



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

**FACULTAD DE INGENIERÍA**

**Lixiviación de la plata con  
nitrito en medio ácido**

**TESIS**

Que para obtener el título de

**Ingeniero de Minas y Metalurgista**

**P R E S E N T A**

Israel Neftalí Santana Benítez

**DIRECTOR DE TESIS**

Dr. Dandy Calla Choque



**Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2024**



Esta tesis representa un aporte del grupo de hidrometalurgia de la Facultad de Ingeniería (UNAM) como parte de su contribución científica y de formación de recursos humanos.

Investigación realizada gracias al Programa Capital Semilla de Apoyo para Proyectos de Investigación y Desarrollo Tecnológico Realizados por Jóvenes Académicos (CAPSEM I+DT)-Convocatoria 2024. Recuperación de Indio con pirofosfato a partir de jarositas industriales".

*Dedicatoria ...*

*A mis queridos padres, quienes han sido mi mayor fuente de inspiración y apoyo incondicional a lo largo de este camino. Gracias por su amor, paciencia y constante aliento, este logro también es de ustedes. Con cariño y gratitud eterna.*

# Agradecimientos

Agradezco profundamente al Señor, que me ha permitido estudiar una carrera universitaria, y es por su gracia que actualmente puedo continuar con mi vida de manera exitosa. A mis padres que me han apoyado en cada circunstancia a lo largo de mi formación profesional y mi vida personal, a mis hermanas por su cariño y felicidad que desbordan en los momentos que pasamos juntos. A mis amigos Jordi y Brayan, quienes me han apoyado y ayudado en la experimentación durante la investigación.

Al Dr. Dandy por permitirme formar parte del grupo de investigación "Hidrometalurgia", en el que he aprendido y desarrollado muchísimas habilidades prácticas y adquirí conocimiento científico más allá del que las asignaturas me hubieran podido otorgar, además de dirigirme a través del desarrollo de esta tesis, al equipo del servicio social quienes me enseñaron a utilizar diversos equipos de laboratorio e hicieron un ambiente más divertido durante la investigación.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, mi universidad, por darme un espacio en sus planteles desde el bachillerato hasta la facultad, otorgándome todas las facilidades y recursos necesarios para aprender, conocer y adentrarme en el campo minero-metalúrgico.

# Resumen

Convencionalmente la lixiviación de plata se lleva a cabo utilizando disoluciones de cianuro de sodio o potasio, en la mayoría de casos la plata es lixiviada junto con el oro. El cianuro de sodio es un reactivo químico que ha sido utilizado durante más de un siglo, su empleo en la recuperación de oro y plata comenzó a fines del siglo XIX en Inglaterra y se ha convertido en el método más utilizado para el procesamiento de minerales con contenidos de metales preciosos debido a su facilidad de operación y alta eficiencia. Sin embargo, la necesidad de reducir los impactos ambientales y garantizar la salud de los trabajadores ha motivado la búsqueda de reactivos alternativos para la recuperación de plata, como el nitrito de sodio. Este compuesto puede formar complejos estables con la plata en condiciones ácidas (pH 3-6) y representa un menor riesgo por su toxicidad para la vida y el medio ambiente; si bien el mecanismo de acción de ambos compuestos impiden el transporte de oxígeno en la sangre, la dosis letal media (DL50) del nitrito de sodio es de 100-200 mg/kg (CAS No. 7632-00-0) mientras que la del cianuro de sodio es de 4-6 mg/kg (CAS No. 143-33-9), en el ámbito ambiental el cianuro de sodio puede descomponerse por procesos naturales pero es difícil su eliminación absoluta, la concentración letal media LC50 en organismos acuáticos va de 0.0391-0.17 mg/L, el nitrito de sodio requiere mayores concentraciones para ser problemático en los peces (15.4-26 mg/L) sin embargo los procesos naturales nitrificantes lo eliminan de forma natural siendo la consecuencia de este la eutrofización.

Este trabajo presenta los resultados de una lixiviación con nitrito de sodio, incorporando diferentes sustratos como los iones férrico ( $Fe^{3+}$ ), citrato ( $C_6H_5O_7^{3-}$ ), ascórbico ( $C_6H_8O_6$ ), cúprico ( $Cu^{2+}$ ), nitrato ( $NO_3^-$ ), oxalato ( $C_2O_4^{2-}$ ) y peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) los cuales se evaluaron con la finalidad de incrementar el grado de recuperación

en la lixiviación de la plata en un medio ácido por agitación. En todas las pruebas se mantuvieron constantes los parámetros de temperatura y velocidad de agitación durante la experimentación.

De todos los sistemas estudiados, la mayor recuperación de plata fue de un 60 % en un lapso de 4 horas utilizando nitrito y peróxido de hidrógeno. Los resultados sugieren que el método propuesto puede ser una alternativa viablemente sostenible para la recuperación de plata en comparación con el uso tradicional de cianuro de sodio.

# Abstract

Conventionally silver leaching is carried out using dilute solutions of sodium or potassium cyanide, in most cases silver is leached as a by-product of gold leaching. Sodium cyanide is a chemical reagent that has been used for more than a century, its use in gold and silver recovery began in the late 19th century in England and it has become the most widely used method for processing ores containing precious metals due to its ease of operation and high efficiency. However, the need to reduce environmental impacts and ensure the health of workers has motivated the search for alternative reagents for silver recovery, such as sodium nitrite. This compound can form stable complexes with silver under acidic conditions (pH 3-6) and represents a lower human and environmental toxic risk; although the mechanism of action of both compounds impede the transport of oxygen in the blood, the average lethal dose (LD50) of sodium nitrite is 100-200 mg/kg (CAS No. 7632-00-0) while that of sodium cyanide is 4-6 mg/kg (CAS No. 143-33-9), in the case of sodium cyanide it is 4-6 mg/kg (CAS No. 143-33-9). 143-33-9), in the environmental field, sodium cyanide can be decomposed by natural processes but its absolute elimination is difficult, the mean lethal concentration (LC50) in aquatic organisms ranges from 0.0391-0.17 mg/L, sodium nitrite requires higher concentrations to be problematic in fish (15.4-26 mg/L) however natural nitrifying processes eliminate it in a natural way being the consequence of this eutrophication.

This work present the results of a sodium nitrite leaching, incorporating different substrates such as ferric ( $Fe^{3+}$ ), citrate ( $C_6H_5O_7^{3-}$ ), ascorbic ( $C_6H_8O_6$ ) ions, cupric ( $Cu^{2+}$ ), nitrate ( $NO_3^-$ ), oxalate ( $C_2O_4^{2-}$ ) and hydrogen peroxide ( $H_2O_2$ ) which were evaluated in order to increase the degree of recovery in silver leaching in an acid agitation medium. In all the tests, the temperature and agitation speed parameters were kept constant during

the experimentation.

Of all the systems studied, the highest silver recovery was 60 % within 4 hours using nitrite and hydrogen peroxide. The results suggest that the proposed method can be a viable sustainable alternative for silver recovery compared to the traditional use of sodium cyanide.

# Índice general

<b>Agradecimientos</b>	<b>IV</b>
<b>Resumen</b>	<b>V</b>
<b>Abstract</b>	<b>VII</b>
<b>1 CONSIDERACIONES TEÓRICAS</b>	<b>1</b>
1.1 Plata . . . . .	1
1.2 Propiedades físicas y químicas de la plata . . . . .	2
1.2.1 Propiedades redox . . . . .	3
1.3 Principales usos de la plata . . . . .	4
1.4 Métodos de recuperación de la plata . . . . .	5
1.4.1 Lixiviación . . . . .	5
1.5 Cinética . . . . .	8
1.6 Reacciones sólido-líquido . . . . .	10
1.7 Selección del modelo . . . . .	10
1.7.1 Modelo de conversión progresiva . . . . .	10
1.7.2 Modelo del núcleo decreciente . . . . .	11
<b>2 ANTECEDENTES</b>	<b>13</b>
2.1 Nitrito . . . . .	13

2.2	Estudios de recuperación de plata con nitrito . . . . .	14
2.3	Usos del nitrito . . . . .	15
2.4	Cuantificación del nitrito . . . . .	16
2.4.1	Reacción de Griess . . . . .	16
2.4.2	Yoduro de Potasio . . . . .	17
2.5	Destrucción del nitrito . . . . .	17
2.5.1	Toxicidad . . . . .	18
2.5.2	Eliminación de nitritos en agua . . . . .	19
2.6	Justificación . . . . .	19
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>21</b>
3.1	Objetivos generales . . . . .	21
3.2	Objetivos específicos . . . . .	21
<b>4</b>	<b>DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>	<b>22</b>
4.1	Metodología experimental . . . . .	22
4.1.1	Mineral (materia prima) . . . . .	22
4.1.2	Reactivos utilizados . . . . .	23
4.1.3	Equipos utilizados . . . . .	23
4.1.4	Sistema de lixiviación . . . . .	27
4.1.5	Caracterización de las muestras . . . . .	28
<b>5</b>	<b>RESULTADOS</b>	<b>30</b>
5.1	Estudio de los sistemas de lixiviación . . . . .	30
5.1.1	Termodinámica de los sistemas y pruebas preliminares . . . . .	30
5.1.2	Sistemas de lixiviación alternativos . . . . .	33
5.2	Estudio del efecto nitrito-peróxido . . . . .	45
5.2.1	Estudio cinético para el sistema nitrito-peróxido . . . . .	46
<b>6</b>	<b>CONCLUSIONES</b>	<b>49</b>
	<b>BIBLIOGRAFÍA Y REFERENCIAS</b>	<b>51</b>

# Índice de figuras

1.1	Mineral de plata nativa con acantita (Fabre Minerals, 2024)	1
1.2	Diagrama Eh-pH de la plata, $Ag=1.8 \times 10^{-3}$ . Elaborado en HSC.	3
1.3	Cubiertos de plata (Menser & Co., Inc., 2024)	4
1.4	Diagrama general del proceso Merrill Crowe.	7
1.5	Esquema general del modelo de conversión progresiva (Conesa, 2024).	11
1.6	Esquema general del modelo del núcleo decreciente (Levenspiel, 1999).	12
2.1	Modelo de Lewis del ión nitrito	13
2.2	Colorante rojo de fenol.	15
2.3	Ciclo natural del nitrógeno (SCAPERS, 2021)	18
2.4	Clasificación NFPA del nitrito de sodio, MEYER.	18
4.1	Vaso de precipitados. Adaptado de Vasos de precipitados Griffin PYREX [Fotografía] por Corning (2024), avantor by WVR	24
4.2	Agitadores magnéticos. Adaptado de barras de agitación tipo C. Fotografía por Jectse (2024), Amazon México.	24
4.3	Filtros de jeringa de 0.22 micras. Adaptado de FILTROS DE JERINGA DE PTFE HIDROFÓBICO [Fotografía por] labbox (2024).	25
4.4	Lector multiparamétrico HANNA. Adaptado de Medidor portátil de pH/pH-mV/ORP/temperatura [Fotografía] por HANNA instruments (2024).	26
4.5	Parrilla digital OHAUS. Adaptado de PARRILLAS DE CALENTAMIENTO Y AGITADORAS GUARDIAN 5000. [Fotografía] por OHAUS (2024).	26
4.6	Bascula OHAUS Pioneer. Adaptado de Ohaus PA313 Pioneer™ Analytical Balance [Fotografía] por Capitol Scientific (2024)	27
4.7	Lixiviación de plata con nitrito.	28

4.8	Espectrómetro de absorción atómica Varian- SpectrAA 800-D, . . . . .	29
5.1	Diagrama de distribución de especies para el Sistema $Ag-NO_2$ con $5 \times 10^{-4}$ M $Ag$ y $1.5$ M $NO_2^-$ . . . . .	31
5.2	Diagrama de predominancia de especies para el Sistema $Ag-NO_2$ con $5 \times$ $10^{-4}$ M $Ag$ y $1.5$ M $NO_2^-$ . . . . .	32
5.3	Recuperación de plata con el sistema $NO_2^-$ (0.1 M). . . . .	33
5.4	Diagrama de distribución de especies para el Sistema $Ag-NO_3$ con $5 \times 10^{-5}$ M $Ag$ y $0.01$ M $NO_3^-$ . . . . .	34
5.5	Recuperación de plata con el sistema $NO_2^-$ (0.1 M)+ $NO_3^-$ (0.05 M). . . .	34
5.6	Coloración de la solución $NO_2^- + NO_3^-$ . . . . .	35
5.7	Diagrama de distribución de especies para el Sistema $Cu^{2+} - NO_2$ con $0.01$ M $Cu^{2+}$ y $1.5$ $NO_2$ . . . . .	36
5.8	Recuperación de plata con el sistema $NO_2^-$ (0.1 M), $NO_3^-$ (0.05 M) y $Cu^{2+}$ (0.05 M) . . . . .	36
5.9	Coloración de la solución $NO_2^- - NO_3^- - Cu^{2+}$ . . . . .	37
5.10	Diagrama de distribución de especies para el Sistema $Fe^{3+} - NO_2$ con $0.01$ M $Fe^{3+}$ y $0.1$ M $NO_2$ . . . . .	38
5.11	Diagrama de distribución de especies para el Sistema $Cu^{2+} - NO_2$ con $0.01$ M $Cu^{2+}$ y $1.5$ $NO_2$ . . . . .	38
5.12	Recuperación de plata con el sistema $NO_2^-$ (0.1 M), $C_6H_5O_7$ (0.1 M) + $Fe^{3+}$ (0.1 M) . . . . .	39
5.13	Formación de hierro precipitado en la solución. . . . .	39
5.14	Lixiviación sin formación de precipitado de hierro. . . . .	40
5.15	Diagrama de distribución de especies para el Sistema $Cu^{2+} - NO_2$ con $0.01$ M $Cu^{2+}$ y $1.5$ $NO_2$ . . . . .	40
5.16	Recuperación de plata con el sistema $NO_2^-$ (0.1 M), $C_2O_4^{2-}$ (0.1 M), $Fe^{3+}$ (0.1 M) . . . . .	41
5.17	Recuperación de plata con el sistema $NO_2^-$ (0.1 M), $C_6H_8O_6$ (0.1 M), $Fe^{3+}$ (0.1 M) . . . . .	42

5.18 Diagrama de distribución de especies para el Sistema $Cu^{2+} - NO_2$ con 0.01 M $Cu^{2+}$ y 1.5 $NO_2$ . . . . .	42
5.19 Diagrama de distribución de especies para el Sistema $Cu^{2+}-NO_2$ con 0.01 M $Cu^{2+}$ y 1.5 $NO_2$ . . . . .	43
5.20 Recuperación de plata en el sistema $NO_2^-$ , $H_2O_2$ . . . . .	43
5.21 Lixiviación incolora con el sistema $NO_2^-$ , $H_2O_2$ . . . . .	44
5.22 Recuperación de plata en diferentes sistemas de lixiviación. . . . .	44
5.23 Recuperación de plata en el sistema $NO_2^-$ (1.5 M), $H_2O_2$ (0.194 M). . . . .	45
5.24 Recuperación de plata en el sistema $NO_2^-$ (1.5 M), $H_2O_2$ (0.0024 M, 0.058 M, 0.155 M y 0.582 M). . . . .	46
5.25 Efecto de la concentración de $H_2O_2$ en la recuperación de plata con el sistema $NO_2^-$ , $H_2O_2$ . . . . .	46
5.26 Datos de lixiviación con $NO_2^-$ y $H_2O_2$ ajustados al modelo de control por reacción química: 0.01 g de plata, 50 ml de solución, nitrito 1.5 M, $H_2O_2$ , pH 4 donde A) $H_2O_2=0.0024$ M B) $H_2O_2=0.0049$ M y C) $H_2O_2=0.0097$ M . . . . .	48
5.27 Datos de lixiviación con $NO_2^-$ y $H_2O_2$ ajustados al modelo de control por difusión: 0.01 g de plata, 50 ml de solución, nitrito 1.5 M, $H_2O_2$ , pH 4 donde D) $H_2O_2=0.0024$ M E) $H_2O_2=0.0049$ M y F) $H_2O_2=0.0097$ M . . . . .	49

# Índice de tablas

1.1	Ejemplos de tipos de reacciones químicas(Levenspiel, 1999). . . . .	8
4.1	<i>Reactivos utilizados para las pruebas</i> . . . . .	23

# Capítulo 1

## CONSIDERACIONES TEÓRICAS

### 1.1. Plata

La plata (Figura 1.1) es un metal noble de símbolo (*Ag*), de color blanco brillante, conocido y usado desde la edad de piedra (Burriel et al., 2002). Es un elemento químico cuyos átomos contienen 47 electrones y tiene una masa atómica de 107.870 u. Pertenece al grupo 11 (o familia del cobre) de la tabla periódica, que contiene los elementos cobre (*Cu*), plata (*Ag*), oro (*Au*) y roentgenio (*Rg*).



Figura 1.1: Mineral de plata nativa con acantita (Fabre Minerals, 2024)

Su principal forma de obtención fue a partir de su estado nativo presente en la naturaleza, o procesado en forma de aleaciones de plomo-plata y cobre utilizando técnicas pirometalúrgicas (Marsden y House, 2009). Muchas evidencias en Asia menor indican que la plata ya era procesada de esta forma desde el año 3000 a.C.

En las primeras expediciones españolas (1575 d.C.) Bernal Díaz del Castillo informaba en el Códice Mendocino sobre la existencia de la orfebrería en el México prehispánico, si bien no se menciona a la plata de forma concreta, Humboldt menciona que el tiempo de Moctezuma se beneficiaban las vetas de plata de Tlachco (Taxco) y Tzompango (Zumpango). Con la conquista del territorio mexicano y el establecimiento de la Nueva España, la orfebrería indígena desapareció, siendo sustituida por la exportación de los metales en bruto proveniente de las minas coloniales ubicadas en los estados de Hidalgo, Zacatecas, Guanajuato, y otros (Alba, 2015).

## 1.2. Propiedades físicas y químicas de la plata

La plata y otros metales nobles tienen características similares entre los que se encuentran: brillo metálico, ductilidad, maleabilidad, además de ser buenos conductores de calor y electricidad. Tiene una densidad de  $10.49 \text{ (kg/m}^3\text{)}$  y una dureza relativamente baja (2.5-3 en la escala Mohs). Cuando se pule refleja el 95% de la luz que incide sobre ella, lo que lo vuelve atractivo para su uso en la joyería (Barbalace, 1995).

Al igual que los metales de su grupo, tiene un alto punto de ebullición, que se encuentra a  $2,162 \text{ (}^\circ\text{C)}$  mientras que su punto de fusión es a  $961.8 \text{ (}^\circ\text{C)}$ . La dificultad en su fundido yace en que absorbe 20 veces su volumen en oxígeno (Arribas-Jimeno et al., 2002), por lo que es esencial su aleación con metales como cobre para aumentar su dureza lo que a su vez soluciona este problema.

La plata tiene uno de los valores de conductividad eléctrica más altos siendo de  $6.3 \times 10^7 \text{ (S/m)}$  y también el mejor conductor de calor ( $429 \text{ (W/mK)}$ ). De entre los metales nobles es el metal más activo químicamente, no se oxida fácilmente sin embargo reacciona con facilidad con el azufre.

### 1.2.1. Propiedades redox

La plata no puede ser disuelta por ácidos no oxidantes, a excepción del ácido sulfúrico concentrado y caliente. Tampoco es disuelto ni atacado por bases fuertes como el hidróxido de sodio ( $NaOH$ ). En la Figura 1.2 se muestra que se requiere un potencial de oxidación mayor a 0.6 V para lograr un cambio en el estado de oxidación de  $Ag^0$  a  $Ag^+$ . Además, es necesario que el pH sea menor a 7; si el pH es mayor a 7, la plata no se oxida en forma iónica, sino que forma complejos sólidos como  $Ag_2O_3$ , entre otros.

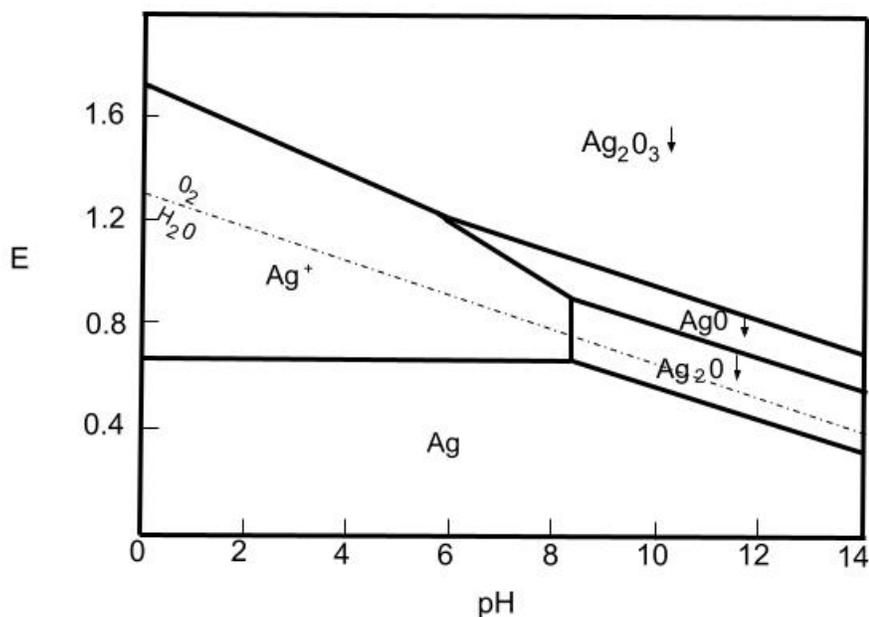


Figura 1.2: Diagrama Eh-pH de la plata,  $Ag=1.8 \times 10^{-3}$ . Elaborado en HSC.

Los ácidos oxidantes fuertes, como el ácido nítrico, disuelven la plata. En medio acuoso, el estado de oxidación predominante es  $Ag^+$ . El catión  $Ag^+$  es el más estable y se presenta de forma incolora con un comportamiento oxidante. Es utilizado en las reacciones analíticas de la plata, esto se debe a que el ion tiene propiedades químicas que permiten formar compuestos fácilmente reconocibles o medibles, facilitando así su análisis (Arribas-Jimeno et al., 2002).

### 1.3. Principales usos de la plata

La plata ha sido a lo largo de la historia un sinónimo de riqueza y abundancia (Pastor, 2010), por su maleabilidad y su belleza ha sido utilizado como utensilios de cocina, materia prima en la construcción en templos, obras de arte, y como fuente de riqueza a través de monedas de cambio. Su nombre perdura hasta el día de hoy como sinónimo de abundancia en algunos países.

En la era contemporánea los principales usos de la plata se encuentran en la acuñación de monedas; en México el uso de la plata para la moneda de cambio dejó de realizarse en el año 1942. Actualmente la plata es usada en joyería, utensilios de cocina, etc. (Figura 1.3) También es utilizada en productos médicos por sus propiedades antibacterianas.



Figura 1.3: Cubiertos de plata (Menser & Co., Inc., 2024)

En la industria, la plata es utilizada como catalizador para la elaboración de sustancias como el óxido de etileno, necesarias para la elaboración de productos derivados del plástico, o el formaldehído, utilizado en la industria textil (The Silver Institute, 2024). La plata tiene además, una alta conductividad eléctrica por lo que es usada en componentes electrónicos, sin embargo, al igual que con el oro, no es un material atractivo para su uso masivo debido a su precio.

Otros de los usos que describe Alba (2015) en su libro son:

- Las soldaduras duras y blandas.
- Armas blancas tales como espadas, lanzas o puntas de flecha.
- Fabricación de espejos de gran reflectividad de la luz visible.

- Aleaciones para piezas dentales.
- Elaboración de instrumentos musicales de alta calidad debido a las propiedades de resonancia acústica.

En México la plata se extrae principalmente de menas argentíferas, compuestas principalmente de sulfuros de plata. A diferencia del oro, la plata tiene una mayor afinidad a la reacción con el azufre, es por esto que el mineral más abundante de plata es la acantita ( $Ag_2S$ ), cuya estabilidad a temperatura ambiente es mayor que el de minerales como la argentita ( $Ag_2S$ ) (Guerrero, 2017).

## 1.4. Métodos de recuperación de la plata

### 1.4.1. Lixiviación

La plata se procesa de forma similar y en conjunto con el oro. A pesar de presentarse en forma de sulfuros (argentita, acantita y como subproducto en minerales como galena, pirita, pirargirita, entre otros.), el proceso industrial más usado para la recuperación de la plata es la lixiviación con cianuro.

La lixiviación es un proceso económico para recuperar metalúrgicamente metales preciosos, consiste en la disolución de los metales objetivo contenidos en un mineral de interés. Los métodos principales incluyen la lixiviación en pilas, en tanques, *in situ* y en columnas. Cada una de ellas es adecuada para leyes altas y bajas del mineral, su mineralización y de los costos de producción adecuados, algunos procesos como la lixiviación *in situ* no requieren un proceso de molienda en su beneficio mientras que otros (como la lixiviación en tanques) si la requiere. El proceso de molienda es importante para obtener una mayor área de contacto entre las especies reaccionantes, que en la industria se conoce como grado de liberación. El tipo de lixiviación empleado para su recuperación depende de la ley del mineral.

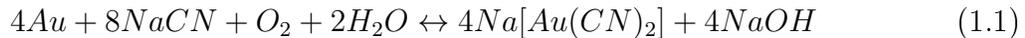
El cianuro es un reactivo cuyo descubrimiento como agente lixivante se remonta al año de 1783 cuando Carl Wilhem Scheele, demostró que el oro podía ser disuelto, expe-

rimentando con gas de cianuro de hidrógeno. La reacción de disolución fue estudiada por destacados químicos de la época, Bagration en Rusia (1844), Elsner en Alemania (1846) y Faraday en Inglaterra (1857). No fue sino hasta el año de 1887 que John Stewart MacArthur tuvo que aplicar este conocimiento a los minerales de oro (Habashi, 1967).

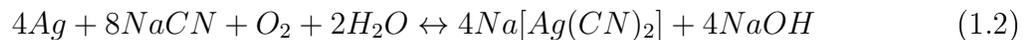
El proceso patentado de McArthur incluía dos pasos para la recuperación del oro:

- 1.- La disolución del oro en una solución diluida de cianuro en medio alcalino.
- 2.- La precipitación del oro mediante el uso de zinc metálico.

El principio básico de la cianuración es la disolución preferencial del oro y plata contenidos en el mineral, así como el consumo tanto de oxígeno y cianuro en este proceso. La Ecuación 1.1 presenta la reacción de lixiviación del oro en presencia de cianuro.



Para una lixiviación de plata la reacción es similar siendo entendida por medio de la Ecuación 1.2.



Existen diferentes métodos para la recuperación de oro y plata mediante la lixiviación, entre los que se encuentran:

- **Carbón en pulpa CIP:** El proceso CIP es un método funcional en la recuperación de oro en el que se adiciona carbón activado granular (1-3 mm) a la solución rica proveniente de la lixiviación, el oro es absorbido en la superficie porosa del carbón, se utiliza en los procesos de agitación con un tiempo de residencia alto (Gönen et al., 2007). Este método simplifica y optimiza las operaciones de producción al eliminar las etapas de lavado de lodos, y separación sólido-líquido, además de permitir la reutilización del carbón para el mismo proceso.

- **Carbón en lixiviación CIL:** Es un proceso más barato que el CIP, ya que reduce pasos al agregar el carbón activado simultáneamente con la lixiviación, se utiliza en procesos donde el tiempo de residencia de la lixiviación es más corto (<10 horas)(Gönen et al., 2007).

- **Carbón en columnas CIC:** Este proceso se utiliza cuando el residuo sólido y la solución rica se obtienen por separado (por ejemplo en la lixiviación en pilas), dichas soluciones pasan a través de una columna con carbón activado para la adsorción de oro y plata (Gönen et al., 2007).

- **Merril Crowe:** Es un proceso de recuperación de oro y plata basado en la clarificación de una solución previamente lixiviada y desoxigenada pasa a precipitación con polvo de zinc (Van Zyl et al., 1988).

En la Figura 1.4 se presenta el diagrama de proceso de la recuperación de oro y plata por el método Merrill Crowe.

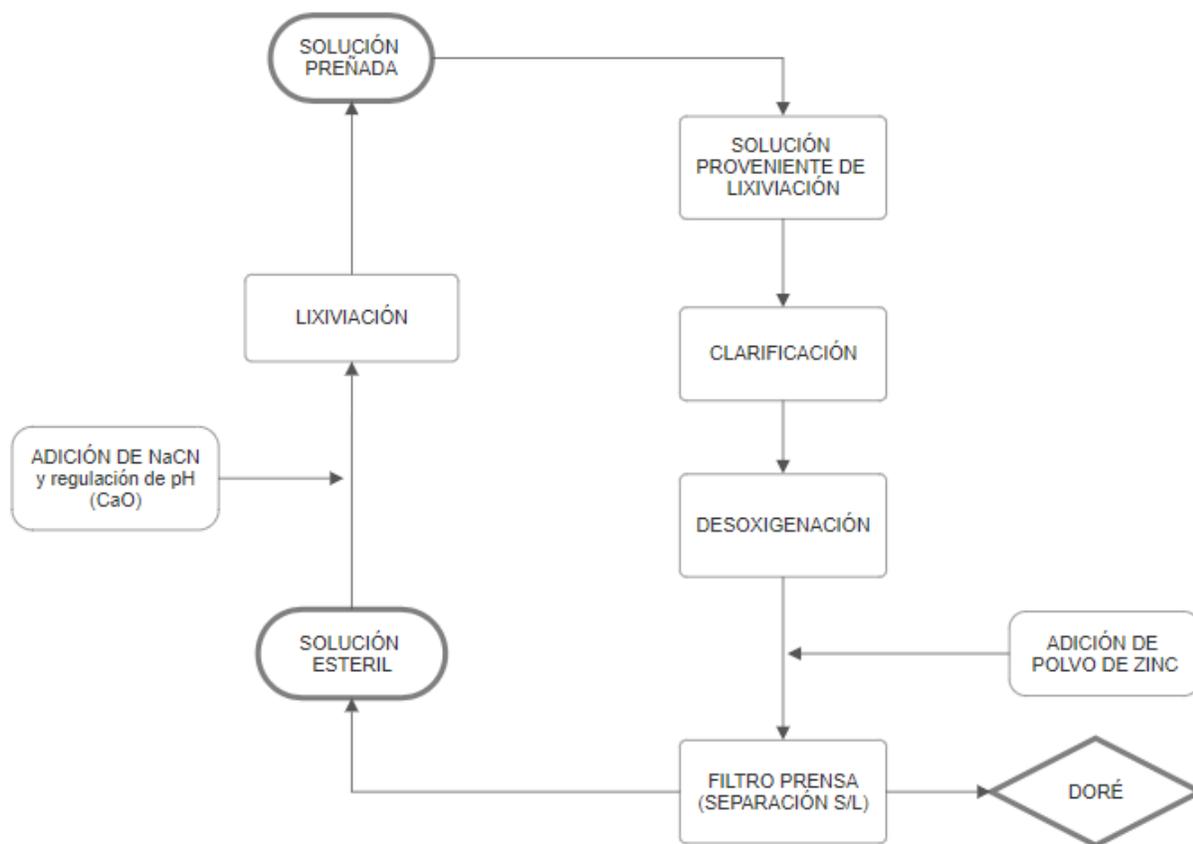


Figura 1.4: Diagrama general del proceso Merrill Crowe.

Los minerales cuya ley de plata es superior a la del oro puede tratarse mediante la cianuración, sin embargo los procesos pueden variar en algunos aspectos. En general las lixiviaciones de plata por medio de cianuración requieren concentraciones más altas de cianuro (0.5 g/L NaCN), los consumos son mayores que en la lixiviación de oro, por lo

que aumentan los costos y la concentración de cianuro en los desechos también será mucho mayor, obligando a modificar los tratamientos de los efluentes.

El método de recuperación óptimo para la recuperación de plata es Merrill Crowe. El principal problema del uso de carbón para las lixiviaciones por CIL o CIC es el costo de inventario del carbón además de la preferencia del carbón a absorber el oro a la plata.

## 1.5. Cinética

La termodinámica aborda los cambios de energía y entropía que acompañan a un cambio en el sistema, esto es, la variación de energía libre de una reacción, su constante de equilibrio, etc. Sin embargo no se puede obtener información acerca de la velocidad a que ocurrirá un cambio o el mecanismo por medio del cual se convertirán los reactivos en productos sin un estudio cinético (Avery, 1982).

El estudio cinético permite comprender las velocidades de reacción de un sistema así como los factores que afectan dichas velocidades. Dentro del estudio cinético se deben comprender ciertos aspectos teóricos, entre los que se encuentran.

1.- El tipo de sistema: existen diversas maneras para clasificar las reacciones químicas; en ingeniería resulta más útil separarlas según su número y tipo de fases involucradas, de forma que existen dos divisiones: los sistemas homogéneos y heterogéneos. En la Tabla 1.1 se describen algunas reacciones útiles en el diseño de reactores.

Tabla 1.1: Ejemplos de tipos de reacciones químicas(Levenspiel, 1999).

	No catalítico	Catalítico
Homogéneo	La mayoría de las reacciones en fase gaseosa Reacciones rápidas como una flama	La mayoría de reacciones en fase líquida Reacciones en sistemas coloidales Reacciones enzimáticas y microbianas
Heterogéneas	Quema de carbón Tostación de minerales Ataque de sólidos con ácidos Reducción del hierro a acero	Síntesis de amoniaco Oxidación del amoniaco para producir $HNO_3$ Cracking del petróleo Oxidación de $SO_2$ a $SO_3$

2.- La velocidad de reacción: Es la medida de la velocidad con la que se forman productos, o la velocidad con la que se consumen los reactivos y es expresado como cambio en la concentración de reactivos o productos en cierto lapso de tiempo.

Los factores que pueden afectar la velocidad de reacción pueden ser, la naturaleza de los reactivos, la temperatura, la concentración de los reactivos, la velocidad de agitación y la presencia de catalizadores.

En una reacción química general dada por:



donde a,b,c y d corresponden a coeficientes estequiométricos.

La ley de la velocidad describe que de acuerdo con la Ecuación 1.4, existe una dependencia funcional respecto a cada reactivo del sistema de forma que

$$v = k \times [A]^x \times [B]^y \quad (1.4)$$

donde: k= Constante de velocidad específica

x, y = orden de reacción respecto a cada reactivo.

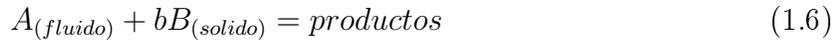
La constante  $k$  es característica dependiendo del orden de la reacción, no depende de la concentración de los reactivos, en cambio, suele depender de la temperatura de la reacción, a medida que la temperatura aumenta, el valor de  $k$  también aumenta, lo que lleva a una mayor velocidad de reacción (McNaught y Wilkinson, 1997), esto puede describirse mediante la reacción de Arrhenius (Ecuación 1.5)

$$k = Ae^{(-E_a/RT)} \quad (1.5)$$

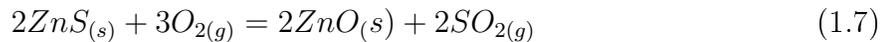
donde A es el factor preexponencial o frecuencia de colisión,  $E_a$  es la energía de activación, R es la constante de los gases y T es la temperatura absoluta en Kelvin.

## 1.6. Reacciones sólido-líquido

Se llaman reacciones sólido-líquido a aquellas reacciones heterogéneas en las que un gas o un líquido se ponen en contacto con un sólido, reaccionan con él, y lo transforman en producto (Ec. 1.6).



Existen dos formas de clasificar estas reacciones: cuando la partícula sólida cambia su tamaño durante la reacción y cuando no lo hace. En el primer caso se supone que la partícula contiene impurezas que quedan adheridas como cenizas o se forma un producto sólido consolidado alrededor de la partícula. Un ejemplo de esta reacción es la tostación de los sulfuros, empleado en los procesos de tratamiento de zinc por pirometalurgia (Ec. 1.7) o la electrodeposición de metales.



Una reacción en la que el tamaño de la partícula no cambia solamente puede ocurrir si la sustancia sólida es pura, y hay una formación de ceniza no adherente o un producto material no consolidado (Conesa, 2024).

## 1.7. Selección del modelo

En la industria metalúrgica existen modelos convencionales que se desempeñan de manera adecuada con las reacciones de lixiviación. Dentro de los modelos utilizados se encuentra el modelo de conversión progresiva y el modelo de núcleo decreciente, MND (Yagi y Kunii, 1955).

### 1.7.1. Modelo de conversión progresiva

El modelo de conversión progresiva considera que la sustancia reacciona de forma simultánea en toda la partícula sólida, de manera que el reactivo se convierte progresiva-

mente a lo largo del tiempo. En este modelo, no se asume que la reacción ocurra en capas concéntricas o en una única interfaz de reacción, sino que la conversión se produce de manera uniforme en toda la partícula. De forma concreta para una reacción de lixiviación, la reacción se promueve en forma continua y progresiva en toda la partícula de mineral, el agente lixivante se difunde y reacciona a través de todo el lecho de partículas sólidas (Conesa, 2024). En la Figura 1.5 se puede observar el funcionamiento general del modelo de conversión progresiva.

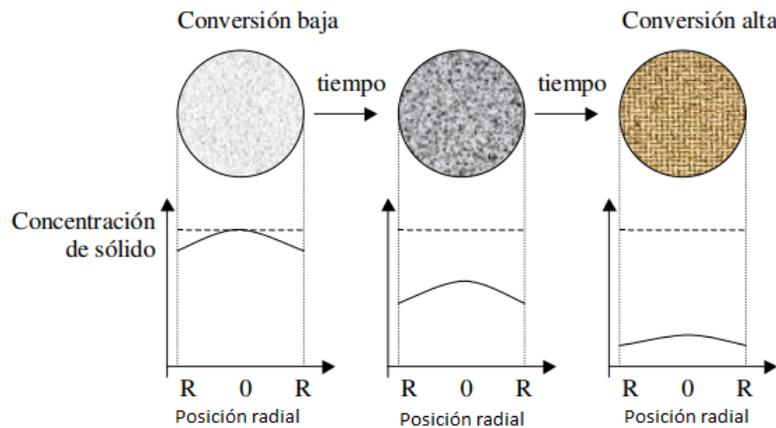


Figura 1.5: Esquema general del modelo de conversión progresiva (Conesa, 2024).

### 1.7.2. Modelo del núcleo decreciente

El modelo del núcleo decreciente indica que la reacción ocurre primero en la superficie exterior de la partícula sólida, después la zona de reacción se desplaza hacia el interior del sólido, por lo tanto el tamaño de la partícula irá disminuyendo a lo largo del tiempo. También existirá durante la reacción un núcleo sólido sin reaccionar cuyo tamaño disminuirá a medida que la reacción avance. La Figura 1.6 muestra el esquema del funcionamiento del modelo de núcleo decreciente. Una buena selección del modelo nos permite conocer si la velocidad de reacción está controlada por la difusión del reactivo hacia el núcleo o por la reacción química en la superficie del núcleo permitiendo la investigación y el desarrollo de nuevos procesos de lixiviación, así como la optimización del proceso.

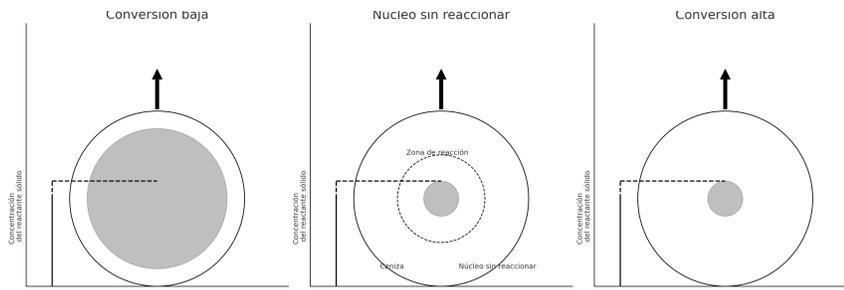


Figura 1.6: Esquema general del modelo del núcleo decreciente (Levenspiel, 1999).

# Capítulo 2

## ANTECEDENTES

### 2.1. Nitrito

El nitrito es un anión inorgánico compuesto por dos átomos de oxígeno y uno de nitrógeno que puede servir tanto como agente reductor y oxidante, es incoloro y débilmente básico. Puede formar sales (conocidos por sus ligandos  $NO_2^-$ ) y ésteres (a partir de sus ligandos  $ONO^-$ ) a partir del ácido nitroso ( $HNO_2$ ), es común el uso del nitrito de sodio ( $NaNO_2$ ) en la industria alimenticia. La Figura 2.1 muestra la estructura de Lewis del ión nitrito.

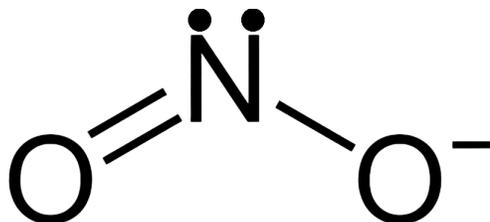


Figura 2.1: Modelo de Lewis del ión nitrito

El nitrito es un intermediario importante en todo el ciclo biológico del nitrógeno presente en el suelo y las aguas superficiales (Pourreza et al., 2012).

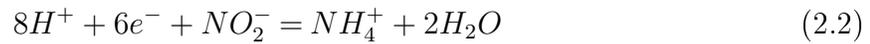
Puede formar complejos con la plata dando lugar al Nitrito de Plata ( $AgNO_2$ , Ec. 2.1). Este compuesto es el menos soluble de los nitritos (0.81 g/L), pero solamente precipita en soluciones concentradas. El nitrito también puede llegar a formar complejos con cationes

como  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{3+}$  y  $Cr^{3+}$ , entre otros (Arribas-Jimeno et al., 2002).

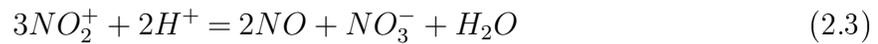


## 2.2. Estudios de recuperación de plata con nitrito

La lixiviación de plata en presencia de nitrito fue estudiado recientemente por Alvarado-Macías et al. (2016), utilizando un sistema basado en tiosulfato, nitrito y el ión  $Cu^{2+}$ . Su análisis revela que el nitrito puede funcionar como un catalizador de la plata mientras se liberan iones de amonio ( $NH_4^+$ ) como se puede observar en la Ecuación 2.2. La formación de amoniaco e iones de amonio puede provocar una disolución oxidativa de la plata como resultado del proceso redox (Alvarado-Macías et al., 2016).



La liberación de iones de amonio en la Ec. 2.2 solo es posible en sistemas con un pH menor que 9, si el sistema sobrepasa ese pH se comienza a generar gas amoniaco. (Alvarado-Macías et al., 2016). Las mejores condiciones para la lixiviación de la plata se encuentran en pH ligeramente ácidos (pH 4 a pH 6), sin embargo, todos los ácidos minerales descomponen el nitrito; inicialmente, este se convierte en  $NO$ , que al entrar en contacto con el aire se oxida rápidamente a  $NO_2$ , un gas de color pardo (Ecuación 2.3, Burriel F., 1951).



La reacción de lixiviación es posible gracias a los roles paralelos que tiene el nitrito (Alvarado-Macías et al., 2016), como agente complejante (Ec. 2.1) y como agente oxidante (Ec 2.2). La reacción puede ser acelerada utilizando un agente oxidante como el peróxido de hidrógeno, o con catalizadores como el ión cúprico, férrico, oxálico, etc. El exceso de oxidante en la reacción ocasiona el consumo total del nitrito, esta reacción no es deseable para los objetivos de este trabajo, por lo que se debe cuidar la concentración que se agrega

en relación a la concentración de nitrito presente.

### 2.3. Usos del nitrito

El uso más extenso del nitrito se encuentra en la industria cárnica, donde es utilizado como un ingrediente de curado de la carne. Su función es suprimir la oxidación de lípidos y proteínas en productos cárnicos y para limitar el crecimiento de microorganismos patógenos (Shakil et al., 2022).

Las principales cualidades del nitrito como conservador en la carne son, la inhibición del crecimiento de *Clostridium botulinum* que de otra manera secretaría toxinas que causan toxicidad alimentaria (Hospital et al., 2016), para proporcionar el color rojo brillante necesario en productos cárnicos como salchichas, jamón, salami, etc. (Candan y Bağdatlı, 2018) y para dar a los embutidos su textura y aroma característicos (Altunay y Elik, 2020).

El nitrito de sodio es utilizado también como colorante de compuestos diazo, un tipo de tinte con colores brillantes y buen rendimiento de teñido, que se utiliza ampliamente en fibras, cuero, fabricación de papel y otras industrias. En la Figura 2.2 se muestra el colorante rojo fenol, un compuesto elaborado a partir de nitrito de sodio, su principal uso es como indicador de pH.



Figura 2.2: Colorante rojo de fenol.

Otros de los usos que se le pueden dar al nitrito es como materia prima para fungicidas, el nitrito de sodio reacciona con el cresol para formar nitrosocresol, un componente utiliza-

do en la preparación de desinfectantes, también aditivos de caucho, agente de tratamiento para superficies metálicas, entre otros (Wang, 2024).

Entre las aplicaciones médicas se aprovechan sus propiedades como vasodilatadores y depresores circulatorios. Se utiliza como antídoto para la intoxicación por cianuro y sulfuro de hidrógeno (Gutiérrez et al., 2014).

## 2.4. Cuantificación del nitrito

### 2.4.1. Reacción de Griess

La dificultad para la determinación de nitritos reside en su extrema reactividad (Fox y Suhre, 1985). Debido a la solubilidad en agua de todos los nitritos y su carencia de reacciones de precipitación, (Burriel F., 1951) la forma en la que se puede determinar es por medio de la capacidad del ácido nitroso de originar diazocompuestos que en conjunto con las aminas fenólicas dan lugar a colorantes (Arribas-Jimeno et al., 2002), esto resulta en que en realidad la determinación del nitrito se convierte en una determinación de ácido nitroso.

La reacción de Griess consiste en una reacción de los nitritos con una solución de ácido fosfórico del 85 %, sulfanilamida y N- (1-naftil) etilendiamina, que forma el colorante diazo rojo intenso (Michalski y Kurzyea, 2006), la lectura se realiza mediante el uso de un espectrofotómetro UV-VIS con lámpara de tungsteno a un rango de lectura de 543 nm.

Es importante comentar que durante la preparación de la muestra deben eliminarse las interferencias posibles que puedan afectar la reacción de colorimetría del nitrito. El tricloruro de nitrógeno ( $NCl_3$ ) crea un falso color rojo cuando se añade el reactivo de coloración; su incompatibilidad química impide que existan el  $NO^{2-}$ , cloro libre y  $NCl_3$ . Además, de acuerdo con el manual de estándares para el análisis químico de aguas y desechos (Monitoring and Support Laboratory, 1983), los siguientes iones no deben estar presentes porque interfieren debido a su precipitación bajo las condiciones del ensayo:  $Sb^{3+}$ ,  $Au^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Ag^{2+}$ , cloroplatinato ( $PtCl_6^{2-}$ ) y metavanadato

( $VO_3^{2\ominus}$ ); el ion cúprico ( $Cu^{2+}$ ) puede causar bajos resultados porque cataliza la descomposición de la sal de diazonio.

### 2.4.2. Yoduro de Potasio

De acuerdo con [23], un método simple para poder determinar los nitritos es mediante una titulación inversa utilizando una solución de Permanganato de potasio a 0.1 M( $KMnO_4$ ) y ácido sulfúrico a 1:4 partes. La Ecuación 2.4 permite observar una reacción presente en la titulación, la adición de nitrito de sodio en una solución de permanganato de potasio y ácido sulfúrico promueve su oxidación a nitrato de sodio, y forma  $K_2SO_4$  y  $MnSO_4$ , que se ve reflejado en un cambio de color de púrpura a incoloro.



## 2.5. Destrucción del nitrito

El nitrito forma parte del ciclo natural del nitrógeno (Figura 2.3), gran parte del nitrógeno proviene de la descomposición de materia orgánica, que es liberada por bacterias en forma de amoníaco ( $NH_3$ ) o iones de amonio ( $NH_4^+$ ). El proceso de descomposición de estos productos en nitrito lo realizan bacterias autótrofas del género *nitrosomas*, *nitrococcus*, *nitrocystis* y *nitrosogloea* (Gutiérrez et al., 2014). La existencia de nitrito en el ambiente es muy baja debido a su oxidación a nitrato  $NO_3^-$  y solamente puede verse afectada si existen desechos orgánicos, fertilizantes o amoníaco.

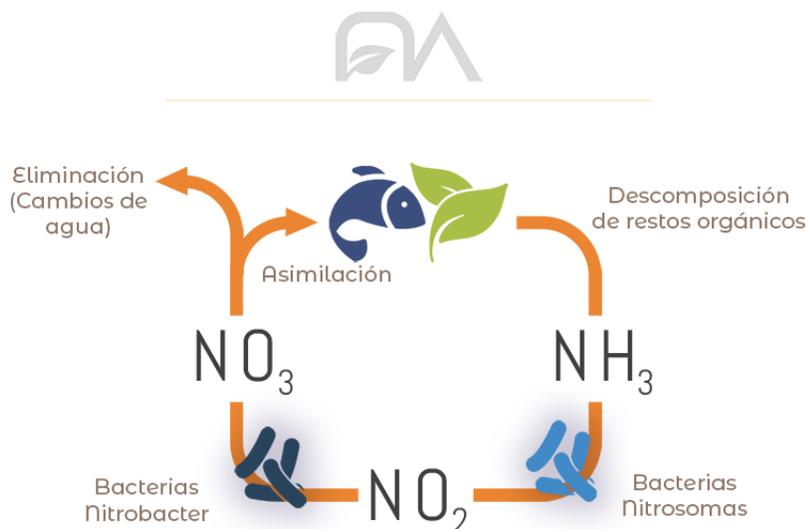


Figura 2.3: Ciclo natural del nitrógeno (SCAPERS, 2021)

### 2.5.1. Toxicidad

El nitrito de sodio se presenta en forma de cristales incoloros e inodoros. Es tóxico en caso de ingestión en concentraciones altas y además es un contaminante recurrente en la diversidad biológica acuática, en especial en los peces (CAS No. 7632-00-0). La Figura 2.4 muestra la clasificación NFPA del nitrito de sodio, peligro de salud moderado y reactividad leve, también considerado como reactivo oxidante.



Figura 2.4: Clasificación NFPA del nitrito de sodio, MEYER.

Además, las nitrosaminas, que son potencialmente cancerígenas, se forman cuando el nitrito reacciona con aminas primarias y secundarias (Oliveira et al., 2004). Si bien la principal fuente de contaminación de nitrito para el ser humano es por medio de las

verduras y carnes, la contaminación de nitritos y nitratos en agua esta regulada por la Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) en la norma oficial mexicana NOM-127-SSA1-2021 que establece los limites permisibles de contaminantes en agua para su potabilización incluyendo los nitritos y nitratos.

Por otra parte, la norma mexicana NMX-AA-099-SCFI-2021 establece la metodología para la determinación de nitritos en agua.

### 2.5.2. Eliminación de nitritos en agua

Si bien los filtros de adsorción de carbón y los ablandadores de agua estándar no eliminan nitritos, estos pueden eliminarse mediante ósmosis inversa, destilación o intercambio iónico.

La ósmosis inversa elimina al nitrito y otros sólidos disueltos al forzar el agua pasar a través de una membrana que permite el paso de las moléculas de agua pero bloquea los iones más grandes. Sin embargo la purificación de agua por este método suele ser costosa, por lo que se puede recurrir a la reducción catalítica, utilizando reductores como hidrógeno o ácido fórmico (Kapoor, 1997) o bien el uso de bacterias desnitrificantes.

## 2.6. Justificación

La plata es uno de los metales altamente valorados en el mercado gracias a sus propiedades y usos, su extracción hidrometalúrgica con cianuro es estable y óptima, sin embargo, no es un impedimento para buscar constantemente diferentes formas alternativas para su recuperación.

El principal problema del uso del cianuro radica en su potencial contaminante del medio ambiente si no es tratado antes de su disposición final (de acuerdo con el CAS No. 143-33-9, representa un peligro para el medio ambiente acuático agudo a corto plazo y crónico a largo plazo). En México la minería se ha ganado una mala reputación debido a algunos vertidos no controlados de desechos de las plantas de procesamiento: Zacatecas (2010), Sonora (2015, 2016), etc. Entre los muchos productos tóxicos y contaminantes se encuentra el cianuro, que en ocasiones en presencia de soluciones o desechos ácidos puede

formar ácido cianhídrico, un reactivo que se presenta en forma de gas y es altamente tóxico en caso de inhalación.

Actualmente la investigación en el ámbito hidrometalúrgico no solo está enfocado en buscar la forma de optimizar procesos utilizados a nivel industrial, si no también se busca encontrar alternativas a estos procesos, buscando procesos más seguros, económicos y rápidos. Una alternativa atractiva es el uso del nitrito como agente lixivante, su conocimiento en el área es reducida en la recuperación de plata.

Una de las mejores actividades que se promueve a nivel académico es la investigación, por lo que, el presente trabajo tiene como propósito presentar un avance en la investigación del uso del nitrito para la recuperación hidrometalúrgica de la plata, y proporcionar un mayor entendimiento del sistema propuesto.

# Capítulo 3

## OBJETIVOS

### 3.1. Objetivos generales

Proponer una alternativa para la lixiviación de plata utilizando nitrito de sodio como agente lixivante y además evaluar el uso de agentes que permitan acelerar la recuperación de plata.

### 3.2. Objetivos específicos

1. Evaluar el uso de los iones férrico ( $Fe^{3+}$ ), citrato ( $C_6H_5O_7^{3-}$ ), ascórbico ( $C_6H_8O_6$ ), cúprico ( $Cu^{2+}$ ), nitrato ( $NO_3^-$ ), oxalato ( $C_2O_4^{2-}$ ) y peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) en el sistema Nitrito-Plata.
2. Evaluar además el efecto de la concentración del peróxido de hidrógeno en la recuperación de plata.

# Capítulo 4

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 4.1. Metodología experimental

En esta sección se detallan los reactivos utilizados en las pruebas, así como los equipos necesarios, la metodología utilizada para el desarrollo de la experimentación y las condiciones de operación para las lixiviaciones.

#### 4.1.1. Mineral (materia prima)

Al tratarse de un estudio hidrometalúrgico es preciso utilizar un mineral para la lixiviación lo más puro posible, para facilitar la comprensión de las reacciones. El presente estudio no involucra el uso de minerales complejos; sin embargo, estos podrían utilizarse en futuros trabajos o estudios. Una vez que se comprenda a la perfección el sistema ideal de nitrito-plata, será posible iniciar pruebas con minerales más complejos.

Para la elaboración de esta tesis se utilizó plata metálica de 2 a 3 micras (Sigma-Aldrich) en una concentración de 0.04 y 0.20 ( $g/L$ ) para las pruebas experimentales, esto aseguró que no existan otros componentes que puedan afectar la reacción redox y a su vez descarta alguna interferencia en la cuantificación por parte del mineral. El pH de todos los sistemas es de 4 excepto aquellas pruebas que evalúan el efecto de pH en el sistema, de acuerdo con [3], el rango óptimo se encuentra entre pH 4 y pH 5. El reactivo para regular el pH de las lixiviaciones fue ácido nítrico ( $HNO_3$ ), que se añadió a los 0.5, 1, 3 y 4 horas

de lixiviación para mantener el pH constante. La velocidad de agitación fue de 550 (rpm) y la temperatura ambiente es de aproximadamente 25 (C).

### 4.1.2. Reactivos utilizados

A continuación se presenta la Tabla 4.1 en la que se detallan todos los reactivos involucrados en las pruebas experimentales así como algunas de sus propiedades.

Tabla 4.1: *Reactivos utilizados para las pruebas*

Reactivo	Fórmula	Peso molecular [g/mol]	Densidad [g/cm <sup>3</sup> ]	Fase	Pureza [%]	Marca
Plata	$Ag^0$	107.85	10.49	Sólido	99.9	Sigma-Aldrich
Nitrito de sodio	$NaNO_2$	68.9953	2.17	Sólido	99.9	MEYER
Ácido nítrico	$HNO_3$	63.01	1.51	Líquido	30	MEYER
Hidróxido de sodio	$NaOH$	39.997	2.13	Líquido	30	MEYER
Nitrato de sodio	$NaNO_3$	84.9947	2.26	Sólido	99.9	MEYER
Pirofosfato de sodio	$Na_4P_2O_7$	265.9	2.534	Sólido	99.9	MEYER
Sulfato cúprico anhidro	$CuSO_4$	159.6	3.603	Sólido	95	MEYER
Nitrato férrico	$Fe(NO_3)_3$	241.86	1.68	Sólido	97	MEYER
Citrato de sodio dihidratado	$Na_3C_6H_5O_7$	294.1	1.86	Sólido	99	MEYER
Ácido ascórbico	$C_6H_8O_6$	176.12	1.65	Sólido	99	MEYER
Peróxido de hidrógeno	$H_2O_2$	34.0147	1.45	Líquido	30	MEYER

### 4.1.3. Equipos utilizados

#### Materiales

- Vasos de precipitado

En todas las lixivaciones efectuadas se utilizaron vasos de 50 (mL) de cristal para mantener la homogeneidad en la experimentación y facilitar el análisis de absorción atómica.



Figura 4.1: Vaso de precipitados. Adaptado de Vasos de precipitados Griffin PYREX [Fotografía] por Corning (2024), avantor by WVR

- Agitadores magnéticos

Los agitadores magnéticos de 5x15 (mm). son el medio de agitación principal para el tipo de lixiviación descrito (Figura 4.2).



Figura 4.2: Agitadores magnéticos. Adaptado de barras de agitación tipo C. Fotografía por Jectse (2024), Amazon México.

- Jeringas

El uso de jeringas permite extraer pequeñas muestras de los vasos sin tener pérdidas de sólidos considerables, además de su acoplamiento a los filtros.

- Filtros de jeringa

El objetivo del uso de los filtros es retirar los sólidos que estén presentes en la solución proveniente de la lixiviación y posteriormente evitar interferencias en la lectura por absorción atómica. Para las pruebas se utilizaron filtros de 30 mm de diametro de 0.22 micras.



Figura 4.3: Filtros de jeringa de 0.22 micras. Adaptado de FILTROS DE JERINGA DE PTFE HIDROFÓBICO [Fotografía por] labbox (2024).

- Tubos de ensayo

Los tubos de ensayo son esenciales para el almacenamiento de pequeñas muestras así como su correcta distribución. Es evidente el uso de una respectiva gradilla para el transporte de las muestras.

- Micropipeta Cole-Parmer Omega de 0.5-1 (mL) y 100-500 ( $\mu$ L)

Las micropipetas y pipetas permiten un control preciso del volumen que se agrega a las lixivaciones. Para las necesidades requeridas de las pruebas experimentales solo hicieron falta dos tipos de micropipetas.

## Equipos

- Lector de pH, ORP y temperatura

Se utilizó un lector multiparamétrico HANNA (Figura 4.5) que permite realizar lecturas de pH, ORP y temperatura utilizando un solo electrodo de platino, esto facilita en la práctica las lecturas y reduce el espacio que se necesita para la misma acción.



Figura 4.4: Lector multiparamétrico HANNA. Adaptado de Medidor portátil de pH/pH-mV/ORP/temperatura [Fotografía] por HANNA instruments (2024).

- Parrilla digital

Las parrillas utilizadas para los experimentos permiten el control de temperatura y velocidad de agitación.



Figura 4.5: Parrilla digital OHAUS. Adaptado de PARRILLAS DE CALENTAMIENTO Y AGITADORAS GUARDIAN 5000. [Fotografía] por OHAUS (2024).

- Bascula analítica OHAUS Pioneer PA-313

La balanza analítica ofrece una lectura mínima de 1 mg e incorpora un sistema de tara aislado para evitar interferencias.



Figura 4.6: Balanza OHAUS Pioneer. Adaptado de Ohaus PA313 Pioneer™ Analytical Balance [Fotografía] por Capitol Scientific (2024)

#### 4.1.4. Sistema de lixiviación

El tipo de sistema que se utilizó para las pruebas experimentales corresponde a una lixiviación por agitación, que consta de una parrilla digital que junto con un agitador magnético se encargan del control de temperatura y la agitación, respectivamente; y un pH-metro que permite monitorear el pH y la temperatura del sistema.

La Figura 4.7 muestra una imagen del sistema de lixiviación.



Figura 4.7: Lixiviación de plata con nitrito.

### 4.1.5. Caracterización de las muestras

#### Espectrometría por absorción atómica

Todas las muestras fueron analizadas mediante una lectura con un espectrómetro de absorción atómica (AAS), el cual trabaja obteniendo la absorción de un haz de luz a una longitud de onda específica.

La muestra, en fase líquida, se convierte en vapor y luego en átomos libres este proceso se realiza generalmente mediante una llama de acetileno. Los átomos libres en estado gaseoso absorben la luz emitida por una fuente de luz y un detector mide la intensidad de la luz que ha pasado a través de la muestra, se utiliza una lámpara especializada para el elemento que se desea cuantificar, cabe destacar que no todos los elementos son cuantificables por este método.

La cantidad de luz absorbida es proporcional a la concentración del elemento en la muestra y son interpretadas por una computadora. Esta técnica es considerada dentro del análisis químico como un método húmedo ya que la muestra debe estar disuelta en una solución antes de analizarse (Henry Hernández, 2001). Para determinar la concentración de los elementos mediante la absorción atómica se debe tener una curva de calibración con estándares del elemento que se desea analizar para tener un parámetro de referencia al momento de leer las lecturas de muestra.

El equipo utilizado para las pruebas corresponde a un espectrómetro Varian - SpectrAA 800-D, la Figura 4.8 muestra una fotografía del equipo.



Figura 4.8: Espectrómetro de absorción atómica Varian- SpectraAA 800-D,

# Capítulo 5

## RESULTADOS

### 5.1. Estudio de los sistemas de lixiviación

Para el desarrollo de la lixiviación de plata, es fundamental comprender los parámetros que permiten mantener la plata en solución. Para ello, es esencial formar un complejo acuoso estable con el nitrito. De acuerdo con Burriel et al (2002), la plata tiene la capacidad de formar un complejo estable con el nitrito.

La plata en su estado de oxidación +1 forma el complejo estable con el ión nitrito ( $AgNO_2$ ). El nitrito además es capaz de actuar como agente oxidante, sin embargo, no es un oxidante tan fuerte como para incrementar la velocidad de lixiviación de plata presente en algunos minerales por lo que es necesario la presencia de algunos agentes oxidantes como,  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ , entre otros.

#### 5.1.1. Termodinámica de los sistemas y pruebas preliminares

Para este estudio se presentan seis sistemas de lixiviación, el nitrito de sodio es el agente lixivante común entre ellos mientras que los demás agentes tienen una función de catalización u agente oxidante.

- a) Nitrito-nitrato
- b) Nitrito-nitrato-cúprico
- c) Nitrito-citrato-férrico

- d) Nitrito-oxalato-férrico
- e) Nitrito-ascórbico-férrico
- f) Nitrito-peróxido de hidrógeno

Se realizaron diagramas de predominancia para cada sistema y en cada diagrama se buscan las condiciones específicas donde está presente el complejo nitrito-plata, evitando la presencia de sólidos o precipitados. Los resultados de este estudio se dividen en dos partes; en la primera parte se presentan los resultados del efecto de los diferentes sistemas considerados sobre la recuperación de plata; en la segunda se analiza el efecto de la concentración del peróxido de hidrógeno y se presenta el estudio cinético con ayuda del modelo de núcleo decreciente. La Figura 5.1 presenta el rango de trabajo óptimo para la lixiviación de plata con nitrito, donde se tienen la presencia del ión nitrito a un pH mayor que 3.5, por otro lado a un pH menor ocasionaría la formación de ácido nitroso ( $HNO_2$ ) el cual es restrictivo para el sistema propuesto por el consumo excesivo del nitrito.

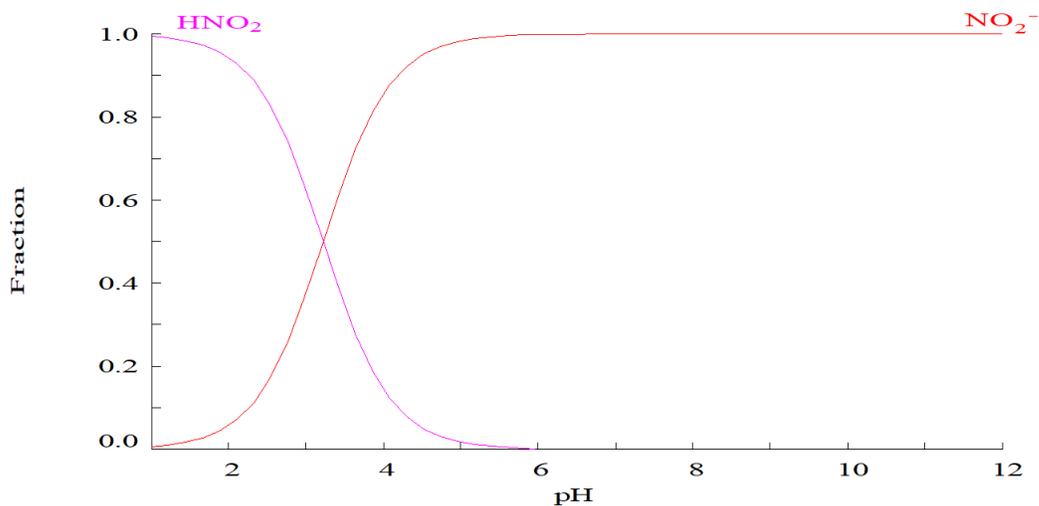


Figura 5.1: Diagrama de distribución de especies para el Sistema  $Ag-NO_2$  con  $5 \times 10^{-4}$  M  $Ag$  y  $1.5$  M  $NO_2^-$

La Figura 5.2 muestra la predominancia del complejo nitrito-plata presente desde un pH mayor que 2, siempre y cuando se mantenga una concentración de nitrito alta (mayor a 1 M). De las dos Figuras (5.1 y 5.2) podemos concluir que para evitar consumir una concentración significativa de  $NO_2^-$  se debe trabajar con un pH mayor a 3.5, de esta manera

se asegura la presencia de nitrito disponible para promover la formación del complejo nitrito-plata.

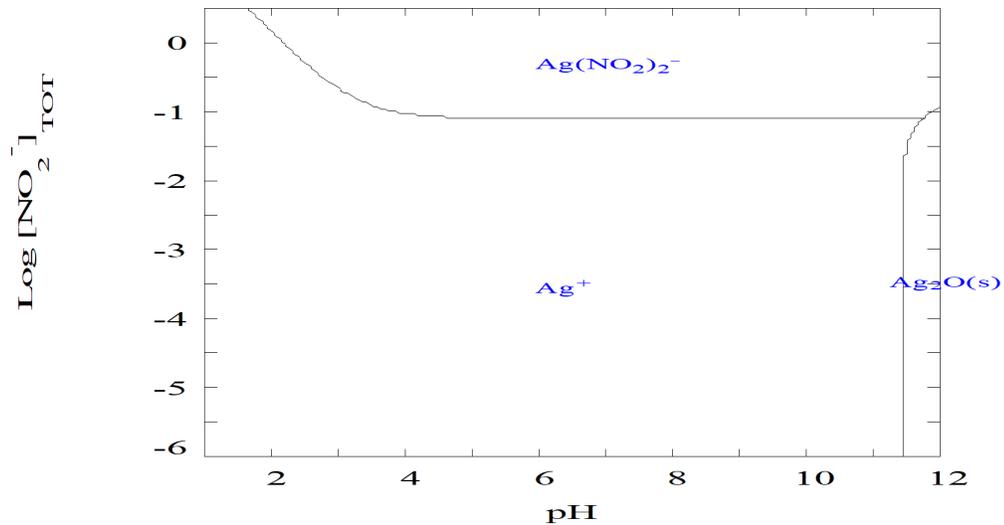


Figura 5.2: Diagrama de predominancia de especies para el Sistema  $\text{Ag-NO}_2$  con  $5 \times 10^{-4}$  M  $\text{Ag}$  y 1.5 M  $\text{NO}_2^-$

Se realizó una prueba de lixiviación utilizando nitrito (0.1 M) a  $\text{pH}$  4.5 para evaluar su capacidad como agente lixivante (Figura 5.3), donde se alcanza una recuperación del 20 % de plata en 4 horas de iniciada esta prueba, este resultado confirma la capacidad del nitrito de formar un complejo estable con la plata. A continuación se evaluarán varios sistemas que buscan incrementar el porcentaje de recuperación de plata mediante el uso de  $\text{NO}_2^-$  y reducir el tiempo de lixiviación.

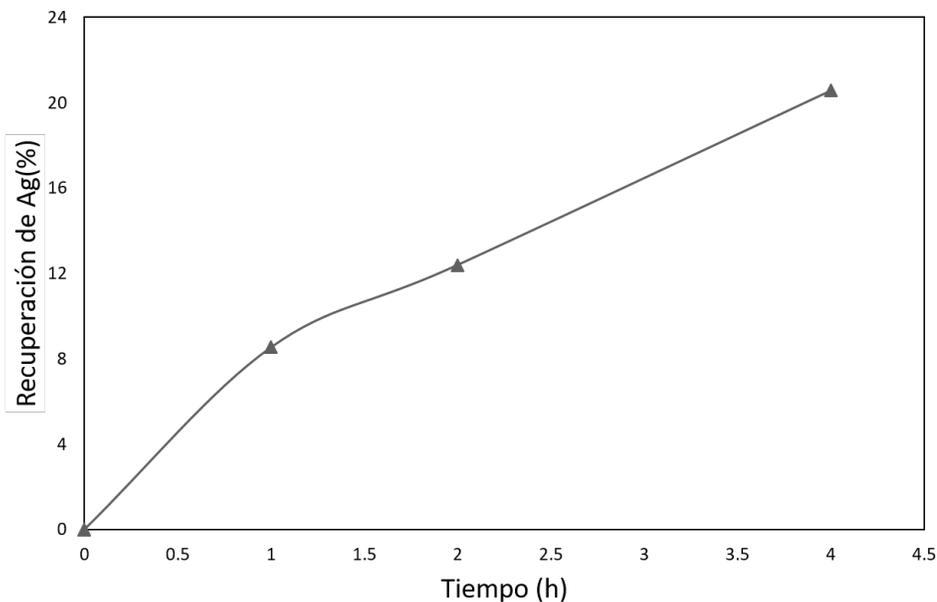


Figura 5.3: Recuperación de plata con el sistema  $NO_2^-$  (0.1 M).

### 5.1.2. Sistemas de lixiviación alternativos

#### a) Nitrito-nitrato

El nitrito oxida a la plata y a su vez se reduce y forma el ión  $NH_4^+$ , en este sentido es inevitable que a lo largo del tiempo de lixiviación exista un consumo del nitrito, por lo que la adición del ión nitrato ( $NO_3^-$ ) es usado en este sistema bajo la premisa de mantener un ciclo de nitrógeno donde el  $NO_3^-$  pueda reducirse a  $NO_2^-$  manteniendo una concentración del  $NO_2^-$  en exceso. La Figura 5.4 muestra que a una concentración baja de  $NO_3^-$  se evita la formación del complejo sólido  $AgNO_3$ , el cuál es dañino para la lixiviación de la plata en el rango de trabajo.

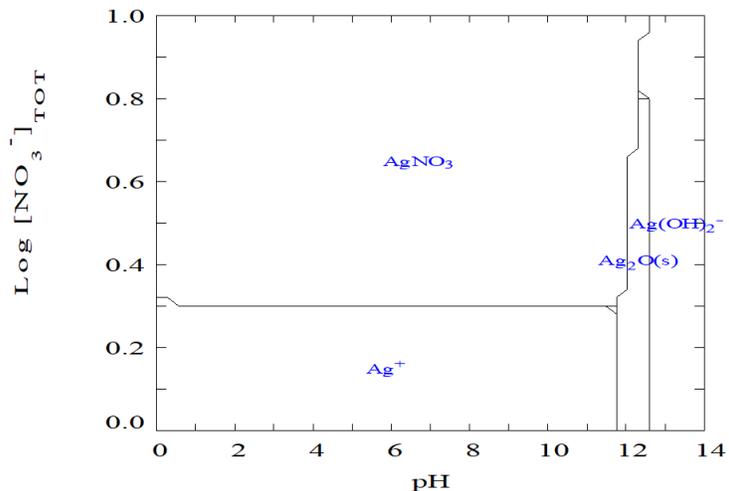


Figura 5.4: Diagrama de distribución de especies para el Sistema  $\text{Ag-NO}_3$  con  $5 \times 10^{-5}$  M  $\text{Ag}$  y 0.01 M  $\text{NO}_3^-$

La prueba de lixiviación de plata con el sistema nitrito-nitrato muestra una recuperación muy baja, con una concentración de nitrato de 0.05 M se observa una recuperación desfavorable que alcanza solamente el 5 % en 5 horas (Figura 5.5), además puede notarse una coloración del medio lixivante a color amarillo al utilizar nitrato en medio ácido que indica la presencia de  $\text{HNO}_3^-$  (Figura 5.6).

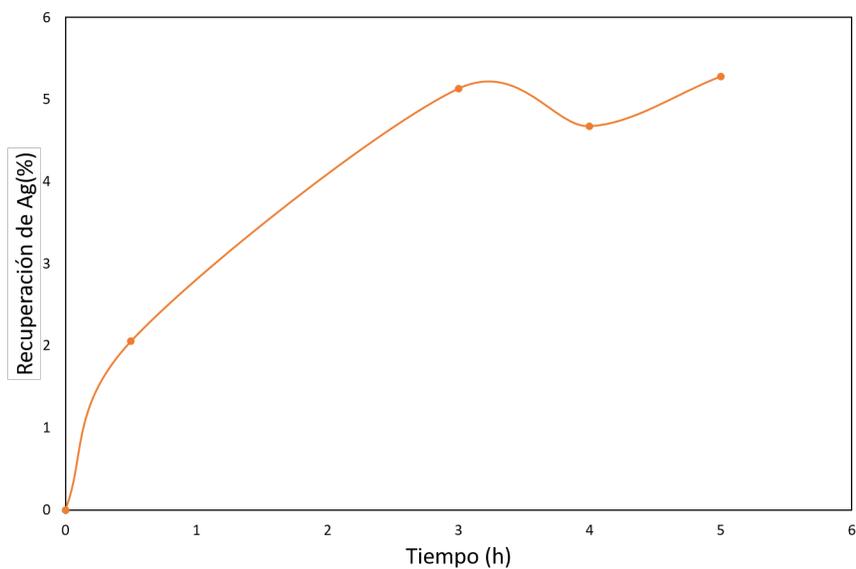


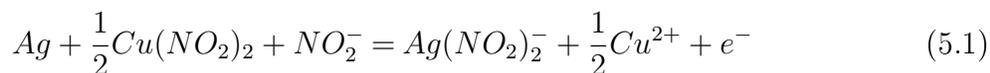
Figura 5.5: Recuperación de plata con el sistema  $\text{NO}_2^-$  (0.1 M) +  $\text{NO}_3^-$  (0.05 M).



Figura 5.6: Coloración de la solución  $NO_2^- + NO_3^-$

### b) Nitrito-nitrato-ión cúprico

El ión cúprico ( $Cu^{2+}$ ) actúa como agente oxidante en la reacción del nitrito con la plata. El cobre forma el complejo  $CuNO_2^+$  (Holguin-Gonzalez et al., 2023). La ecuación 5.1 describe la reacción catalítica durante la lixiviación de la plata.



Con la finalidad de evitar el uso del mismo sistema propuesto por [19] (nitrito-ión cúprico), se utilizó nitrito, nitrato y el ión cúprico para analizar la capacidad del cobre como catalizador en presencia de estos dos iones. De acuerdo con la Figura 5.7 existen dos especies presentes dentro del rango de trabajo requerido: el complejo  $CuNO_2^+$  predomina en rangos de pH de 1 hasta 3, mientras que el complejo  $Cu(NO_2)_2$  predomina desde pH 3 hasta pH 6.

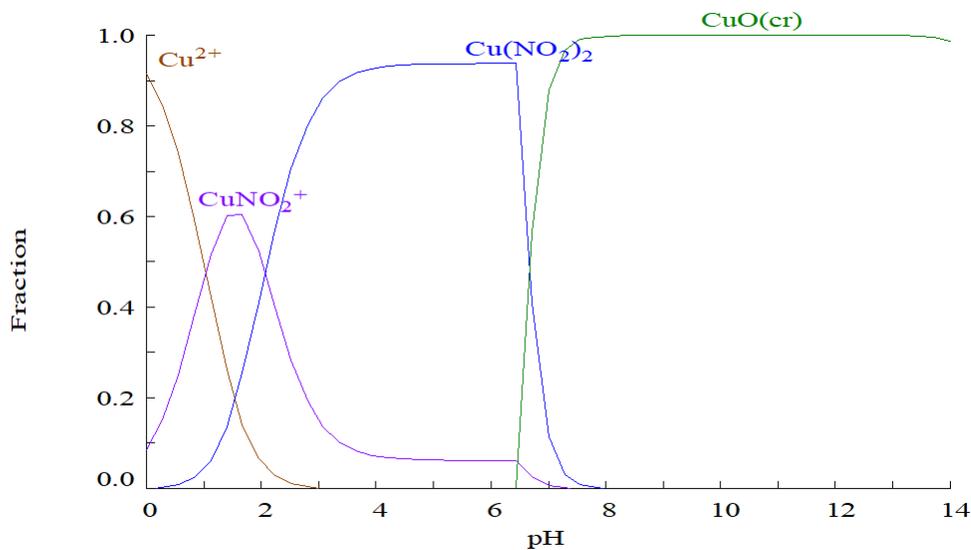


Figura 5.7: Diagrama de distribución de especies para el Sistema  $\text{Cu}^{2+} - \text{NO}_2$  con  $0.01 \text{ M Cu}^{2+}$  y  $1.5 \text{ NO}_2$

De esta forma dentro de la lixiviación realizada, el rango de trabajo permite la formación del complejo de nitrito-cobre, sin embargo, los resultados de la lixiviación con este sistema se presentan en la Figura 5.8 donde se observa una recuperación baja de 13 % en 5 horas, relacionado a la presencia del nitrato presente en el sistema. En la Figura 5.9 se observa la solución de lixiviación con  $\text{NO}_2^- - \text{NO}_3^- - \text{Cu}^{2+}$ .

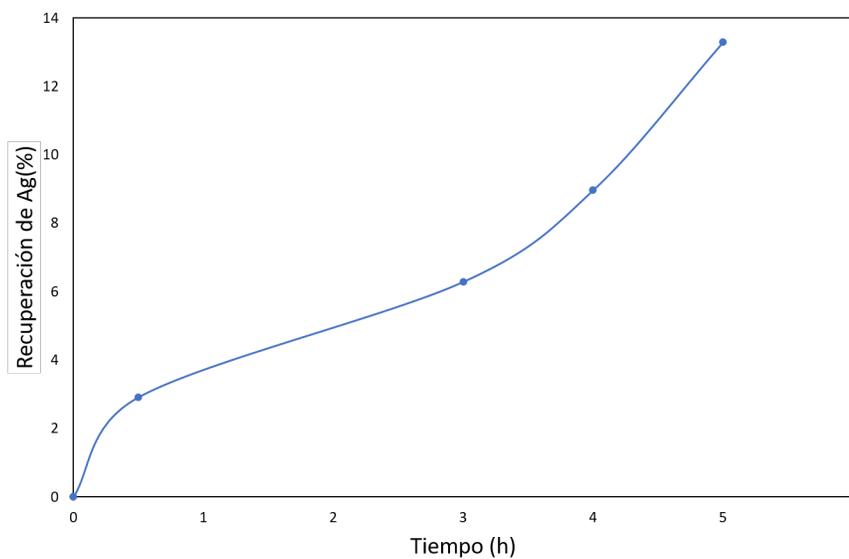


Figura 5.8: Recuperación de plata con el sistema  $\text{NO}_2^-$  ( $0.1 \text{ M}$ ),  $\text{NO}_3^-$  ( $0.05 \text{ M}$ ) y  $\text{Cu}^{2+}$  ( $0.05 \text{ M}$ )



Figura 5.9: Coloración de la solución  $NO_2^-$ - $NO_3^-$ - $Cu^{2+}$

### c) Nitrito-citrato-ión férrico

Una posible alternativa al uso de el ión  $Cu^{2+}$  es el uso de otro metal de transición que sea utilizado como catalizador en lixiviación de plata, el hierro ( $Fe$ ) tiene esta función en muchos procesos, un ejemplo es su uso como oxidante en la lixiviación de oro y plata con tiourea, el principal problema del uso de ión férrico ( $Fe^{3+}$ ) es la formación de sólidos como el hidróxido de hierro ( $Fe(OH)_3$ ), el cual puede precipitar durante la lixiviación y afectar la disolución de la plata presente en la solución. Por lo tanto, en este sistema se necesita un agente formador de complejos solubles con el hierro que limite las condiciones sobre las cuales el hierro se precipite y lo mantenga en solución. En la Figura 5.10 se observa que el hierro comienza a precipitar a un pH mayor que 2. El rango de trabajo del sistema es de pH 4, donde el citrato tiene un papel de importancia debido a que permite la formación de complejos solubles con el hierro (Figura 5.11).

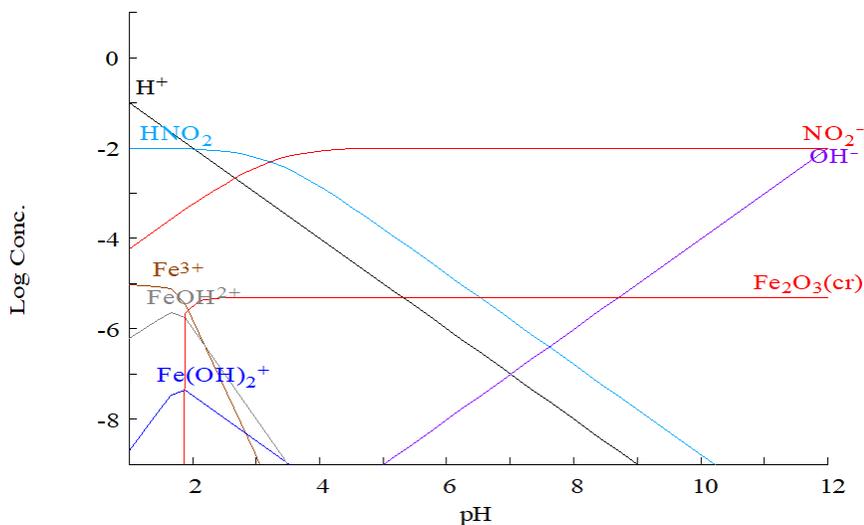


Figura 5.10: Diagrama de distribución de especies para el Sistema  $Fe^{3+}$  -  $NO_2$  con 0.01 M  $Fe^{3+}$  y 0.1 M  $NO_2$

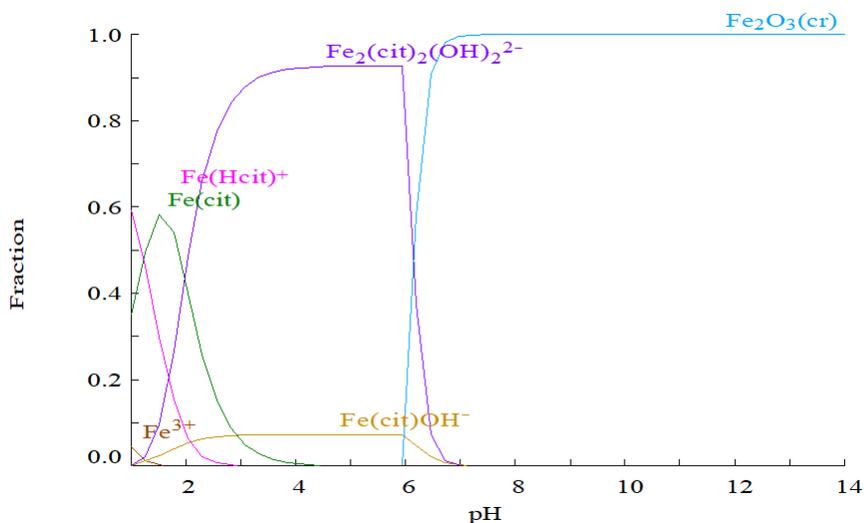


Figura 5.11: Diagrama de distribución de especies para el Sistema  $Cu^{2+}$  -  $NO_2$  con 0.01 M  $Cu^{2+}$  y 1.5  $NO_2$

La Figura 5.12 muestra que con la presencia de ión férrico se promueve una mayor disolución de la plata debido a que actúa como agente oxidante permitiendo un incremento en la recuperación de plata (Figura 5.14), sin embargo, en las soluciones de lixiviación se puede observar la formación de un precipitado de hierro a un tiempo mayor que 0.5 horas de iniciado la prueba a pesar de la presencia del citrato (Figura 5.13). El sólido está relacionado con la inestabilidad de la plata en solución, por lo que es necesario evaluar la

capacidad del citrato para mantener todo el hierro en solución y evitar la formación de sólidos.

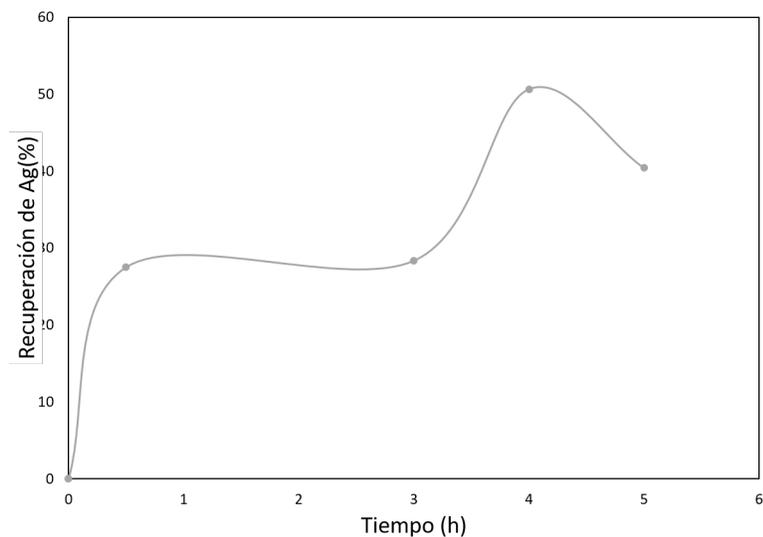


Figura 5.12: Recuperación de plata con el sistema  $\text{NO}_2^-$  (0.1 M),  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  (0.1 M) +  $\text{Fe}^{3+}$  (0.1 M)

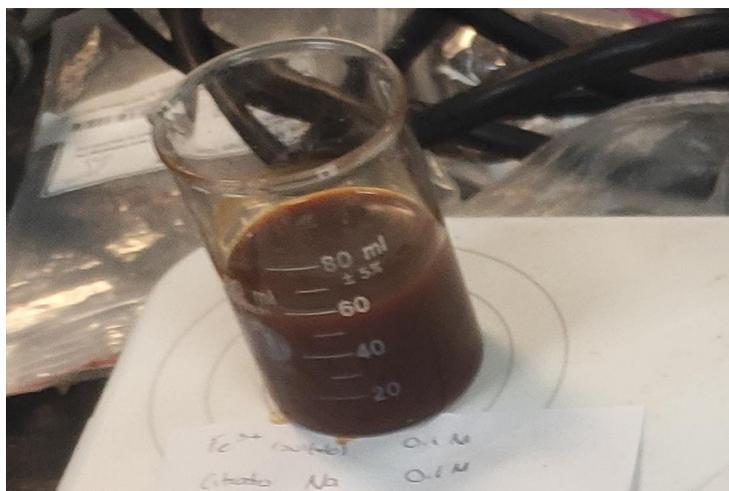


Figura 5.13: Formación de hierro precipitado en la solución.



Figura 5.14: Lixiviación sin formación de precipitado de hierro.

#### d) Nitrito-oxalato-ión férrico

El uso del oxalato tiene un papel similar al del citrato, es decir, forma complejos estables con el hierro afín de impedir que se precipite en el pH de trabajo. En la Figura 5.15 se muestra el diagrama de distribución de especies en el que se puede observar que a concentraciones bajas de  $Fe^{3+}$  y un rango de pH de 2 a 6 se mantiene el hierro en solución en presencia del oxalato. Sin embargo a un pH mayor que 6 se promueve la formación de precipitados.

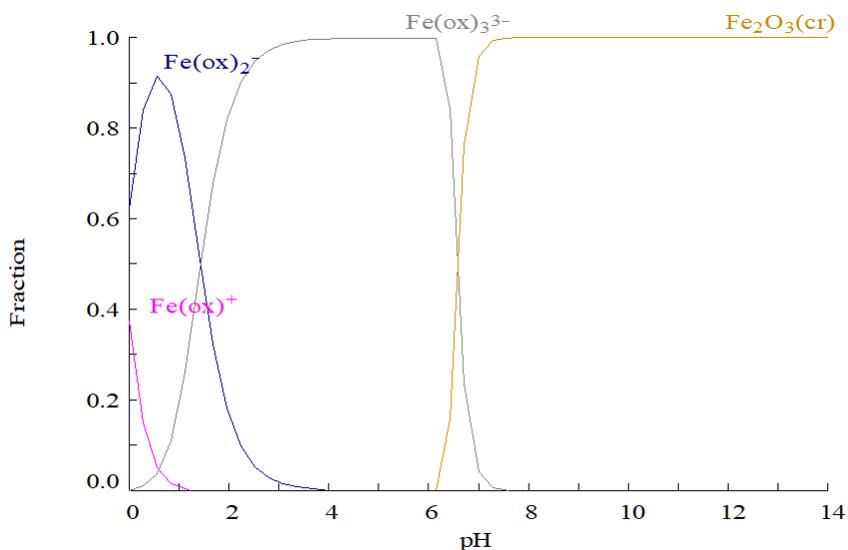


Figura 5.15: Diagrama de distribución de especies para el Sistema  $Cu^{2+}-NO_2$  con 0.01 M  $Cu^{2+}$  y 1.5  $NO_2$

La Figura 5.16 muestra la recuperación de plata en presencia de hierro y oxalato, donde se tiene recuperación favorable en comparación con resultados anteriores, pero no mayor

en comparación con el uso de citrato, el valor máximo de recuperación es de 26 % en un tiempo de 6 horas.

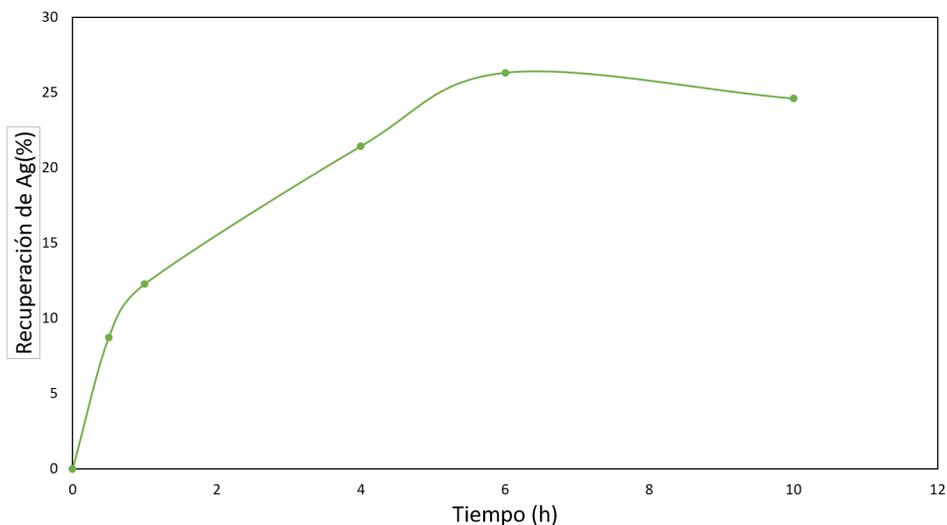


Figura 5.16: Recuperación de plata con el sistema  $NO_2^-$  (0.1 M),  $C_2O_4^{2-}$  (0.1 M),  $Fe^{3+}$  (0.1 M)

#### e) Nitrito-ascórbico-ión férrico

Otro reactivo utilizado para mantener el hierro en su fase acuosa es el ácido ascórbico  $C_6H_8O_6$ , se conoce que forma complejo con el hierro, la Figura 5.17 muestra la recuperación de plata, similar a los demás agentes complejantes con una recuperación máxima del 26 % en un tiempo de 3 horas.

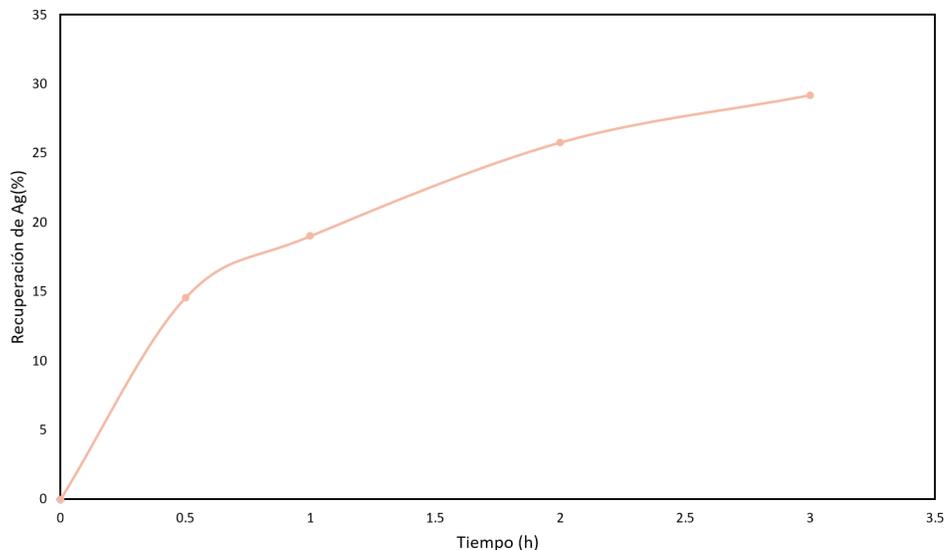


Figura 5.17: Recuperación de plata con el sistema  $NO_2^-$  (0.1 M),  $C_6H_8O_6$  (0.1 M),  $Fe^{3+}$  (0.1 M)

**f) Nitrito-peróxido de hidrógeno**

El uso de peróxido de hidrógeno actúa como agente oxidante (Aydoğan et al., 2024) tiene por objetivo oxidar la plata, facilitando la formación de  $AgNO_2$  (Figura 5.18). La Figura 5.19 muestra que a pH ácidos el peróxido se mantiene estable manteniendo su rol oxidante para sistema plata-nitrito.

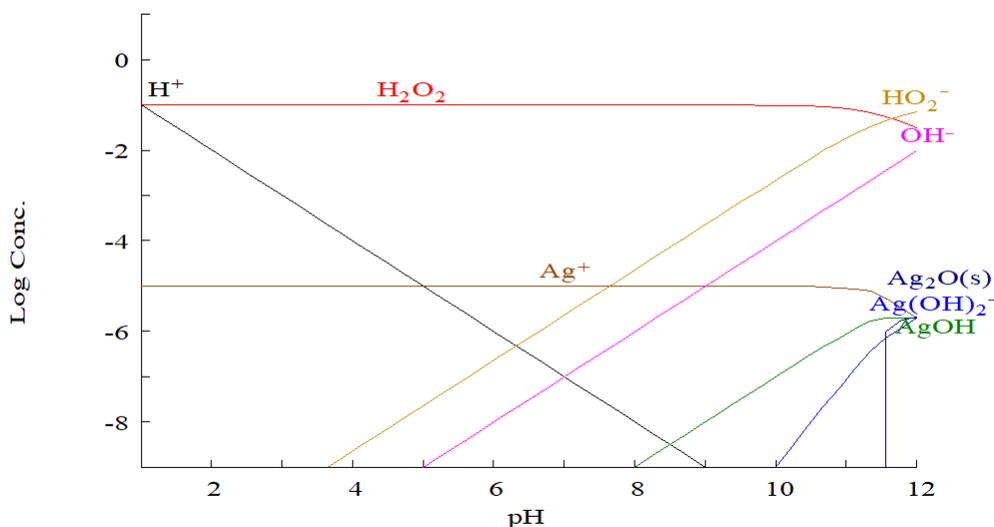


Figura 5.18: Diagrama de distribución de especies para el Sistema  $Cu^{2+} - NO_2$  con 0.01 M  $Cu^{2+}$  y 1.5  $NO_2$

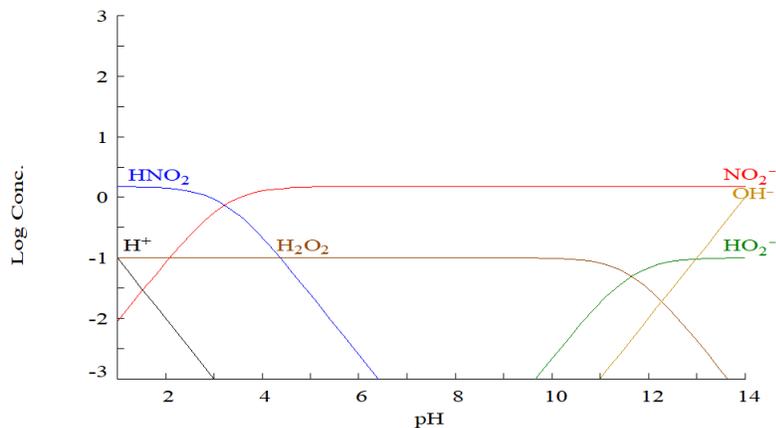


Figura 5.19: Diagrama de distribución de especies para el Sistema  $Cu^{2+}$ - $NO_2$  con 0.01 M  $Cu^{2+}$  y 1.5  $NO_2$

Con el sistema nitrito-peróxido se alcanza una recuperación cercana al 60 % en un tiempo menor a 30 minutos (Figura 5.20), si bien la recuperación es incipiente representa un avance significativo en la investigación del uso de peróxido en presencia de nitrito en la lixiviación de plata. La Figura 5.21 muestra que en el sistema de lixiviación la solución es incolora, por lo que se evitan los problemas de precipitación que existen cuando se tienen otros agentes oxidantes como el férrico.

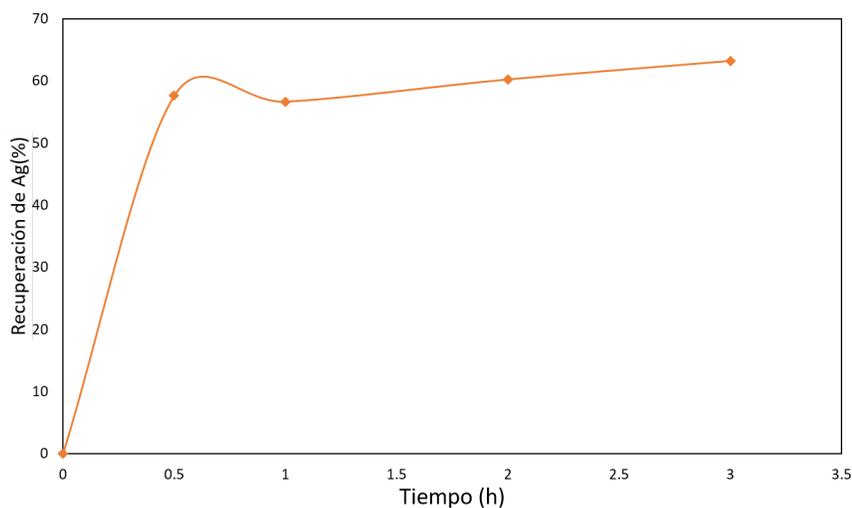


Figura 5.20: Recuperación de plata en el sistema  $NO_2^-$ ,  $H_2O_2$



Figura 5.21: Lixiviación incolora con el sistema  $NO_2^-$ ,  $H_2O_2$

## Resumen

A continuación se presenta el resumen de los sistemas implementados (Figura 5.22) donde se muestra la recuperación de plata a las cuatro horas de lixiviación donde los mejores resultados se observan en los sistemas de lixiviación preliminares nitrito-peróxido de hidrógeno ( $NO_2^- - H_2O_2$ ) seguido por el sistema nitrito-citrato-férrico ( $NO_2^- - C_6H_5O_7 - Fe^{3+}$ ) con recuperaciones mayores a 50 %, dejando a los demás sistema con una recuperación menor que 30 %.

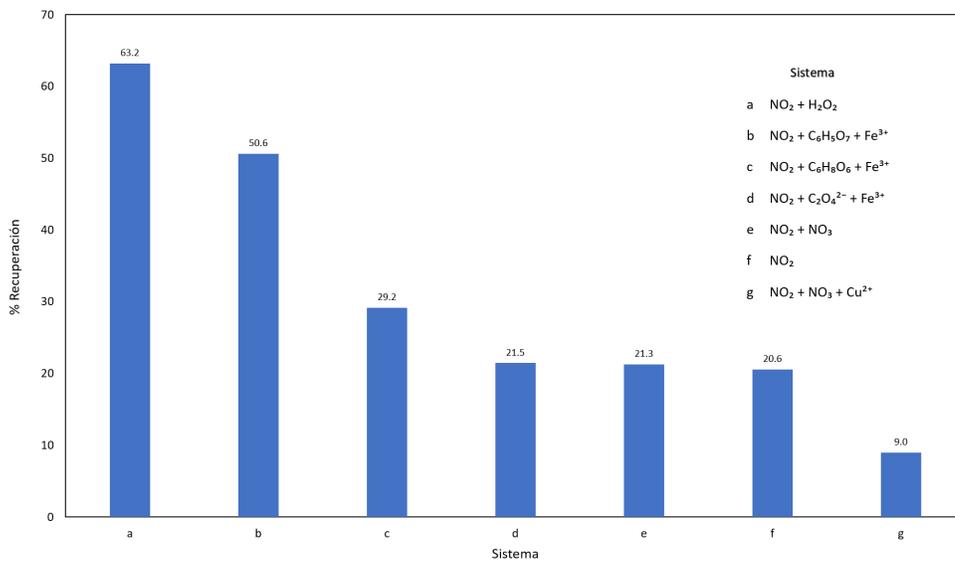


Figura 5.22: Recuperación de plata en diferentes sistemas de lixiviación.

## 5.2. Estudio del efecto nitrito-peróxido

Con el sistema  $\text{NO}_2^-$ - $\text{H}_2\text{O}_2$  se tiene recuperación del 51 % a los 30 minutos (Figura 5.23), lo que demuestra que este sistema es el más alentador de todos los sistemas propuestos por lo que se presentará el efecto de este oxidante a diferentes concentraciones.

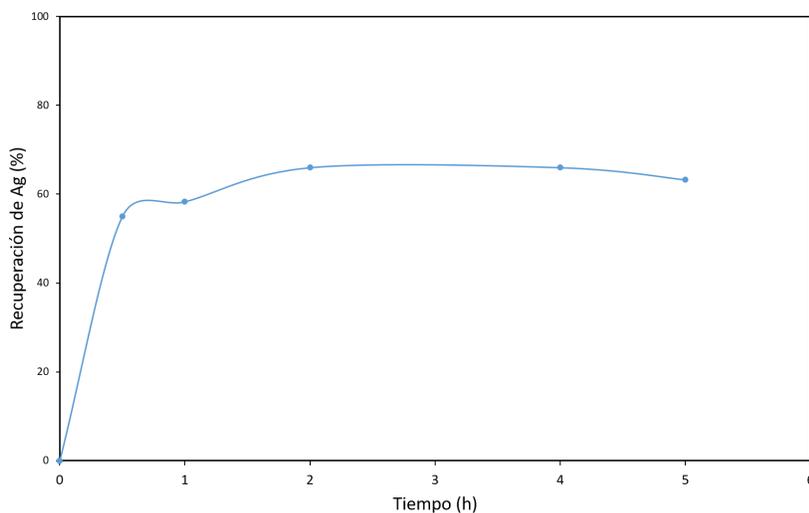


Figura 5.23: Recuperación de plata en el sistema  $\text{NO}_2^-$  (1.5 M),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (0.194 M).

### Efecto del peróxido

Para esta prueba de lixiviación se utilizó una mayor cantidad de plata (0.01 g) utilizando nitrito a una concentración de 1.5 M con diferentes concentraciones de peróxido (0.0024 M, 0.058 M y 0.155 M). La Figura 5.24 muestra las recuperaciones de cada concentración para la lixiviación de plata durante 6 horas, y se aprecia que con el incremento de la concentración de peróxido se incrementa la recuperación de plata, sin embargo si la concentración de peróxido es excesiva (mayor que 0.582 M, Figura 5.25) el peróxido comenzará a oxidar al nitrito lo que promueve una menor recuperación de plata y un mayor consumo del nitrito, y a una concentración de 0.155 M de peróxido alcanza una recuperación del 60 % de la plata presente en el sistema.

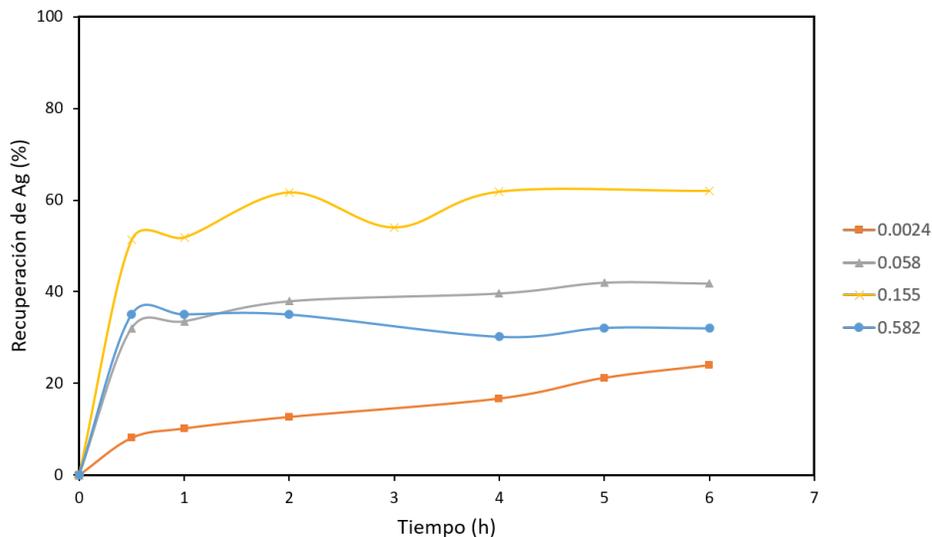


Figura 5.24: Recuperación de plata en el sistema  $\text{NO}_2^-$  (1.5 M),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (0.0024 M, 0.058 M, 0.155 M y 0.582 M).

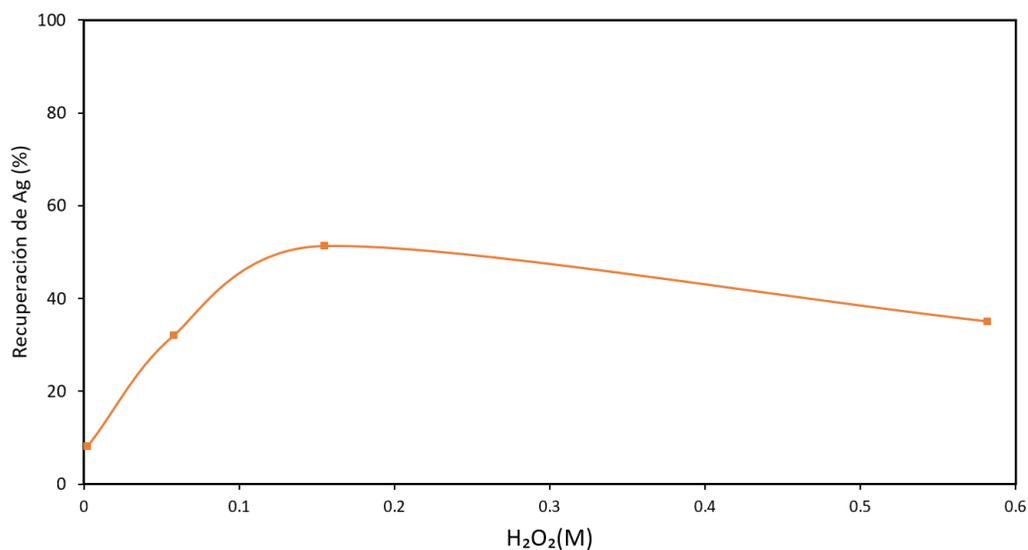


Figura 5.25: Efecto de la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en la recuperación de plata con el sistema  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$

### 5.2.1. Estudio cinético para el sistema nitrito-peróxido

Algunos sistemas de lixiviación de plata en presencia de nitrito estudiados recientemente están controlados por la reacción química (Puente-Siller et al., 2013), estos sistemas se estudian con el modelo de núcleo decreciente (MND) considerando un tamaño de par-

tícula homogéneo por la versatilidad y facilidad de modelar sistema heterogéneos. Donde propone una ecuación para un proceso controlado por una reacción química (Ec 5.3) [25].

$$t(bk_s C_{Al}/R_p \rho_B) = 1 - (1 - X)^{1/3} = k_1 t \quad (5.2)$$

donde  $t$ =tiempo de reacción,  $b$ =coeficiente estequiométrico de reacción,  $k_s$ =constante de velocidad de primer orden ( $\frac{m}{min}$ ),  $C_{Al}$ =concentración de la especie fluida reactiva ( $\frac{mol}{m^3}$ ),  $R$ = radio de la partícula (m),  $\rho_B$ =densidad molar de la plata ( $\frac{Kg}{m^3}$ ),  $X$ =conversión fraccionaria de la plata a un tiempo  $t$  (min) y  $K_1$  es la constante aparente de velocidad de la reacción.

Por otro lado la Ec 5.4 se puede utilizar para procesos donde la cinética está controlada por la difusión de las especies fluidas a través de una capa porosa (Levenspiel, 1999).

$$t(6bD_e C_{Al}/R_p^2 \rho_B) = 1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X) = k_2 t \quad (5.3)$$

donde  $D$  es el coeficiente de la difusión ( $\frac{m^2}{min}$ ), y  $k_2$  es la constante aparente de velocidad de la reacción ( $\frac{m}{min}$ ).

Los resultados de la lixiviación de plata utilizando nitrito 1.5 M y tres concentraciones de peróxido (0.0024 M, 0.0049 M y 0.0097 M) se ajustaron al modelo MND utilizando las Ecuaciones 5.2 y 5.3.

Se utilizó estas concentraciones de peróxido para evitar el consumo de nitrito durante la lixiviación, considerando que una concentración de peróxido alta ocasiona la descomposición del nitrito.

La Figura 5.26 muestra los datos ajustados para las concentraciones de  $H_2O_2$  donde se observa que la línea de regresión lineal tiene un menor ajuste al mecanismo controlado por reacción química, por lo tanto es necesario utilizar un modelo cinético diferente que represente adecuadamente el mecanismo de lixiviación presente en el sistema estudiado.

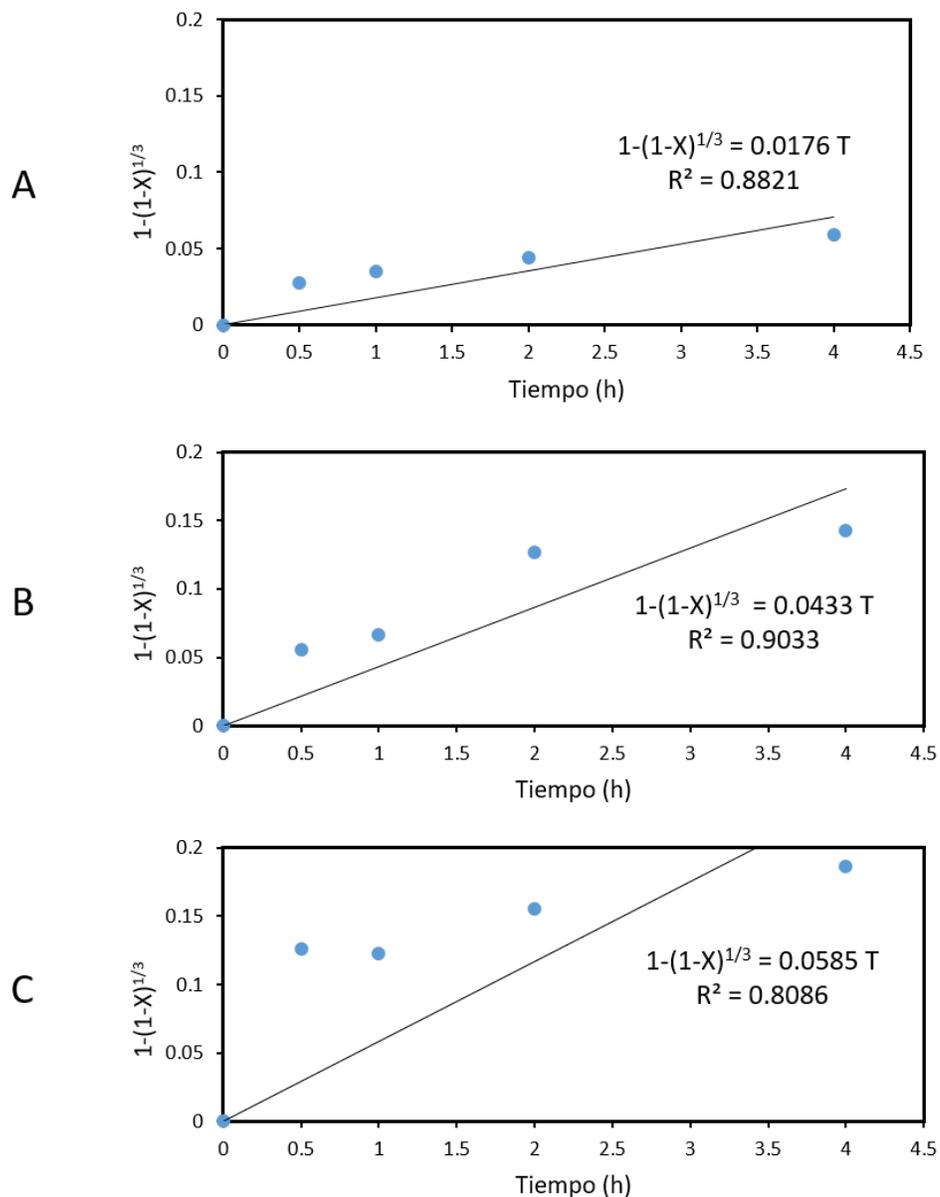


Figura 5.26: Datos de lixiviación con  $NO_2^-$  y  $H_2O_2$  ajustados al modelo de control por reacción química: 0.01 g de plata, 50 ml de solución, nitrito 1.5 M,  $H_2O_2$ , pH 4 donde A)  $H_2O_2=0.0024$  M B)  $H_2O_2=0.0049$  M y C)  $H_2O_2=0.0097$  M

Por otro lado la Figura 5.27 presenta los datos ajustados al modelo controlado por difusión, en el que se aprecia que el ajuste a este modelo cuenta con coeficiente de regresión mayores que 0.9 representando un mejor desempeño que el modelo controlado por reacción química. Por lo tanto la velocidad de lixiviación de la plata en presencia de nitrito con peróxido como agente oxidante es controlado por difusión a través de la capa porosa, estos

resultados van en correlación al sistema estudiado por [19] para el sistema nitrito-cobre.

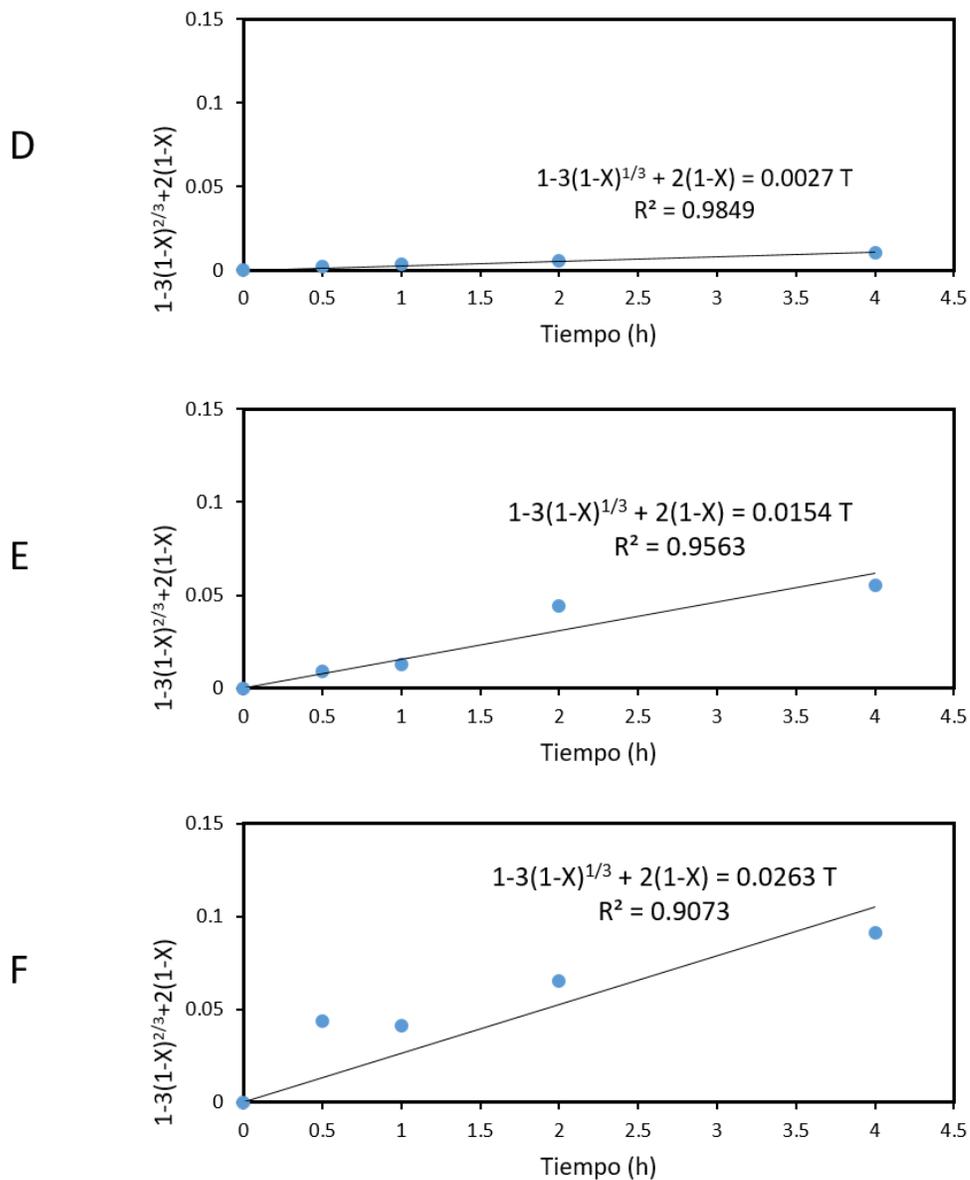


Figura 5.27: Datos de lixiviación con  $NO_2^-$  y  $H_2O_2$  ajustados al modelo de control por difusión: 0.01 g de plata, 50 ml de solución, nitrito 1.5 M,  $H_2O_2$ , pH 4 donde D)  $H_2O_2=0.0024$  M E)  $H_2O_2=0.0049$  M y F)  $H_2O_2=0.0097$  M

# CONCLUSIONES

La lixiviación de plata utilizando el nitrito de sodio como agente lixivante es posible gracias a las propiedades oxidantes y complejantes del ion nitrito  $NO_2^-$  con la plata en medio ácido. El nitrito permanece en su forma iónica en condiciones ligeramente ácidas y necesita estar presente en exceso para formar complejos estables con la plata ( $Ag(NO_2)_2$ ).

El uso de agentes complejantes como el citrato, ascórbico y oxalato aumentan la recuperación de plata en una magnitud muy baja (50.6, 29.2 y 21.5 respectivamente), el principal problema de los agentes oxidantes como el hierro  $Fe^{3+}$  en la lixiviación es la precipitación de este en la condiciones de trabajo del nitrito, por lo que debe evaluarse la concentración de hierro con respecto a la formación de sólidos y buscar agentes que permitan mantenerlo en solución.

El sistema más alentador para la lixiviación de plata utilizando nitrito es el sistema  $NO_2^- - H_2O_2$ . Donde el papel oxidante del peróxido  $H_2O_2$  permite obtener una rápida recuperación de la plata con una recuperación del 60 % en 4 horas. La ventajas del sistema  $NO_2^- - H_2O_2$  es la inexistencia de sólidos en el sistema, lo que evita interferencias en la disolución de plata. Con el estudio cinético de la lixiviación de plata se demuestra que el sistema propuesto está controlado por la difusión a través de la capa porosa. Las condiciones recomendadas para su uso son 0.155 M de peróxido, a un pH de 3.5 a 4.5. Un pH por debajo de pH 3.5 requerirá un mayor consumo de ácido y un pH mayor a 5 ocasionará la descomposición del nitrito.

La lixiviación de plata con nitrito permite una recuperación de plata favorable en un tiempo reducido, sin embargo por la naturaleza de este estudio, no es posible conocer su comportamiento en menas cuyos contenidos de otros metales como el cobre, plomo o zinc, que puedan afectar el rendimiento del proceso, de igual manera no se consideran los

costos de operación a nivel industrial de manera que se sugiere evaluar el agente lixivante utilizando minerales de plata industriales, de igual forma se recomienda evaluar el efecto de la temperatura en la lixiviación y otros posibles sustratos que aceleren la velocidad de recuperación de la plata. Se sugiere utilizar este trabajo como un estudio preliminar para la recuperación de plata utilizando nitrito de sodio y no como una alternativa industrial para la recuperación de plata, ya que este último involucra el uso de minerales con contenido de plata y no plata metálica, la cual es difícil de encontrar en la naturaleza.

# REFERENCIAS

- [1] María Cristina Alba. *La plata en México*. Publicaciones empresariales UNAM FCA Publishing, 2015.
- [2] Nail Altunay and Adil Elik. A green and efficient vortex-assisted liquid-phase microextraction based on supramolecular solvent for uv–vis determination of nitrite in processed meat and chicken products. *Food Chemistry*, 332:127395, December 2020. ISSN 0308-8146. doi: 10.1016/j.foodchem.2020.127395. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127395>.
- [3] G. Alvarado-Macías, J.C. Fuentes-Aceituno, F. Nava-Alonso, and Jae-chun Lee. Silver leaching with the nitrite–copper novel system: A kinetic study. *Hydrometallurgy*, 160: 98–105, March 2016. ISSN 0304-386X. doi: 10.1016/j.hydromet.2015.12.014. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.12.014>.
- [4] S. Arribas-Jimeno, J. Hernández Méndez, and F. Lucena Conde. *Química analítica cualitativa*. Ediciones Paraninfo, S.A, 2002. ISBN 9788497321402. URL <https://books.google.com/sv/books?id=QChYqM1U1L8C>.
- [5] avantor by WVR. Vasos de precipitados griffin pyrex® , graduados, corning®, 2024. URL <https://mx.vwr.com/store/>. Visitado en Abril, 2024.
- [6] H.E. Avery. *Cinética química básica y mecanismos de reacción*. Reverté, 1982. ISBN 9788429170306. URL <https://books.google.com.mx/books?id=PG1u2E-9Nd4C>.
- [7] Salih Aydoğan, Mahmoud Motasim, and Babiker Ali. The novelty of silver extraction by leaching in acetic acid with hydrogen peroxide as

- an organic alternative lixiviant for cyanide. *Heliyon*, 10(2):e24784, January 2024. ISSN 2405-8440. doi: 10.1016/j.heliyon.2024.e24784. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e24784>.
- [8] Keneth Barbalace. Periodic table of elements - silver - ag, 1995. URL <https://EnvironmentalChemistry.com/yogi/periodic/Ag.html>.
- [9] Arribas S. Burriel F., Lucena F. *Química analítica cualitativa*. Ediciones Paraninfo, S.A, 1951.
- [10] Hilitand by Amazon. Barras de agitación tipo c, 2024. URL <https://www.amazon.com.mx/>. Visitado en Abril, 2024.
- [11] Tuba Candan and Aytunga Bağdath. Natural applications for nitrite/nitrate reduction in meat products. *Pamukkale University Journal of Engineering Sciences*, 24(7):1382–1387, 2018. ISSN 2147-5881. doi: 10.5505/pajes.2017.80269. URL <http://dx.doi.org/10.5505/pajes.2017.80269>.
- [12] Juan A. Conesa. Reacciones sólido-fluido no catalíticas, 2024.
- [13] Sodium cyanide. *CAS number 143-33-9*. Physical and Theoretical Chemistry Laboratory at Oxford, 2005.
- [14] Jay B. Fox and Francis B. Suhre. The determination of nitrite: A critical review. *C R C Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 15(3):283–313, January 1985. ISSN 0007-8980. doi: 10.1080/10408348508542780. URL <http://dx.doi.org/10.1080/10408348508542780>.
- [15] N. Gönen, E. Körpe, M.E. Yıldırım, and U. Selengil. Leaching and cil processes in gold recovery from refractory ore with thiourea solutions. *Minerals Engineering*, 20(6):559–565, May 2007. ISSN 0892-6875. doi: 10.1016/j.mineng.2006.11.003. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2006.11.003>.
- [16] S.J. Guerrero. *Silver by Fire, Silver by Mercury: A Chemical History of Silver Refining in New Spain and Mexico, 16th to 19th Centuries*. Eu-

- ropean Expansion and Indigen. Brill, 2017. ISBN 9789004343825. URL <https://books.google.com.mx/books?id=frDctAEACAAJ>.
- [17] A.J. Gutiérrez, C. Rubio, J.M. Caballero, and A. Hardisson. *Nitrites*, page 532–535. Elsevier, 2014. ISBN 9780123864550. doi: 10.1016/b978-0-12-386454-3.00522-4. URL <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-386454-3.00522-4>.
- [18] Fati Habashi. *Cinética y mecanismo de disolución de oro y plata en solución de cianuro*. Oficina de Minas de Montana, 1967.
- [19] A. Holguin-Gonzalez, J.C. Fuentes-Aceituno, R. Pérez-Garibay, and Keny Ordaz-Hernández. The accelerated recovery of silver using the nitrite-copper novel system: Development of the kinetic model. *Minerals Engineering*, 202:108262, November 2023. ISSN 0892-6875. doi: 10.1016/j.mineng.2023.108262. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2023.108262>.
- [20] Xavier F. Hospital, Eva Hierro, Sandra Stringer, and Manuela Fernández. A study on the toxigenesis by clostridium botulinum in nitrate and nitrite-reduced dry fermented sausages. *International Journal of Food Microbiology*, 218:66–70, February 2016. ISSN 0168-1605. doi: 10.1016/j.ijfoodmicro.2015.11.009. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2015.11.009>.
- [21] HANNA® instruments. Medidor portátil de ph/ph-mv/orp/temperatura, a prueba de agua, con sensor check™, 2024. URL <https://hannainst.com.mx/>. Visitado en Abril, 2024.
- [22] Anoop Kapoor. Nitrate removal from drinking water—review. *Journal of Environmental Engineering*, 123:371–380, 1997. doi: [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(1997\)123:4\(371\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(1997)123:4(371)).
- [23] IM Kolthoff, El B Sandell, and B Moskovitz. The volumetric determination of nitrates with ferrous sulfate as reducing agent. *Journal of the American Chemical Society*, 55(4):1454–1457, 1933.

- [24] labbox. Filtros de jeringa de ptfe hidrofóbico, 2024. URL <https://esp.labbox.com/>. Visitado en Abril, 2024.
- [25] Octave Levenspiel. *Chemical Reaction Engineering*. John Wiley & Sons, 1999.
- [26] John O. Marsden and Iain C. House. *The Chemistry of Gold Extraction*. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc, 2nd edition, 2009.
- [27] Alan McNaught and Andrew Wilkinson. *IUPAC compendium of chemical terminology compiled by Alan D. McNaught and Andrew Wilkinson*. Blackwell Science, 1997.
- [28] R Michalski and I Kurzyca. Determination of nitrogen species (nitrate, nitrite and ammonia ions) in environmental samples by ion chromatography. *Polish Journal of Environmental Studies*, 15(1), 2006.
- [29] Fabre Minerals. Plata nativa con acanthita, 2024. URL <https://www.fabreminerals.com/>. Visitado en Abril, 2024.
- [30] Monitoring and U.S. Support Laboratory. *Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes*. Environmental Protection Agency, 1983.
- [31] Sodium nitrite. *CAS number 7632-00-0*. Chemos GmbH & Co. KG, 2022.
- [32] OHAUS. Parrillas de calentamiento y agitadoras guardian 5000, 2024. URL <https://mx.ohaus.com/es-mx/products/>. Visitado en Abril, 2024.
- [33] S.M. Oliveira, T.I.M.S. Lopes, and A.O.S.S. Rangel. Spectrophotometric determination of nitrite and nitrate in cured meat by sequential injection analysis. *Journal of Food Science*, 69(9), December 2004. ISSN 1750-3841. doi: 10.1111/j.1365-2621.2004.tb09917.x. URL <http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-2621.2004.tb09917.x>.
- [34] Marialba Pastor. La plata en la historia. del albo brillo a la pureza y perfección. *Nueva antropología*, 23:157–161, 2010. doi: ISSN 0185 0636.

- [35] Nahid Pourreza, Mohammad Reza Fat'hi, and Ali Hatami. Indirect cloud point extraction and spectrophotometric determination of nitrite in water and meat products. *Microchemical Journal*, 104:22–25, September 2012. ISSN 0026-265X. doi: 10.1016/j.microc.2012.03.026. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2012.03.026>.
- [36] D.M. Puente-Siller, J.C. Fuentes-Aceituno, and F. Nava-Alonso. A kinetic–thermodynamic study of silver leaching in thiosulfate–copper–ammonia–edta solutions. *Hydrometallurgy*, 134–135:124–131, March 2013. ISSN 0304-386X. doi: 10.1016/j.hydromet.2013.02.010. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.02.010>.
- [37] SCAPERS. Ciclo natural del nitrógeno, 2021. URL <https://www.nascapers.es/el-ciclo-biologico-del-acuario-ciclo-del-nitrogeno-todo-lo-q> Visitado en Abril, 2024.
- [38] Capitol Scientific. Ohaus pa313 pioneer™ analytical balance, 310g x 0.001g, with draftshield. URL <https://www.capitolscientific.com/>.
- [39] Mynul Hasan Shakil, Anuva Talukder Trisha, Mizanur Rahman, Suvro Talukdar, Rovina Kobun, Nurul Huda, and Wahidu Zzaman. Nitrites in cured meats, health risk issues, alternatives to nitrites: A review. *Foods*, 11(21): 3355, October 2022. ISSN 2304-8158. doi: 10.3390/foods11213355. URL <http://dx.doi.org/10.3390/foods11213355>.
- [40] Metal Focus The Silver Institute. World silver survey 2024. *The Silver Institute*, 2024. URL <https://www.silverinstitute.org/wp-content/uploads/2024/04/World-Silver-Survey-2024.p>
- [41] D.J.A. Van Zyl, I.P.G. Hutchison, J.E. Kiel, and Society of Mining Engineers of AIME. *Introduction to Evaluation, Design, and Operation of Precious Metal Heap Leaching Projects*. Society of Mining Engineers, 1988. ISBN 9780873350747. URL <https://books.google.com.mx/books?id=EojrAAAAMAAJ>.

- [42] Ray Wang. Application of sodium nitrite, Mar 2024. URL <https://www.linkedin.com/pulse/application-sodium-nitrite-ray-wang-5q3bc/>.
- [43] Sakae Yagi and Daizo Kunii. Studies on combustion of carbon particles in flames and fluidized beds. *Symposium (International) on Combustion*, 5(1):231–244, Jan 1955. doi: 10.1016/s0082-0784(55)80033-1.