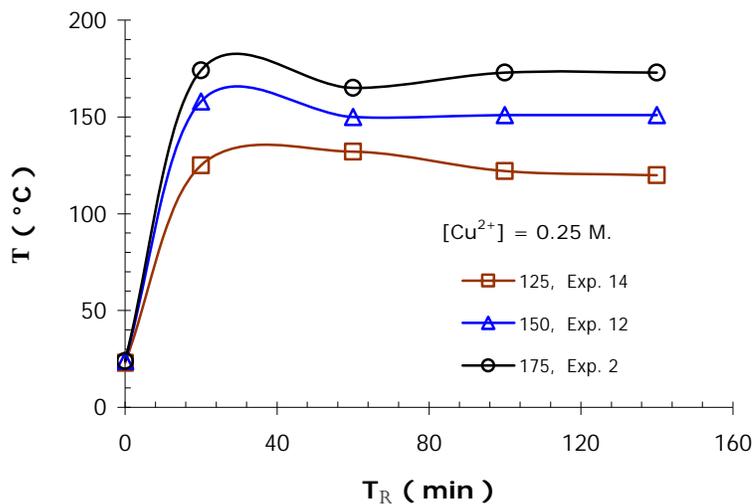
V.B.2 Efecto de la temperatura



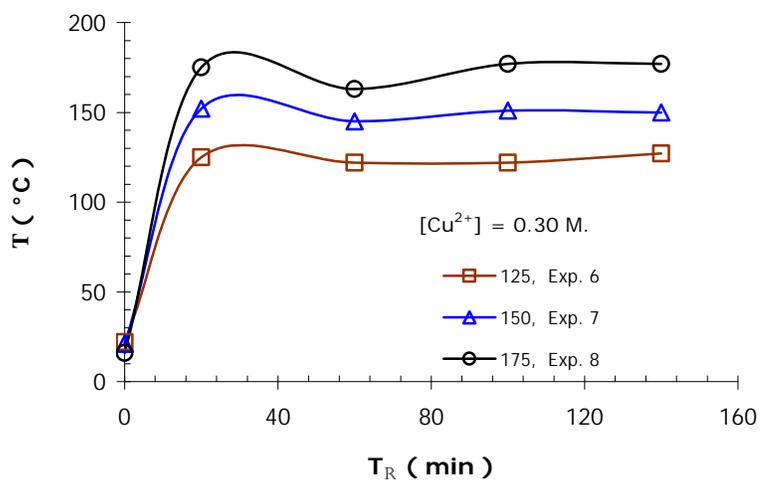
Gráfica 3: Efecto de la temperatura en la lixiviación del oro para $[Cu^{2+}] = 0.30$ M.

En la Gráfica 3, se observa que la lixiviación del oro aumenta conforme se incrementa la temperatura en el intervalo estudiado, sin embargo, para una temperatura de $175^{\circ}C$ la recuperación no es tan alta como pudiera esperarse, posiblemente debido a la inestabilidad de algunos de los complejos, muy probablemente en los de cobre.

A pesar del efecto desfavorable que se ha observado para una concentración de $[Cu^{2+}] = 0.30$ M, la lixiviación de oro parece de todos modos corresponder a un comportamiento lineal dentro del intervalo de temperatura estudiado, lo cual concuerda con la interpretación de la Gráfica 2.



Gráfica 4: Variación de la temperatura respecto al tiempo real para una concentración de [Cu²⁺] = 0.25 M.

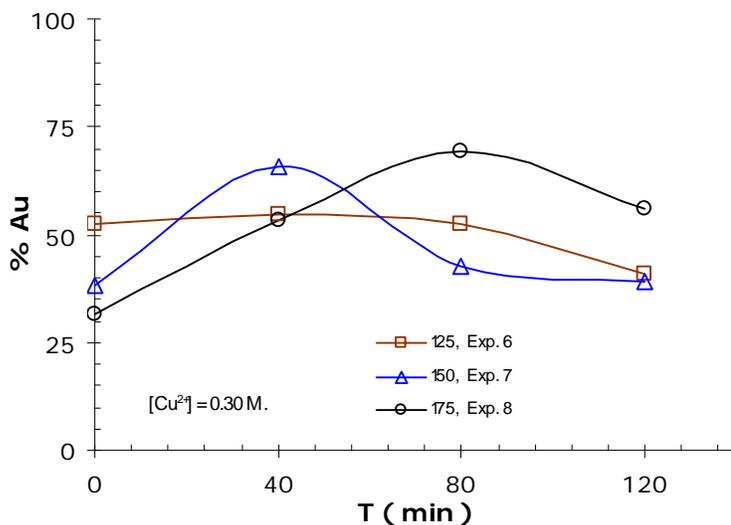


Gráfica 5: Variación de la temperatura respecto al tiempo real para una concentración de [Cu²⁺] = 0.30 M.

En las gráficas 4 y 5 se representa la variación de la temperatura con respecto al tiempo real transcurrido, es decir, a partir del momento en que se iniciaba el calentamiento, hasta alcanzar la temperatura especificada.

El comportamiento de las curvas de 150°C y 175°C, presentan una descenso notable en el primeros 40 minutos de haber iniciado el experimento o tiempo experimental, para cada una de las concentraciones del ion cúprico, las cuales luego se estabilizan.

Este comportamiento puede explicarse por una reacción endotérmica durante ese lapso.



Gráfica 6: Variación de la recuperación de oro en función del tiempo a tres diferentes temperaturas para una concentración de $[Cu^{2+}] = 0.30 M$.

En la Gráfica 6, se representa la variación de la cantidad de oro en solución con respecto al tiempo para una concentración de $[Cu^{2+}] = 0.30 M$, a partir del análisis por absorción atómica de las muestras que se tomaron cada 40 minutos.

Los resultados indican que para el tiempo cero de la experimentación ya hay oro en solución en cualquiera de la temperaturas estudiadas, sin embargo, a 125°C no parece haber mayor cambio a diferencia de la otras dos temperaturas, en donde el comportamiento de la disolución del oro es lineal en los primeros 40 minutos a 150°C y 80 minutos a 175°C, para luego detenerse y mostrar una tendencia negativa.

Este comportamiento puede explicarse por una reversión en las condiciones de equilibrio del sistema a dichas temperaturas, lo cual concuerda con el comportamiento de sus respectivas curvas en los mismos lapsos en la Gráfica 5.

VI. CONCLUSIONES

- Se demuestra que el oro y la plata pueden ser lixiviados en soluciones amoniacaes bajo las condiciones estudiadas en esta tesis, obteniéndose los mejores resultados con el método de lixiviación en equipo autoclave.
- Los pobres resultados obtenidos en el método de lixiviación a presión atmosférica, bajo las condiciones desarrolladas, pueden atribuirse a una baja cinética de reacción por una insuficiencia de oxígeno en solución.
- La presencia del ion cúprico en forma de complejos de amoniaco, ejerce una gran influencia en la velocidad de reacción, obteniéndose los mejores resultados en la lixiviación por ambos métodos, a una concentración de $[\text{Cu}^{2+}] = 0.25 \text{ M}$.
- El mecanismo de reacción de la disolución del oro y la plata más adecuado para describir el comportamiento demostrado durante la lixiviación en equipo autoclave es el de tipo químico heterogéneo, dado el gran efecto de la temperatura y la concentración de los reactivos sobre la cinética,
- El límite de estabilidad del equilibrio dinámico formado por el sistema de complejos amoniacaes por las tres fases iónicas (Au^+), (Cu^+) y (Cu^{2+}) parece encontrarse entre los 150 y 175°C.
- El comportamiento observado en ambos métodos de lixiviación desarrollados en esta investigación, parecen aproximarse al esperado, según el modelo a nivel electroquímico propuesto, dado el efecto en la cantidad de cobre y oxígeno disueltos en la cantidad de oro y plata lixiviados.
- La mejor recuperación de oro obtenida mediante la lixiviación en equipo autoclave desarrollado en esta tesis fue del orden del 85 % en un lapso de 2 h, a una temperatura de 150°C y una concentración de $[\text{Cu}^{2+}] = 0.25 \text{ M}$.
- El resultado de hacer una comparación entre esta tesis y la bibliografía revisada sobre los sistemas de lixiviación de minerales en soluciones amoniacaes, es haber alcanzado a menor temperatura en el mismo lapso, recuperaciones de oro similares a las logradas en equipos autoclave, además de encontrar una similitud en la sensibilidad que presenta la disolución del oro, respecto a la concentración de los agentes oxidantes y la influencia de la temperatura en la cinética de reacción.

VI. A Recomendaciones

- A pesar de los resultados poco alentadores obtenidos en la lixiviación del oro a presión atmosférica, se recomienda continuar con la investigación sobre su comportamiento, incrementando la cantidad de oxígeno en la solución, bien sea utilizando peróxido de hidrógeno a una mayor concentración o en mayor proporción.
- Conocer más sobre la termodinámica del sistema de complejos amino de cobre en soluciones amoniacales a temperaturas mayores a los 25°C.
- Conducir más investigaciones que permitan conocer la constante de equilibrio a temperaturas superiores a los 100°C.
- Conocer el efecto de otras variables como la granulometría, la densidad de pulpa, la relación cobre - oxígeno y el efecto del sulfato al utilizar otras sales distintas al sulfato de cobre y de amonio para elaborar los complejos amino de cobre.
- Instalar un manómetro adicional en la autoclave con menor resolución, para poder tener mayor precisión en el control de la presurización.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Adamson, R.J., 1972. Gold Metallurgy in South Africa, Chamber of Mines of South Africa, Cape and Transvaal Printers Ltd., Cape Town, South Africa.
- [2] Barbosa-Filho, O. and Monhemius, A.J., 1994. Iodide- Thiocyanate Leaching System for Gold. International Symposium of Hydrometallurgy, Chapman and Hall Ed., pp 425 - 440.
- [3] Bhuntumkomol, K., Han, K.N., Lawson, F., 1982. The leaching behaviour of nickel oxides in acid and in ammoniacal solutions. Hydrometallurgy, Vol. 8, pp. 147– 160.
- [4] Brescia, F., Mehlman, S., Pellegrini, F., Stambler, S., 1974. Química. Nueva Editorial Interamericana, S.A. de C.V., 1ª Ed., Mexico.
- [5] Broadhurst, J.L. and Du Preez, G.H., 1993. A Thermodynamic Study of the Dissolution of Gold in an Acidic Aqueous Thiocyanate medium using Iron (III) Sulfate as an Oxidant, Hydrometallurgy, Vol. 32, pp 317 - 344.
- [6] Chang, R., 2002. Química, 7ª Ed., McGraw - Hill, Colombia.
- [7] Dadgar, A., 1989. Refractory Concentrate Gold Leaching: Cyanide vs Bromine, Journal of Metals; Vol. 41, 12, pp 37 - 41.
- [8] Dasgupta, R., Guan, Y. and Han, K. N., 1997. The dissolution behavior of gold in ammoniacal solutions at 75°C. *Met. Trans. B* 28 B, pp. 5–12.
- [9] Davis, A., Tran, T. and Young, D.R., 1993. Solution chemistry of iodide leaching of gold. Hydrometallurgy, Vol. 32, pp 143 - 159.
- [10] Davis, A. and Tran, T., 1991. Gold Dissolution in Iodide Electrolytes, Hydrometallurgy, Vol. 26, pp 163 - 177.
- [11] Deschênes, G. and Ghali. E., 1988. Leaching of Gold from Chalcopyrite Concentrate by Thiourea, Hydrometallurgy, Vol. 20, pp 179 - 202.
- [12] Dreisinger. D., 1989. Enviromental Issues in the Aqueous Processing of Gold. Journal of Metals, vol. 41, 12, pp 36.

- [13] Groenewald, T., 1976. The Dissolution of Gold in Acidic Solutions of Thiourea, *Hydrometallurgy*, Vol. 1, pp 277 - 289.
- [14] Grybos, R. and Samotus, A., 1982. The dissolution of silver in oxygenated aqueous ammonia solution, I: Effect of oxygen and ammonia concentration. *J. Less-Common Metals* 84, 307-315.
- [15] Guan, Y. C. and Han, K. N., 1996. The Electrochemical Study on the Dissolution Behavior of Gold in Ammoniacal Solutions at Temperatures Above 100°C. *Journal of Electrochem. Soc.*, Vol. 143, No 6, pp 1875 - 1880.
- [16] Guan, Y. C. and Han, K. N., 1994. The Dissolution Behavior of Silver in Ammoniacal Solutions with Cupric Ammine. *Journal of Electrochem. Soc.*, Vol. 141, No 1, pp 91 - 96.
- [17] Habashi, F., 1999. Textbook of Hydrometallurgy. *Métallurgie Extractive Québec*, 2nd Ed., Laval University, Québec City, Canada.
- [18] Habashi, F., 1999. Kinetics of Metallurgical Processes. *Métallurgie Extractive Québec*, 1st Ed., Laval University, Québec City, Canada.
- [19] Halpern, J., 1953. Kinetics of the Dissolution of Copper in Aqueous Ammonia. *Journal of Electrochem. Soc.*, Vol. 100, No 10, pp 421 - 427.
- [20] Han, K. N., Fuerstenau, M.C., 2003. Dissolution behavior of metals from binary alloys. *International Journal of Mineral Processing*. Vol. 72, pp 355-364.
- [21] Han, K. N., and Fuerstenau, M.C., 2000. Factors Influencing the Rate of Dissolution of Gold in Ammoniacal Solutions. *International Journal of Mineral Processing*. Vol. 58, pp 369-381.
- [22] Han, K.N., Fuerstenau, M.C., 1997. Ammonia leaching of gold and gold-bearing ores. *Proceedings of the XX International Mineral Processing Congress*, pp 367–379.
- [23] Haque, K.E., 1987. Gold leaching from refractory ores. Literature survey. *Min. Proc. Ext. Met. Rev.* 2, pp. 235–253.
- [24] Hiskey, J.B. and Atlury, V.P., 1988. Dissolution Chemistry of Gold and Silver in Different Lixiviants. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy, Review* 4, pp 95 – 134.
- [25] Joffré E, J. E., 1993. *Termodinámica Metalúrgica*. Editorial Universidad Potosina. 2^a Reimpresión, S.L.P., México.

- [26] Kavanagh, P.F., McLoughlin, J. et al., 1994. Leaching and Recovery of Gold by use of Acidothioureation on copper-mine wastes. International Symposium of Hydrometallurgy, Chapman and Hall Ed., pp 441 - 461.
- [27] Langhans Jr, J.W., Lei, K.P.V., Carnahan, T.G., 1992. Copper-catalyzed thiosulfate leaching of low grade gold ores. Hydrometallurgy, Vol. 29, pp 191 - 203.
- [28] Lapidus, Gretchen y González, Iganacio., 2004. Invierte Industrias Peñoles En Tecnología Extractiva Patentada por la UAM. Boletín n. 20, UAM, México D.F.
- [29] Lehninger, Albert., 1982. Bioquímica. Ediciones Omega, 5ª Reimpresión, Barcelona, España.
- [30] Li, J., Miller, J.D., Wan, R.Y., Le Vier, M., 1995. The Ammoniacal Thiosulfate System for Precious Metals Recovery. Proceedings of XIX International Mineral Processing Congress, San Francisco CA, pp 37 - 42.
- [31] Maaron, S. and Prutton, C., 1993. Fundamentos de Fisicoquímica. Limusa - Noriega Editores, 20ª Reimp., México.
- [32] Mason, P.G., 1990. Energy requirements for the pressure oxidation of gold bearing sulfides. Journal of Metals, Sept., 15–18.
- [33] Meng, X., Han, K.N., 1993. The dissolution behavior of gold in ammoniacal solutions. In: Hiskey, J.B., Warren, G.W. (Eds.), Hydrometallurgy — Fundamentals, Technology and Innovation. SME, Littleton, CO, Printed by Cushing-Malloy, Ann Arbor, MI, pp. 205–221.
- [34] Millar, C. E., Foth, H. y Turk L., 1982. Fundamentos de la Ciencia del Suelo. 6ª Reimpresión, México D.F.
- [35] Mondragón V, H. A., 1997. Influencia de la variación de la frecuencia y la amplitud durante la cianuración de un mineral auro-argentífero en reactor oscilatorio. Tesis de licenciatura, Facultad de Ingeniería UNAM, México D.F.
- [36] Pesic, B. and Sergent, R.H., 1993. Reaction Mechanism of Gold Dissolution with Bromine Metallurgical and Materials Transactions B., Vol. 24B, pp 419 - 424..
- [37] Pourbaix, M., 1966. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. Pergammon Press. USA.

- [38] Preisler, P.W. and Berger, L., 1947. Oxidation – Reduction Potentials of Thioiol – Ditho Systems: Thiourea-Formamidine Disulfide. *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 69, pp 322-325.
- [39] Qi, P.H. and Hiskey, J.B., 1991. Dissolution Kinetics of Gold in Iodide Solutions. *Hydrometallurgy*, Vol. 27, pp 47 - 62.
- [40] Quijano, J.A., Salazar, F. X., Pesic, B. and Sergent, R.H., 1993. Recuperación de Oro Usando Bromo. *Memorias de la XX Convención de la AIMMGM*, en Acapulco, Gro. México, pp 726 - 730.
- [41] Reuter, M. A., 1998. Gold Hydrometallurgy - Theory and Practice, *Fortschritte in der Hydrometallurgie GDMB*, pp233 - 268.
- [42] Sandberg, R.G. and Huiatt, J.L., 1986. Ferric Chloride Thiourea and Brine Leach Recovery of Ag, Au and Pb from complex sulfides. *Journal of Metals*, Vol. 6, pp 18-22.
- [43] Schultze, R.G., 1984. New Aspects in Thiourea Leaching of Precious Metals. *Journal of Metals*, Vol 36, 6; pp 62 - 65.
- [44] Sedzimir, J. and Bujavska, M., 1978. Kinetics of leaching of copper metal in copper (II) - ammonium sulphate solutions as determined by the rotating disc method. *Hydrometallurgy*, Vol. 3, pp 233 - 248.
- [45] Skibsted, L.H. and Bjerrum, J., 1974 a. Gold complexes I. Robustness, stability and acid dissociation of the tetraminegold (III) ion. *Acta Chemica Scandinavica A* 28, pp. 740–746.
- [46] Skibsted, L.H. and Bjerrum, J., 1974 b. Gold complexes II. Equilibrium between gold (I) and Gold (III) in the ammonia system and the standard potentials of the couples involving gold, diamminegold (I), and tetramminegold (III). *Acta Chemica Scandinavica A* 28, pp. 764–770.
- [47] Staravoytov, O.N., Kim, N.S. and Han, K.N., 2007. Dissolution Behavior of Silver in Ammoniacal Solutions Using Bromine, Iodine and Hydrogen - Peroxide as Oxidants, *Hydrometallurgy*, vol. 86, pp 114 - 119.
- [48] Trindade, R.B.E., Rocha, P.C.P., Barbosa, J.P., 1994. Dissolution of Gold in Oxidized Bromide Solutions, *International Symposium of Hydrometallurgy*, Chapman and Hall Ed., pp 527 - 540.
- [49] Upadhyaya, G.S. and Dube, R.K., 1977. *Problems in Metallurgical Thermodynamics and Kinetics*. Pergamon Press, 1st Ed., Great Britain.

- [50] Viñals, J., Nuñez C. and Carrasco J., 1991. Leaching of gold, silver and lead from plumbojarosite-containing hematite tailings in HCl--CaCl₂ media. *Hydrometallurgy*, Vol. 26, pp 179 - 199.
- [51] Volk, W.A., 1996. *Microbiología Básica*. Harla, 7^a Edición, México D.F.
- [52] Vu, C. and Han, K.N., 1977. Leaching behavior of cobalt in ammonia solutions. *Trans. Inst. Min. Met., Sec. C* 86, C199-C125.
- [53] Zipperian, D., Raghavan, S. and Wilson, J.C., 1988. Gold and silver extraction by ammoniacal thiosulfate leaching from a rhyolite ore. *Hydrometallurgy*, Vol. 19, pp 361 – 375.

APÉNDICE A

CONDICIONES Y RESULTADOS EXPERIMENTALES.

TABLA DE CONDICIONES ESPECÍFICAS Y RESULTADOS EN LA LIXIVIACIÓN A PRESIÓN ATMOSFÉRICA.

Pba.	Mineral.	D _{Cs} (mg/L)		volumen	Sólidos	Tiempo	Temp.	pH		NH ₄ OH				(NH ₄) ₂ SO ₄		CuSO ₄ *5H ₂ O		Cu (NH ₃) ₄	H ₂ O ₂		NH ₃ τ		% Recup.		
		(g)	g/mL					mL	%	min	° C	Inicial	Ajustado	*mL	**M	** mL	**M	g	M	g	M	M	mL	M	M
1	-100 + 150	28.50	1.032	250	9.95	180	92	8.80	10.40	24.50	0.72	12.00	0.35	3.30	0.10	15.60	0.25	0.25	0.032	0.020	0.92	3.50	10.49		
2		28.50	1.032					9.95	91	9.10	10.17	21.50	0.64	17.00	0.50	3.30	0.10	15.60	0.25	0.25	0.048	0.030	0.84	4.50	11.65
3		28.50	1.032					9.95	93	8.80	10.42	23.50	0.69	16.00	0.47	3.30	0.10	15.60	0.25	0.25	0.064	0.040	0.89	7.50	20.75
4		28.75	1.041					9.95	92	9.30	10.68	27.50	0.81	14.00	0.41	3.96	0.12	18.72	0.30	0.30	0.032	0.020	1.05	3.25	12.78
5		28.75	1.041					9.95	94	9.35	10.28	32.50	0.96	20.00	0.59	3.96	0.12	18.72	0.30	0.30	0.048	0.030	1.20	3.80	12.85
6		28.75	1.041					9.95	92	9.15	10.17	33.10	0.98	23.00	0.68	3.96	0.12	18.72	0.30	0.30	0.064	0.040	1.22	6.50	16.55
7		29.00	1.052					9.93	90	9.25	10.33	37.00	1.09	22.00	0.65	4.75	0.14	22.02	0.35	0.35	0.032	0.020	1.38	2.30	9.60
8		29.00	1.052					9.93	91	9.67	10.04	35.20	1.04	27.00	0.80	4.75	0.14	22.02	0.35	0.35	0.048	0.030	1.33	2.40	10.25
9		29.00	1.052					9.93	94	9.02	10.24	34.00	1.01	23.00	0.68	4.75	0.14	22.02	0.35	0.35	0.064	0.040	1.33	2.90	10.60

* Cantidad agregada para ajustar pH antes de iniciar el experimento.

** Cantidad total adicional agregada para ajustar el pH entre 10 y 11 durante el monitoreo a cada 30 min.

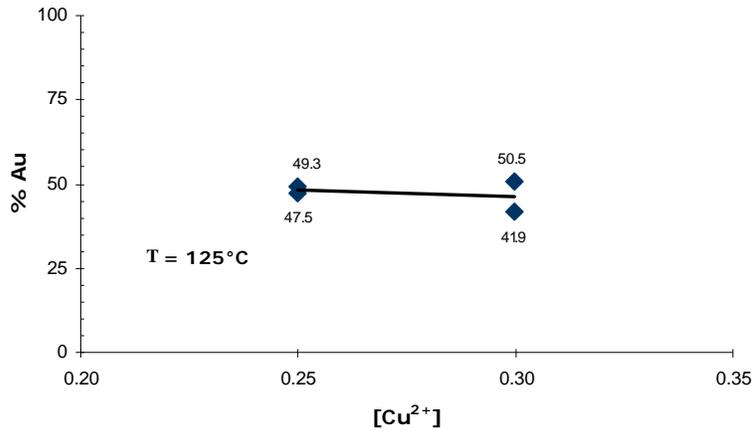
Figura A1: Cuadro de condiciones y resultados en la lixiviación en matriz.

Tabla A.1: Resultados por copelación de la lixiviación en matriz.

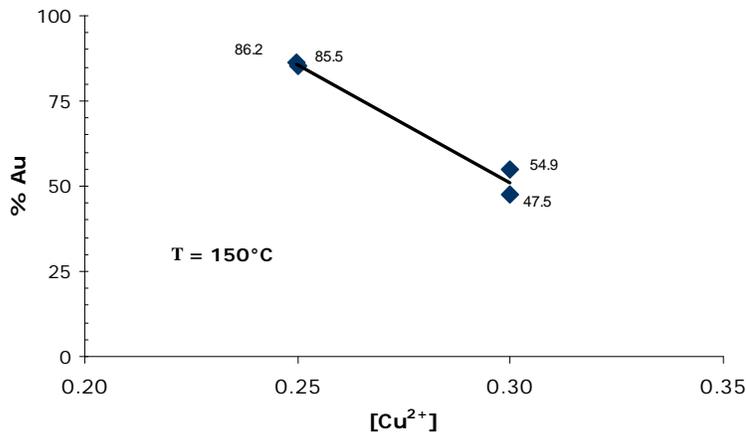
Exp. N.	Au (µg/g)		Recup.	Ag (µg/g)		Recup.
	Cabeza	Residuo	%	Cabeza	Residuo	%
1	15.97	15.41	3.50	643.43	575.93	10.49
2		15.25	4.50		568.47	11.65
3		14.77	7.50		509.92	20.75
4		15.45	3.25		561.20	12.78
5		15.36	3.80		560.75	12.85
6		14.93	6.50		536.94	16.55
7		15.59	2.40		581.66	9.60
8		15.60	2.30		577.48	10.25
9		15.51	2.90		575.23	10.60

Pba.	Sólidos		V	$\rho_{Cu(NH_3)_4}$	Sólidos	Tiempo Exp	Temp.	pH	NH ₄ OH		(NH ₄) ₂ SO ₄		CuSO ₄ *5H ₂ O		Cu ²⁺	O ₂		En función del pH		P _r	% Au				
	No	#							g	mL	g/mL	%	min.	° C		mL	M	g	M		g	M	M	psi	M
4		-100 + 150	25.00	250.00	1.032	8.83	---	23	10.20	27.00	0.80	3.30	0.10	15.60	0.25	0.25	110.00	0.31	0.82	0.026	110.0	49.28			
4.0							0	142	10.85												220.0				
4.1							40	118	10.89												150.0				
4.2							80	121	10.85												160.0				
4.3							120	124	10.82												170.0				
s.f./prom.							X	126.25	10.85												175.0				
14		-100 + 150	25.00	250.00	1.032	8.83	---	23	9.88	23.65	0.70	3.30	0.10	15.60	0.25	0.25	95.0	0.27	0.73	0.029	95.0	47.49			
10.0							0	125	10.86												150.0				
10.1							40	132	10.81												180.0				
10.2							80	122	10.80												165.0				
10.3							120	120	10.79												160.0				
s.f./prom.							X	124.75	10.82												163.8				
3		-100 + 150	25.00	250.00	1.032	8.83	---	22	10.17	28.00	0.82	3.30	0.10	15.60	0.25	0.25	110.0	0.31	0.83	0.009	110.0	86.22			
3.0							0	155	10.63												220.0				
3.1							40	152	10.52												220.0				
3.2							80	152	10.46												220.0				
3.3							120	146	10.48												200.0				
s.f./prom.							X	151.25	10.52												215.0				
12		-100 + 150	25.00	250.00	1.032	8.83	---	24	10.80	27.15	0.80	3.30	0.10	15.60	0.25	0.25	100.0	0.28	0.95	0.146	100.0	85.47			
10.0							0	168	11.24												240.0				
10.1							40	150	11.06												220.0				
10.2							80	151	11.00												220.0				
10.3							120	151	10.97												220.0				
s.f./prom.							X	155.00	11.07												225.0				
1		-100 + 150	25.00	250.00	1.032	8.83	---	18	10.15	26.00	0.77	3.30	0.10	15.60	0.25	0.25	110.0	0.31	0.78	0.016	110.0	81.84			
1.0							0	178	10.74												360.0				
1.1							40	168	10.66												340.0				
1.2							80	172	10.61												360.0				
1.3							120	173	10.58												360.0				
s.f./prom.							X	172.75	10.55												355.0				
2		-100 + 150	25.00	250.00	1.032	8.83	---	24	10.18	40.00	1.18	3.30	0.10	15.60	0.25	0.25	120.0	0.33	1.19	0.010	120.0	74.33			
2.0							0	174	10.65												380.0				
2.1							40	165	10.10												340.0				
2.2							80	173	10.17												380.0				
2.3							120	173	10.20												380.0				
s.f./prom.							X	171.25	10.28												370.0				
6		-100 + 150	25.00	250.00	1.0405	8.77	---	22	10.42	32.77	0.97	3.96	0.12	18.72	0.30	0.30	110.0	0.31	0.97	0.003	110.0	50.53	0.00 52.54 54.60 52.41 40.76		
6.0							0	125	10.54												170.0				
6.1							40	122	10.53												170.0				
6.2							80	122	10.47												170.0				
6.3							120	127	10.33												180.0				
s.f./prom.							X	124.00	10.47												172.5				
16		-100 + 150	25.00	250.00	1.0405	8.77	---	25	11.08	32.60	0.96	3.96	0.12	18.72	0.30	0.30	95.0	0.26	1.99	1.028	95.0	41.90			
10.0							0	138	11.65												180.0				
10.1							40	128	11.59												180.0				
10.2							80	128	11.57												180.0				
10.3							120	128	11.57												180.0				
s.f./prom.							X	130.50	11.60												180.0				
7		-100 + 150	25.00	250.00	1.0405	8.77	---	17	10.79	32.77	0.97	3.96	0.12	18.72	0.30	0.30	110.0	0.31	1.50	0.534	110.0	54.92	0.00 38.32 65.75 42.83 39.32		
7.0							0	155	10.70												220.0				
7.1							40	152	10.62												220.0				
7.2							80	152	10.50												220.0				
7.3							120	150	10.50												210.0				
s.f./prom.							X	152.25	10.58												217.5				
13		-100 + 150	25.00	250.00	1.0405	8.77	---	21	10.77	32.60	0.96	3.96	0.12	18.72	0.30	0.30	100.0	0.28	1.16	0.202	100.0	47.49			
10.0							0	152	11.30												220.0				
10.1							40	145	11.12												210.0				
10.2							80	151	11.08												220.0				
10.3							120	150	11.11												220.0				
s.f./prom.							X	149.50	11.15												217.5				
5		-100 + 150	25.00	250.00	1.0405	8.77	---	25	10.23	34.70	1.02	3.96	0.12	18.72	0.30	0.30	110.0	0.31	0.86	0.039	110.0	67.44			
5.0							0	178	10.93												380.0				
5.1							40	171	10.88												320.0				
5.2							80	171	10.90												320.0				
5.3							120	171	10.89												320.0				
s.f./prom.							X	172.75	10.90												335.0				
8		-100 + 150	25.00	250.00	1.0405	8.77	---	16	10.52	32.77	0.97	3.96	0.12	18.72	0.30	0.30	110.0	0.32	1.12	0.154	110.0	72.45	0.00 31.75 53.48 69.19 56.17		
8.0							0	175	10.48												360.0				
8.1							40	160	10.44												340.0				
8.2							80	177	10.42												360.0				
8.3							120	177	10.33																

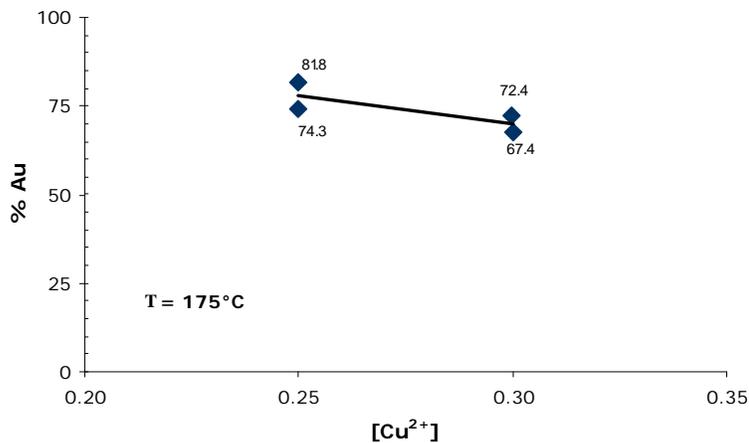
GRÁFICAS DE SOPORTE DE LAS PRESENTADAS EN EL CAPÍTULO V



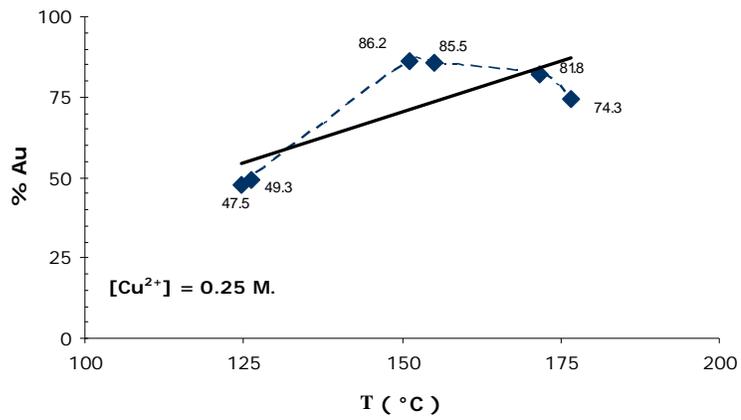
Gráfica A1: Efecto de la concentración de cobre en la lixiviación del oro a 125°C.



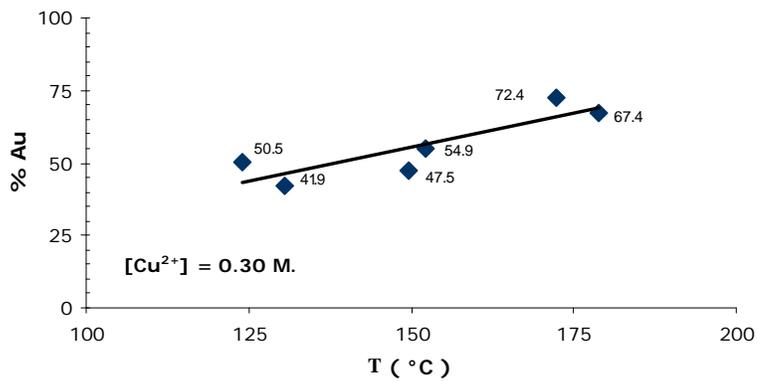
Gráfica A2: Efecto de la concentración de cobre en la lixiviación del oro a 150°C.



Gráfica A3: Efecto de la concentración de cobre en la lixiviación del oro a 175°C.



Gráfica A4: Efecto de la temperatura en la lixiviación del oro para [Cu²⁺] = 0.25 M.



Gráfica A5: Efecto de la temperatura en la lixiviación del oro para [Cu²⁺] = 0.30 M.

Tabla A.2: Resultados por copelación de la lixiviación en equipo autoclave.

Exp. N.	Au ($\mu\text{g/g}$)		Recup.	Ag ($\mu\text{g/g}$)		Recup.
	Cabeza	Residuo	%	Cabeza	Residuo	%
1	15.97	2.90	81.84	643.43		
2		4.10	74.33			
3		2.20	86.22			
4		8.10	49.28			
5		5.20	67.44			
6		7.90	50.53			
7		7.20	54.92			
8		4.40	72.45			
12	17.90	2.60	85.47	868.1	96.5	88.89
13		9.40	47.49		67.6	92.21
14		9.40	47.49		132.8	84.70
16		10.40	41.90		77.2	91.10

Tabla A.3: Resultados por espectroscopía de absorción atómica de la lixiviación en equipo autoclave.

Muestra N.	Au ($\mu\text{g/g}$)		Recup.
	Cabeza	Solución.	%
E6M1	15.97	8.39	52.54
E6M2		8.72	54.60
E6M3		8.37	52.41
E6M4		6.51	40.76
E7M0	15.97	6.12	38.32
E7M1		10.5	65.75
E7M2		6.84	42.83
E7M3		6.28	39.32
E8M0	15.97	5.07	31.75
E8M1		8.54	53.48
E8M2		11.05	69.19
E8M3		8.97	56.17

APÉNDICE B

METODOLOGÍA Y MEMORIA DE CÁLCULOS AUXILIARES

B.1.- Cálculo de reactivos para preparar amina cúprica.

Para una concentración **0.30 M** en 250 mL:

- Cálculo de la masa molecular de 1 mol de amina cúprica $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$:

Elemento	átomos		Masa (g/mol)	Total
Cu	1	×	63.54	= 63.54 g
H	12	×	1.00	= 12.00 g
N	4	×	14.00	= 56.00 g
				131.54 g

- Cálculo de la masa molecular de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ para una concentración 0.30 M en 0.250 L.

$$0.30 \text{ M} \times 0.250 \text{ L} \times 131.54 \text{ g/mol} = 9.87 \text{ g}_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}} \text{ donde hay } 4.77 \text{ g}_{\text{Cu}} \text{ y } 5.10 \text{ g}_{(\text{NH}_3)}.$$

- Cálculo de la cantidad de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ al 99.95 % para obtener 4.77g de Cu.

$$\frac{249.54 \text{ g}_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}}{X \text{ g}_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}} \rightarrow \frac{63.54 \text{ g}_{\text{Cu}}}{4.77 \text{ g}_{\text{Cu}}} = 18.73 \text{ g} \times \frac{1.0000}{0.9995} = 18.74 \text{ g}_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}$$

Para la concentración anterior se consideró que $[\text{NH}_3]_{\text{T}} = [0.1 \text{ M } (\text{NH}_4\text{SO}_4) \text{ y } 0.4 \text{ M } \text{NH}_3]$, sin embargo, en este caso debe cambiar en la misma proporción, por lo tanto la relación anterior queda: $[\text{NH}_3]_{\text{T}} = [0.12 \text{ M } (\text{NH}_4\text{SO}_4) \text{ y } 0.48 \text{ M } (\text{NH}_3)]$.

- Cálculo de la cantidad de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 99.97 % para una concentración 0.12 M en 0.250 L:

$$\frac{1 \text{ mol}_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}}{0.12 \text{ mol}_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}} \rightarrow \frac{132.06 \text{ g}}{X \text{ g}} = 15.85 \text{ g} \times \frac{1.0000}{0.9997} = 15.85 \text{ g}$$

$$\frac{15.85 \text{ g}}{X \text{ g}} \rightarrow \frac{1.000 \text{ L}}{0.250 \text{ L}} = 3.96 \text{ g}_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}$$

- Cálculo de la cantidad de NH_4OH al 28.88 % para una concentración 0.48 M en 0.250 L:

$$\frac{1 \text{ mol}_{(\text{NH}_4)\text{OH}}}{0.48 \text{ mol}_{(\text{NH}_4)\text{OH}}} \rightarrow \frac{35.00 \text{ g}}{X \text{ g}} = 16.80 \text{ g} \times \frac{1.0000}{0.2888} = 58.17 \text{ g}$$

$$\frac{58.17 \text{ g}}{X \text{ g}} \rightarrow \frac{1.000 \text{ L}}{0.250 \text{ L}} = 14.54 \text{ g}_{(\text{NH}_4)\text{OH}}$$

A partir de aquí se debe obtener el volumen, ya que esta en fase acuosa, por lo tanto:

$$\rho = \frac{M}{V} = 0.896 \text{ g/mL}; \quad V = \frac{M}{\rho} = \frac{14.54 \text{ g}}{0.896 \text{ g/mL}} = 16.23 \text{ mL}_{(\text{NH}_4)\text{OH}}$$

Para una concentración **0.35 M** en 250 mL:

- Cálculo de la masa molecular de 1 mol de amina cúprica $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$:

Elemento	átomos		Masa (g/mol)	Total
Cu	1	×	63.54	= 63.54 g
H	12	×	1.00	= 12.00 g
N	4	×	14.00	= 56.00 g
				<u>131.54 g</u>

- Cálculo de la masa molecular de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ para una concentración 0.35 M en 0.250 L.

$$0.35 \text{ M} \times 0.250 \text{ L} \times 131.54 \text{ g/mol} = 11.50 \text{ g}_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}} \text{ donde hay } 5.56 \text{ g}_{\text{Cu}} \text{ y } 5.94 \text{ g}_{(\text{NH}_3)}.$$

- Cálculo de la cantidad de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ al 99.95 % para obtener 5.56 g_{Cu} .

$$\frac{249.54 \text{ g}_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}}{X \text{ g}_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}} \rightarrow \frac{63.54 \text{ g}_{\text{Cu}}}{5.56 \text{ g}_{\text{Cu}}} = 21.84 \text{ g} \times \frac{1.0000}{0.9995} = 21.85 \text{ g}_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}$$

En este caso también se considera que la relación para la concentración anterior debe cambiar en la misma proporción, por lo tanto, la relación queda $[\text{NH}_3]_{\text{T}} = [0.14 \text{ M } (\text{NH}_4\text{SO}_4) \text{ y } 0.56 \text{ M } \text{NH}_3]$.

- Cálculo de la cantidad de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 99.97 % para una concentración 0.14 M en 0.250 L:

$$\frac{1 \text{ mol}_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}}{0.14 \text{ mol}_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}} \rightarrow \frac{132.06 \text{ g}}{X \text{ g}} = 18.48 \text{ g} \times \frac{1.0000}{0.9997} = 18.49 \text{ g}$$

$$\frac{18.49 \text{ g}}{X \text{ g}} \rightarrow \frac{1.000 \text{ L}}{0.250 \text{ L}} = 4.62 \text{ g}_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}$$

- Cálculo de la cantidad de NH_4OH al 28.88 % para una concentración 0.56 M en 0.250 L:

$$\frac{1 \text{ mol}_{(\text{NH}_4)\text{OH}}}{0.56 \text{ mol}_{(\text{NH}_4)\text{OH}}} \rightarrow \frac{35.00 \text{ g}}{X \text{ g}} = 19.60 \text{ g} \times \frac{1.0000}{0.2888} = 67.87 \text{ g}$$

$$\frac{67.87 \text{ g}}{X \text{ g}} \rightarrow \frac{1.000 \text{ L}}{0.250 \text{ L}} = 16.97 \text{ g}_{(\text{NH}_4)\text{OH}}$$

A partir de aquí se debe obtener el volumen, ya que esta en fase acuosa, por lo tanto:

$$\rho = \frac{M}{V} = 0.896 \text{ g/mL} ; \quad V = \frac{M}{\rho} = \frac{16.97 \text{ g}}{0.896 \text{ g/mL}} = 18.94 \text{ mL}_{(\text{NH}_4)\text{OH}}$$

B.2.- Cálculo de [O₂] para los experimentos en autoclave:

Considerando un comportamiento ideal, la presión manométrica medida en la cámara de la autoclave puede convertirse en concentración, aplicando la ecuación general de los gases ideales:

$PV = nRT$, la cual al despejar P nos queda:

$$P = \frac{n}{V} RT$$

Donde n/V precisamente representa la molaridad del oxígeno gaseoso. Al reacomodar la ecuación, se obtiene:

$$[\text{O}_2] = \frac{1}{RT} P$$

Los factores de conversión utilizados son:

$$R = 0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm} / \text{K} \cdot \text{mol}$$

$$1 \text{ atm (std.)} = 14.70 \text{ psi.} = 101.35 \text{ KPa}$$

Como ejemplo se calculará la molaridad para una presión manométrica de 110 psi a 25 °C en el momento de presurizar, por lo tanto tenemos:

$$P = \frac{1 \text{ atm.}}{14.70 \text{ psi}} \times 110 \text{ psi} = 7.48 \text{ atm}$$

$$[\text{O}_2] = \frac{1}{0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm} / \text{K} \cdot \text{mol} \times (273 + 25) \text{ K}} \times 7.48 \text{ atm.} = 0.31 \text{ mol / L}$$

B.3.- Cálculo de $[\text{NH}_3]$ para los experimentos en autoclave:

Para el caso del amoníaco, no es recomendable usar el método anterior para calcular su concentración, ya que éste, reacciona con el agua, por lo que su solubilidad aumenta según la reacción siguiente:



Cuya *constante de equilibrio* se expresa como:

$$K = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3][\text{H}_2\text{O}]}$$

Entonces, para saber la $[\text{NH}_3]$ por el amoníaco gaseoso y por los compuestos de amonio empleados en la experimentación, se puede calcular a partir del valor de pH al considerarlo como la solución a un problema de ionización de ácidos o bases débiles empleando el método que se describe a continuación.

En una solución que solo contiene amoníaco, las concentraciones de OH^- y NH_4^+ son iguales, es decir, se forma un ion oxhidrilo por cada ion amonio formado. Si consideramos x como la molaridad de NH_3 ionizado para alcanzar el equilibrio, de acuerdo a la reacción B1, por cada mol de NH_3 debe formarse un mol de OH^- y otro de NH_4^+ . Entonces x es también la molaridad de ambos iones.

En comparación con la concentración total del agua, en esta reacción se consumen muy pocas moléculas de agua, por lo que $[\text{H}_2\text{O}]$ se considera como una constante. Entonces, la *constante de ionización básica* (K_b), que es la *constante de equilibrio para la reacción de ionización*.

$$K_b = K [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 1.76 \times 10^{-5} \approx 1.8 \times 10^{-5} \quad (\text{B2})$$

	$\text{NH}_{3(\text{ac})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \leftrightarrow \text{NH}_{4(\text{ac})}^+ + \text{OH}^-$
$[\text{M}]_{\text{inicial}}$	A --- 0.00 0.00
$[\text{M}]_{\text{cambio}}$	- x + x + x
$[\text{M}]_{\text{equilibrio}}$	A - x --- ↔ x x

Entonces, sustituyendo en la ecuación B2 quedaría:

$$K_b = \frac{x^2}{A - x} \approx 1.8 \times 10^{-5} \quad (\text{B3})$$

Suponiendo que X no es mayor a 0.10 de la cantidad original de NH_3 ($0.10 \times A$), es decir, que $A - x \approx A$, puede omitirse, quedando finalmente la ecuación B2 como sigue:

$$x^2 = A \times (1.8 \times 10^{-5}) = B$$

$$x = [2.70 \times 10^{-5}]^{1/2} = B^{1/2}$$

Es necesario comprobar que el error en la aproximación no sea mayor al 5 %, de la manera siguiente:

$$\frac{B^{1/2}}{A} \times 100 \ll 0.005 \text{ o } 5 \%$$

En el equilibrio, $[\text{OH}^-] = B^{1/2}$, entonces:

$$\text{pOH} = -\log(B^{1/2})$$

$$\text{pH} = 14.00 - \text{pOH} = C$$

Para encontrar $[M]$ o A inicial, entonces se procede de manera inversa, es decir, a partir del valor de pH, quedando de la manera siguiente:

antilog $C = B^{1/2} = x$ y sabiendo que $(B^{1/2})^2 = x^2$, despejando A podemos obtener el valor buscado.

$$A = B / 1.8 \times 10^{-5}$$

Nota.- Para calcular la cantidad de amoníaco total $[\text{NH}_3]_T$ solo se considera la suma de la molaridad $[M]_0$ aportada por el hidróxido de amonio, ya que se asume que el sulfato de amonio solo actúa como un estabilizador de pH y por lo tanto la cantidad de amoníaco que pueda producir su hidrólisis no es significativa.

La memoria de cálculos para cada experimento se detalla a continuación:

EXP 1

pH = 10.15 % aprox. 1.84E-02
 pOH = 3.85 [M]_x = 7.66E-01
 [M]₀ = 0.766 % ionización = 0.018

X = 1.41E-04 antilog (pOH) = 1.41E-04
 X² = 2.00E-08
 pOH = 3.85 X = 1.41E-04
 X² = 2.00E-08
 [M] = 1.11E-03

Exp 1 después de agregar NH₃ (gas)

pH = 10.74
 pOH = 3.26

X = 1.90E-03 antilog (pOH) = 5.50E-04
 X² = 3.6E-06
 -log (.0019) = 2.72 X = 5.50E-04
 X² = 3.02E-07
 [M] = 1.68E-02

[M] agregados de NH_{3(gas)} = 1.57E-02

[M] de NH_{3(TOT)} = 0.781

EXP 2

pH = 10.18 % aprox. 1.28E-02
 pOH = 3.82 [M]_x = 1.178
 [M]₀ = 1.178 % ionización = 0.013

X = 1.51E-04 antilog (pOH) = 1.51E-04
 X² = 2.29E-08
 pOH = 3.82 X = 1.51E-04
 X² = 2.29E-08
 [M] = 1.27E-03

Exp 2 después de agregar NH₃ (gas)

pH = 10.65
 pOH = 3.35

X = 4.47E-04 antilog (pOH) = 4.47E-04
 X² = 2.00E-07
 pOH = 3.35 X = 4.47E-04
 X² = 2.00E-07
 [M] = 1.11E-02

[M] debido al NH_{3(gas)} = 9.81E-03

Moles de NH₃ 2.45E-03

[M] de NH_{3(TOT)} = 1.188

EXP 3

pH = 10.17 % aprox. 1.79E-02
 pOH = 3.83 [M]_x = 0.824
 [M]₀ = 0.825 % ionización = 0.018

X = 1.48E-04 antilog (pOH) = 1.48E-04
 X² = 2.19E-08
 pOH = 3.83 X = 1.48E-04
 X² = 2.19E-08
 [M] = 1.22E-03

Exp 3 después de agregar NH₃ (gas)

pH = 10.63
 pOH = 3.37

X = 4.27E-04 antilog (pOH) = 4.27E-04
 X² = 1.82E-07
 pOH = 3.37 X = 4.27E-04
 X² = 1.82E-07
 [M] = 1.01E-02

[M] debido al NH_{3(gas)} = 8.89E-03

Moles de NH₃ 2.22E-03

[M] de NH_{3(TOT)} = 0.833

EXP 4

pH = 10.20 % aprox. 1.99E-02
 pOH = 3.80 [M]_x = 0.795
 [M]₀ = 0.795 % ionización = 0.020

X = 1.58E-04 antilog (pOH) = 1.58E-04
 X² = 2.51E-08
 pOH = 3.80 X = 1.58E-04
 X² = 2.51E-08
 [M] = 1.40E-03

Exp 4 después de agregar NH₃ (gas)

pH = 10.85
 pOH = 3.15

X = 7.08E-04 antilog (pOH) = 7.08E-04
 X² = 5.01E-07
 pOH = 3.15 X = 7.08E-04
 X² = 5.01E-07
 [M] = 2.78E-02

[M] debido al NH_{3(gas)} = 2.64E-02

Moles de NH₃ 6.61E-03

[M] de NH_{3(TOT)} = 0.822

EXP 5

pH = 10.23 % aprox. 2.06E-02
 pOH = 3.77 [M]_x = 0.824
 [M]₀ = 0.825 % ionización = 0.021

X = 1.70E-04 antilog (pOH) = 1.70E-04
 X² = 2.88E-08
 pOH = 3.77 X = 1.70E-04
 X² = 2.88E-08
 [M] = 1.80E-03

Exp 5 después de agregar NH₃ (gas)

pH = 10.93
 pOH = 3.07

X = 8.51E-04 antilog (pOH) = 8.51E-04
 X² = 7.24E-07
 -log (.0019) = 3.07 X = 8.51E-04
 X² = 7.24E-07
 [M] = 4.02E-02

[M] debido al NH_{3(gas)} = 3.86E-02

Moles de NH₃ 9.66E-03

[M] de NH_{3(TOT)} = 0.863

EXP 6

pH = 10.42 % aprox. 2.73E-02
 pOH = 3.58 [M]_x = 9.65E-01
 [M]₀ = 0.965 % ionización = 0.027

X = 2.63E-04 antilog (pOH) = 2.63E-04
 X² = 6.92E-08
 pOH = 3.58 X = 2.63E-04
 X² = 6.92E-08
 [M] = 3.84E-03

Exp 6 después de agregar NH₃ (gas)

pH = 10.54
 pOH = 3.46

X = 3.47E-04 antilog (pOH) = 3.47E-04
 X² = 1.20E-07
 pOH = 3.46 X = 3.47E-04
 X² = 1.20E-07
 [M] = 6.68E-03

[M] debido al NH_{3(gas)} = 2.84E-03

Moles de NH₃ 7.09E-04

[M] de NH_{3(TOT)} = 0.968

EXP 7

pH = 10.79 % aprox. 6.39E-02
 pOH = 3.21 [M]_x = 0.964
 [M]₀ = 0.965 % ionización = 0.064

X = 6.17E-04 antilog (pOH) = 6.17E-04
 X₂ = 3.80E-07
 pOH = 3.21
 X = 6.17E-04
 X₂ = 3.80E-07
 [M] = 2.11E-02

Exp 7 después de agregar NH₃ (gas)

pH = 11.50
 pOH = 2.50

X = 3.16E-03 antilog (pOH) = 3.16E-03
 X₂ = 1.00E-05
 pOH = 2.50
 X = 3.16E-03
 X₂ = 1.00E-05
 [M] = 5.56E-01

[M] debido al NH₃ (gas) = 5.34E-01

Moles de NH₃ 1.34E-01

[M] de NH₃ (TOT) = 1.500

EXP 8

pH = 10.52 % aprox. 3.43E-02
 pOH = 3.48 [M]_x = 0.965
 [M]₀ = 0.965 % ionización = 0.034

X = 3.31E-04 antilog (pOH) = 3.31E-04
 X₂ = 1.10E-07
 pOH = 3.48
 X = 3.31E-04
 X₂ = 1.10E-07
 [M] = 6.09E-03

Exp 8 después de agregar NH₃ (gas)

pH = 11.23
 pOH = 2.77

X = 1.70E-03 antilog (pOH) = 1.70E-03
 X₂ = 2.88E-06
 pOH = 2.77
 X = 1.70E-03
 X₂ = 2.88E-06
 [M] = 1.60E-01

[M] debido al NH₃ (gas) = 1.54E-01

Moles de NH₃ 3.85E-02

[M] de NH₃ (TOT) = 1.119

EXP 12

pH = 10.80 % aprox. 7.89E-02
 pOH = 3.20 [M]_x = 0.799
 [M]₀ = 0.800 % ionización = 0.079

X = 6.31E-04 antilog (pOH) = 6.31E-04
 X₂ = 3.98E-07
 pOH = 3.20
 X = 6.31E-04
 X₂ = 3.98E-07
 [M] = 2.21E-02

Exp 12 después de agregar NH₃ (gas)

pH = 11.24
 pOH = 2.76

X = 1.74E-03 antilog (pOH) = 1.74E-03
 X₂ = 3.02E-06
 pOH = 2.76
 X = 1.74E-03
 X₂ = 3.02E-06
 [M] = 1.68E-01

[M] debido al NH₃ (gas) = 1.46E-01

Moles de NH₃ 3.64E-02

[M] de NH₃ (TOT) = 0.945

EXP 13

pH = 10.77 % aprox. 6.13E-02
 pOH = 3.23 [M]_x = 0.959
 [M]₀ = 0.960 % ionización = 0.061

X = 5.89E-04 antilog (pOH) = 5.89E-04
 X₂ = 3.47E-07
 pOH = 3.23
 X = 5.89E-04
 X₂ = 3.47E-07
 [M] = 1.93E-02

Exp 13 después de agregar NH₃ (gas)

pH = 11.30
 pOH = 2.70

X = 2.00E-03 antilog (pOH) = 2.00E-03
 X₂ = 3.98E-06
 pOH = 2.70
 X = 2.00E-03
 X₂ = 3.98E-06
 [M] = 2.21E-01

[M] debido al NH₃ (gas) = 2.02E-01

Moles de NH₃ 5.05E-02

[M] de NH₃ (TOT) = 1.162

EXP 14

pH = 9.88 % aprox. 1.09E-02
 pOH = 4.12 [M]_x = 0.696
 [M]₀ = 0.696 % ionización = 0.011

X = 7.59E-05 antilog (pOH) = 7.59E-05
 X₂ = 5.75E-09
 pOH = 4.12
 X = 7.59E-05
 X₂ = 5.75E-09
 [M] = 3.20E-04

Exp 14 después de agregar NH₃ (gas)

pH = 10.86
 pOH = 3.14

X = 7.24E-04 antilog (pOH) = 7.24E-04
 X₂ = 5.25E-07
 pOH = 3.14
 X = 7.24E-04
 X₂ = 5.25E-07
 [M] = 2.92E-02

[M] debido al NH₃ (gas) = 2.88E-02

Moles de NH₃ 7.21E-03

[M] de NH₃ (TOT) = 0.725

EXP 16

pH = 11.08 % aprox. 1.25E-01
 pOH = 2.92 [M]_x = 0.959
 [M]₀ = 0.960 % ionización = 0.125

X = 1.20E-03 antilog (pOH) = 1.20E-03
 X₂ = 1.45E-06
 pOH = 2.92
 X = 1.20E-03
 X₂ = 1.45E-06
 [M] = 8.03E-02

Exp 16 después de agregar NH₃ (gas)

pH = 11.65
 pOH = 2.35

X = 4.47E-03 antilog (pOH) = 4.47E-03
 X₂ = 2.00E-05
 pOH = 2.35
 X = 4.47E-03
 X₂ = 2.00E-05
 [M] = 1.11E+00

[M] debido al NH₃ (gas) = 1.03E+00

Moles de NH₃ 2.57E-01

[M] de NH₃ (TOT) = 1.988

APÉNDICE C

INFORMACIÓN SOBRE EL USO DEL EQUIPO AUTOCLAVE

C.1.- Procedimiento para extraer los productos del reactor.

1. Suspender agitación.
2. Programar el set point del sistema de control de la autoclave al menos a 20°C.
3. Mantener la refrigeración del balero del la flecha del agitador hasta alcanzar una temperatura no menor a 50°C.
4. Despresurización y desensamble del reactor:
 - a. Insertar manguera de hule en tubo de descarga.
 - b. Sumergir el extremo libre de la manguera en un recipiente con agua (mínimo 2 L) para lavar los gases como se ilustra en la Figura C3.
 - c. Regular flujo de salida los gases hasta lograr la evacuación total, comparando la lectura del manómetro con el flujo y velocidad de burbujas en el recipiente a un mismo porcentaje de apertura de la válvula reguladora.
 - d. Desacoplar la flecha del agitador del rotor (Figura C4).
 - e. Extraer el ensamble del reactor de la carcasa de calentamiento.
 - f. Ayudar a enfriar el sistema de cierre del reactor con trapos húmedos o con aire comprimido.
 - g. Aflojar la tornillería (Figura 32).
 - h. Retirar el anillo de compresión externo.
 - i. Retirar los anillos ranurados.
 - j. Depositar el ensamble superior del reactor en lugar seguro, cuidando de no golpear las aspas del agitador o dañar los manerales de las válvulas
 - k. Extraer el vaso o inserto de plomo.

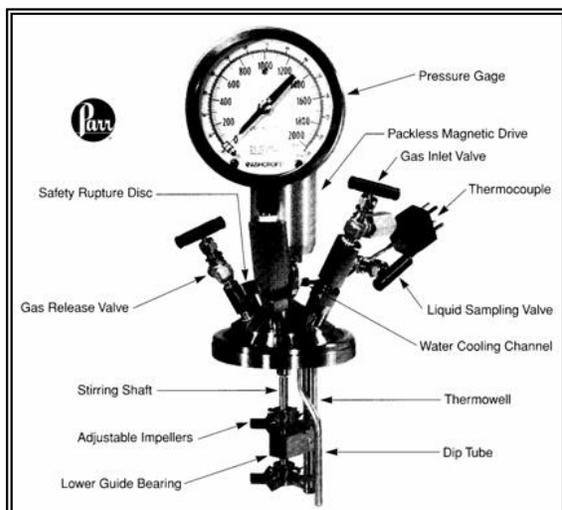


Figura C1: Componentes del ensamblaje superior del reactor.

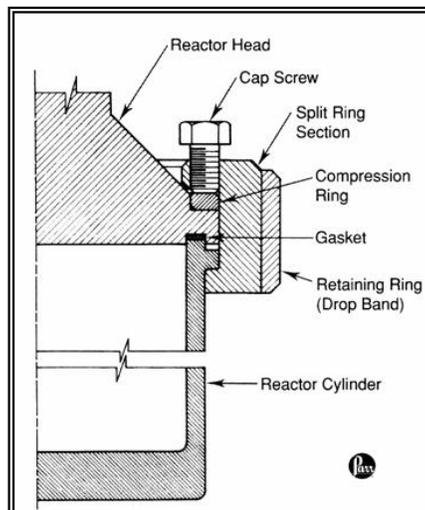


Figura C2: Sección en ranura que muestra el detalle del sistema de cierre del ensamblaje completo del reactor.



Figura C3: Lavado de gases durante la despresurización de la autoclave.

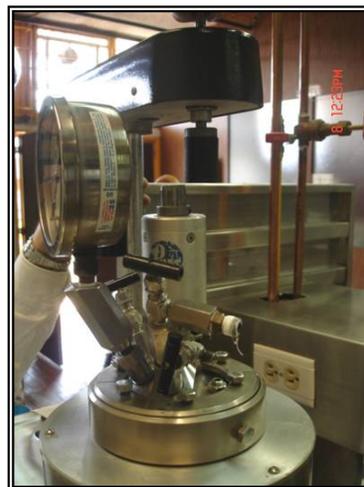


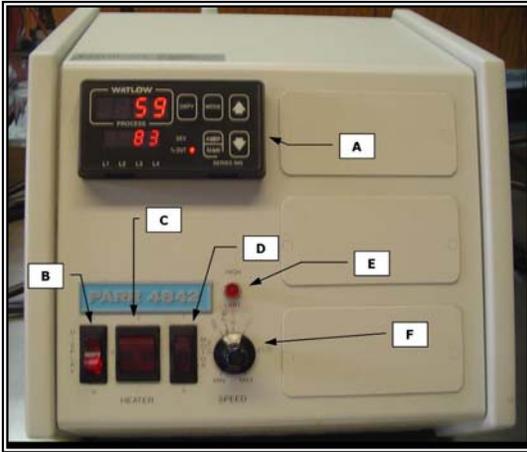
Figura C4: Desacoplamiento del Rotor.

De manera general debe asegurarse que todas las conexiones y apriete de tornillería tengan un torque adecuado para evitar fugas o daños en el roscado.

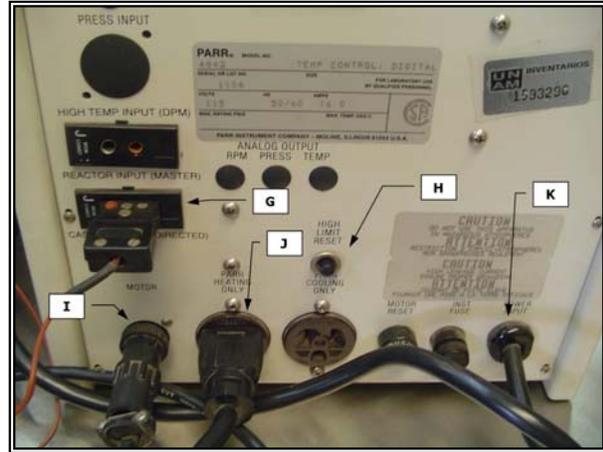
En la Tabla C.1 se describe una guía para asegurar las condiciones de trabajo de la autoclave y prevenir riesgos de seguridad personal.

Tabla C.1: Listado de Revisión Inicial de Equipo.

Equipo:	Condiciones a verificar:
Reguladores de presión:	<ul style="list-style-type: none"> - Conectores sin golpes, cuerdas completas, sin desgaste anormal y libres completamente de partículas extrañas en su interior o vestigios de cinta teflón. - Mica sin golpes, grietas o manchas. - Manerales de válvulas completas, firmes y sin golpes. - Apertura / cierre de válvulas, sin dificultad.
Mangueras de alta presión:	<ul style="list-style-type: none"> - Completas, sin dobleces o grietas. - Conectores sin golpes, cuerdas completas, sin desgaste anormal y libres completamente de partículas extrañas en su interior o vestigios de cinta teflón.
Llave perica:	<ul style="list-style-type: none"> - Sin golpes, mordaza móvil sin dificultad en el desplazamiento
Vaso de Plomo:	<ul style="list-style-type: none"> - Sin golpes, grietas u abolladuras. - Limpio y seco.
Tanques de oxígeno y amoniaco:	<ul style="list-style-type: none"> - Conectores: sin golpes, cuerdas completas, sin desgaste anormal y libres completamente de partículas extrañas en su interior o vestigios de cinta teflón. - En su sitio y asegurados.
Autoclave:	<ul style="list-style-type: none"> - Conectores: sin golpes, cuerdas completas, sin desgaste anormal y libres completamente de partículas extrañas en su interior o vestigios de cinta teflón. - Micas del manómetro sin golpes, grietas o manchas. - Manerales de válvulas completas, firmes y sin golpes. - Apertura / cierre de válvulas, sin dificultad. - Cámara seca y limpia. - Sistema para toma de muestra seco y sin obstrucción.
Equipo de control para la temperatura:	<ul style="list-style-type: none"> - Pantalla digital limpia y sin rayones o manchas. - Cable sin dobleces y daños en el forro. - Clavija completa y sin daños aparentes.



a) Vista Frontal



b) Vista Posterior.

Figura C5: Caja de controles del equipo autoclave.

Descripción de los componentes básicos:

- A.- Módulo de control para calentamiento.
- B.- Interruptor para energizar el módulo de calentamiento.
- C.- Interruptor para control de la velocidad de calentamiento:
I = Lento
II = Rápido.
- D.- Interruptor para energizar el sistema de agitación.
- E.- Alarma de señal luminosa de control.
- F.- Potenciómetro de control del sistema de agitación.
- G.- Lugar de conexión para el termopar.
- H.- Interruptor de control para protección de sobrecargas del equipo, el cual debe estar oprimido para poder operar el sistema completo.
- I.- Lugar de conexión para el sistema de agitación.
- J.- Lugar de conexión para el sistema de calentamiento (resistencias).
- K.- Cable tomacorriente para la caja de controles.

Componentes del módulo de control para calentamiento (A):

- 1.- Display o Pantalla II.
- 2.- Display o Pantalla I.
- 3.- Tecla para función *DISPLAY*.
- 4.- Tecla para función *MODE*.
- 5.- Tecla de control para aumentar.
- 6.- Tecla de control para disminuir.
- 7.- Señales luminosas (% OUT y DEV).
- 8.- Señales luminosas que indican si están activados los límites de control preestablecidos.



Tabla C 2: Operación de las funciones del módulo de control para calentamiento.

Tecla:	Función:	Ilustración:
MODE	<p>- Primer pulsación, en las pantallas I y II aparece una leyenda que indica que se ha ingresado al sistema operativo de control.</p>	
	<p>- Segunda pulsación, en la pantalla I aparece el valor de la temperatura programada para el límite inferior de control, la cual puede modificarse con ayuda de las teclas 5 y 6.</p>	
	<p>- Tercer pulsación, en la pantalla I aparece el valor de la temperatura programada para el límite superior de control, la cual puede modificarse con ayuda de las teclas 5 y 6.</p>	
DISPLAY	<p>- Primer pulsación, en la Pantalla I aparece el valor de la temperatura registrada por el termopar y en la Pantalla II se muestra la temperatura a la que esta programado el equipo, la cual puede modificarse con ayuda de las teclas 5 y 6.</p>	
	<p>- Segunda pulsación, en la Pantalla I aparece el valor de la temperatura registrada por el termopar y en la Pantalla II el porcentaje de carga eléctrica suministrada a las resistencias, la cual se identifica en la señal luminosa % OUT.</p>	
	<p>- Tercer pulsación, en la Pantalla I aparece el valor de la temperatura registrada por el termopar y en la Pantalla II la diferencia de temperatura entre la real y la programada, la cual se identifica en la señal luminosa DEV.</p>	
	<p>- Cuarta pulsación, en la Pantalla I aparece el valor de la temperatura registrada por el termopar y en la Pantalla II la escala de temperatura en la que se registran los valores.</p>	

APÉNDICE D

INFORMACIÓN COMPLEMENTARIA

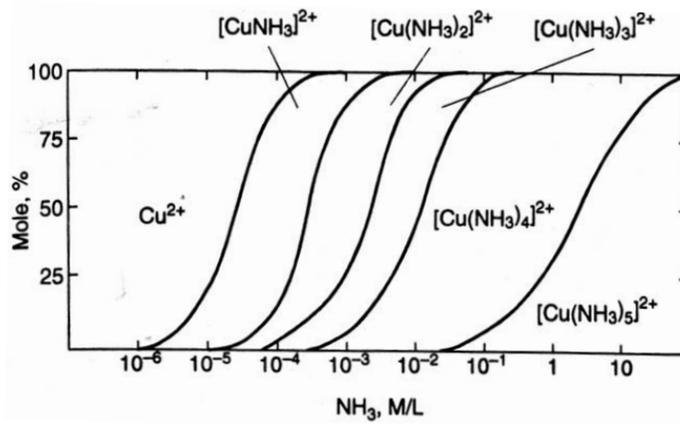


Figura D1: Complejos amino de cobre en función de la concentración de amoníaco (Bjerrum, 1941, citado en Habashi, 1999).

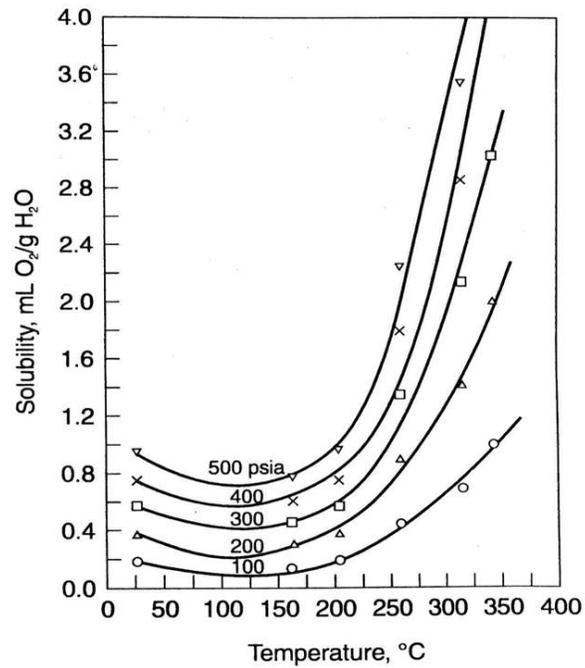


Figura D2: Diagrama de solubilidad del oxígeno en agua a varias temperaturas y presiones (Habashi, 1999).

APÉNDICE E

EFFECTO DEL AMONIACO EN EL CICLO DEL NITRÓGENO

De acuerdo a Lehninger (1982), el nitrógeno reducido, ya sea como amoniaco o como aminoácidos, son las formas utilizadas por la mayoría de los organismos vivientes, algunas bacterias del suelo consiguen su energía oxidando el amoniaco con formación de nitrito, y a partir de él, nitrato. Debido a la abundancia de estos organismos y a su gran actividad, casi todo el amoniaco que llega al suelo resulta finalmente oxidado a nitrato mediante un proceso que se conoce como *nitrificación*.

El nitrato es la principal forma de nitrógeno asequible a las plantas superiores procedente del suelo.

Ciertos organismos pueden también utilizar al nitrato como aceptor electrónico final en vez del oxígeno, generalmente cuando se encuentran en condiciones total o parcialmente anaeróbicas. Debido a su semejanza fisiológica y enzimática con la respiración aeróbica, se denomina a este proceso *nitrato-respiración* (Lehninger, 1982).

En la Figura E1, se muestra una representación esquemática del ciclo que participa en la conversión del nitrógeno orgánico en nitrógeno inorgánico y viceversa hasta compuestos orgánicos (Volk, 1996).

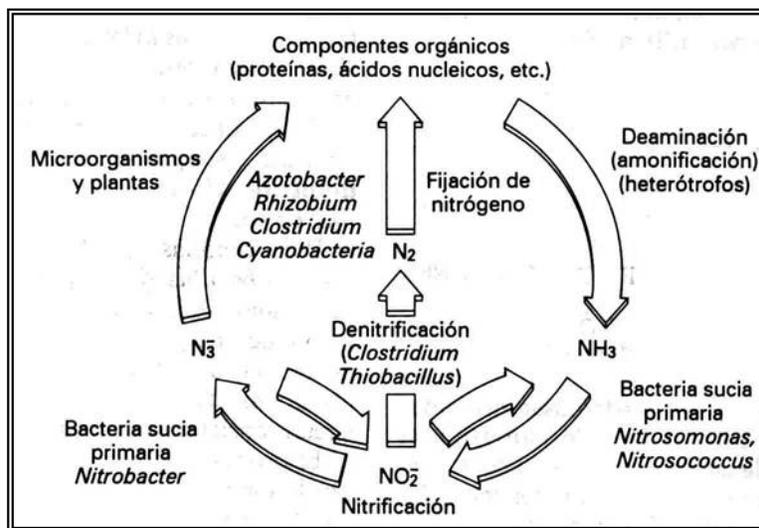


Figura E1: Ciclo del Nitrógeno (Volk, 1996).

Materiales fertilizantes nitrogenados:

El amoníaco anhidro es el fertilizante nitrogenado más concentrado, con un 82 % de nitrógeno. Cerca del 98 % del fertilizante nitrogenado producido en el mundo es amoníaco o uno de sus derivados (Millar et al., 1982).

En la Figura E2, se muestran los principales compuestos con los cuales se puede combinar el amoníaco para obtener algunos de los productos fertilizantes de mayor aplicación en la industria agrícola.

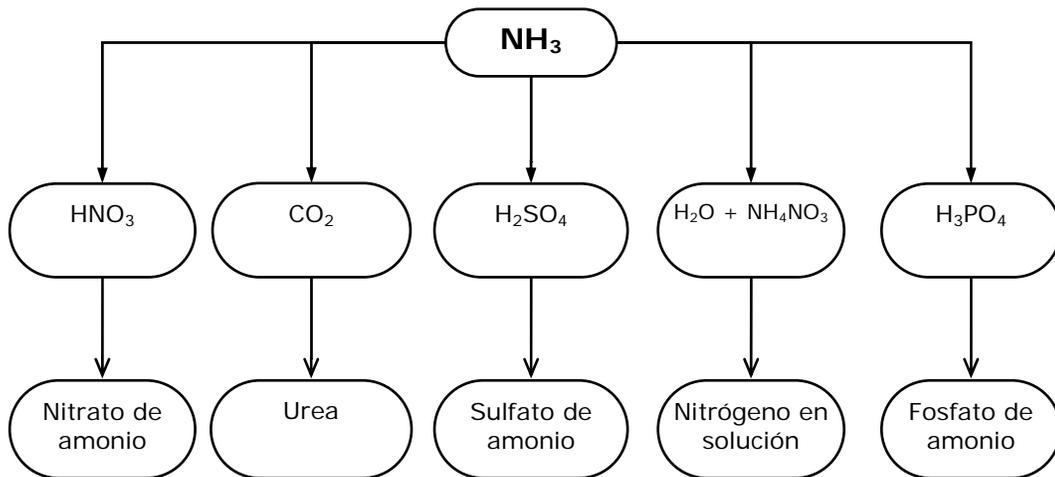


Figura E2: Diagrama que representa los principales fertilizantes derivados del amoníaco (Millar et al., 1982).

