



Casa abierta al tiempo
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA – IZTAPALAPA
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERIA**

**BASES DE LA TRANSFORMACIÓN DE FASES
REFRACTARIAS DE PLATA PRESENTES EN
CONCENTRADOS MINERALES**

Tesis que presenta
Víctor Castillo Jiménez
Para obtener el grado de:
Maestro en Ciencias (Ingeniería Química)

Asesora: Dra. Gretchen Terri Lapidus Lavine

Jurado calificador:

Presidente: Dra. Gretchen Terri Lapidus Lavine

Secretario: Dr. Alejandro Rafael Alonso Gómez

Vocal: Dr. Roberto Zarate Gutiérrez

México, D.F. Diciembre 2014

Agradecimientos

A mis padres:

Hortencia y Víctor

Por haberme acompañado y apoyado a lo largo de mi vida, quienes con su amor y cariño todos los días me alientan a seguir adelante, sin ellos nada de esto hubiera sido posible, para ellos va dedicado este trabajo, gracias por ser quienes son, mis padres.

A mi novia:

Aura Carina

Quien con su amor y cariño, ilumina mi camino y me llena de esperanza, gracias por enseñarme lo maravillosa que es la vida, te amo.

A mis hermanas:

Diana y Laura

Que siempre han estado ahí en todo momento, con las que siempre puedo contar para todo, quienes junto con mi pareja y padres forman lo más preciado que tengo en la vida, mi familia.

A mi asesora y miembros del jurado:

Dra. Gretchen Terri Lapidus Lavine

Por creer en mí y brindarme la oportunidad de trabajar a su lado, por sus conocimientos así como su apoyo incondicional en todo momento.

Dr. Alejandro Rafael Alonso Gómez y Dr. Roberto Zarate Gutiérrez

Por sus valiosas aportaciones para la realización de este trabajo.

A mis amigos:

Lizet Alvarado, quien me acogió a mí llegada al laboratorio T-255 para brindarme sus conocimientos, por las grandes charlas que tuvimos las cuales fueron extraordinarias.

Robinson Torres, por las incontables horas de risas y charlas amenas, así como los conocimientos aportados y el apoyo para seguir.

Gerardo E. Barrera, por su amistad y cientos de momentos agradables.

Liliana Mesa, por el intercambio de ideas y conocimientos durante esta etapa.

Tabla de contenido

Resumen.....	5
Nomenclatura.....	7
Índice de figuras.....	9
Índice de tablas.....	14
Capítulo 1. Introducción.....	16
Capítulo 2. Antecedentes.....	21
2.1 Procesos de lixiviación.....	21
2.1.1 Cianuración.....	22
2.1.2 Acidotioureación.....	24
2.2 Pretratamientos.....	26
2.2.1 Electro-reducción.....	27
2.2.2 Ozonificación.....	28
2.2.3 Alcalino-Sulfuro.....	30
2.2.4 Cloruro Férrico.....	33
2.2.5 Microondas.....	34
2.2.6 Ácido Nítrico.....	37
Capítulo 3. Problema de estudio y objetivos.....	41
3.1 Problema de estudio.....	41
3.1 Hipótesis.....	41
3.3 Objetivos.....	41
3.3.1 Objetivo general.....	41
3.3.2 Objetivos particulares.....	41
Capítulo 4. Métodos experimentales.....	42
4.1 Estudio analítico para determinar los metales más representativos contenidos en el concentrado.....	44
4.2 Análisis de sólidos por XRD y SEM.....	44
4.3 Lixiviación.....	45
4.3.1 Condiciones de operación.....	45
4.3.1.1 Acidotioureación.....	45
4.3.1.2 Cianuración.....	46

4.4 Pretratamientos	48
4.4.1 Electro-reducción	48
4.4.2 Ozonificación	49
4.4.3 Pretratameinto Alcalino-Sulfuro	50
4.4.4 Cloruro Férrico	51
4.4.5 Microondas.....	52
4.4.6 Ácido Nítrico	52
Capítulo 5. Resultados y discusión	54
5.1 Análisis cuantitativo de los metales presentes	54
5.2 Análisis de solidos por XRD y SEM.....	55
5.3 Análisis termodinámico.....	79
5.4 Lixiviación por acidotiureación y cianurción base comparativa	86
5.5 Pretratamiento por electro-reducción.....	89
5.6 Pretratamiento por ozonización	98
5.7 Pretratamiento por vía alcalino-sulfuro.....	106
5.8 Pretratamiento por vía cloruro férrico.....	118
5.9 Pretratamiento por microondas	120
5.10 Pretratamiento por ácido nítrico	123
5.11 Análisis de solidos por SEM.....	132
Conclusiones	147
Bibliografía	150
Apéndices A: Constantes de Formación.....	157
Apéndices B: Principios básicos del Microscopio Electrónico de Barrido.....	159

Resumen

En esta investigación se realizó un estudio sobre la lixiviación de Plata por medio de la acidotioureación a partir de un concentrado mineral de sulfuro de cinc, proporcionado por Industrias Peñoles S.A. de la Compañía Fresnillo localizada en el Estado de Zacatecas, el cual se ha caracterizado por ser sumamente refractario.

Con el fin de establecer los mecanismos que le confieren esta naturaleza refractaria, en el presente estudio se comenzó por realizar la caracterización del concentrado mineral. Para evaluar dichas características se realizó un análisis de sólidos por Difracción de Rayos X (XRD) para identificar las diferentes fases cristalinas de Plata, a partir del cual se manifestó la presencia de Smithita $AgAsS_2$ y Tetraedrita $Cu_{7.68}Ag_{2.12}Fe_{1.44}Sb_{2.7}As_{1.3}S_{13}$, así mismo a través del análisis vía Microscopia de Barrido Electrónico (SEM), se identificó el modo y la ocurrencia de los minerales de Plata, los cuales en cierta medida se encuentran ocluidos en los principales minerales que componen al concentrado, es decir la Esfalerita ($Zn_{0.776}Fe_{0.224}S$) y Pirita (FeS_2), de igual forma pero en menor medida con Cuarzo (SiO_2).

Posteriormente se desarrolló un análisis termodinámico, el cual se realizó a través de los diagramas de Pourbaix los cuales muestran las especies termodinámicamente estables para un sistema de fases. La aplicación de estos diagramas permitió visualizar las especies que se podría formar bajo determinadas condiciones de trabajo. A partir de los cuales en primera instancia se explican los niveles mínimos de extracción obtenidos en los procesos de lixiviación convencionales, debido a que la fase de Plata Tetraedrita es estable en una región muy amplia, oxidándose solo en las condiciones límite de operación de la solución lixivante.

Después se realizó un estudio de la efectividad de lixiviación tanto por el método propuesto en esta investigación (acidotioureación), así como por el método más comúnmente usado en la recuperación de metales preciosos (cianuración). La finalidad de este análisis radicó en mostrar cuál de los dos métodos es más efectivo en cuanto a la recuperación de plata, así como revelar el carácter refractario del concentrado mineral en

cuestión. A partir de esto se obtuvo que la extracción de Plata alcanzada durante las 24 horas del proceso de cianuración fue de 8%, mientras que para el de acidotioureación fue de 36.5%, lo cual sustenta el uso de la acidotioureación como sistema de lixiviación.

Con esta información se determinó el uso de los diversos procesos de pretratamiento aquí planteados, los cuales son los siguientes.

Pretratamiento por electro-reducción, del cual se obtuvo una extracción del 42.8% en 24 horas de lixiviación posterior al pretratamiento.

Pretratamiento por ozonización del cual se obtuvo una extracción del 58% en 8 horas de lixiviación.

Pretratamiento por vía alcalino-sulfuro del cual se obtuvo una extracción del 43% en 6 horas de lixiviación.

Pretratamiento por vía cloruro férrico del cual se obtuvo una extracción del 68% durante las 6 horas que duró el pretratamiento, a este proceso se le descarto, ya que el inconveniente principal de este, es el elevado porcentaje de extracción de plata durante el pretratamiento, la cual se requiere separar posteriormente de esta solución, lo que lo hace económicamente poco atractivo, dada la separación problemático posterior.

Pretratamiento por microondas del cual se obtuvo una extracción del 36% en 6 horas de lixiviación.

Pretratamiento por ácido nítrico del cual se obtuvo una extracción del 88.5% en 24 horas de lixiviación.

Finalmente se efectuó un nuevo análisis vía Microscopia de Barrido Electrónico (SEM), para observar los residuos de las lixivaciones comparativas de cianuración y acidotioureación de 24 horas, así como de los residuos de los pretratamientos más efectivos, es decir los pretratamientos vía ozono y vía ácido nítrico, con la finalidad de explicar las causas de la gran efectividad de dichos pretratamientos, comparado con las lixivaciones que no hacen empleo de un tratamiento previo.

Nomenclatura

Símbolos

$Cu_{7.68}Ag_{2.12}Fe_{1.44}Sb_{2.7}As_{1.3}S_{13}$	Tetraedrita
$(AgCu)_6(Cu, Ag)_4(Fe, Zn)_2Sb_4S_{12-13}$	Freibergita
$Ag_{12}Cu_4Sb_2S_{11}$	Polibasita
$AgAsS_2$	Smithita
Ag_3AsS_3	Proustita
Ag_3SbS_3	Pirargirita
Ag_2Te	Hesita
Ag_4SeS	Aguilarita
Ag_2S	Acantita
$CuFeS_2$	Calcopirita
$Zn_{0.776}Fe_{0.224}S$	Esfalerita
FeS_2	Pirita
SiO_2	Cuarzo
PbS	Galena
Cl^-	Anión cloruro
NO_3^-	Anión nitrato
Fe^{3+}	Catión hierro (III)
H_2O_2	peróxido de hidrógeno
$CS(NH_2)_2$	Tiourea
DSFA	Disulfuro de Formamidina



Hidrogeno



Dióxido de azufre



Cobre



Plata



Oro



Ácido Nítrico



Ácido Clorhídrico



Ácido Sulfúrico

Abreviaciones

SEM

Microscopia Electrónica de Barrido

XRD

Difracción de Rayos X

EAA

Espectrofotómetro de Absorción Atómica

Índice de figuras

Capítulo 4. Métodos experimentales

Figura 1. Celda de electro-reducción	48
Figura 2. Sistema de pretratamiento vía ozono	49
Figura 3. Sistema de pretratamiento vía ion sulfuro	50
Figura 4. Sistema de pretratamiento vía cloruro férrico.	51
Figura 5. Sistema de pretratamiento vía ácido nítrico.	53

Capítulo 5. Resultados y discusión

Figura 6. Interfaz operacional del software X'Pert HighScore Plus.	55
Figura 7. Difractograma de concentrado mineral, patrones de difracción de rayos X de Esfalerita ($Zn_{0.778}Fe_{0.224}S$).	56
Figura 8. Difractograma de concentrado mineral, patrones de difracción de rayos X de Pirita (FeS_2).	57
Figura 9. Acercamiento del difractograma de concentrado mineral, patrones de difracción de rayos X de Pirita (FeS_2).	58
Figura 10. Difractograma de concentrado mineral, patrones de difracción de rayos X de Cuarzo (SiO_2).	59
Figura 11. Difractograma de concentrado mineral, patrones de difracción de rayos X de Galena (PbS).	60
Figura 12. Difractograma de concentrado mineral, patrones de difracción de rayos X de Calcopirita ($CuFeS_2$).	61
Figura 13. Acercamiento del difractograma de concentrado mineral.	62
Figura 14. Análisis del concentrado mineral tratado con O_3 , con el software X'Pert HighScore Plus.	64
Figura 15. Difractograma de concentrado mineral tratado con O_3 .	65
Figura 16. Acercamiento del difractograma de concentrado mineral tratado con O_3 .	66

Figura 17. Imagen de microscopia de barrido electrónico para el concentrado mineral original, con un aumento de 1,500.	67
Figura 18. Imagen de microscopia de barrido electrónico para el concentrado mineral original, con un aumento de 5,000.	67
Figura 19. Imagen de microscopia de barrido electrónico para el concentrado mineral original, con un aumento de 10,000.	68
Figura 20. Imagen de microscopia de barrido electrónico para el concentrado mineral original, con un aumento de 25,000.	68
Figura 21. Imagen vía EFTEM, para contrastar y visualizar la Plata presente.	69
Figura 22. Imagen vía TEM de partícula de Smithita ($AgAsS_2$) expuesta.	70
Figura 23. Imagen vía TEM de partícula mineral con incrustación de otra fase.	71
Figura 24. EDS de la región marcada con la leyenda Spectrum 1.	72
Figura 25. Imagen vía TEM de partícula mineral sobre la región con leyenda Spectrum 2	73
Figura 26. EDS de la región marcada con la leyenda Spectrum 2.	73
Figura 27. Imagen vía TEM de partícula mineral sobre la región con leyenda Spectrum 3	74
Figura 28. EDS de la región marcada con la leyenda Spectrum 3.	74
Figura 29. Imagen vía TEM de partícula mineral sobre la región donde una partícula de mineral de Plata se encuentra ocluida.	76
Figura 30. EDS de la región marcada con la leyenda Spectrum 3.	77
Figura 31. Diagramas de Pourbaix para complejos de Plata y la formación de la Smithita ($AgAsS_2$)	81
Figura 32. Diagramas de Pourbaix para complejos de Plata y la formación de la Tetraedrita ($Cu_{10}ZnAg_2Sb_4S_{13}$).	83
Figura 33. Diagramas de Pourbaix para Tetraedrita ($Cu_{10}ZnAg_2Sb_4S_{13}$) y Tiourea (TU)	84
Figura 34. Diagramas de Pourbaix para Tiourea (TU) y Sulfuro de Formamidina ($DSFA$).	85
Figura 35. Extracción de Plata por acidotioureación de concentrado mineral.	87
Figura 36. Extracción de Plata por medio de cianuración de concentrado mineral.	88
Figura 37. Comparación de extracción de Plata por acidotioureación y cianuración.	89

Figura 38. Comparación de la extracción de plata sin y con pretratamiento de electro-reducción.	92
Figura 39. Análisis de extracción de metales, durante el pretratamiento electro-reducción a 1 A. Condiciones en la Tabla 13.	94
Figura 40. Comparación de la extracción de Plata con pretratamiento de electro-reducción usando una corriente eléctrica de 0.6 A y 1 A.	96
Figura 41. Difractogramas de concentrado mineral sin pretratamiento y con pretratamiento de electro-reducción usando una corriente eléctrica de 0.6 A y 1 A	97
Figura 42. Porcentaje de extracción de metales característicos, de la fase compleja de Plata, durante el pretratamiento con O_3 .	99
Figura 43. Comparación de la extracción de Plata Sin y Con pretratamiento de O_3 .	100
Figura 44. Comparación de la extracción de Plata para varios tiempos de exposición al pretratamiento de O_3 .	102
Figura 45. Comparación de la extracción de Plata para varios potenciales durante los pretratamiento de O_3 .	104
Figura 46. Análisis de extracción de metales, durante el pretratamiento alcalino sulfuro.	108
Figura 47. Comparación de la extracción de Plata Sin y Con pretratamiento de $[S^{2-}] = 0.153$ M.	109
Figura 48. Análisis de extracción de metales, durante el pretratamiento alcalino sulfuro, del residuo pretratado con O_3 .	110
Figura 49. Extracción de Plata del residuo de los pretratamientos con O_3 y $[S^{2-}] = 0.153$ M.	111
Figura 50. Extracción de Cinc durante el pretratamientos con O_3 .	112
Figura 51. Análisis de extracción de metales, durante el pretratamiento alcalino sulfuro, del residuo pretratado con O_3 .	113
Figura 52. Extracción de Plata del residuo de los pretratamientos con O_3 y $[S^{2-}] = 0.588$ M.	114
Figura 53. Difractograma del Concentrado Mineral Original y el Residuo de los Pretratamientos con O_3 y $[S^{2-}] = 0.588$	116
Figura 54. Imagen de microscopia de barrido electrónico (SEM) para el mineral pretratado con O_3	117

Figura 55. Análisis de extracción de metales durante el pretratamiento por cloruro férrico.	
Figura 56. Comparación de la extracción de Plata Sin y Con pretratamiento de microondas.	122
Figura 57. Análisis de extracción de metales, durante el pretratamiento vía ácido nítrico.	124
Figura 58. Comparación de la extracción de Plata Sin y Con pretratamiento de $[HNO_3]$ =0.7 M durante 6 horas.	125
Figura 59. Análisis de extracción de metales, durante el segundo pretratamiento vía ácido nítrico.	126
Figura 60. Extracción de Plata del residuo de los pretratamientos de 24 hrs. con $[HNO_3]$ =0.7 M.	127
Figura 61. Análisis de extracción de metales, para el pretratamiento de 6 hrs. con $[HNO_3]$ =1 M.	128
Figura 62. Análisis de extracción de metales, para el pretratamiento de 10 hrs. con $[HNO_3]$ =1 M.	129
Figura 63. Análisis de extracción de metales, para el pretratamiento de 24 hrs. con $[HNO_3]$ =1 M.	129
Figura 64. Extracción de Plata del residuo de los pretratamientos de 6, 10 y 24 horas con concentración de $[HNO_3]$ =1 M.	131
Figura 65. Imagen de Microscopia de Barrido Electrónico para el concentrado mineral original.	132
Figura 66. Acercamiento sobre una partícula de Esfalerita.	133
Figura 67. Imagen vía TEM de partícula mineral sobre la región con leyenda Spectrum 1.	134
Figura 68. EDS de la región marcada con la leyenda Spectrum 1.	134
Figura 69. Imagen de Microscopia de Barrido Electrónico para el residuo del proceso de cianuración durante 24 horas.	135
Figura 70. Acercamiento del residuo del proceso cianuración durante 24 horas. La imagen muestra la zona con mayor ataque ocasionado por dicho pretratamiento.	137
Figura 71. Imagen de Microscopia de Barrido Electrónico para el residuo de la acidotioureación durante 24 horas.	138
Figura 72. Acercamiento sobre residuo del residuo de la acidotioureación durante 24 horas.	139

Figura 73. Acercamiento del residuo del proceso cianuración durante 24 horas. La imagen muestra la zona con mayor ataque ocasionado por dicho pretratamiento.	140
Figura 74. Imagen de Microscopia de Barrido Electrónico para el residuo del pretratamiento por ozonificación.	141
Figura 75. Acercamiento sobre residuo del pretratamiento por ozonización.	142
Figura 76. Acercamiento sobre residuo del pretratamiento por ozonificación. La imagen muestra la zona con mayor ataque ocasionado por dicho pretratamiento.	142
Figura 77. Formación de azufre elemental durante el pretratamiento por ozonización.	143
Figura 78. Difractograma de concentrado mineral tratado con O ₃ , análisis de azufre elemental.	143
Figura 79. Imagen de SEM para el residuo del pretratamiento por ácido nítrico.	144
Figura 80. Acercamiento sobre residuo del pretratamiento por ácido nítrico.	145
Figura 81. Acercamiento sobre residuo del pretratamiento por ácido nítrico. La imagen muestra el alto grado de porosidad formado durante el tratamiento.	146
Figura 82. Efectos básicos de los electrones al chocar con la materia.	160
Figura 83. Esquema comparado de un microscopio óptico, un electrónico de transmisión (TEM) y uno de barrido (SEM), como se puede observar la estructura del SEM es un poco diferente.	161
Figura 84. Perfil de intensidad del disco Airy en un punto.	163
Figura 85. Definición de resolución en términos de separación del disco de Airy.	164
Figura 86. Componentes de la “óptica” del SEM convencional.	166
Figura 87. Esquema del microscopio electrónico de barrido (SEM) en el que muestran los diferentes componentes.	168
Figura 88. Camino seguido por los electrones secundarios a partir de la muestra y formación de la imagen.	168
Figura 89. Tipo de señales emitidas por la muestra en el SEM tras su interacción con el haz electrónico.	171

Índice de tablas

Capítulo 2. Antecedentes

Tabla 1. Efecto del calentamiento por microondas sobre la temperatura de varios minerales (500 W, 2450 MHz, 4 minutos de exposición)	36
---	----

Capítulo 4. Métodos experimentales

Tabla 2. Ley de oro y plata del concentrado mineral de cinc.	42
---	----

Capítulo 5. Resultados y discusión

Tabla 3. Principales elementos presentes en el concentrado mineral.	54
--	----

Tabla 4. Principales fases minerales presentes en el concentrado mineral.	63
--	----

Tabla 5. Composición de la partícula libre.	70
--	----

Tabla 6. Composición de la región marcada con la leyenda Spectrum 1.	72
---	----

Tabla 7. Composición de regiones Spectrum 2 y Spectrum 3 vía EDS.	75
--	----

Tabla 8. Composición de regiones Spectrum 1, Spectrum 2 y Spectrum 3 vía EDS.	78
--	----

Tabla 9. Condiciones de operación de la lixiviación por acidotioureación.	86
--	----

Tabla 10. Condiciones de operación de la lixiviación por medio de cianuración.	87
---	----

Tabla 11. Condiciones de operación del primer pretratamiento por electro-reducción.	91
--	----

Tabla 12. Condiciones de operación del pretratamiento por electro-reducción a 1 A con la adición de $NaSO_4$.	93
---	----

Tabla 13. Condiciones de operación del primer pretratamiento por ozonificación.	98
--	----

Tabla 14. Condiciones de operación para la prueba 1 de pretratamiento por O_3 .	101
--	-----

Tabla 15. Condiciones de operación para pretratamiento a diferentes potenciales.	103
---	-----

Tabla 16. Condiciones de operación del primer pretratamiento alcalino sulfuro.	107
---	-----

Tabla 17. Condiciones de operación para pretratamiento por cloruro férrico.	118
--	-----

Tabla 18. Máxima temperatura alcanzada a una potencia de 1000 W y 7 minutos de exposición.	120
Tabla 19. Condiciones de operación para pretratamiento por microondas.	121
Tabla 20. Condiciones de operación del primer pretratamiento vía ácido nítrico HNO_3 .	124
Tabla 21. Condiciones de operación del pretratamiento vía ácido nítrico $[HNO_3]=1$ M.	128
Tabla 22. Composición de la región marcada con la leyenda Spectrum 1.	135

Capítulo 1. Introducción

Cada día la población mundial crece, y con ello la demanda en busca de satisfacer necesidades básicas: energía, viviendas, vehículos, televisores, computadoras, teléfonos celulares, fertilizantes, etc. Todo ello apuntala la continuidad en el consumo de productos de origen mineral, así como la demanda continuamente creciente de éstos, con lo cual el problema de mantener los suministros se hace cada vez más difícil.

El valor de la producción minero-metalúrgica en México, con datos del INEGI se estima, fue de 17 mil 843 millones de dólares (INEGI Estadística de la Industria Minero-metalúrgica). Este valor, complementado con datos de los minerales no metálicos asciende a 23 mil 12 millones de dólares.

Actualmente, la industria minero-metalúrgica aporta el 10% del Producto Interno Bruto Industrial, lo cual muestra el gran impacto de esta industria en la economía nacional.

En 2012 el precio internacional de la plata se comportó de manera ascendente durante los primeros meses del año. El precio promedio en 2012 fue de 31.15 dólares por onza de plata. De acuerdo con cifras del USGS, en su reporte del 2013, la producción global de plata alcanzó en 2012 las 24 mil toneladas, 3% más que en 2011. México se mantiene como el mayor productor mundial de plata en el mundo, seguido por China y Perú. Cifras del (INEGI) reportan que en 2012 México extrajo de sus minas 5 mil 358 toneladas de plata. (CAMIMEX, 2013).

La plata ocurre en cantidades variables en aproximadamente 200 minerales, siendo escasa en su forma nativa (Gasparrini, 1984). La mayor fuente de plata son los calcogenuros, AgY (donde Y puede ser S, Sb, As, Se, Te) y en particular los minerales con S (Girolami, 2009). Conforme los yacimientos ricos en Plata se agotan, se ha puesto interés en depósitos con pequeñas cantidades de Plata, así como menas que contiene fases mineralógicas con sulfosales complejas de Plata.

Para lograr obtener los metales preciosos (Plata y Oro) en su forma elemental, los compuestos que contienen dichos metales requieren ser tratados, ya que las menas, el

mineral y los materiales excedentes de poco valor (ganga) se encuentran íntimamente mezclados. Por lo anterior, resulta muy frecuente que las mezclas resulten en combinaciones químicas muy estables.

Desde finales del siglo XIX la plata se extrae a partir de sus minerales mediante el proceso de cianuración, de manera primaria o como subproducto de las operaciones de metales base (Cu, Pb, Zn) y oro (Habashi, 2005; Gasparrini, 1984).

La cianuración es el proceso más empleado en el mundo para extraer plata de sus menas. Como se mencionó anteriormente, los yacimientos minerales con plata fácilmente lixiviable se están agotando; no obstante, hay una abundancia de sulfosales de plata, las cuales son difíciles de disolver con cianuro.

Las sulfosales que contiene la plata es oxidada por oxígeno disuelto proveniente del aire, y posteriormente los iones metálicos de plata forman con el cianuro complejos solubles. La lixiviación de este metal es un proceso redox heterogéneo (una disolución oxidativa), controlado por la difusión de las moléculas de oxígeno y los iones cianuro hacia la superficie metálica (Senanayake, 2006; Habashi, 1997)

Por otro lado, los minerales sulfurosos de plata tienen velocidades de lixiviación lentas y extracciones bajas en las condiciones normales de cianuración (Deschênes et al., 2009; Holt, 1909). En este sentido, un mineral que es capaz de resistir las condiciones químicas del medio en el que está inmerso, sin alteraciones importantes en sus propiedades físicoquímicas, se le denomina refractario.

Las menas de plata tienen por lo general cinco o seis, y en algunos casos, hasta diez minerales de plata (Gasparrini, 1984). Esta complejidad en la mineralogía es un factor que limita la extracción de plata, ya que cada fase puede reaccionar de manera distinta al mismo agente de lixiviación (Gasparrini, 1984; Deschênes et al., 2009; Holt, 1909).

A menudo, un proceso de pretratamiento apropiado se requiere para superar la refractariedad de los minerales, con la finalidad de que sea accesible la acción del agente lixivante. Por lo tanto, uno de los principales factores que se deben de tomar en cuenta

para superar este problema, es la correcta caracterización de un concentrado mineral. Lo anterior es esencial para identificar el modo y la ocurrencia de los tipos de minerales en los que está presente la plata, con el fin de evaluar el comportamiento refractario. Esta caracterización se centra principalmente en un análisis cualitativo, a través del uso de técnicas tales como, difracción de rayos X (DRX), la cual pretende mostrar los diferentes minerales que se encuentran en el concentrado, enfocándonos en la forma en que se presenta la plata. Por medio de microscopia de barrido electrónico (SEM), se pretende observar la diversificación de los distintos minerales, así como la interacción de las fases de plata presentes con los demás minerales, dando un posible explicación del por qué la baja recuperación de plata.

Con esta información es posible determinar la posibilidad de emplear algunas de las diferentes opciones de pretratamiento (Celep y col. 2009; Goodall y col. 2005). La tostación, la oxidación a presión, la biooxidación y la molienda ultra fina son los métodos de pretratamiento más comunes para minerales y concentrados de oro y plata refractarios (Celep y col. 2009). Sin embargo existen otras alternativas, las cuales existen aún a nivel laboratorio o planta piloto, pero que presentan ciertas ventajas sobre los pretratamientos antes mencionados bajo ciertas condiciones, algunos de estos pretratamiento se presenta a continuación.

- Electro-reducción: consiste en emplear un agente para reducir alguno de los elementos de la fase mineral sulfurada, transformándola en otra menos refractaria (Dreisinger y Abed, 2002; Lapidus y Doyle, 2006; Hiskey, y Wadsworth, 1975; Sohn, 1980; Chae, 1979; Shirts y cols., 1974).
- Ozonificación: permite crear buenas condiciones de oxidación en medio acuoso, elevando el potencial de la solución, haciendo que las reacciones de oxidación se lleven a cabo rápidamente e incluso, se puedan romper las interfaces de los minerales presentes (Carrillo-Pedroza et al., 2012, Elorza et al., 2006).
- Alcalino-sulfuro: provee el ion sulfuro S^{2-} el cual es el reactivo primordial para la disolución de arsénico y antimonio, presente en ciertas fases minerales que exhiben refractariedad (Awe, 2008; Baláž y Achimovicová, 2006a; Baláž y

Achimovicová, 2006b; Baláž et al. 2001; Frohlich y Miklos, 2001, Correia et al., 2001, Filippou et al. 2007).

- Cloruro Férrico: proporciona un agente oxidante fuerte (Fe^{3+}), así como un agente complejante (Cl^-) a fin a los metales que pudieran formar parte de las sulfosales complejas que contiene plata (Scheiner et al. 1978, Bahr y Priesemann, 1988, Correia et al., 2000).
- Microondas: cada fase mineral alcanza distintas temperaturas cuando son expuestas a calentamiento vía microondas y se expande en distintas proporciones, lo que ocasiona la fractura de la matriz de la mena, originando una liberación parcial de las fases ocluidas dentro de otras (Xia y Pickles 1997, Chunpeng et al., 1990, Haque, 1987).
- Ácido Nítrico: la presencia del anión (NO_3^-), proporciona la capacidad de oxidar ciertos minerales, tales como la Esfalerita (ZnS), Pirita (FeS_2) y Galena (PbS), lo que permite destruir la matriz mineral de ciertos concentrados, exponiendo las fases de plata (Peters et al. 1984, Gennady et al. 1984, Guolong et al. 2009, Çopur 2001).

En cuanto al proceso de lixiviación, se hace uso de soluciones tiouréicas acidas, junto con peróxido de hidrógeno (H_2O_2) como agente oxidante. El uso de la tiourea sobresale como agente lixivante, debido a su alto grado de complejación y selectividad para la plata, aunado a que las soluciones de tiourea presentan menos toxicidad que el cianuro (usado en los procesos comunes de recuperación de metales preciosos), ocasionando problemas mínimos de desecho y/o manejo (Hiskey 1981; Charley 1983). En condiciones ácidas, la tiourea disuelve el oro y la plata, formando complejos catiónicos.

La presente investigación tiene como finalidad realizar un estudio integral de la lixiviación de plata a partir de un concentrado mineral de cinc, el cual presenta dificultades para la extracción de plata, dicho mineral no está caracterizado y se desconoce los motivos de su comportamiento refractario, una vez realizada dicha caracterización y conocidas las causas de dicho comportamiento ,se procederá a la aplicación de los diversos

pretratamientos antes mencionados con la finalidad de que durante un proceso posterior de lixiviación se obtenga una mejora en el rendimiento de extracción, sin embargo es primordial no afectar de forma considerable el mineral que contiene cinc, dado que el fin principal de este concentrado mineral es la extracción de cinc metálico.

Capítulo 2. Antecedentes

2.1 Procesos de lixiviación

Para liberar los valores metálicos, el pretratamiento más usado para los minerales sulfurados es de tipo pirometalúrgico, conocido como “tostación” (roasting), el cual consiste en aplicar calor en presencia de oxígeno y fundentes, con el fin de fundir el azufre de los minerales, lo cual provoca grandes emisiones de dióxido de azufre. Actualmente las normas ambientales prohíben emitir dicho contaminante hacia la atmósfera, por lo cual muchas industrias se han visto en la necesidad de invertir en costosos sistemas que retienen el dióxido de azufre y que posteriormente utilizan para producir ácido sulfúrico como subproducto. La combinación de los altos costos operacionales y las restricciones ambientales, incrementaron el costo de la extracción de metales preciosos por pirometalurgia (Marsden, y House, 2006).

Como alternativa hace aproximadamente dos siglos, se introdujeron comercialmente los procesos hidrometalúrgicos para la recuperación de metales preciosos, caracterizándose por el empleo de soluciones acuosas para la extracción de valores (Habashi, 1970; Marsden y House, 1992). Por hidrometalurgia se entiende los procesos de lixiviación selectiva (disolución) de los componentes valiosos de las menas y su posterior recuperación de la solución por diferentes métodos.

Los reactivos químicos empleados (agentes lixiviantes) son una parte fundamental en este proceso. Existen una serie de variables que son de suma importancia, para la elección del agente lixivante idóneo para operar en cada situación, como lo son: la naturaleza del material a disolver, la factibilidad de regeneración del compuesto lixivante, el precio y acción corrosiva del agente, así como condiciones operacionales, tales como la temperatura, el tiempo de contacto, la concentración y el pH. Es importante recordar que en la actualidad otra variable que se debe considerar es el impacto sobre el ambiente causado por el agente lixivante, puesto que es necesario tomar en cuenta el grado de contaminación y la toxicidad de éste.

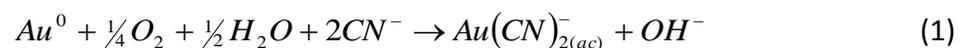
El proceso de lixiviación es una operación unitaria que consiste en la extracción de una fracción soluble, en forma de solución, a partir de una matriz sólida permeable e insoluble a la cual está asociada. La separación implica normalmente, la disolución selectiva. El constituyente soluble es un sólido incorporado, combinado químicamente o adsorbido, en la estructura porosa del material insoluble.

A pesar de la amplia gama de opciones que se han desarrollado, por más de 100 años, el cianuro ha ocupado un lugar destacado como reactivo de lixiviación en las minas de oro y plata, debido a su alta eficiencia y un costo relativamente bajo. La toxicidad del cianuro ha provocado un debate en torno a su uso en la industria minera y, consecuentemente, ha impulsado una considerable investigación sobre el desarrollo de alternativas más respetuosas del medio ambiente.

Hilson y Monhemius (2006) concluyeron que a pesar de la considerable investigación que se ha llevado a cabo a escala de laboratorio, la mayoría, si no todas, las alternativas identificadas han demostrado tener limitaciones que dificultan su adopción generalizada en la industria de la minería. Estos autores señalan que los lixiviantes como tiourea, tiocianato y tiosulfato son considerados como los sustitutos más relevantes, de los cuales el uso de tiourea ($CS(NH_2)_2$) ha mostrado ser una promesa considerable.

2.1.1 Cianuración

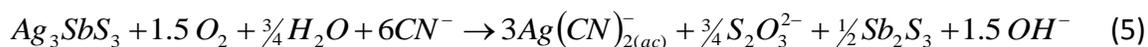
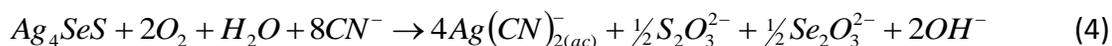
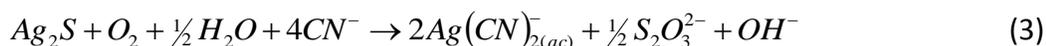
El proceso de cianuración es el método más extensamente utilizado desde hace más de un siglo, para la obtención de metales preciosos. Cuando los metales preciosos se encuentran en su forma metálica, es necesario oxidarlos a su estado de oxidación (+1), mientras si está formando sulfuros, se requiere oxidar el azufre para poder liberar el ion metálico. Como agente oxidante, la cianuración emplea oxígeno, normalmente proveniente del aire. La reacción general para la reacción entre el oro y la plata metálicos con el cianuro se muestra a continuación.





Puesto que el nivel de complejación del ión cianuro con el oro y la plata es sumamente elevado, este compuesto es eficiente en la extracción de los metales preciosos en su estado nativo. La cianuración requiere valores de pH entre 9 y 11, principalmente debido a cuestiones de seguridad en lo que se refiere al límite bajo y velocidad de reacción en el límite alto. Se requiere un pH mínimo de 9 para mantener el cianuro como ion, evitando así la formación de *HCN* (compuesto tóxico). Por el lado más alcalino, arriba de pH 11, el ion hidroxilo compite con el oxígeno por los sitios en la superficie del oro. Para mantener las condiciones adecuadas de pH se adiciona cal o sosa. Las lixiviaciones requieren un tiempo de reacción de entre 24 y 72 horas a temperatura y presión ambiente (Zyl et al. 1988).

Como se mencionó anteriormente las reacciones de las fases sulfuradas de plata son de una naturaleza distinta dado que el agente oxidante actúa sobre el azufre. Las reacciones más probables para sulfosales de Plata tales como la acantita, aguilarita y la pirargirita son las siguientes:



Los investigadores determinaron que la efectividad de este método está relacionada con la complejidad de las fases sulfuradas que se lixivian. Para el caso de la Acantita (Ag_2S), la eficiencia en la recuperación es muy alta. Sin embargo, el estudio comparativo con otras fases sulfuradas demostró que las fases Freibergita $(AgCu)_6(Cu, Ag)_4(Fe, Zn)_2Sb_4S_{12-13}$, Polibasita $(Ag_{12}Cu_4Sb_2S_{11})$ y Hesita (Ag_2Te) , son especies químicas refractarias a la cianuración, mientras que la Aguilarita (Ag_4SeS) es lixiviada lenta, pero totalmente (Luna-Sánchez y col., 2002).

Generalmente, las menas de oro y plata se pueden clasificar como "libre" y "refractaria", dependiendo de su respuesta a la lixiviación con cianuro. Si bien la recuperación de oro es alta (>90%) a partir de metales libres, los minerales refractarios a menudo se caracterizan por su baja extracciones (50% - 80%) dentro de una lixiviación convencional con cianuro.

Holt (1909) realizó un estudio enfocado en la cianuración de Embolita $Ag(Br, Cl)$, Argentita Ag_2S , Proustita Ag_3AsS_3 , Pirargirita Ag_3SbS_3 y Tetraedrita $Cu_6(Cu, Ag, Fe, Zn)_6(Sb, As)_4S_{13}$, el cual concluye que el carácter refractario (resistencia a la disolución en cianuro) de algunos minerales de plata disminuyen en el siguiente orden:



Por lo que, un mayor carácter refractario puede estar relacionado a una mayor complejidad del mineral, a nivel de su estructura y composición.

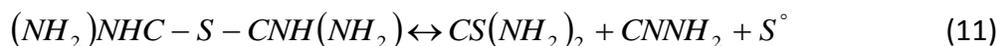
2.1.2 Acidotioureación

La Tiourea sobresale como agente lixivante, debido a su alto grado de complejación y selectividad para la plata y el oro. Se han realizado estudios comparativos del uso de cianuración y acidotioureación con diversos agentes oxidantes (Piper y Hendrix, 1981; Bilston et al., 1984; Gabra, 1984; Nomvalo, 1986; Sandberg y Huiatt, 1986; Maldonado y Lapidus, 1991; Antonijevic 2004). Como producto de estos estudios se concluyó que el sistema donde se utiliza ion férrico como agente oxidante en Tiourea era el más eficaz para la extracción de metales. Las reacciones de complejación de oro y plata son las siguientes (Pashkov et al. 1984, Shvirin y Shvirina 1976 y Smith y Martell 1982).





Estudios posteriores determinaron que estos agentes oxidaban parcialmente la propia Tiourea a Disulfuro de Formamidina (DSFA). El DSFA es capaz de oxidar oro y plata en soluciones de Tiourea. En la literatura se ha reportado la oxidación química del DSFA, en sistemas poco controlados y por esa razón ha habido mucha destrucción, es decir, el paso de DSFA a azufre elemental y cianamida. (Hiskey, 1981). El Disulfuro de Formamidina (DSFA) y la Tiourea se degradan según las siguientes reacciones (Bilston et al. 1984).



López-Escutia y cols. (2003) investigaron la electro-oxidación de Tiourea en una reacción anódica bien controlada, con buena eficiencia y minimizando la degradación irreversible. El Disulfuro de Formamidina (DSFA) es el primer paso en el proceso de oxidación de Tiourea y cuyo proceso es reversible. Las propiedades del DSFA, como agente oxidante fueron probadas en un concentrado de sulfuros. Esta investigación concluyó que el uso de este agente oxidante presenta mejor eficiencia de recuperación de metales preciosos que el uso del sistema ión férrico-Tiourea. Además, se puede lograr en el sistema Tiourea/DSFA extracciones más rápidas y cuantitativas debido a su poder oxidativo, comparadas con las logradas con cianuro. Por eso, es un sistema excelente para seguir cualquier pretratamiento.

Las soluciones de tiourea presentan menos toxicidad que el cianuro, ocasionando problemas mínimos de desecho y/o manejo (Hiskey 1981; Charley 1983). En condiciones ácidas, la tiourea disuelve el oro y la plata, formando un complejo catiónico, de igual forma permiten el uso de agentes oxidantes fuertes, como los peróxidos y el ion férrico.

2.2 Pretratamientos

De acuerdo con el origen de cada concentrado mineral, este puede contener la plata en diferentes fases minerales, las cuales tiene un impacto sobre la cantidad y la velocidad de su extracción (Luna-Sánchez y col. 2002).

Los minerales refractarios pueden ser el resultado de un gran número de variables, de entre las que destaca, la presencia de algunos complejos minerales de sulfuro resultantes de la mineralogía inherente característica de cada región. Sin embargo, otros mecanismos que pueden inducir la naturaleza refractaria de la muestra, se deben a la diseminación y encapsulamiento de partículas muy pequeñas de oro y plata, en gran parte por los carbonatos, óxidos y sulfuros, y en menor medida por los silicatos presentes en la muestra (Celep y col. 2009). Esto provoca que las partículas de oro y plata no puedan ser disueltas durante la lixiviación dado que no es posible un contacto con la solución (Chao y col. 2008).

La correcta caracterización de un concentrado mineral, es esencial para identificar el modo y la ocurrencia de los tipos de minerales en los que están presentes tanto el oro como la plata, con el fin de evaluar el comportamiento refractario. Con esta información es posible determinar la posibilidad de emplear algunas de las diferentes opciones de pre-procesamiento (Celep y col. 2009; Goodall y col. 2005)

A menudo se requiere un proceso de pretratamiento apropiado para superar la refractariedad los metales, con la finalidad de que sea accesible la acción del agente lixivante. La tostación, la oxidación a presión, la biooxidación y la molienda ultra fina son los métodos de pretratamiento más comunes usados en minerales de oro y plata refractarios (Celep y col. 2009). Sin embargo, existen otras alternativas las cuales son más selectivas, pues los pretratamientos antes mencionados tienen el inconveniente de destruir toda la matriz mineral, lo que en esta investigación sería una desventaja ya que la matriz del concentrado mineral bajo estudio, es usada como materia prima para la producción de cinc. Otra desventaja de estos pretratamientos es el alto consumo de

energía, dado que como se menciona se requiere romper los enlaces de los minerales que forman la matriz, donde se encuentran ocluidos los minerales de oro y plata.

En el caso de los pretratamientos planteados como alternativas que se mencionan a continuación, podría presentarse en algunos de ellos el inconveniente de consumo de energía, sin embargo tienen una naturaleza más selectiva.

2.2.1 Electro-reducción

Un pretratamiento atractivo es el proceso reductivo, el cual consiste en emplear un agente para reducir alguno de los elementos de una fase sulfurada, transformándola a otra menos refractaria. Los procesos reductivos han sido estudiados principalmente en fases refractarias con contenido de cobre; ejemplo de esto es la existencia de un gran número de investigaciones acerca de la Calcopirita (CuFeS_2), sobre la cual se aplicaron diversos agentes reductores en medio ácido. Los agentes reductores más estudiados son H_2 , SO_2 , Cu^0 , Fe^0 , Pb^0 y Al^0 (Dreisinger y Abed, 2002; Lapidus y Doyle, 2006; Hiskey, y Wadsworth, 1975; Sohn, 1980; Chae, 1979; Shirts y cols., 1974).

En el caso de la calcopirita, la reacción típica que ocurre en los procesos reductivos es la siguiente:



Se ha estudiado la lixiviación reductiva de calcopirita empleando hierro metálico, en soluciones ácidas de ácido sulfúrico o clorhídrico (Dreisinger y Abed, 2002), sin embargo se requiere utilizar una cantidad grande de reactivos y en consecuencia las soluciones terminan con una concentración elevada de iones metálicos provenientes de la oxidación de los mismos metales.

Un método alternativo propuesto por Biegler y Constable (1975) para transformar electrodos hechos de calcopirita es la electro-reducción, la cual consiste en reducir la Calcopirita (CuFeS_2) a Calcocita (Cu_2S) u otro sulfuro de cobre de fácil extracción,

aplicando una corriente eléctrica en una solución ácida, en la cual el agente reductor es una especie de hidrógeno monoatómico, que se forma sobre la superficie del cátodo cuando se hace pasar la corriente.



A su vez, el hidrógeno monoatómico reacciona con la calcopirita, de la siguiente forma



Fuentes-Aceituno et al. (2008) presentaron una modificación al proceso propuesto por Biegler, la cual consiste en utilizar una celda electrolítica sin separación de los compartimentos catódico y anódico, así como un cátodo de aluminio reticulado. De esta forma al hacer pasar una corriente eléctrica en medio ácido, se genera sobre el cátodo de aluminio, hidrógeno monoatómico o “naciente” (Shreir, 1976), que actúa como un poderoso reductor.

Velázquez-Cuero y Lapidus (2007), proponen el anterior proceso como pretratamiento de minerales refractarios con contenido de plata, concluyendo que este pretratamiento incide en la destrucción de la matriz mineral que pudiera mantener ocluida los minerales de interés así como la posible transformación de las fases de plata, tales como Tetraedrita $Cu_6(Cu, Ag, Fe, Zn)_6(Sb, As)_4S_{13}$ y Freibergita $(AgCu)_6(Cu, Ag)_4(Fe, Zn)_2Sb_4S_{12-13}$, las que por medio del hidrógeno monoatómico podrían reducirse a otras menos refractarias, las cuales son más susceptibles de lixiviación por un método oxidativo convencional.

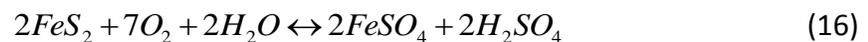
2.2.2 Ozonificación

En la Metalurgia Extractiva, los procesos usados comúnmente se pueden dividir en dos ramos, los Pirometalúrgicos e Hidrometalúrgicos. Haciendo énfasis en el proceso de oxidación química, éste puede ser usado en dichos ramos a través de la tostación y disolución acuosa, respectivamente. La tostación bajo condiciones de oxidación es una tecnología comercial bien establecida. Sin embargo esta tecnología emite una gran

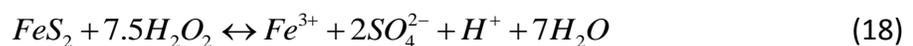
cantidad de gases contaminantes, lo cual hace que se busquen nuevas alternativas. Por lo anterior, la oxidación química en un medio acuoso, tiene cada vez más mayor atención. La oxidación acuosa puede ser operada bajo condiciones de elevada temperatura y presión, así como en condiciones ambiente, por lo que resulta atractivo su uso, tanto desde el punto de vista económico como ambiental (Deng, 1992). Por eso, los estudios para optimizar el proceso de oxidación en un medio acuoso se han incrementado, al igual que la exploración de agentes oxidantes más eficientes.

Uno de los mejores oxidantes es el Ozono (O_3), el cual tiene un potencial de oxidación muy alto (2.07 V), comparado con el peróxido de hidrogeno (1.77 V) y el cloro (1.4 V), teniendo una amplia ventaja para ser usado en muchas aplicaciones (Rice, 1997). El Ozono puede crear condiciones favorables para la oxidación de sulfosales minerales, de acuerdo con diagramas de Pourbaix publicados acerca de este tipo de sistema (Carrillo-Pedroza et al, 2012). Para ejemplificar este tipo de procesos, se presenta el caso de la oxidación de pirita (Fe_2S).

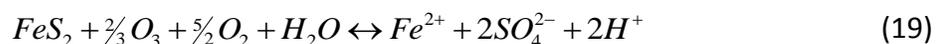
La disolución de la pirita en presencia de oxígeno a alta presión y temperatura, se esquematiza a continuación.



En presencia de peróxido de hidrogeno la disolución de la pirita es:



En el caso de la presencia de ozono, la oxidación de los minerales sulfurosos, ocurre por la disolución de las especies sulfuro y la formación del ion sulfato (Elorza et al., 2006), por lo que la reacción global de la oxidación de la pirita en presencia de ozono se describe como:



En lo que corresponde a la calcopirita (Havlik et al. 1999), bajo la acción del ozono la oxidación puede representarse como.



Así la presencia de ozono como agente oxidante, permite crear buenas condiciones de oxidación en medio acuoso, haciendo que las reacciones de oxidación se llevan a cabo rápidamente e incluso, se puedan romper las interfaces de los minerales presentes.

Consecuentemente, el uso de ozono, promueve la reacción con minerales sulfurosos, los cuales podrían mantener las fases de plata ocluidas en su interior, lo que inhibe el proceso de lixiviación de los metales preciosos. De igual forma pudiera ser que el ozono reaccionara con las sulfosales complejas de plata, al igual que en el caso de la pirita y la calcopirita, transformándolas en fases menos refractarias, las cuales pueden ser tratadas posteriormente con procesos de lixiviación oxidativos convencionales.

2.2.3 Alcalino-Sulfuro

La mayor parte de los sulfuros metálicos, hoy en día son de naturaleza compleja. Para el caso de la plata, las sulfosales complejas más comunes que la contiene, son aquellas que incluyen en su estructura en mayor o menor medida los elementos semimetálicos de Antimonio (Sb) y el Arsénico (As). Estos minerales son económicamente atractivos; sin embargo, el contenido de Arsénico o Antimonio, reduce la efectividad de la extracción, lo que reduce su valor económico por los requerimientos de tratamientos adicionales.

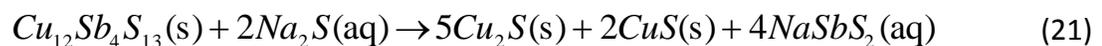
Algunos investigadores discuten la posibilidad de disolver y/o lixiviar arsénico y antimonio, de minerales sulfurosos. Filippou et al. (2007), Viñas et al. (2003) y Herreros et al. (2002), discuten algunas opciones de tratamiento y proveen un resumen detallado de diferentes agentes lixiviantes o medios químicos usados, bajo diferentes condiciones, pero todos con la misma idea: la remoción del arsénico y/o antimonio de los minerales sulfurosos.

En realidad, solo dos sistemas lixiviantes son utilizados en la hidrometalurgia del arsénico y el antimonio, soluciones de cloruro (Correia et al., 2001; Correia et al., 2000; Guy et al., 1983; Havlik et al., 1999; Havlik y Kammel, 2000; Padilla et al., 2005) y alcalino-sulfuro (Awe, 2008; Baláž y Achimovicová, 2006a; Baláž y Achimovicová, 2006b; Baláž et al. 2001; Frohlich y Miklos, 2001)

Estudios previos muestran que el arsénico y el antimonio contenido en los minerales, tiene una disolución baja en medios ácidos por debajo de los 100 °C (Correia et al., 2001; Padilla et al., 2005). Porcentajes de disolución más rápidas sean obtenido en medio alcalinos que contiene sulfuro (Awe et al. 2010; Awe y Sandström, 2010; Baláž et al. 2000; Baláž et al. 2001) o hipoclorito de sodio (Viñals et al. 2003) el cual mejora en un medio ácido a elevadas temperaturas.

Filippou et al. (2007) reporta que las soluciones alcalino-sulfuro son selectivas para la disolución de arsénico y antimonio. Para el caso de la Tetraedrita $Cu_6(Cu, Ag, Fe, Zn)_6(Sb, As)_4S_{13}$, la cual es rica en cobre, el producto de cobre resultante de una alcalino-sulfuro lixiviación, puede ser calcocita Cu_2S o covelita CuS , mientras que el arsénico y antimonio son disueltos como tioaniones (tioarsenita AsS_3^{3-} , tioarseniato AsS_4^{3-} , tioantimonita SbS_3^{3-} , tioantimonito SbS_4^{3-} , etc.), dependiendo de la composición mineral y las condiciones de reacción.

Los mecanismos de lixiviación o transformación de los minerales ricos en arsénico y/o antimonio varían, dependiendo de la composición mineral. Por ejemplo para el caso de la Tetraedrita, rica en cobre $Cu_{12}Sb_4S_{13}$, y la Estibinita, Sb_2S_3 , se pueden proponer las siguientes reacciones:



En el caso de la Enargita Cu_3AsS_4 , su transformación a Calcocita Cu_2S , en una solución de $NaHS$ con $NaOH$ se representa como.



Proceso en el cual, los iones sulfuro S^{2-} son proporcionados por el Hidrosulfuro de Sodio $NaHS$ de la siguiente manera:



El ion sulfuro (S^{2-}) producido de la reacción descrita por la ecuación 26 es el reactivo principal que toma lugar en la reacción 24, donde se plantea la transformación de la fase mineral, extrayendo así el arsénico y/o el antimonio.

Para el caso del sulfuro de sodio Na_2S la reacción es la siguiente, proporcionando de igual forma el ion sulfuro requerido para la reacción de extracción de arsénico y/o el antimonio.



Como se muestra en la ecuación (27), es necesario mantener un pH elevado, en una región de alta alcalinidad (mayor a 12.5). Manteniendo una alta concentración de iones S^{2-} , es posible la disolución de las fases como la Tetraedrita $Cu_6(Cu, Ag, Fe, Zn)_6(Sb, As)_4S_{13}$, Enargita Cu_3AsS_4 , Proustita Ag_3AsS_3 , Pirargirita Ag_3SbS_3 , Freibergita $(AgCu)_6(Cu, Ag)_4(Fe, Zn)_2Sb_4S_{12-13}$. Esto plantea un atractivo pretratamiento para fases que contiene arsénico y/o antimonio, con una ley elevada de plata.

2.2.4 Cloruro Férrico

Los sulfuros son una considerable fuente natural de plata, contabilizándose hasta 200 especies de estos (Gasparrini 1995). Sin embargo sólo de 10 a 15 son de considerable importancia.

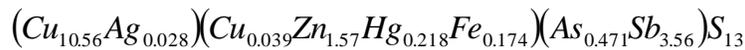
De los sulfuros que contiene plata, las familias que también poseen Arsénico (*As*) y/o Antimonio (*Sb*), se caracterizan por exhibir una baja extracción bajo condiciones convencionales, tales es el caso de los minerales antes mencionados, Proustita (Ag_3AsS_3), Pirargirita (Ag_3SbS_3), Polibasita ($Ag_{12}Cu_4Sb_2S_{11}$), Freibergita ($AgCu$) $_6$ (Cu, Ag) $_4$ (Fe, Zn) $_2Sb_4S_{12-13}$ y Tetraedrita $Cu_6(Cu, Ag, Fe, Zn)_6(Sb, As)_4S_{13}$.

Como se ha presentado, existe mucha investigación acerca pretratamientos Alcalino-Sulfuro sobre todo, en la familia mineral llamada Tetraedrita $Cu_6(Cu, Ag, Fe, Zn)_6(Sb, As)_4S_{13}$, cuya composición varía de acuerdo al origen de la mena. Sin embargo, existen algunas investigaciones en medios de cloruro. Scheiner et al. 1978, trabajó con un concentrado de Tetraedrita, al cual después de un pretratamiento con Sulfuro de Sodio Na_2S e Hidróxido de Sodio $NaOH$ para remover el antimonio, lixivia el residuo bajo 3 atm de presión de oxígeno, con una solución de Cloruro Ferroso $FeCl_2$ entre 100 °C-115°C, para disolver el cobre. La plata se mantuvo en el residuo como Cloruro de Plata $AgCl$ y fue lixiviada posteriormente con una solución de cianuro.

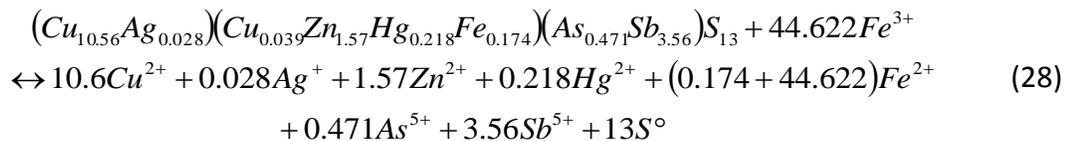
Bahr y Priesemann (1988), también estudiaron la lixiviación a presión de un concentrado de cobre que contenía 27% de cobre (como Calcopirita, Tetraedrita/Tenatita y Covelita) y 2.7% de plata (contenida principalmente como Tetraedrita/Tenatita), con una solución de Cloruro de Calcio ($CaCl_2$) y Ácido Clorhídrico (HCl), a una temperatura de 100°C a 190°C, bajo una presión parcial de oxígeno de 40 bar.

Correia et al. (1995) reportan la lixiviación en autoclave, de dos concentrados de Tetraedrita, con soluciones de, Cloruro Cúprico ($CuCl_2$) y Cloruro de Amonio (NH_4Cl), Cloruro Cúprico ($CuCl_2$) y Cloruro de Sodio ($NaCl$), así como Cloruro de Sodio ($NaCl$) y Cloruro Férrico ($FeCl_3$). Concluyen que la lixiviación con Cloruro de Amonio (NH_4Cl) fue la más eficiente, y que es posible la completa disolución de la tetraedrita después de 3 horas a una temperatura de 130°C y 3 atm de presión parcial de oxígeno.

Correia et al. (2000) plantean un pretratamiento a base de Cloruro de Sodio ($NaCl$) y Cloruro Férrico ($FeCl_3$), en una muestra de Tetraedrita rica en plata, cual composición aproximada es la siguiente.



Planeando la siguiente reacción de disolución como,



Se obtuvo una extracción, del 80% para el antimonio, 85% de cinc, 65% de arsénico y 83% de plata, bajo las siguientes condiciones, 1 M [$FeCl_3$], 3 M [$NaCl$], 0.5 M [HCl], tamaño de partícula -100+63 μm , a una temperatura de 104°C, durante un tiempo de 50 horas.

Consecuentemente concluyen que un pretratamiento, mediante el uso de soluciones con iones cloruro puede ser efectivo, para las sulfosales complejas que contiene plata.

2.2.5 Microondas

El pretratamiento térmico de las menas, tiene como objetivo la fractura térmica y por tanto una disminución en la refractariedad de ciertos minerales. Puesto que la mena consiste de una combinación de diferentes fases, cada fase tiene distintos coeficientes de dilatación y capacidades térmicas, lo que ocasiona un desequilibrio durante el

calentamiento por medio de microondas. Cada fase alcanza distintas temperaturas y se expande en distintas proporciones, lo que provoca la fractura de la matriz de la mena, originando una liberación parcial de las fases ocluidas dentro de otras, lo que impiden el ataque químico de los agentes lixiviantes o de pretratamiento.

El tratamiento térmico convencional de minerales es un proceso con un alto consumo de energía y no atractivo desde el punto de vista económico, por lo que se ha buscado procesos que se han más eficiente.

Xia y Pickles 1997, reportan en una revisión de este tipo de pretratamientos, que el primer trabajo acerca del uso de microondas aplicadas a minerales, se inició con estudio para procesar ciertos óxidos y sulfuros, usando una cavidad resonante, que opera a 2.45 GHz con una potencia variable de hasta 1.6 kW propuesto por Ford y Pei, 1967.

Chunpeng et al. (1990) realizaron pruebas de calentamiento via microondas, sobre varios óxidos, sulfuros y carbonatos. Todas las pruebas se realizaron con una muestra de 50 g (-200 mallas) de cada mineral, con un generador de microondas de 2450 MHz de frecuencia y 500 W de potencia, con un tiempo de exposición constante de 4 minutos. Las temperaturas máximas alcanzadas se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Efecto del calentamiento por microondas sobre la temperatura de varios minerales (500 W, 2450 MHz, 4 minutos de exposición) (Chunpeng et al., 1990)

Minerales	Composición química	Temperatura máxima (°C)
Jamesonita	$Pb_2Sb_2S_5ZnS$	>850
Titanomagnetita	$xTiO_2yFe_3O_4$	>1000
Galena	PbS	>650
Calcopirita	$CuFeS_2$	>400
Esfalerita	ZnS	>160
Molibdenita	MoS_2	>510
Estibinita	Sb_2S_3	Temperatura ambiente
Pirrotita	$Fe_{(1-x)}S$	>380
Bornita	Cu_3FeS_4	>700
Hematita	Fe_2O_3	>980
Magnetita	Fe_3O_4	>700
Limonita	$mFeO_2nH_2O$	>130
Carbonato de Plomo	$PbCO_3$	>180
Siderita	$FeCO_3$	>160

La mayoría de las menas refractarias, tanto para oro como para plata, ocurren en minerales sulfurosos, tal como la Pirita (FeS_2), Arsenopirita ($FeAsS$), Pirrotita (FeS), etc., Generalmente se trata este tipo de menas refractarias con tostado, lixiviación con O_2 a alta presión o lixiviación bacteriana, para después recuperar los metales precisos, por medio de una solución alcalina.

Dado que las microondas fácilmente pueden calentar los sulfuros, es posible un pretratamiento de minerales refractarios. Haque (1987a & b) condujo un pretratamiento con microondas a nivel laboratorio, sobre un concentrado mineral refractario de

Arsenopirita. Más del 80% de As y S, fueron volatilizadas como As_2O_3 y SO_2 , mientras que el hierro fue oxidado en Hematita (Fe_2O_3) a 550 °C. La cianuración del residuo mineral, obtuvo una extracción de 98% para oro y 60% para plata.

Por medio de SEM (Scanning Electron Microscope), se analizaron las muestras, mostrando que las microondas inducen fracturas en la matriz mineral, resultando en la liberación del oro ocluido dentro de la matriz. A través del uso de microondas, tal vez es posible fracturar los minerales que tiene ocluidos, a las fases complejas de plata, lo cual en principio aumentaría el porcentaje de extracción de la plata.

2.2.6 Ácido Nítrico

La ocurrencia de los minerales de oro y plata, está determinada por diferentes condiciones, tales como la afinidad química, mineralogía, entorno geológico, etc. (Ballester et al. 2000).

Muchos de los minerales de oro y plata son refractarios a los procesos convencionales de extracción, lo cual dificulta la recuperación de los metales preciosos. De entre los factores que originan esta refractariedad, una situación muy común es la asociación de estos con minerales sulfurosos tales como Pirita (FeS_2), Arsenopirita ($FeAsS$), Calcopirita ($CuFeS_2$), Esfalerita (ZnS), Galena (PbS), etc. (Ballester et al. 2000). La ocurrencia de los minerales de metales preciosos a menudo se encuentra finamente diseminada en minerales de sulfuro, en particular con la Pirita (FeS_2), en la cual la liberación del oro solo por métodos mecánicos (molienda) es prácticamente imposible (Gasparrini 1995). Por lo que la separación de la Pirita (FeS_2) ha estado atrayendo una gran atención. Sin lugar a dudas una de las maneras más eficientes para la separación de esta es por medio de la lixiviación. Sin embargo, dado que la Pirita (FeS_2) es uno de los minerales de sulfuro más comunes, se encuentra en una amplia variedad de entornos geológicos, por lo que es

frecuente su presencia en depósitos de sulfuro de metales base (Cinc, Plomo, etc.), presencia la cual a menudo se toma como impureza (Biegler et al., 1979).

La lixiviación de concentrados de sulfuro “bulk” está dirigida a la lixiviación de minerales de metales base, utilizando reactivos que dejen a la Pirita (FeS_2) sin atacar. Por el contrario en ciertos procesos tales como la desulfuración del carbón, el objetivo es la disolución de la Pirita (FeS_2). La lixiviación de este mineral se base en la oxidación de este por medio de un reactivo conveniente, dado que la Pirita (FeS_2) es un sulfuro inerte es necesario el empleo de oxidantes fuertes para poder alcanzar una disolución eficiente (Peters et al. 1984).

La lixiviación por medio de Ácido Nítrico (HNO_3) es un método atractivo ya que él HNO_3 es un oxidante fuerte que puede ser fácilmente reciclado por la adición de oxígeno (O_2) directamente en el licor de la lixiviación o utilizando la oxidación externa de óxidos de nitrógeno (Gennady et al. 1984).

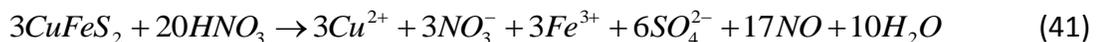
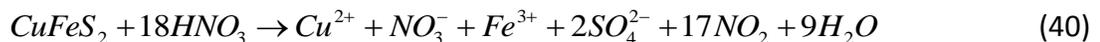
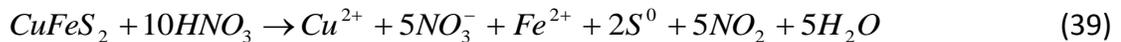
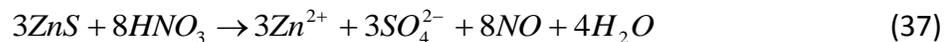
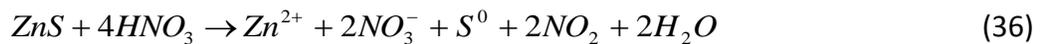
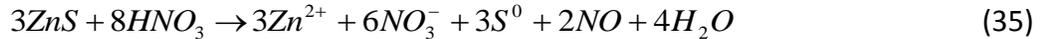
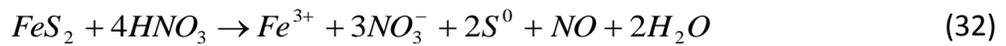
Como se menciona el Ácido Nítrico (HNO_3) es un ácido fuerte y un oxidante potente. El poder de oxidación del ácido nítrico puede ser explicado a partir de sus potenciales de electrodo estándar. Los potenciales de las siguientes reacciones del ácido nítrico referentes al electrodo estándar se presentan a continuación (Guolong et al. 2009):



Estos datos sugieren que el ácido nítrico tiene un potencial de electrodo relativamente alto si se reduce a dióxido de nitrógeno, ion amonio o monóxido de nitrógeno.

Para liberar los metales precisos contenidos en este tipo de minerales es necesario realizar un tratamiento previo sobre la matriz sulfurosa que permita el contacto directo de los metales con el reactivo lixivante.

Por lo anterior la adición de Ácido Nítrico (HNO_3) como un pretratamiento sobre el mineral en cuestión, crea condiciones convenientes para la disociación de minerales que impiden un proceso de lixiviación eficiente, tales como Pirita (FeS_2), Calcopirita ($CuFeS_2$) y Esfalerita (ZnS). La disolución de dichos minerales por parte del ácido nítrico así como la reacción del azufre con este se lleva a cabo de acuerdo con las siguientes reacciones (Çopur 2001).



De acuerdo con lo anterior el uso de ácido nítrico como pretratamiento sobre minerales de carácter refractario, promueve la reacción de ciertos minerales sulfurosos, que en

muchos de los casos son lo que le confieren el comportamiento refractario a los minerales de oro y plata.

De acuerdo a lo que se planteó anteriormente, el uso de los diversos pretratamientos se enfocan en el tratamiento de sulfosales complejas de plata, y primordialmente en aquellas que contienen Antimonio y/o Arsénico, así como en la disolución de diversos minerales que son los constituyentes principales del concentrado mineral bajo estudio en esta investigación, los cuales podrían alterar la acción de los compuestos usados durante el proceso de lixiviación, ocasionando así el comportamiento refractario característico de este concentrado.

La elección de cada uno de estos pretratamientos tiene como base una caracterización previa de dicho concentrado que justifique su uso, atacando las diversas causas que le infieren la refractariedad al mineral, para una posterior lixiviación esperando un aumento en la tasa de extracción de plata, que le confieran al concentrado mineral un valor económico más alto.

Capítulo 3. Problema de estudio y objetivos

3.1 Problema de estudio

El problema que se pretende abordar en este trabajo es explorar y obtener las bases de la transformación de fases de plata presentes en los concentrados minerales de Cinc, que se han caracterizados por ser extremadamente refractarios, para su posterior acidotioureacion.

3.1 Hipótesis

El bajo índice de recuperación de plata proveniente de los concentrados minerales de cinc, se debe a la presencia de complejos minerales de sulfuro de plata, tales como la Freibergita ($\text{Ag}_6\text{Cu}_4\text{Fe}_2\text{Sb}_3\text{AsS}_{13}$), Polibasita ($\text{Ag}_{12}\text{Cu}_4\text{Sb}_2\text{S}_{11}$), Tetraedrita $[(\text{Cu},\text{Fe},\text{Ag},\text{Fe})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}]$ etc., los cuales pueden ser inertes al ataque de los agentes lixiviantes, así como sulfuros metálicos derivados de la naturaleza mineralógica característica de la mina y/o producidos durante los procesos oxidativos, los cuales promueven la inactividad de la superficie de las sulfosales, lo que detiene la reacción de oxidación.

3.3 Objetivos

3.3.1 Objetivo general

Establecer los parámetros del pretratamiento y de la acidotioureacion adecuados para las fases de plata específicas, a través de una metodología que permita estudiar los mecanismos de oxidación de dichas fases presentes en los concentrados de Cinc.

3.3.2 Objetivos particulares

Identificar las fases mineralógicas de plata que causan la refractariedad del concentrado mineral.

Estudiar diferentes los procedimientos que tengan la posibilidad de transformar dicha fase refractaria o que remueven la causa de la refractariedad.

Capítulo 4. Métodos experimentales

En el presente capítulo se presenta la metodología desarrollada en los experimentos realizados.

El mineral utilizado para los experimentos fue un concentrado por flotación de sulfuro de cinc, proporcionado por Industrias Peñoles S.A., de la Compañía Fresnillo, localizada en el Estado de Zacatecas. La fracción del concentrado seleccionada para los estudios tenía una distribución de tamaños comprendida entre -200+300 mallas (74 μm y 52 μm , respectivamente), con la siguiente composición mineralógica: 67-69% Esfalerita, 24% Cuarzo, 5% Pirita, 1% Calcopirita y menos de 1% de Galena. La ley de oro y plata del mineral se muestran en la Tabla 2:

Tabla 2. Ley de oro y plata del concentrado mineral de cinc.

Elemento	g/Ton
Plata (Ag)	1,800
Oro (Au)	4.8

El concentrado mineral de sulfuro de cinc que se pretende usar durante esta investigación, tiene como finalidad principal la producción de cinc (Zn), la cual se realiza a través del proceso de tostación, perdiendo en el mismo proceso los metales preciosos que contenga.

El ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido nítrico (HNO_3), ácido clorhídrico (HCl), empleados en todos los experimentos fueron de grado reactivo marca J.T. Baker. El sulfuro de sodio (NaS), hidróxido de sodio (NaOH), cloruro férrico (FeCl_3), sulfuro de sodio (NaS), utilizados fueron de grado analítico. En todos los experimentos se utilizó agua desionizada.

El desarrollo experimental se divide en tres secciones:

1. Estudio analítico de los metales presentes en los concentrados minerales y sus residuos, utilizando el equipo de espectrofotómetro de absorción atómica, para determinar el porcentaje de cada metal, así como el rendimiento de extracción de los mismos.
2. Análisis de sólidos mediante difracción de rayos X, así como por microscopía electrónica de barrido (SEM) con la técnica de microanálisis por espectrometría de fluorescencia de rayos X por energía dispersa (Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X EDAX, DX-4).
3. Lixiviación del mineral concentrado en reactor de tanque agitado. El desarrollo de los experimentos con los diversos sistemas químicos se llevaron a cabo en un tanque agitados tipo batch (lotes). El tiempo de lixiviación fue de 6 horas. De igual forma se realizaron estudios analíticos de los metales presentes en la muestra durante todo el proceso de lixiviación mediante espectrofotómetro de absorción atómica.
4. Pretratamiento del mineral concentrado, mediante varias alternativas (electro-reducción, ozonificación, alcalino-sulfuro, cloruro férrico y microondas). Cada pretratamiento aplicado hace uso de distintas técnicas y condiciones de operación, las cuales son específicas para cubrir objetivos particulares.

4.1 Estudio analítico para determinar los metales más representativos contenidos en el concentrado

El método de análisis de los minerales para oro, zinc y hierro consistió primero en digerir una muestra de 1 g con una mezcla de ácidos (200 ml HNO_3 y 100 ml HCl). Se calentó la mezcla hasta evaporar la mayor parte del líquido; una vez frío el líquido restante, se aforó a 100 mL. Para determinar el contenido de Ag, Cu y Pb, se empleó solamente ácido nítrico debido a que estos elementos precipitan con los cloruros provenientes del ácido clorhídrico. Una vez en solución, se utilizó el espectrofotómetro de absorción atómica (EAA, Marca Varian, Modelo SpectrAA-220fs) para determinar el porcentaje de cada metal presente en los concentrados minerales. Se utilizaron reactivos de grado analítico.

4.2 Análisis de sólidos por XRD y SEM

Los patrones de difracción de rayos X del concentrado y los residuos de varios tratamientos fueron obtenidos con un difractómetro D500 Siemens, usando la radiación $Cu K\alpha$. La microscopía electrónica de barrido (SEM) fue realizada con un equipo Philips ESEM XL30 con un voltaje de aceleración de 25 kV. Las muestras fueron soportadas sobre una cinta de carbón. Para la identificación de las especies minerales de plata, se empleó la técnica de microanálisis por espectrometría de fluorescencia de rayos X por energía dispersa (Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X EDAX, DX-4) en conjunto con la microscopía.

4.3 Lixiviación

Los procesos de lixiviación se llevaron a cabo en un reactor de vidrio Pyrex de 1 l de capacidad, con tapa de hermética, un agitador magnético recubierto con teflón. El tiempo de reacción en cada experimento fue establecido en 6 horas, sin embargo en algunos experimentos se prolongó hasta 24 horas dada la cinética del proceso y/o el requerimiento de un análisis más detallado. La velocidad de agitación se estableció en 700 r.p.m., así como una relación sólido/líquido de 48 g mineral/ l solución, tanto el tiempo de reacción, la velocidad de agitación, la relación solido/liquido, así como la concentración de agente complejante y agente oxidante (presentados posteriormente) fueron establecidos en base al desarrollo presentado por Lapidus et al. 2008.

4.3.1 Condiciones de operación

4.3.1.1 Acidotioureación

Las soluciones empleadas en el proceso de lixiviación fueron elaboradas con una concentración de 0.4 M de tiourea ($CS(NH_2)_2$), a un pH de 1.5, utilizando ácido sulfúrico (H_2SO_4), en un volumen de 250 ml. Así mismo se adicionó 0.5 ml de peróxido de hidrogeno al 30% (H_2O_2) que actuó como agente oxidante, se tomó 1 ml de esta solución como solución de control, empleada durante el análisis de los metales vía espectrofotometría de absorción atómica. Después de realizar el proceso anteriormente mencionado, se vertió tanto la solución lixivante como el concentrado mineral o en su caso el residuo mineral proveniente de alguno de los pretratamientos plateados, dentro del reactor de vidrio Pyrex de 1 l. El tiempo de reacción planteado para este proceso fue de 6 horas (en ciertos casos fue de 24 horas), así mismo con una velocidad de agitación de 700 r.p.m., haciendo uso de un agitador magnético recubierto con teflón. La relación sólido/líquido empleada se estableció en 48 g mineral/ l solución. Sin embargo en algunos casos la relación sólido/líquido fue menor debido a disminución del peso del concentrado mineral durante los pretratamientos que se llevaron a cabo (en cada proceso de lixiviación

realizado se especifica el peso de residuo mineral empleado). Una vez en contacto mineral y solución lixivante se tomaron muestras de 1 ml, en intervalos de tiempo establecidos a lo largo de todo el proceso. La extracción se realizó por medio de una jeringa, la cual ya con la muestra tomada se le colocó un filtro pequeño de celulosa, con el fin de evitar que se vertiera muestra sólida en los tubos de ensayo utilizados para el posterior análisis de los metales presentes en la solución. A cada muestra tomada se le monitoreara la concentración de metales disueltos, con el fin de cuantificar el índice de recuperación del mismo, mediante espectrofotometría de absorción atómica. Una vez finalizado el tiempo de reacción, se procedió a filtrar la solución lixivante mediante un papel filtro libre de ceniza marca Whatman y una bomba de vacío, separando el mineral de solución para evitar que el proceso de lixiviación se siga llevando a cabo.

Para determinar el contenido de Ag presente en el residuo del mineral lixiviado, se empleó la digestión de una muestra de 1 g usando solamente ácido nítrico. Una vez digerido, se utilizó el espectrofotómetro de absorción atómica (EAA, Marca Varian, Modelo SpectrAA-220fs) para determinar el porcentaje de plata presente en el residuo mineral, así como en las muestras tomadas a lo largo de la lixiviación, con lo cual es posible realizar el balance de Ag y obtener el porcentaje de extracción.

4.3.1.2 Cianuración

A manera de comparación se llevó a cabo un experimento de cianuración sobre el concentrado mineral en estudio. Se realizó la cianuración de acuerdo a un método establecido en la industria minera, llamado Bottle Roll Test, el cual es parte de las tres etapas fundamentales para el análisis metalúrgico requerido en cualquier mineral, residuo o material relevante a lixiviar antes de desarrollar un proceso a nivel industrial. El Bottle Roll Test provee la información inicial sobre la recuperación de los metales preciosos y requerimiento de los reactivos. Se realizó la prueba en botellas color ámbar con un volumen de 250 ml, usando una solución de 0.25 g/l de cianuro de sodio ($NaCN$), ajustando el pH en un intervalo de 10.5-11 por medio de una solución 0.1 M de hidróxido

de sodio ($NaOH$); se tomó 1 ml de esta solución como solución de control. Se agregó el concentrado mineral en una relación de 48 g mineral/ l, las botellas se agitaron en un banco de rodillos impulsado por un motor de $\frac{1}{2}$ HP. Una vez en contacto mineral y solución lixivante se tomaron muestras de 1 ml, en intervalos de tiempo establecidos a lo largo de todo el proceso. La extracción se realizó por medio de una jeringa, la cual ya con la muestra tomada se le colocó un filtro pequeño de celulosa, con el fin de evitar que se vertiera muestra sólida en los tubos de ensayo utilizados para el posterior análisis de los metales presentes en la solución. Una vez finalizado el tiempo de reacción, se procedió a filtrar la solución lixivante mediante un papel filtro libre de ceniza marca Whatman y una bomba de vacío, separando el mineral de solución para evitar que el proceso de lixiviación se siga llevando a cabo.

Para determinar el contenido de Ag se realiza el mismo procedimiento mencionado anteriormente en el proceso de acidotiuración.

4.4 Pretratamientos

4.4.1 Electro-reducción

La electro-reducción se llevó a cabo mediante una celda (Figura 1), la cual está constituida por un reactor de vidrio con capacidad de un 500 ml marca Pyrex, un agitador mecánico marca Caframo con flecha de Teflón y dos electrodos. El cátodo está hecho de Aluminio Reticulado (10 ppi) de alta pureza proporcionada por Energy Research and Generation Inc. y el ánodo de una placa de plomo, recubierta por una aleación de plomo-plata. Se aplicó la corriente a través de los electrodos empleando una fuente de poder de marca B.K. Precision. Los valores de la corriente usados fueron de 0.7 y 1 A. Se prepararon 250 ml de una solución a pH 1.5, utilizando ácido sulfúrico (H_2SO_4), y algunos casos se agregó 0.8 M sulfato de sodio (Na_2SO_4), para aumentar la conductividad de la solución y poder alcanzar los valores de corriente deseados. Se agregó el concentrado mineral en una relación de 48 g mineral/l.

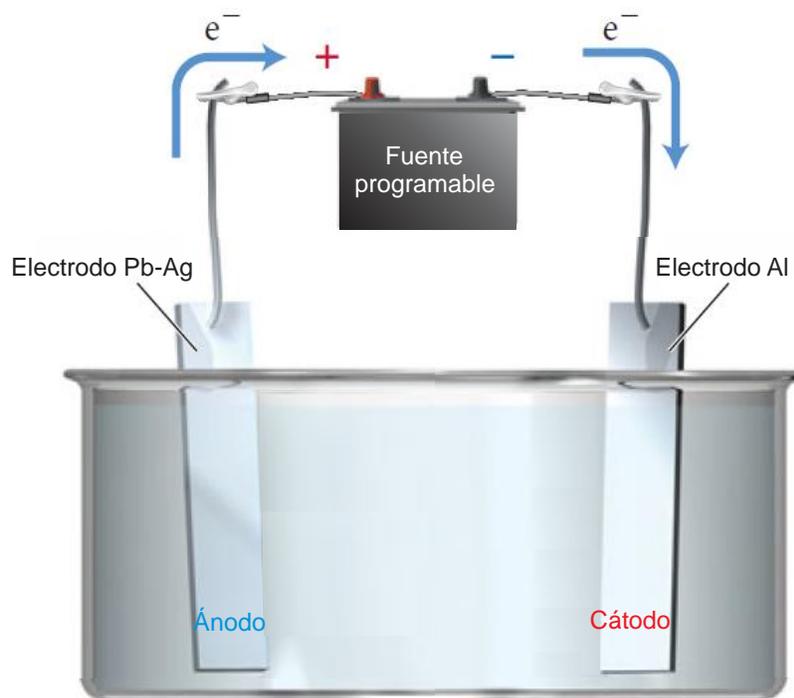


Figura 1. Celda de electro-reducción.

4.4.2 Ozonificación

El pretratamiento oxidativo con ozono (O_3) (Figura 2) se llevó a cabo en un reactor de vidrio marca Pyrex® con capacidad de 500 ml. Todas las pruebas se realizaron a condiciones ambientales ($T \approx 25^\circ\text{C}$, $P \approx 0.79 \text{ atm}$), con soluciones $0.3 \text{ M } H_2SO_4$ en las que se adicionó O_3 además de $25 \text{ ml de } H_2O_2$ como agentes oxidantes, la velocidad de agitación fue de 600 rpm , se agregó el concentrado mineral en una relación de 48 g mineral/l . El ozono fue suministrado por un generador (Bastek), con un flujo de O_2 de 1 LPM ($336 \text{ mg } O_3/h$), empleando un difusor de vidrio sinterizado. Se controló el potencial redox de la solución mediante un equipo Conductronic pH-120, con un electrodo ORP combinado, con el fin de asegurar que el intervalo de potencial estuviese entre $0.9\text{-}1 \text{ V}$, relativo al electrodo normal de hidrógeno (NHE). Posteriormente se filtró la solución resultante para eliminar los sólidos remanentes y determinar el contenido de los metales.



Figura 2. Sistema de pretratamiento vía ozono.

4.4.3 Pretratamiento Alcalino-Sulfuro

El pretratamiento con ion sulfuro (Figura 3) emplea sulfuro de sodio (Na_2S) como principal reactivo en la solución, con una concentración de 0.6 M Na_2S , así como 1.5 M hidróxido de sodio $NaOH$, todo esto en un volumen de 250 ml, al cual se le agregó el concentrado mineral en una relación de 48 g mineral/ L. El proceso se efectuó en un reactor de vidrio con capacidad de un 500 ml marca Pyrex®, con una agitación de 600 rpm, a una temperatura de 95 °C, durante un lapso de 6 horas. Todas las pruebas se realizaron a una presión ambiente ($P \approx 0.79$ atm). Posteriormente se filtró la solución resultante para eliminar los sólidos remanentes. La disolución de los metales de interés fue monitoreada a diferentes intervalos de tiempo y analizados mediante espectroscopia de absorción atómica.

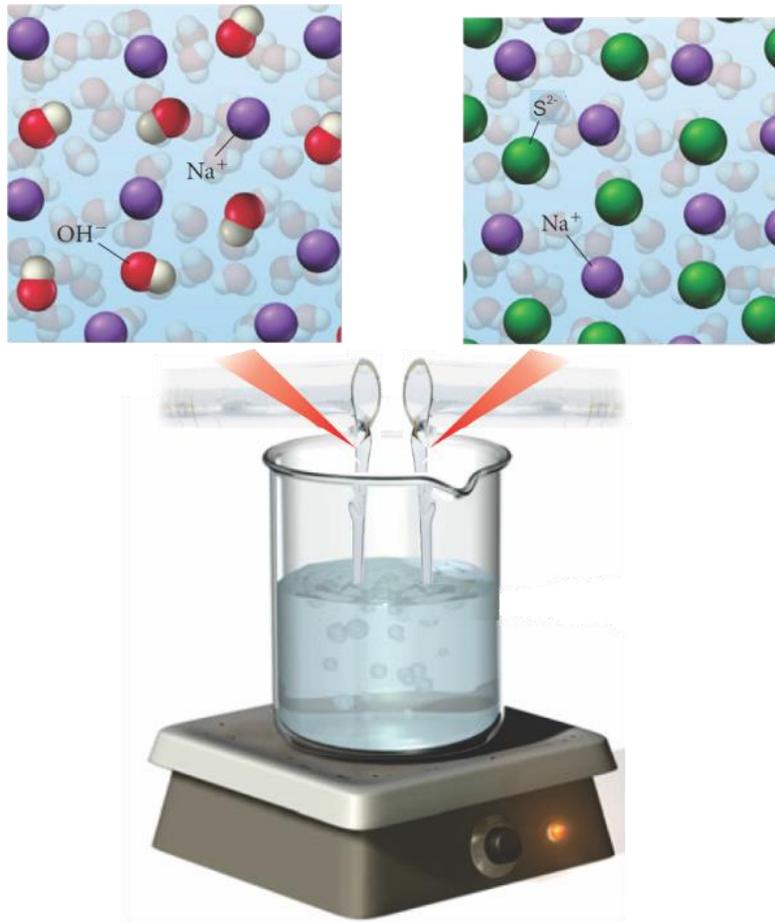


Figura 3. Sistema de pretratamiento vía ion sulfuro.

4.4.4 Cloruro Férrico

El pretratamiento basado en el uso de cloruro férrico ($FeCl_3$), empleó una concentración de 1 M $FeCl_3$, así como una concentración de 3M cloruro de sodio ($NaCl$) en 250 mL de solución con una concentración de 0.5 M ácido clorhídrico (HCl), a la cual se le agregó el concentrado mineral en una relación de 48 g mineral/ l. El proceso se efectuó en un reactor de vidrio con capacidad de un 500 ml marca Pyrex® (Figura 4), con una agitación de 600 rpm, a una temperatura promedio de 100 °C, durante un lapso de 6 horas. Todos los pretratamientos se realizaron a una presión ambiente ($P \approx 0.79$ atm), la solución resultante de interés fue monitoreada a diferentes intervalos de tiempo, mediante espectroscopia de absorción atómica.

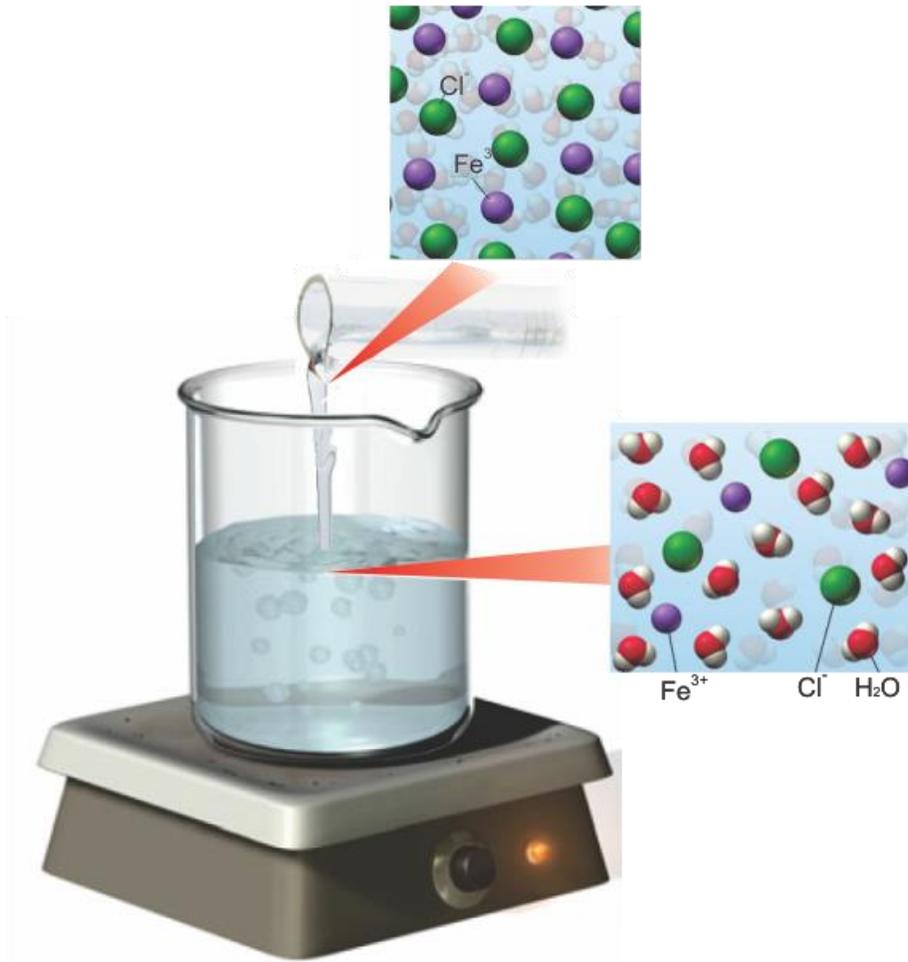


Figura 4. Sistema de pretratamiento vía cloruro férrico.

4.4.5 Microondas

El pretratamiento basado en microondas, consistió en irradiar una muestra de 15 g de concentrado mineral (Fresnillo Cinc), a través de una fuente de microondas con una potencia de 1 kW a 2.45 GHz., durante un tiempo de 15 minutos, a la presión ambiente ($P \approx 79$ kPa). Del lote mineral irradiado se tomó una muestra de 12 g, la cual se dejó enfriar hasta temperatura ambiente, para posteriormente someter a un proceso de lixiviación con tiourea, La solución resultante fue analizada a diferentes intervalos de tiempo, mediante espectroscopia de absorción atómica, para determinar la extracción de Ag.

4.4.6 Ácido Nítrico

Para el pretratamiento basado en ácido nítrico (HNO_3), se empleó una concentración de 1 M HNO_3 en un volumen de 250 mL de solución, a la cual se le agregó el concentrado mineral en una relación de 48 g mineral/ l. El proceso se efectuó en un reactor de vidrio con capacidad de un 500 mL marca Pyrex® (Figura 5), en el cual se mantuvo una agitación de 700 rpm usando un agitador magnético recubierto con teflón, el tiempo de reacción se estableció en tres periodos, 6, 12 y 24 horas, con la finalidad de observar el efecto del tiempo de exposición del concentrado mineral al pretratamiento. Todas las pruebas se realizaron a una presión ambiente ($P \approx 0.79$ atm). Posteriormente se filtró la solución resultante para eliminar los sólidos remanentes. La disolución de los metales de interés fue monitoreada a diferentes intervalos de tiempo y analizados mediante espectroscopia de absorción atómica.

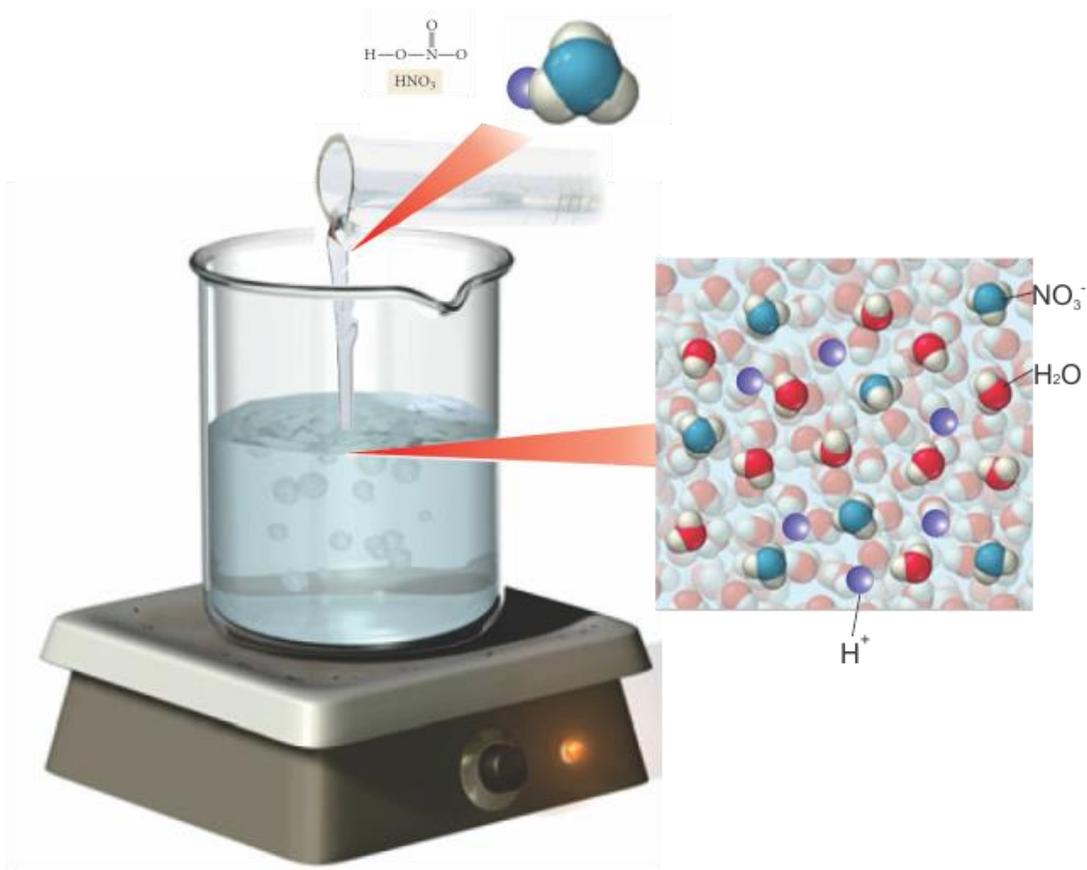


Figura 5. Sistema de pretratamiento vía ácido nítrico.

Capítulo 5. Resultados y discusión

5.1 Análisis cuantitativo de los metales presentes

Inicialmente se realizó un análisis para determinar los metales más representativos del concentrado mineral en estudio. El método consistió en digerir una muestra de 1 g de concentrado mineral, en una mezcla de 150 ml de ácido nítrico (HNO_3) y 50 ml de ácido clorhídrico (HCl), para la cuantificación de Au, Zn y Fe. En el caso del análisis de Ag, Cu y Pb, de igual forma se toma una muestra de 1 g y se utilizaron 200 ml de ácido nítrico (HNO_3), debido a que los elementos mencionados (Ag, Cu y Pb) se precipiten con los iones cloruros provenientes del ácido clorhídrico (HCl) en el agua regia. Una vez en solución, se empleó el Espectrómetro de Absorción Atómica (EEA, Marca Varian, Modelo Spectr AA-20), para la determinación del porcentaje de cada metal presente en el concentrado mineral. El contenido metálico del concentrado mineral se muestra en la Tabla 3.

Tabla 3. Principales elementos presentes en el concentrado mineral.

Metal	%
Plata (Ag)	1,800*
Cinc (Zn)	60.2
Plomo (Pb)	0.7
Hierro (Fe)	7.0
Cobre (Cu)	0.5
Antimonio (Sb)	0.67
Oro (Au)	4.8*

*g/Ton

5.2 Análisis de sólidos por XRD y SEM

La identificación de las diferentes fases cristalinas se realizó por difracción de rayos X (XRD), mediante un difractómetro D500 Siemens, usando la radiación Cu K α . El análisis se desarrolló mediante el método Deybe-Scherrer con rotación, en un intervalo de 20 a 80 grados (2 θ , ángulo de Bragg), durante un tiempo de 20 minutos.

El análisis de los resultados se realizó mediante el uso del software X'Pert HighScore Plus, desarrollado por PANalytical's, el cual contiene una base de datos proporcionada por el ICDD (International Center for Diffraction Data) PDF2/ODF4. La interfaz operacional del software se presenta en la figura 6.

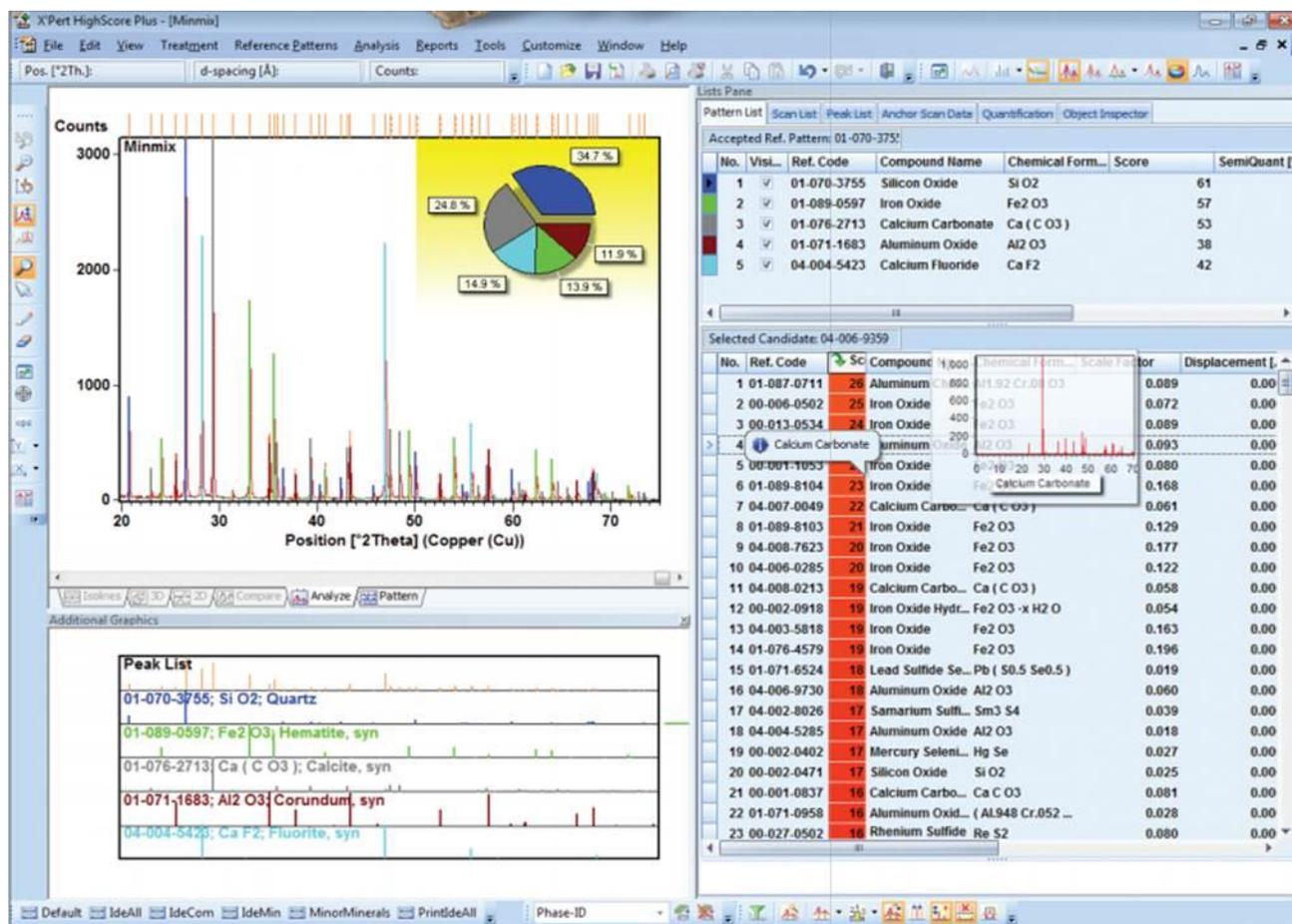


Figura 6. Interfaz operacional del software X'Pert HighScore Plus.

Los difractogramas del concentrado mineral, así como el análisis de la difracción de rayos X, se presentan en las Figuras de la 7 a la 13, respectivamente.

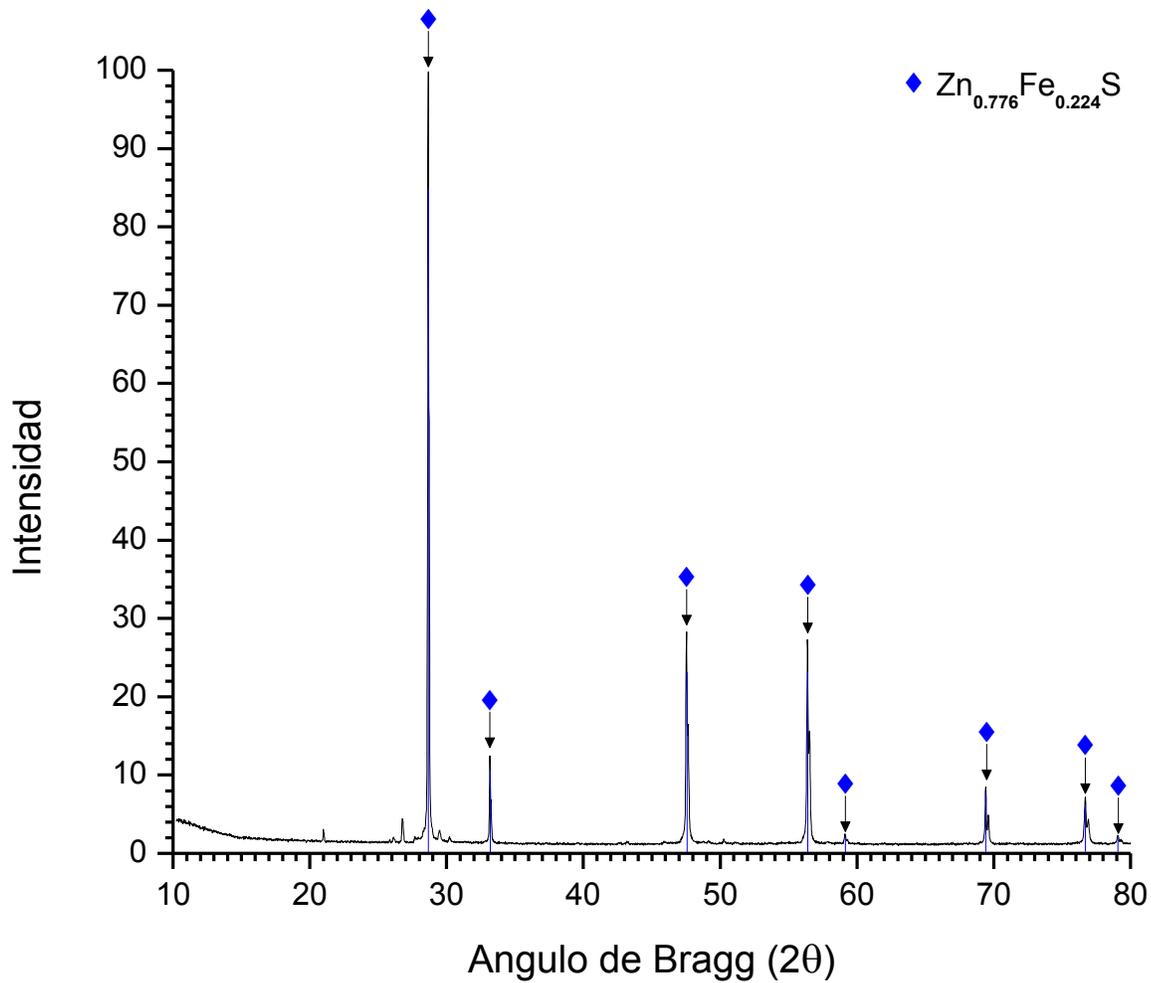


Figura 7. Difractograma de concentrado mineral, patrones de difracción de rayos X de Esfalerita ($Zn_{0.778}Fe_{0.224}S$).

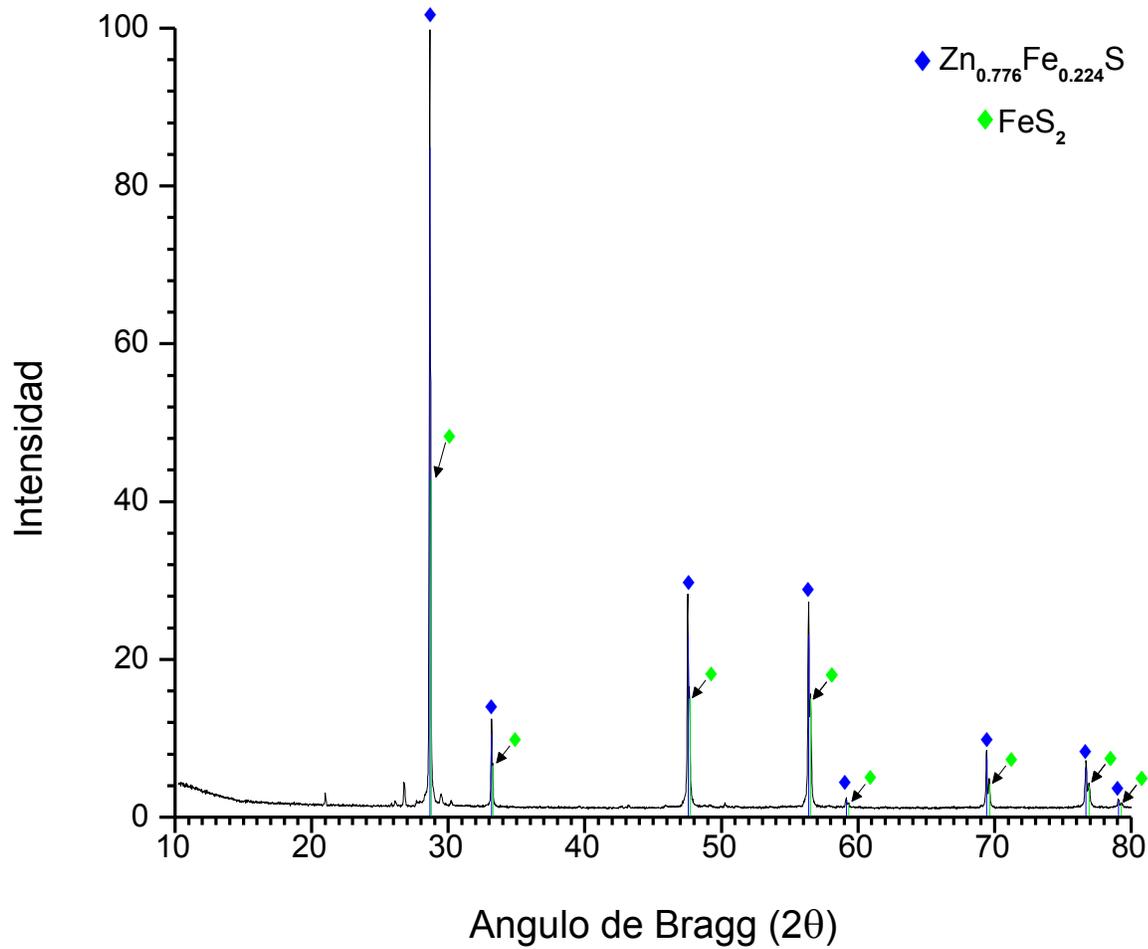


Figura 8. Difractograma de concentrado mineral, patrones de difracción de rayos X de Pirita (FeS_2).

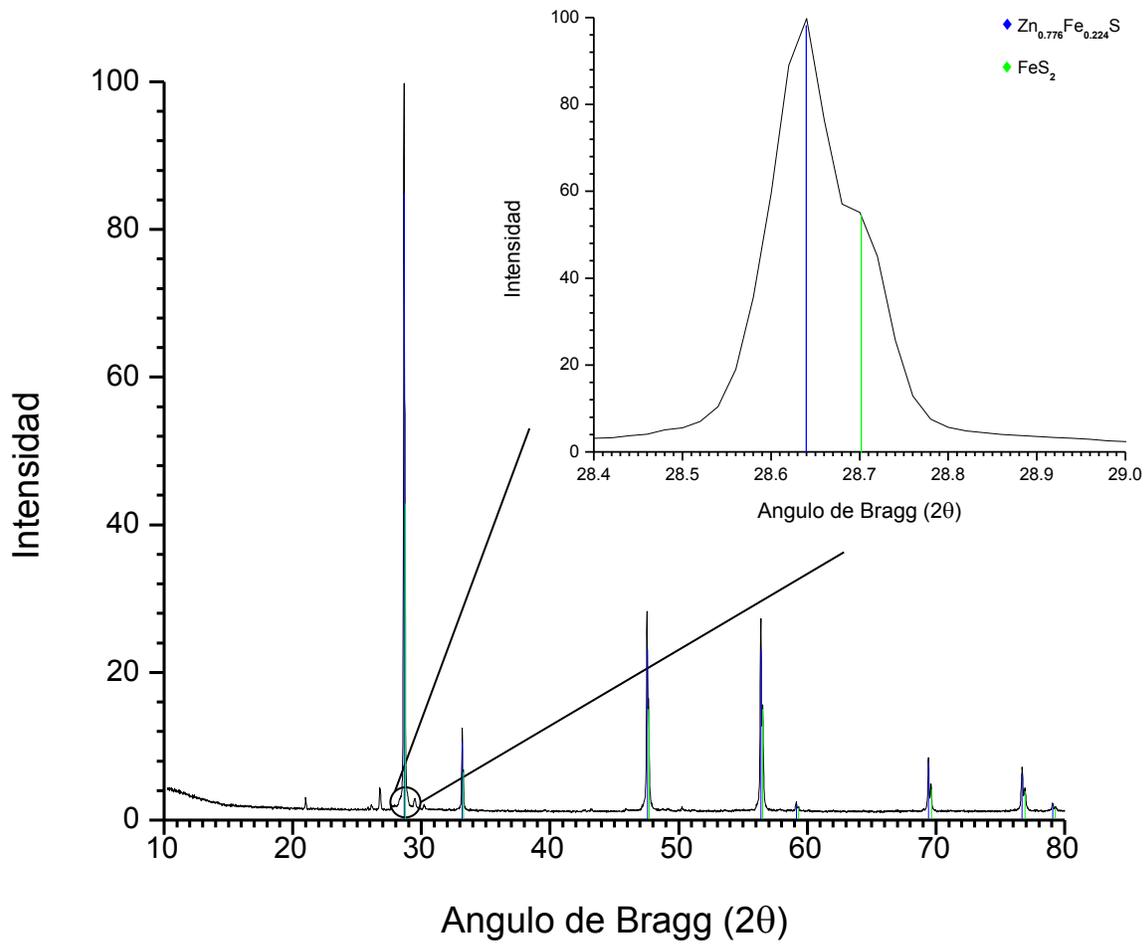


Figura 9. Acercamiento del difractograma de concentrado mineral, patrones de difracción de rayos X de Pirita (FeS_2).

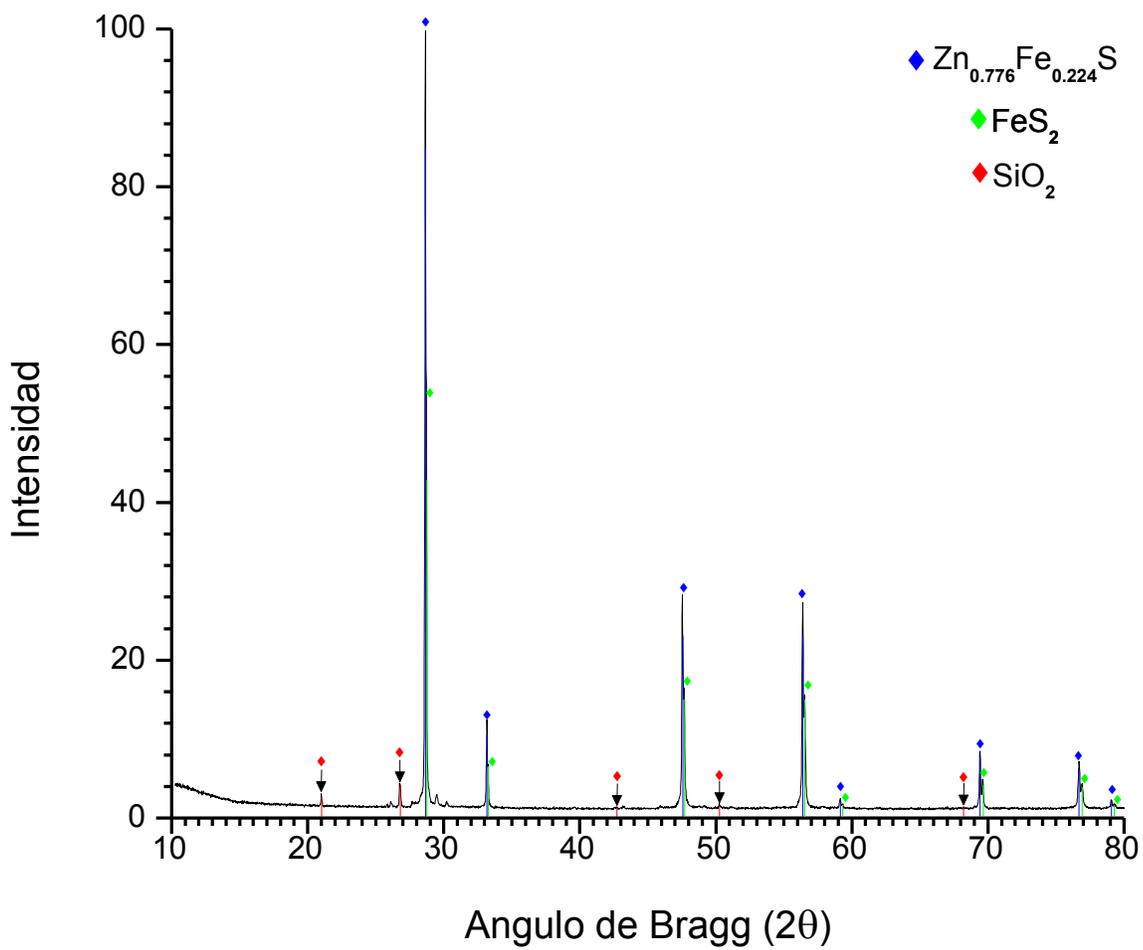


Figura 10. Difractograma de concentrado mineral, patrones de difracción de rayos X de Cuarzo (SiO_2).

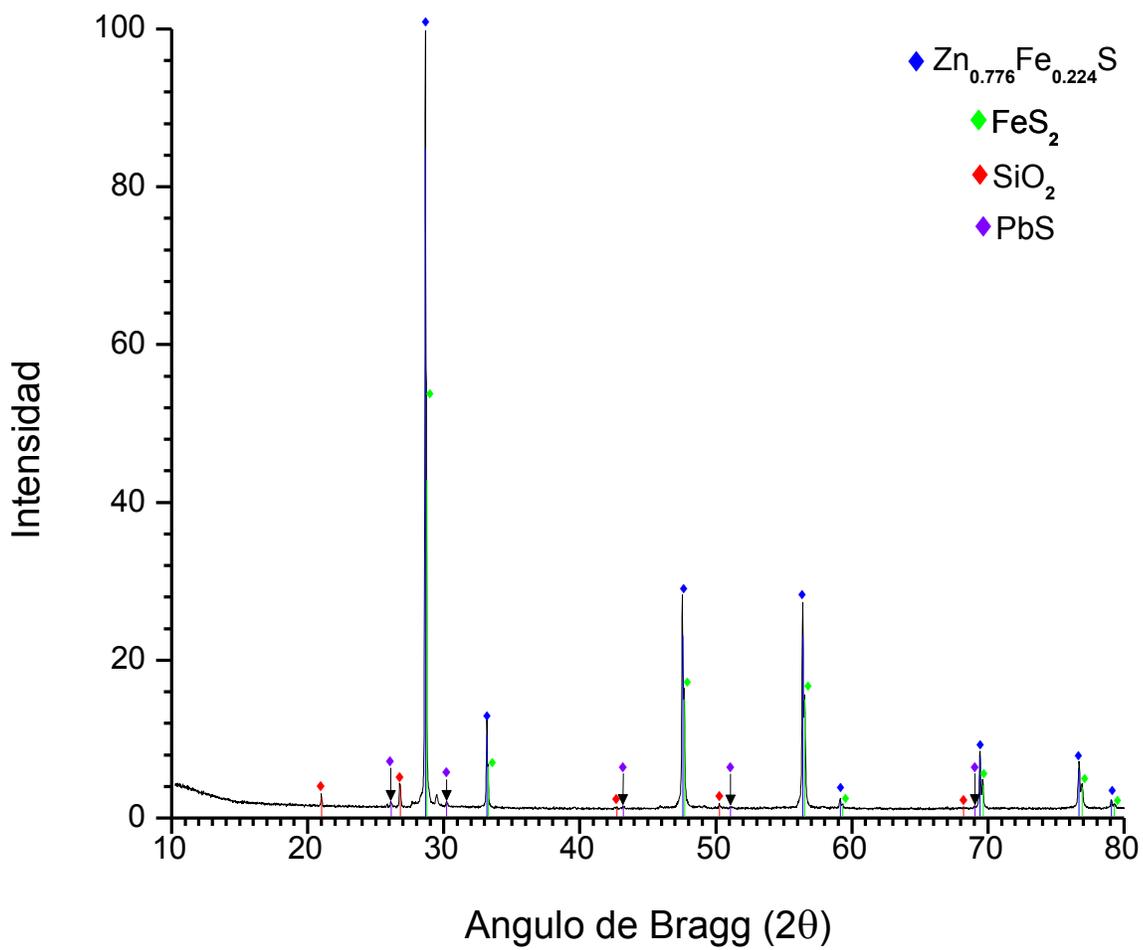


Figura 11. Difractograma de concentrado mineral, patrones de difracción de rayos X de Galena (*Pbs*).

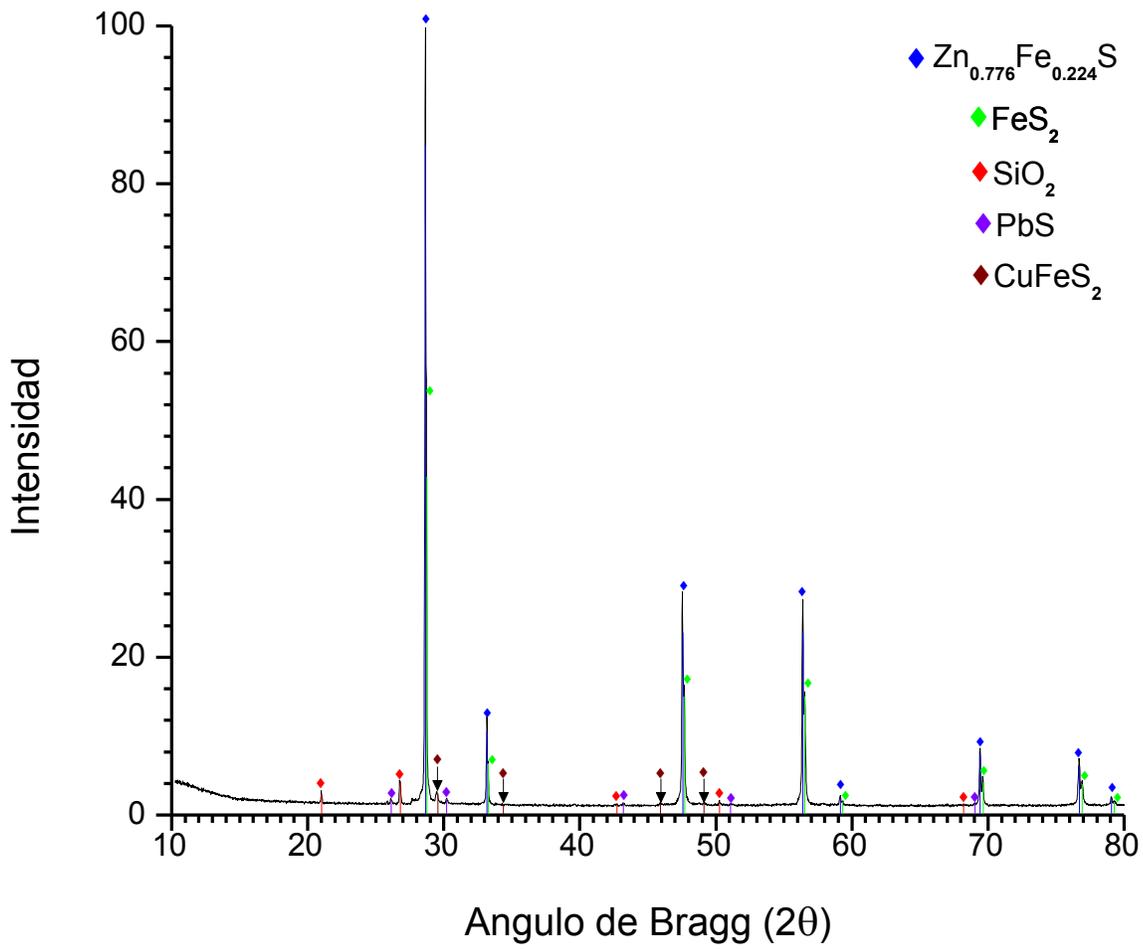


Figura 12. Difractograma de concentrado mineral, patrones de difracción de rayos X de Calcopirita ($CuFeS_2$).

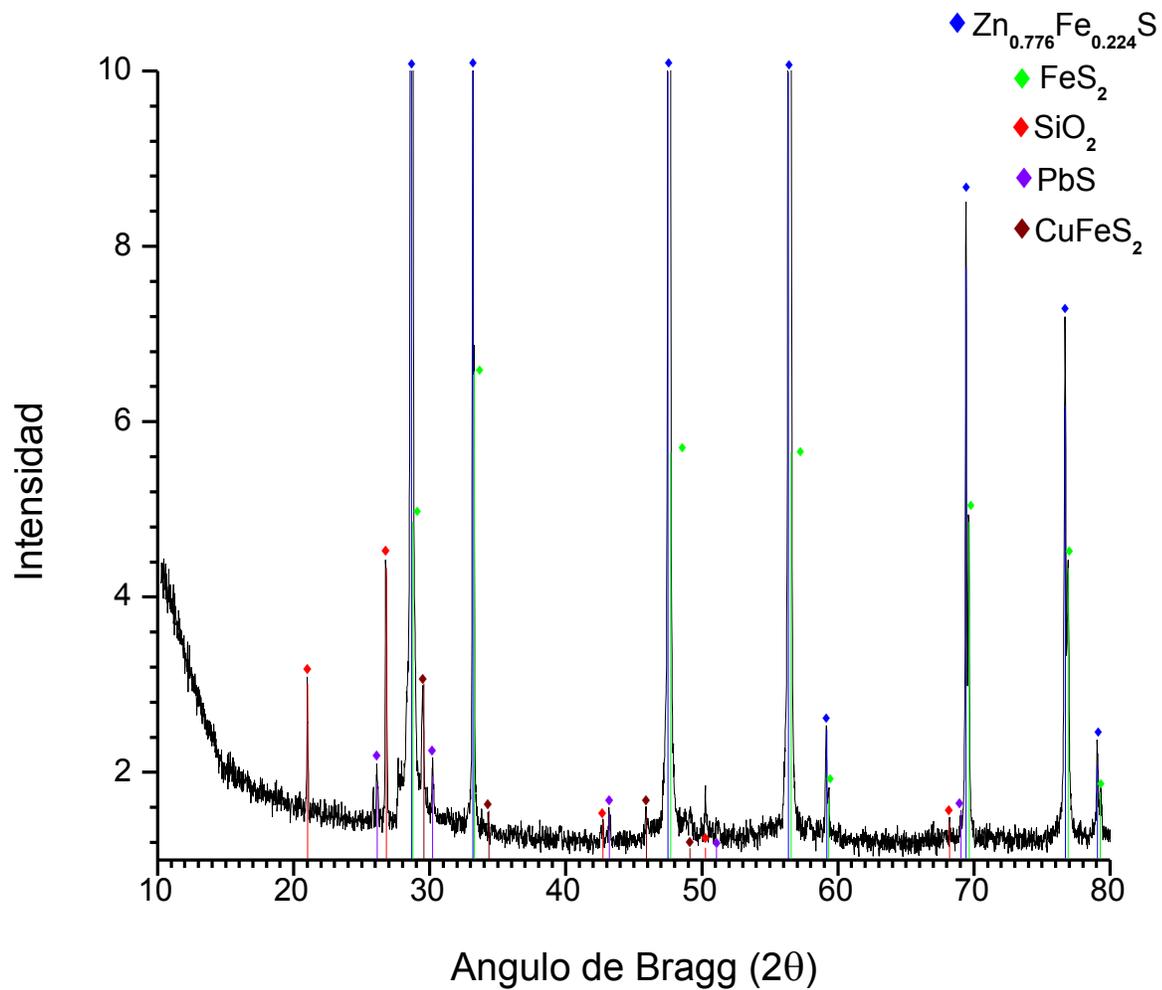


Figura 13. Acercamiento del difractograma de concentrado mineral.

Las fases minerales así como el porcentaje que representan del concentrado, se muestran en la Tabla 4. Se puede observar que no se presenta ninguna fase que contenga plata, esto es ya que los minerales que la contiene, no representan un porcentaje considerable del concentrado. Para que el análisis sea confiable, la fase debe representar al menos el 1% de la muestra.

Tabla 4. Principales fases minerales presentes en el concentrado mineral.

Fase mineral	%
Esfalerita ($Zn_{0.776}Fe_{0.224}S$)	69
Cuarzo (SiO_2)	24
Pirita (FeS_2)	5
Calcopirita ($CuFeS_2$)	1
Galena (PbS)	1

Como se presentó en el análisis cuantitativo de los metales de la Tabla 3, la cantidad de plata representa aproximadamente el 0.2%, por lo que está por debajo del límite de detección del análisis por XRD, el cual tiene como límite 1% de cantidad mínima para su detección, lo que dificulta la identificación de las fases minerales en las que está presente la Plata. Mediante el uso de un residuo mineral previamente pretratado por medio de ozono (O_3), se realiza la disolución de esfalerita ($Zn_{0.776}Fe_{0.224}S$) y pirita (FeS_2), este proceso no ataca las fases de plata, puesto que se realiza un análisis de la solución resultante de este tratamiento mediante absorción atómica, sin que se encuentre una cantidad de plata considerable que proporcione la evidencia de disolución. El propósito de este tratamiento era de destruir los minerales más representativos (esfalerita y pirita) sin que las fases de plata se vean alteradas. Conforme los minerales representativos disminuyan, el porcentaje de las fases de Plata se incrementara, ofreciéndonos la posibilidad de detectar dichas fases.

Con el residuo mineral obtenidos después de varios tratamientos de O_3 , se realiza nuevamente el análisis de difracción de rayos X, con la finalidad de observar las diferentes fases de plata presentes, este análisis se presenta en las figuras de la 14 a la 16.

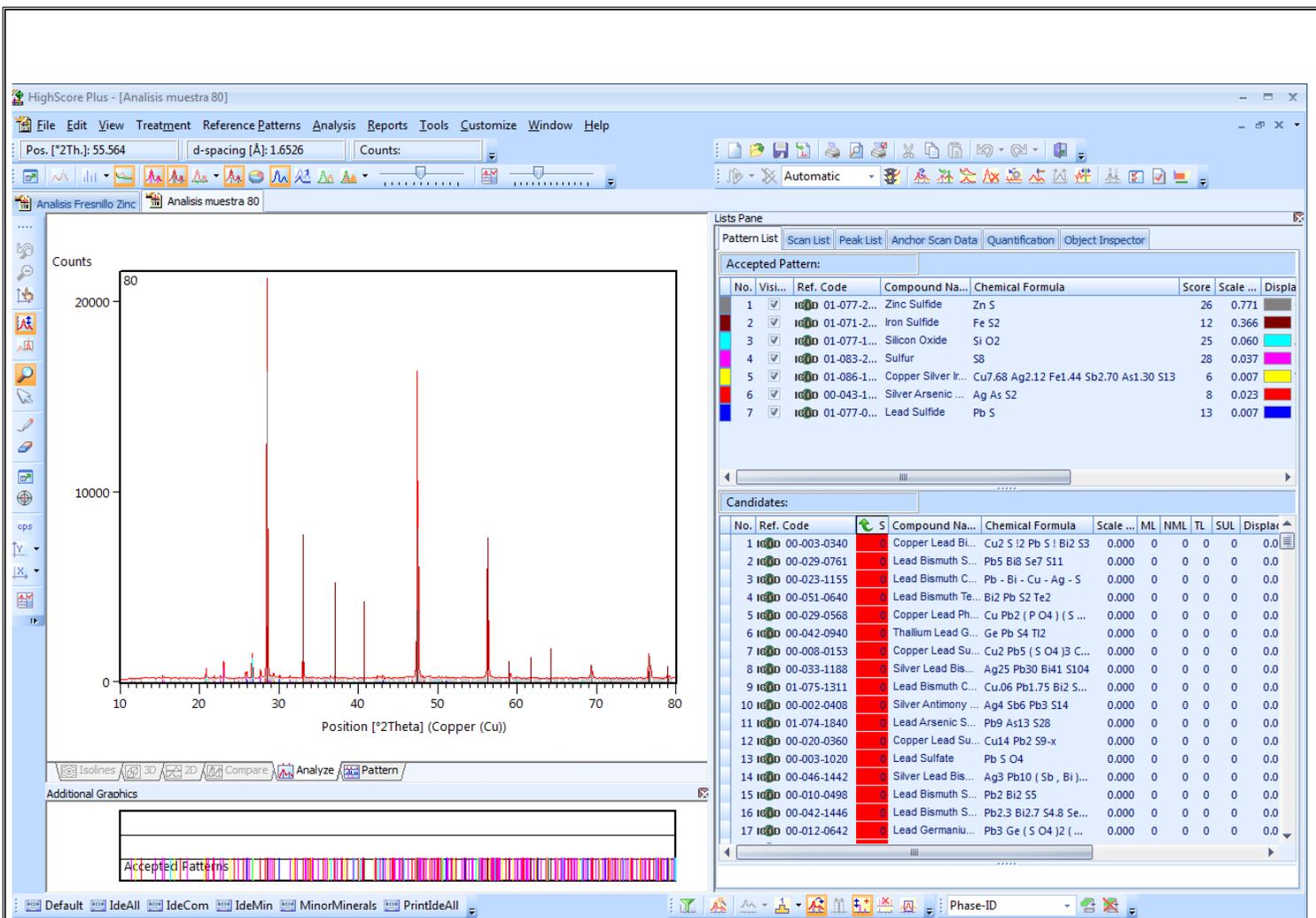


Figura 14. Análisis del concentrado mineral tratado con O₃, con el software X'Pert HighScore Plus.

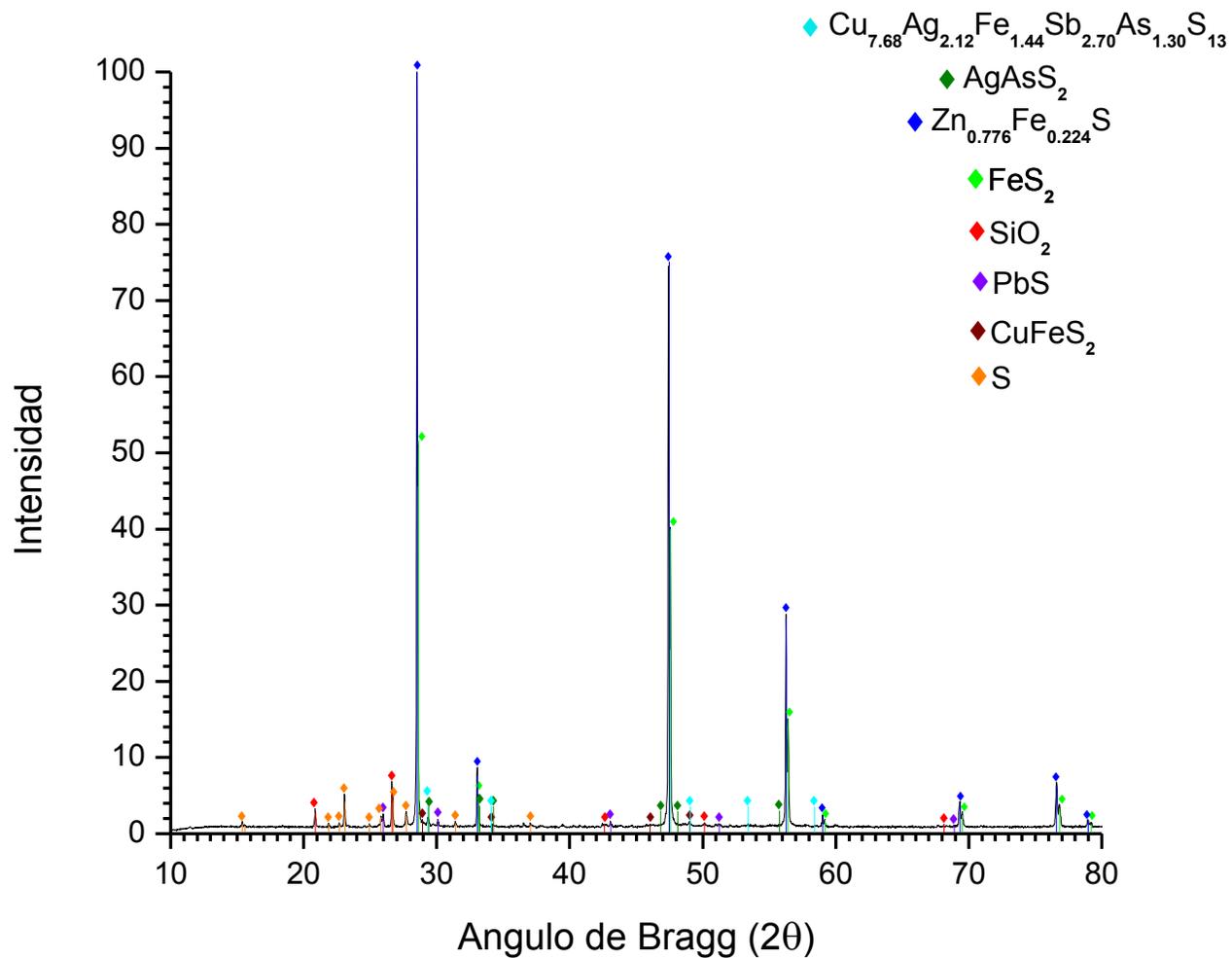


Figura 15. Difractograma de concentrado mineral tratado con O_3 .

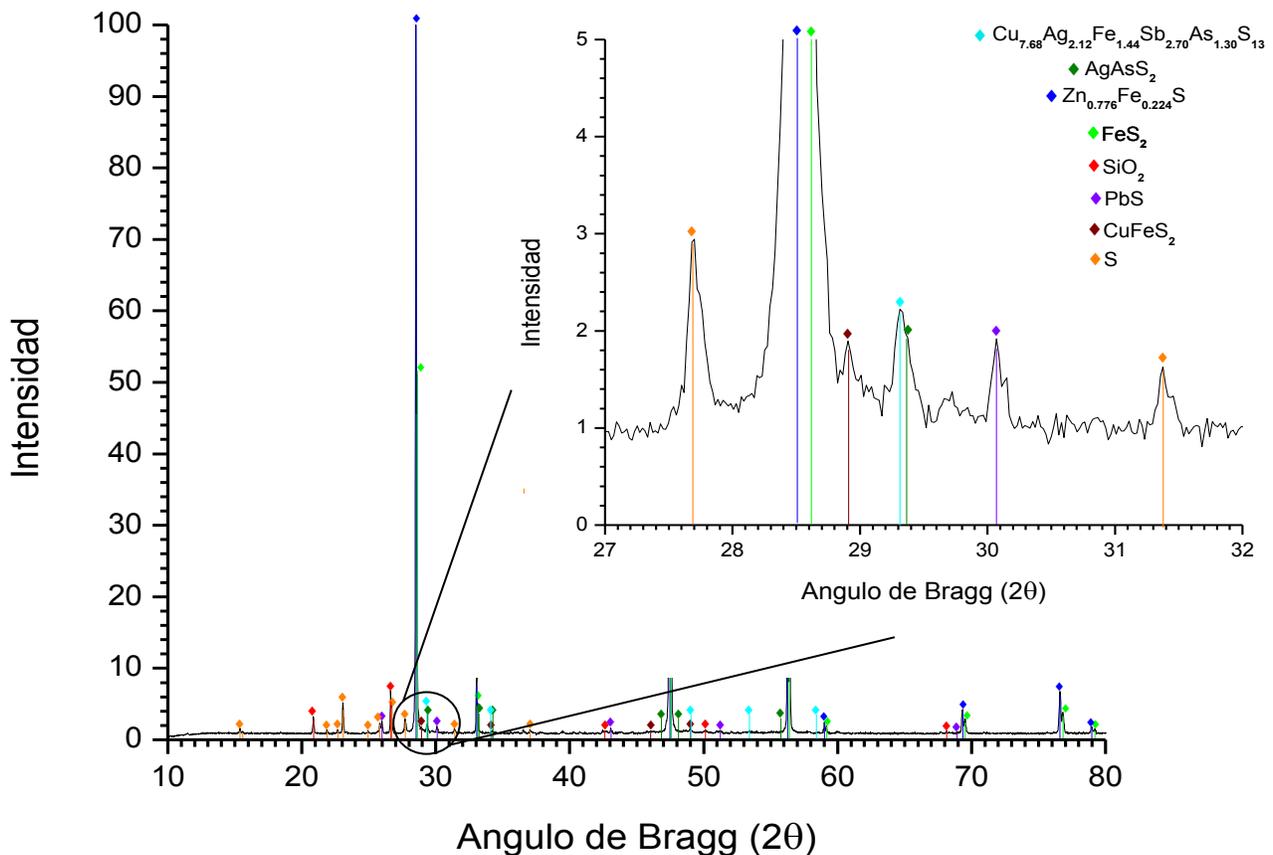


Figura 16. Acercamiento del difractograma de concentrado mineral tratado con O_3 .

Los resultados de este análisis muestran la presencia fases de plata presentes, las cuales son:



A pesar de la baja cantidad de fases minerales de plata, se hace fehaciente la presencia de complejos minerales de sulfuro de plata, a partir de lo cual se especula que esto podría ocasionar en gran medida, la naturaleza refractaria del mineral respecto a la extracción de plata. Sin embargo hace falta una serie de análisis complementarios para la confirmación absoluta de dichas fases, así como resultados experimentales de los procesos de lixiviación que confirmen la idea especulativa de la naturaleza refractaria del mineral.

El análisis vía Microscopia de Barrido Electrónico (SEM), se realizó sobre una muestra de concentrado mineral, los resultados de este análisis se muestran en las siguientes figuras.

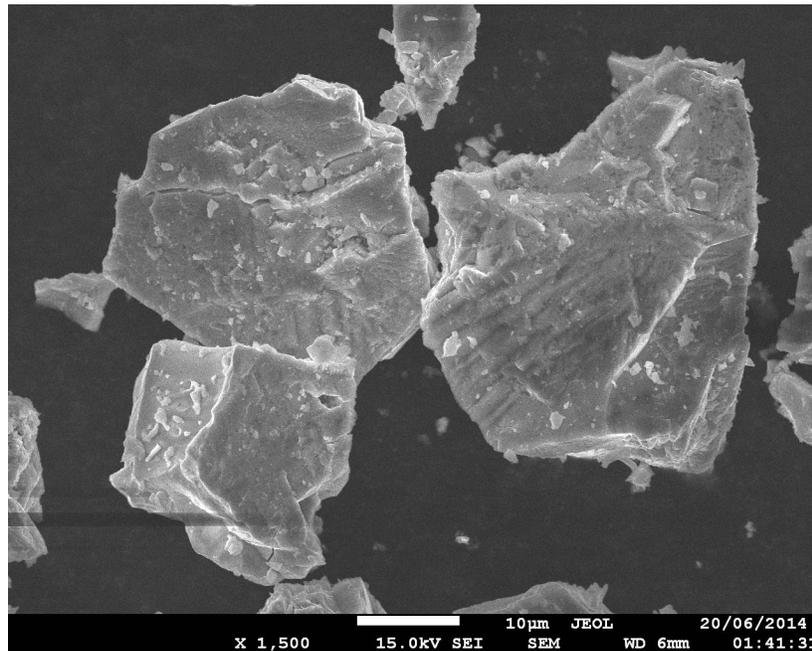


Figura 17. Imagen de microscopia de barrido electrónico para el concentrado mineral original, con un aumento de 1,500.

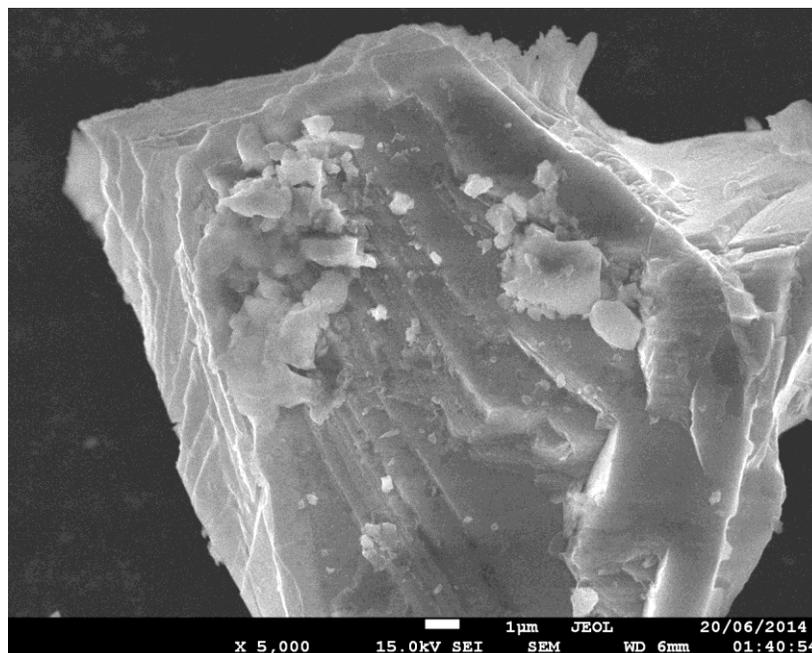


Figura 18. Imagen de microscopia de barrido electrónico para el concentrado mineral original, con un aumento de 5,000.

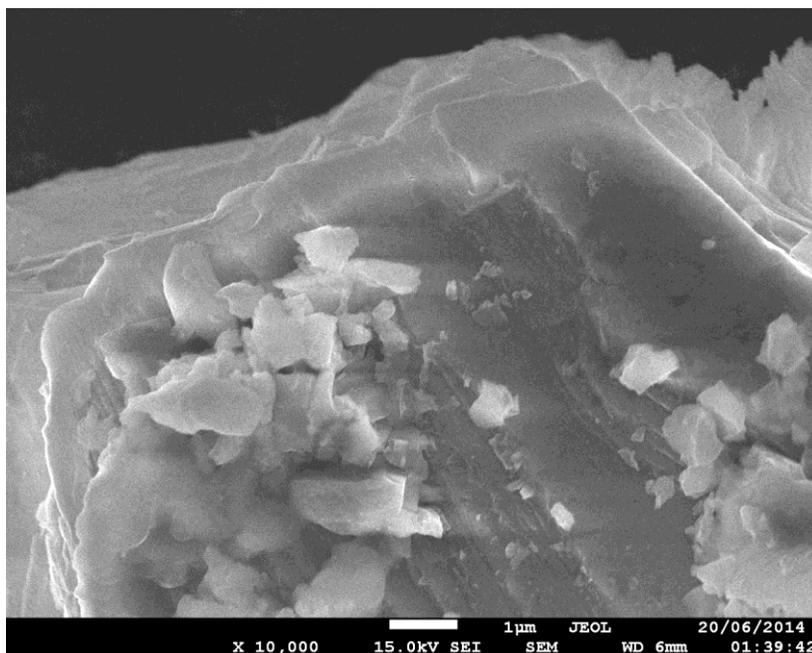


Figura 19. Imagen de microscopia de barrido electrónico para el concentrado mineral original, con un aumento de 10,000.

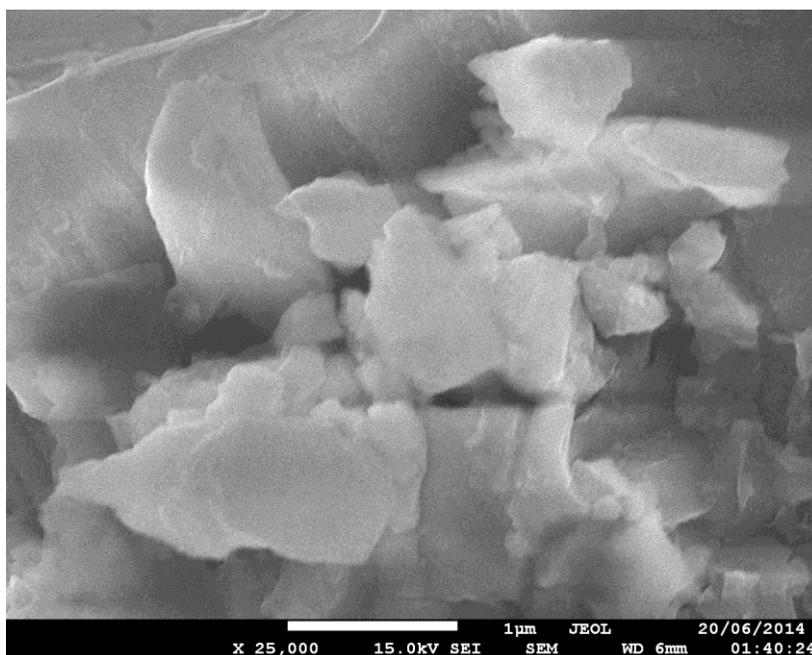


Figura 20. Imagen de microscopia de barrido electrónico para el concentrado mineral original, con un aumento de 25,000.

Como se constata en las figuras anteriores, se aprecia una morfología definida, correspondiente a la naturaleza cristalina de los minerales, sin embargo no se detectan morfologías cristalinas distintas, a partir de lo cual se infiere la nula presencia otras fases minerales en las inmediaciones de la superficie. Lo anterior da señales de que es muy probable que dichas fases de Plata encontradas vía el análisis de XRD, se encuentran ocluidas, como se ha planteado, para confirmar esto se realiza el siguiente análisis.

Al igual que el análisis por XRD, el límite de detección para la microscopia de barrido electrónico (SEM), es como mínimo 1% de porcentaje de la fase que se pretende analizar. Por lo tanto, al igual que en el estudio realizado por XRD se hace uso de una muestra del residuo mineral previamente pretratado mediante ozono (O_3), con el fin de analizar si algunas de las fases de plata, se encuentra ocluida en el matriz mineral. Dado que la cantidad de plata es relativamente escasa, el principal problema es encontrarla; por lo que se realizó una serie de estudios más allá de simple microscopia de barrido electrónico. El primer análisis sobre le muestra es por medio de Contraste Z, el cual tiene como fin resaltar la plata de los demás elementos, es decir contrasta los diversos electrones dispersados y solo resalta aquellos que corresponden al elemento de plata; este contraste se observa como las partes brillantes de la figura central perteneciente a la Figura 21, la cual comparándola con las figuras adjuntas, dan una idea de donde se encuentra la plata.

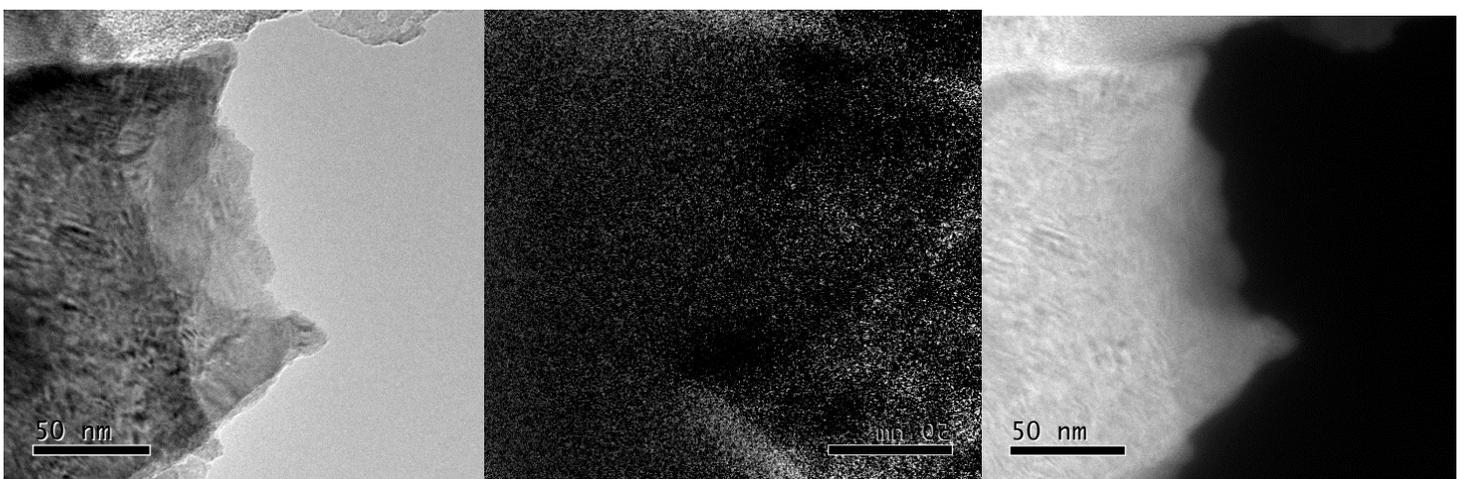


Figura 21. Imagen vía EFTEM, para contrastar y visualizar la plata presente.

Sin embargo, el anterior análisis muestra a la plata bastante dispersa a lo largo de la zona escogida, por lo cual se procede a realizar estudios basados en otra técnica, llamada TEM (Transmission Electron Microscopy). El objetivo de este nuevo análisis es poder encontrar una zona la cual exponga de forma evidente alguna de las fases de plata.

Durante este análisis se encontró una partícula la cual consistió principalmente de arsénico, azufre y plata, corroborando una de las fases hallada vía XRD, esta partícula se encuentra prácticamente libre, expuesta al medio como se muestra en la Figura 22, lo que permite inferir que es esta fase, la que es lixiviada durante el proceso convencional, sin ningún pretratamiento. La Tabla 5 muestra la composición de dicha partícula.

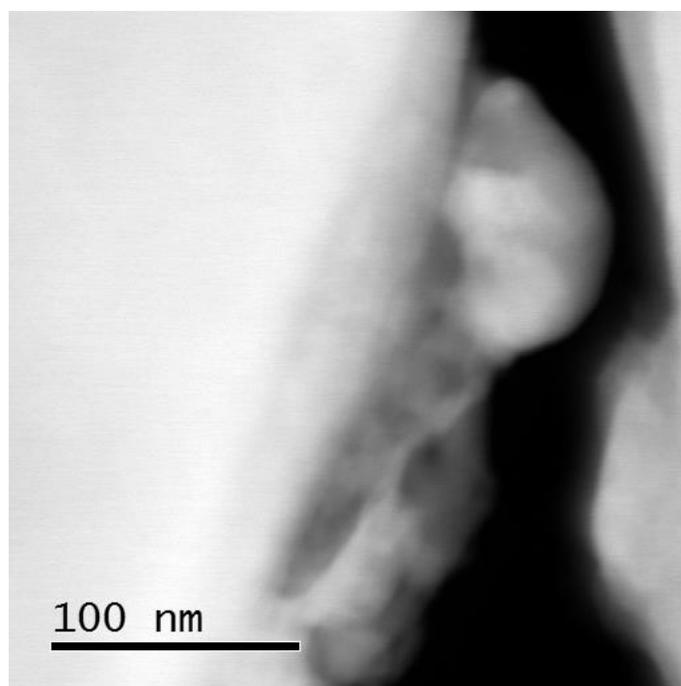


Figura 22. Imagen vía TEM de partícula de Smithita ($AgAsS_2$) expuesta.

Tabla 5. Composición de la partícula libre.

Elemento	%
Plata (Ag)	48.23
Arsénico (As)	23.1
Azufre (S)	28.67

En otra región del concentrado mineral, se observó una partícula con características interesantes, la cual se presenta en la Figura 23. En dicha imagen se aprecia una franja distintiva que divide a la partícula, se observa claramente que la franja está compuesta por una fase mineral diferente que la que constituye a la mayoría de la partícula. Para corroborar dicha idea se hace uso de un análisis adicional acoplada al TEM, este análisis es por medio de EDS (Energy Dispersive Spectrometer), el cual proporciona la composición química de cierta región elegida. La Figura 24 presenta el EDS de la franja ocluida marcada con la leyenda Spectrum 1 en la Figura 23 y la Tabla 6 su composición.

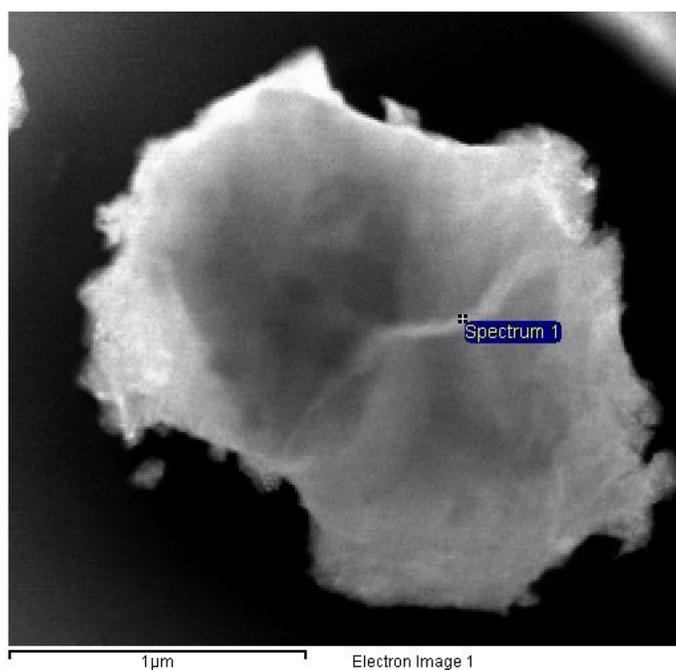


Figura 23. Imagen vía TEM de partícula mineral con incrustación de otra fase.

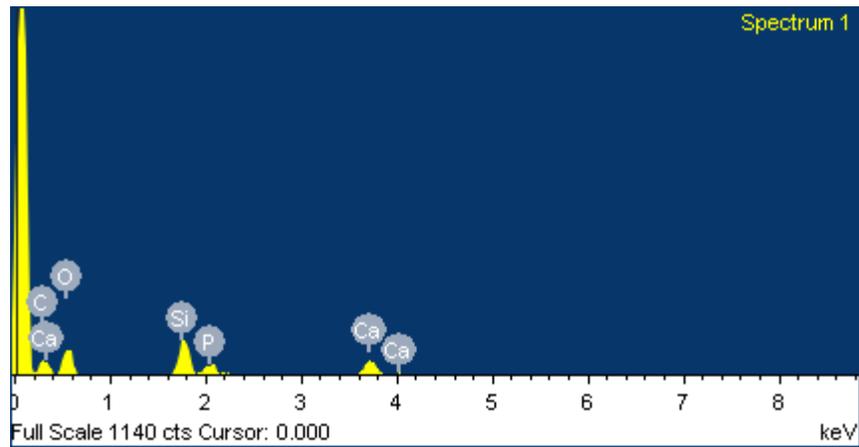


Figura 24. EDS de la región marcada con la leyenda Spectrum 1.

Tabla 6. Composición de la región marcada con la leyenda Spectrum 1.

Elemento	%
Carbono (<i>C</i>)	24.17
Oxígeno (<i>O</i>)	40.82
Silicio (<i>Si</i>)	21.22
Calcio (<i>Ca</i>)	9.18
Fosforo (<i>P</i>)	4.61

A partir de la composición prestada, es posible inferir que esta franja está compuesta en mayor parte por Cuarzo (SiO_2).

Las imágenes así como los EDS de las regiones adyacentes se muestran en las Figuras 25, 26, 27, y 28. La composición proporcionadas por los EDS se presentan en la Tabla 7.

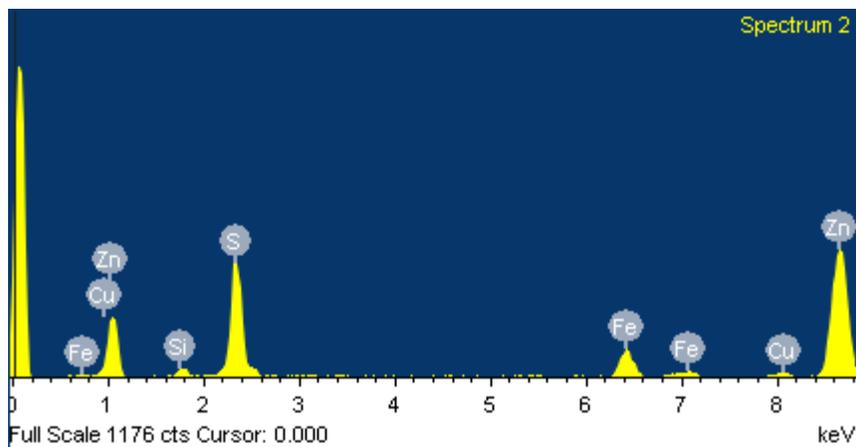


Figura 25. EDS de la región marcada con la leyenda Spectrum 2.

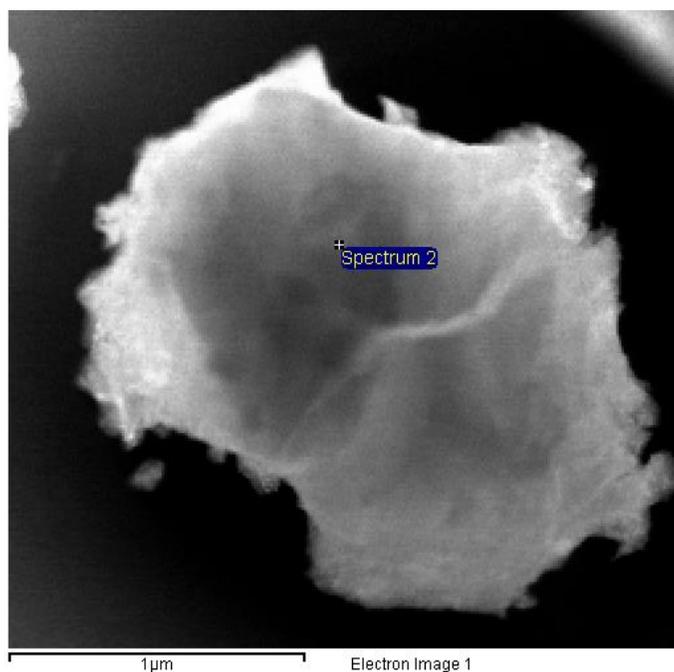


Figura 26. Imagen vía TEM de partícula mineral sobre la región con leyenda Spectrum 2.

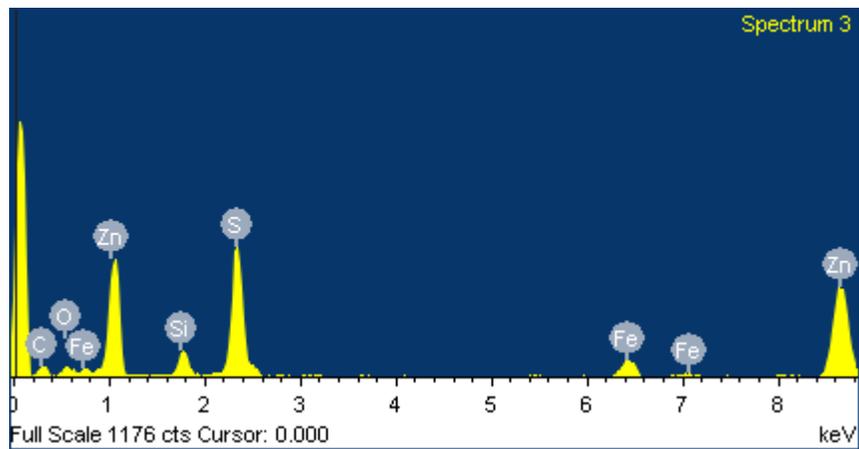


Figura 27. EDS de la región marcada con la leyenda Spectrum 3.

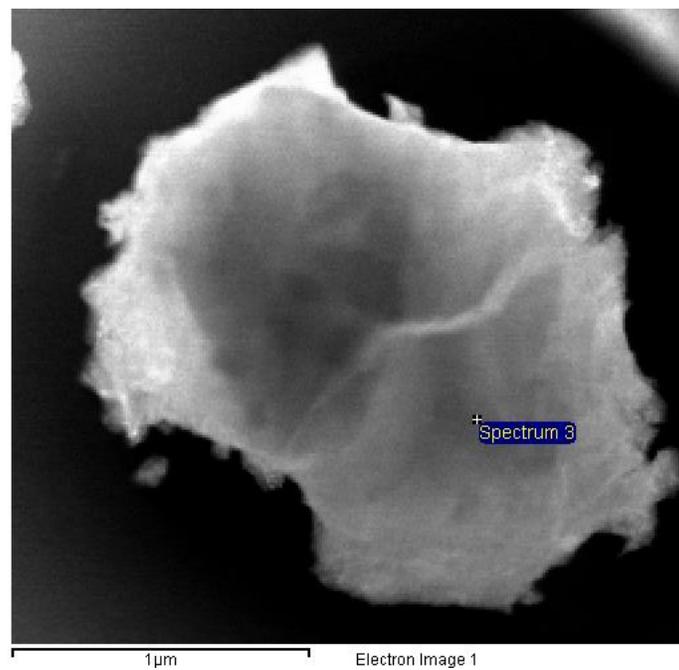


Figura 28. Imagen vía TEM de partícula mineral sobre la región con leyenda Spectrum 3.

Tabla 7. Composición de regiones Spectrum 2 y Spectrum 3 vía EDS.

Región Spectrum 2		Región Spectrum 3	
Elemento	%	Elemento	%
Cobre (<i>Cu</i>)	1.43	Carbono (<i>C</i>)	13.3
Oxígeno (<i>O</i>)	2.96	Oxígeno (<i>O</i>)	7.09
Silicio (<i>Si</i>)	2.87	Silicio (<i>Si</i>)	7.33
Azufre (<i>S</i>)	37.79	Azufre (<i>S</i>)	32.28
Hierro (<i>Fe</i>)	8.70	Hierro (<i>Fe</i>)	4.86
Cinc (<i>Zn</i>)	49.22	Cinc (<i>Zn</i>)	30.14

A partir de los elementos mostrados en la Tabla 6, se corrobora que la partícula que se muestra en las imágenes anteriores, está constituida principalmente por Esfalerita ($Zn_{0.776}Fe_{0.224}S$), el principal mineral presente.

Después del análisis anterior, se realiza un acercamiento en una hendidura del Cuarzo (SiO_2) al final de la franja que forma este a través de la partícula de Esfalerita. La región descrita anteriormente se presenta en la Figura 29, en donde se observa dos fases diferentes, una de las cuales parecería ocluida dentro de la otra fase, al igual que los estudios anteriores presentados, se realiza un EDS en cada región para corroborar su composición y así cerciorarse de las fases minerales.

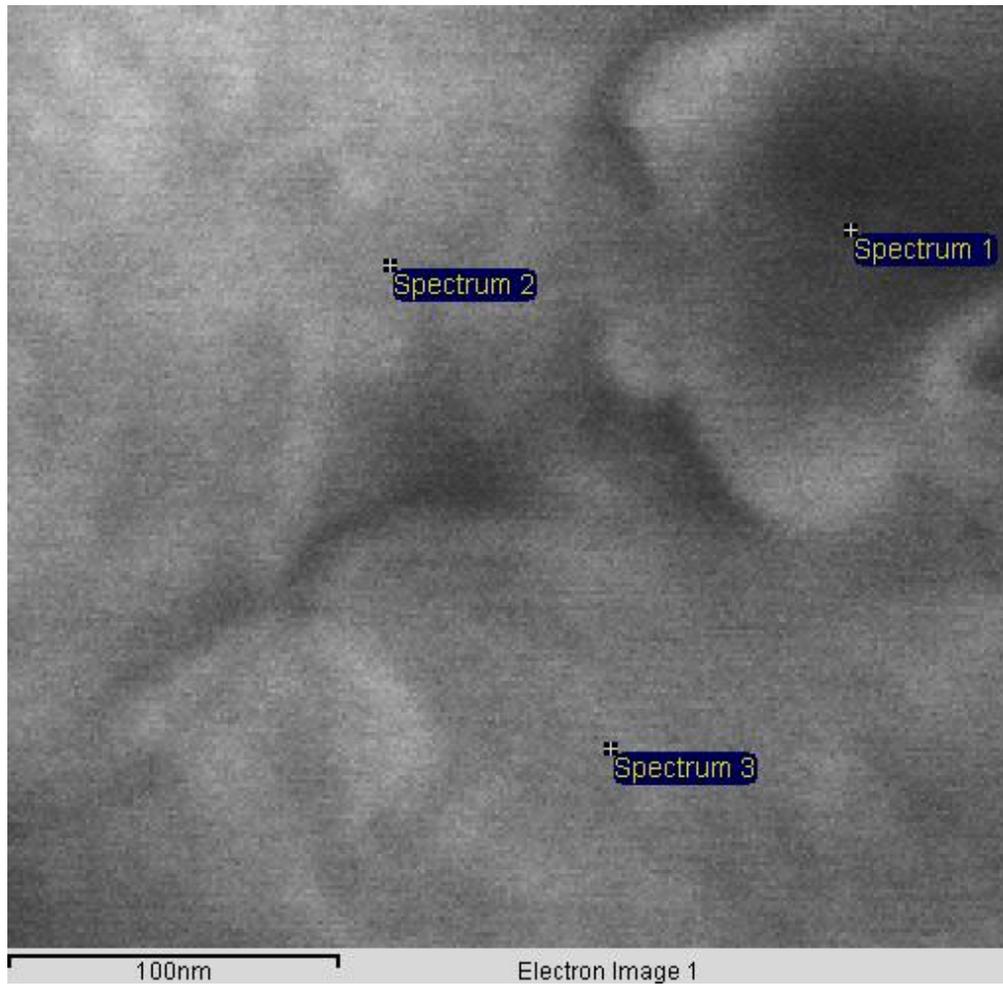


Figura 29. Imagen vía TEM de partícula mineral sobre la región donde una partícula de mineral de plata se encuentra ocluida.

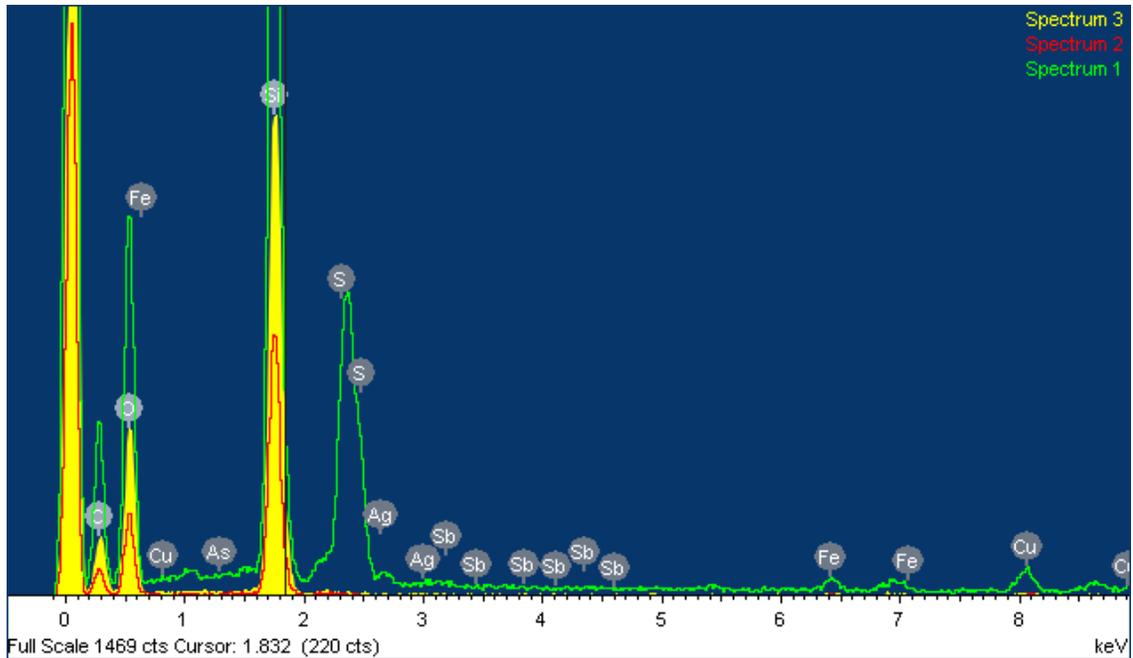


Figura 30. EDS de la región marcada con la leyenda Spectrum 3.

Claramente se puede observar en el EDS que las regiones Spectrum 2 y Spectrum 3, tiene composiciones similares, las cuales se presentan en la tabla 8. Mientras que para la región Spectrum 1, se tiene los componentes químicos de la fase Tetraedrita $Cu_{7.68}Ag_{2.12}Fe_{1.44}Sb_{2.7}As_{1.3}S_{13}$, así como cierta cantidad de Silicio que podría ser parte del Cuarzo de la región adyacente, de igual forma la cantidad de Hierro, Cobre y Azufre excedentes podrían ser parte de la Pirita (FeS_2) que podría ocluir al mineral de Plata, además de una pequeña cantidad de Calcopirita ($CuFeS_2$).

Tabla 8. Composición de regiones Spectrum 1, Spectrum 2 y Spectrum 3 vía EDS.

Región Spectrum 1		Región Spectrum 2		Región Spectrum 3	
Elemento	%	Elemento	%	Elemento	%
Azufre (<i>S</i>)	60.85	Carbono (<i>C</i>)	9.62	Carbono (<i>C</i>)	10.46
Hierro (<i>Fe</i>)	19.03	Oxígeno (<i>O</i>)	28.01	Oxígeno (<i>O</i>)	29.84
Cobre (<i>Cu</i>)	14.18	Silicio (<i>Si</i>)	62.36	Silicio (<i>Si</i>)	59.7
Plata (<i>Ag</i>)	3.82				
Arsénico (<i>As</i>)	2.07				
Antimonio (<i>Sb</i>)	0.04				

A partir de los resultados anteriores, se confirma de forma fehaciente la existencia de fases complejas de plata, en especial de la fase Tetraedrita la cual posee una composición bastante complicada.

La partícula de Tetraedrita $Cu_{7.68}Ag_{2.12}Fe_{1.44}Sb_{2.7}As_{1.3}S_{13}$ encontrada durante el análisis, aparentemente se encuentra acompañada de Pirita (FeS_2) y Calcopirita ($CuFeS_2$), debido a los excedentes de hierro, cobre y azufre, minerales los cuales podrían estar de alguna forma asociados al Cuarzo.

En el estudio de EDS que se presenta en la Figura 30, es posible observar que el pico correspondiente a Hierro, es alto en comparación con los demás metales, con lo cual se puede inferir la posibilidad de que también la Tetraedrita $Cu_{7.68}Ag_{2.12}Fe_{1.44}Sb_{2.7}As_{1.3}S_{13}$ y en algunos casos la Smithita $AgAsS_2$, estén asociadas con la Pirita FeS_2 , por lo cual es probable que esta ocluya a dichas fases de Plata. Sin embargo es necesario el análisis de los resultados experimentales de los procesos de lixiviación con y sin pretratamiento previo, que confirmen dichas ideas.

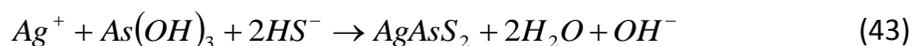
5.3 Análisis termodinámico

Mediante los Diagramas de tipo Pourbaix, se describe el comportamiento de los minerales comprendidos en el estudio, cuando estos se someten a procesos de reducción y oxidación. Este tipo de diagramas ayuda a conocer las especies estables durante los procesos redox y complejación.

Los diagramas de Pourbaix muestran las especies termodinámicamente estables para un sistema acuoso. La aplicación de estos diagramas es fundamental para saber si es posible la formación de especies deseadas (evitando la formación de especies no deseadas) en los procesos de síntesis inorgánicas. Se puede favorecer la existencia de ciertas especies químicas mediante el control de los valores de pH y potenciales de óxido-reducción de las especies presentes (Delahay, 1950). En este caso, estos diagramas ayudan a visualizar las especies que se podría formar bajo determinadas condiciones de trabajo. Estos diagramas se elaboran integrando los balances de especies químicas con el equilibrio químico de las reacciones redox y de complejación.

El análisis se enfatiza en las dos fases presentes de plata, es decir Smithita $AgAsS_2$ y Tetraedrita $Cu_{7.68}Ag_{2.12}Fe_{1.44}Sb_{2.7}As_{1.3}S_{13}$. Para poder construir los diagramas de Pourbaix de estos minerales se necesitaron datos termodinámicos específicos de cada fase (Robert et al. 1990, Bryndzia y Kleppa 1989), a partir de los cuales es posible obtener las constantes de equilibrio para las reacciones de formación de los minerales de interés propuestos (Smithita y Tetraedrita).

En primera instancia se analizó el comportamiento de la Smithita ($AgAsS_2$), la cual se forma a partir de la siguiente reacción propuesta:



Cabe mencionar que las especies $As(OH)_3$ y HS^- son seleccionadas por el software MEDUSA® para As(III) y S(-II), respectivamente.

La energía libre de Gibbs de la reacción se obtuvo de la siguiente forma:

$$\Delta G_{rxn} = \Delta G_{f AgAsS_2} + 2\Delta G_{f H_2O} + \Delta G_{f OH^-} - \Delta G_{f Ag^+} - \Delta G_{f As(OH)_3} - 2\Delta G_{f HS^-} \quad (44)$$

Las energías libres de formación de cada compuesto involucrado en la reacción se presentan a continuación.

$$\Delta G_{f AgAsS_2} = -103.97 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta G_{f H_2O} = -237.1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta G_{f OH^-} = -157.2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta G_{f Ag^+} = 77.1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta G_{f As(OH)_3} = -639.8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta G_{f HS^-} = 13 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Por lo que la energía libre de la reacción es:

$$\Delta G_{rxn} = -198.69 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (45)$$

Con lo cual se obtiene el log K

$$\log K = \frac{-\Delta G_{rxn}}{2.303RT} \quad (46)$$

$$\log K = 34.82 \quad (47)$$

En la Figura 31 se observa en el eje vertical los potenciales redox para la oxidación de las diferentes fases que se forman a partir de los elementos precursores de la fase de interés es decir la Smithita ($AgAsS_2$). Se puede notar que dicha fase de plata (Smithita) es estable solo en un rango de pH de 9-12, así como un rango de potenciales entre los -0.37 y -0.47 V, a partir de esto se puede inferir que es posible lixiviar dicha fase bajo las condiciones de operación del proceso de lixiviación planteado, las cuales se situaba en un pH de 1.5 y un potencial entre 0.3-0.4 V.

$$[\text{As}(\text{OH})_3]_{\text{TOT}} = 0.10 \text{ mM}$$

$$[\text{Ag}^+]_{\text{TOT}} = 10.00 \text{ } \mu\text{M}$$

$$[\text{HS}^-]_{\text{TOT}} = 10.00 \text{ mM}$$

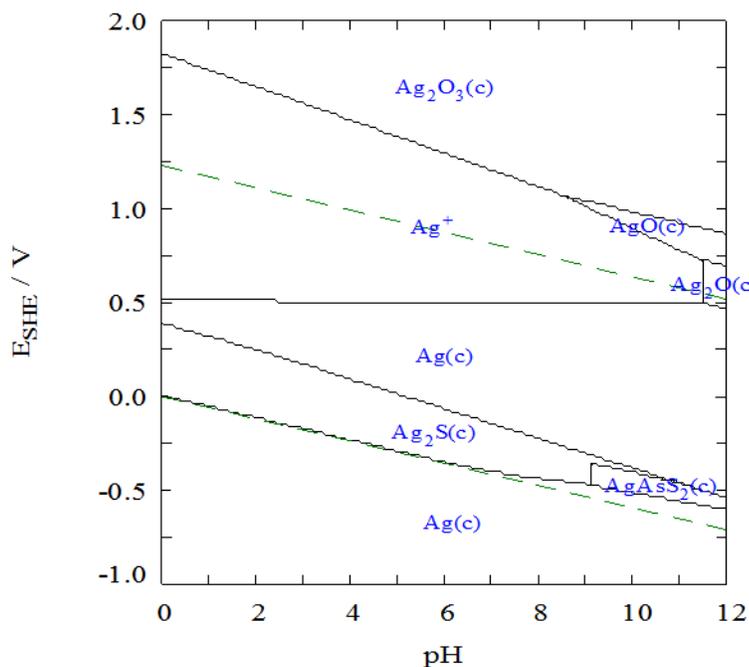


Figura 31. Diagramas de Pourbaix para complejos de Plata y la formación de la Smithita (AgAsS_2).

Para el caso de la Tetraedrita $\text{Cu}_{7.68}\text{Ag}_{2.12}\text{Fe}_{1.44}\text{Sb}_{2.7}\text{As}_{1.3}\text{S}_{13}$, la cual tiene una composición mucho más compleja, se aproximó de la siguiente manera $\text{Cu}_{10}\text{ZnAg}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, la cual se forma a partir de la siguiente reacción propuesta:



La energía libre de Gibbs de la reacción se obtuvo de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{rxn}} = & \Delta G_{\text{f Cu}_{10}\text{ZnAg}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}} + 12\Delta G_{\text{f H}_2\text{O}} + \Delta G_{\text{f H}^+} \\ & - 10\Delta G_{\text{f Cu}^+} - \Delta G_{\text{f Zn}^{2+}} - 2\Delta G_{\text{f Ag}^+} - 4\Delta G_{\text{f Sb}(\text{OH})_3} - 13\Delta G_{\text{f HS}^-} \end{aligned} \quad (49)$$

Las energías libres de formación de cada compuesto involucrado en la reacción se presentan a continuación.

$$\Delta G_{f \text{ Cu}_{10}\text{ZnAg}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}} = -1697.77 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta G_{f \text{ H}_2\text{O}} = -237.1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta G_{f \text{ H}^+} = 0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta G_{f \text{ Cu}^+} = 50 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta G_{f \text{ Zn}^{2+}} = 147.06 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta G_{f \text{ Ag}^+} = 77.1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta G_{f \text{ Sb(OH)}_3} = -644.83 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta G_{f \text{ HS}^-} = 13 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Por lo que la energía libre de la reacción es:

$$\Delta G_{rxn} = -2639.79 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (50)$$

Con lo cual podemos obtener el log K

$$\log K = \frac{-\Delta G_{rxn}}{2.303RT} \quad (51)$$

$$\log K = 462.64 \quad (52)$$

En la Figura 32 se observa las diferentes fases que se forman a partir de los elementos precursores de la Tetraedrita ($\text{Cu}_{10}\text{ZnAg}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$). Se puede notar que la fase de Plata Tetraedrita es estable a lo largo de un pH de 0-12, así como en un intervalo amplio de potenciales, para el caso de las condiciones de operación de la solución lixiviante es decir un pH de 1.5 y un potencial entre 0.3-0.4 V, se mantiene estable lo que podría explicar en primera instancia los niveles bajo de extracción obtenidos en los procesos de lixiviación convencionales.

$[Ag^+]_{TOT} = 0.84 \text{ mM}$
 $[Zn^{2+}]_{TOT} = 370.00 \text{ mM}$
 $[Cu^+]_{TOT} = 5.09 \text{ mM}$
 $[HS^-]_{TOT} = 500.00 \text{ mM}$
 $[Sb(OH)_3]_{TOT} = 0.13 \text{ mM}$

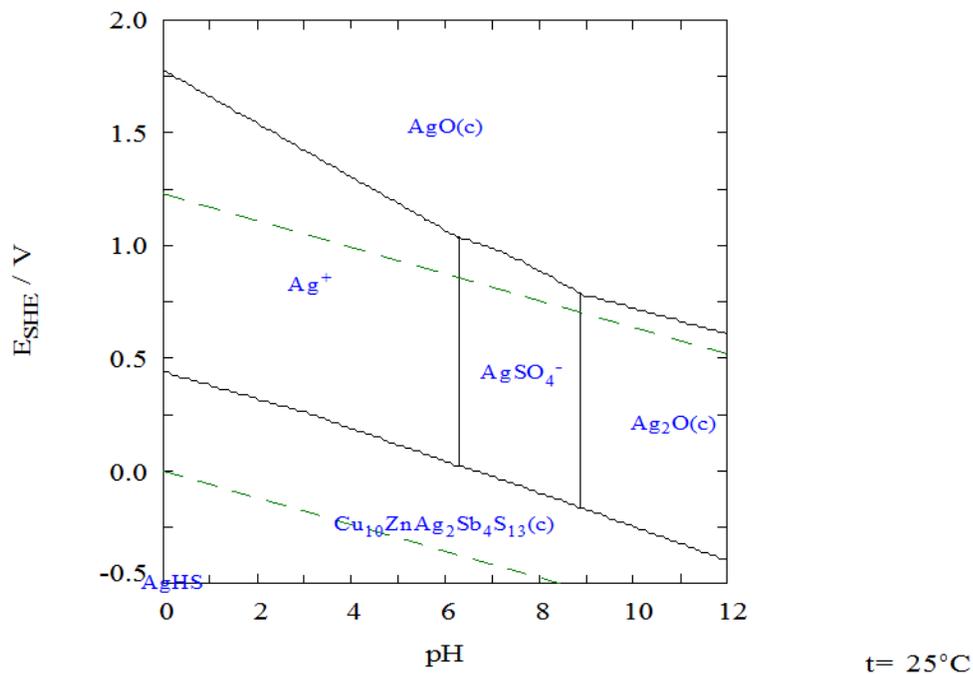


Figura 32. Diagramas de Pourbaix para complejos de Plata y la formación de la Tetraedrita ($Cu_{10}ZnAg_2Sb_4S_{13}$).

Para poder analizar la capacidad de la Tiourea $CS(NH_2)_2$ para complejar la Plata proveniente de la Tetraedrita, se realizó un diagrama similar al anterior, en el cual se han introducido las reacciones de complejación de la Tiourea con la Plata, así como la descomposición de la Tiourea a Sulfuro de Formamidina ($DSFA$), causado por un elevado nivel de oxidación de la solución. La interacción de la Tiourea y la Tetraedrita se muestra en la Figura 33, en donde se observa que la Tiourea es capaz de complejar la plata y mantenerse estable en potenciales lo suficientemente elevados para poder oxidar la Tetraedrita, a partir de lo cual se sustenta el uso de Tiourea como agente complejante para esta fase de plata.

$[Ag^+]_{TOT} = 10.00 \mu M$ $[TU]_{TOT} = 400.00 \text{ mM}$
 $[Zn^{2+}]_{TOT} = 10.00 \mu M$ $[HS^-]_{TOT} = 10.00 \text{ mM}$
 $[Cu^+]_{TOT} = 10.00 \mu M$ $[Sb(OH)_3]_{TOT} = 10.00 \text{ mM}$

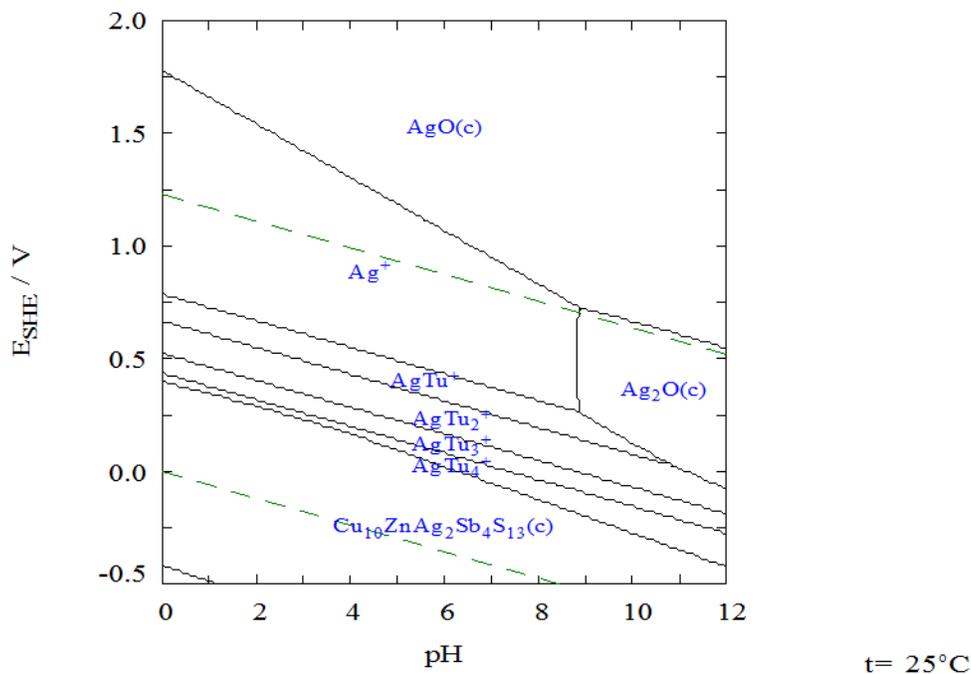


Figura 33. Diagramas de Pourbaix para Tetraedrita ($Cu_{10}ZnAg_2Sb_4S_{13}$) y Tiourea (TU).

Por otro lado en la Figura 34 se muestra un diagrama de Pourbaix para el caso de la Tiourea (TU) así como el producto de la oxidación de la misma es decir el Sulfuro de Formamidina ($DSFA$), de lo cual es posible visualizar que la descomposición de la Tiourea está muy próxima al nivel de potencial en el cual la Tetraedrita se oxida, limitando así el proceso de oxidación y complejación de la plata por parte de la Tiourea.

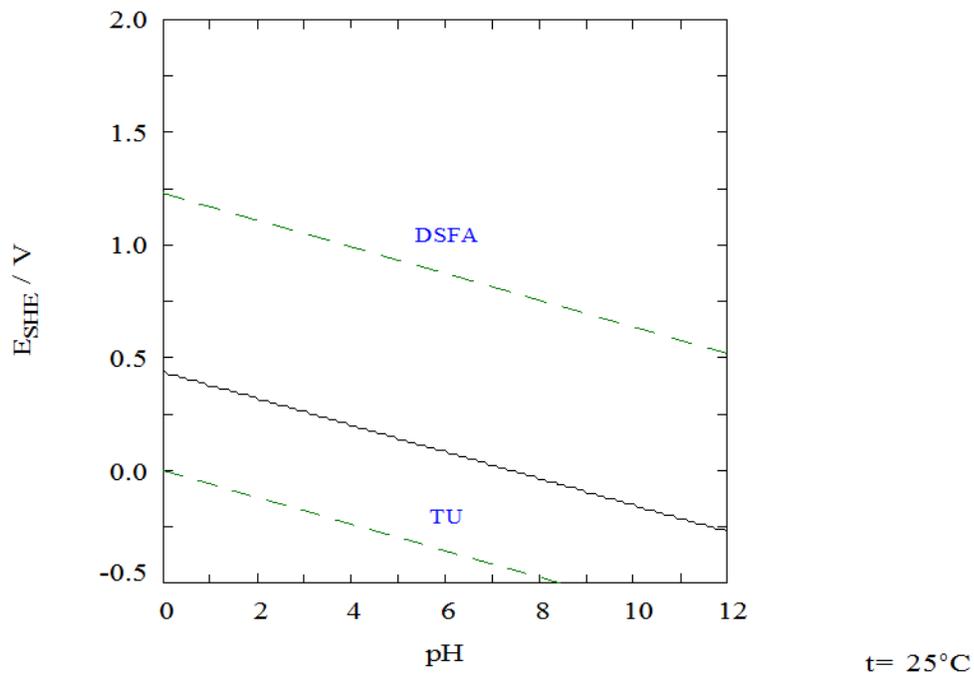


Figura 34. Diagramas de Pourbaix para Tiourea (TU) y Sulfuro de Formamidina (DSFA).

A partir del análisis realizado es posible sustentar el uso de la Tiourea como el agente complejante en esta investigación. Se debe advertir que las condiciones de operación que se han establecido podrían restringir el proceso de lixiviación, lo que posiblemente impacte en la eficiencia de dicha operación.

5.4 Lixiviación por acidotioureación y cianurción base comparativa

Se realizó un primer análisis de la efectividad de lixiviación tanto por el método propuesto en esta investigación (acidotioureación), así como por el método más comúnmente usado en la recuperación de metales preciosos (cianuración).

La finalidad de este análisis radica en dos principales objetivos; el primero es observar cuál de los dos métodos es más efectivo en cuanto a la recuperación de plata, mientras que el segundo revela el carácter refractario del concentrado mineral en cuestión.

Se realizó el proceso de lixiviación por medio de la acidotioureación bajo las condiciones previamente establecidas, esbozadas en la siguiente tabla:

Tabla 9. Condiciones de operación de la lixiviación por acidotioureación.

Peso mineral	Concentrado mineral 12 g		Volumen	250 ml
Agente Complejante	0.4 M Tiourea (Tu)		Agitación	700 rpm
Agente Oxidante	0.5 ml H ₂ O ₂ al 30%	0.0196 M H ₂ O ₂	Potencial de la solución	Sin controlar
pH	1.5		Temperatura	22 °C
-	-		Tiempo de reacción	24 horas

En la Figura 35 se aprecia los resultados del proceso de lixiviación por acidotioureación, a partir de los cuales se observa que el máximo porcentaje de recuperación vía este método es de 36.5% durante un tiempo de reacción de 24 horas, aunque sigue una tendencia ascendente.

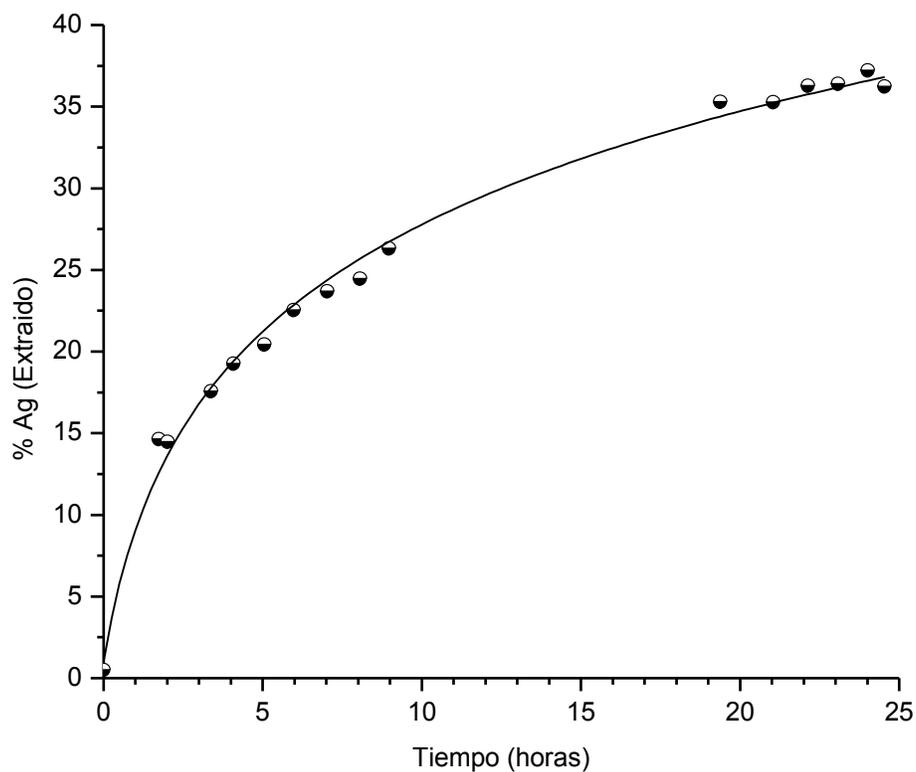


Figura 35. Extracción de Plata por acidotioureación de concentrado mineral.

A manera de comparación se realizó la lixiviación por medio de la cianuración, a través del método Bottle Roll Test, el cual se detalló en la sección de métodos experimentales. Las condiciones de operación de dicho procesos son en la siguiente:

Tabla 10. Condiciones de operación de la lixiviación por medio de cianuración.

Peso mineral	Concentrado mineral 12 g	Volumen	250 ml
Agente Complejante	0.25 g/l de Cianuro de sodio ($NaCN$)	Agitación	700 rpm
Agente Oxidante	Oxígeno del aire	Potencial de la solución	Sin controlar
pH	10.5-11 por medio de $NaOH$	Temperatura	22 °C
-	-	Tiempo de reacción	24 horas

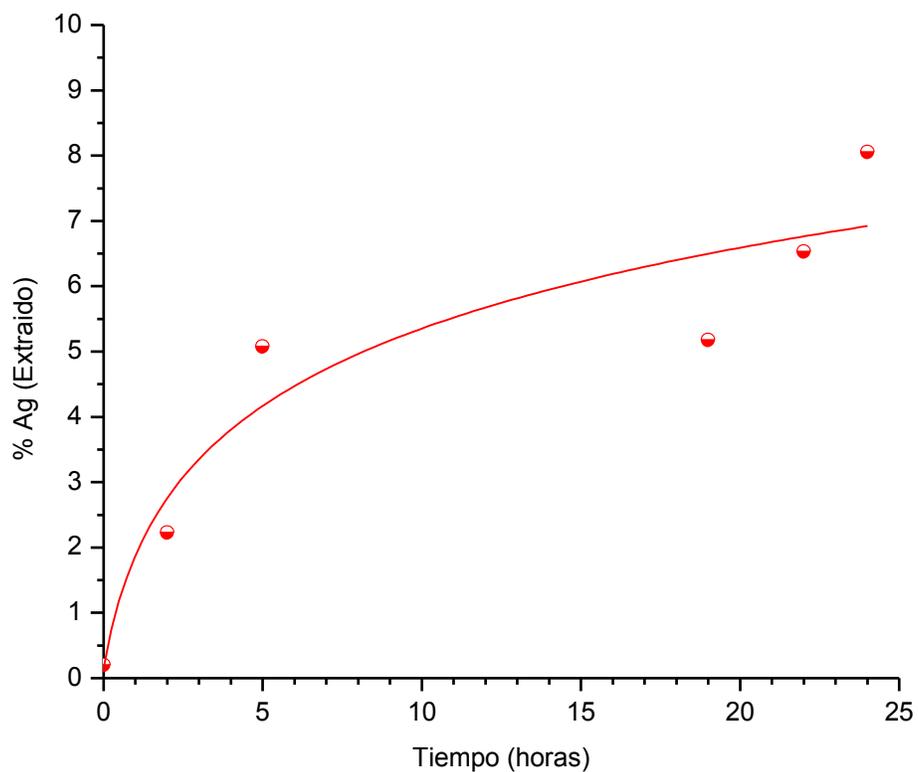


Figura 36. Extracción de plata por medio de cianuración de concentrado mineral.

La Figura 36 permite observar la lixiviación de plata, lo que revela el fuerte carácter refractario del concentrado mineral bajo estudio, ya que el máximo nivel de extracción de plata alcanzado durante las 24 horas del proceso fue de un 8%. La comparación de las dos lixiviaciones anteriores se muestra en la Figura 37, sustentando el uso de la acidotioureación como sistema de lixiviación.

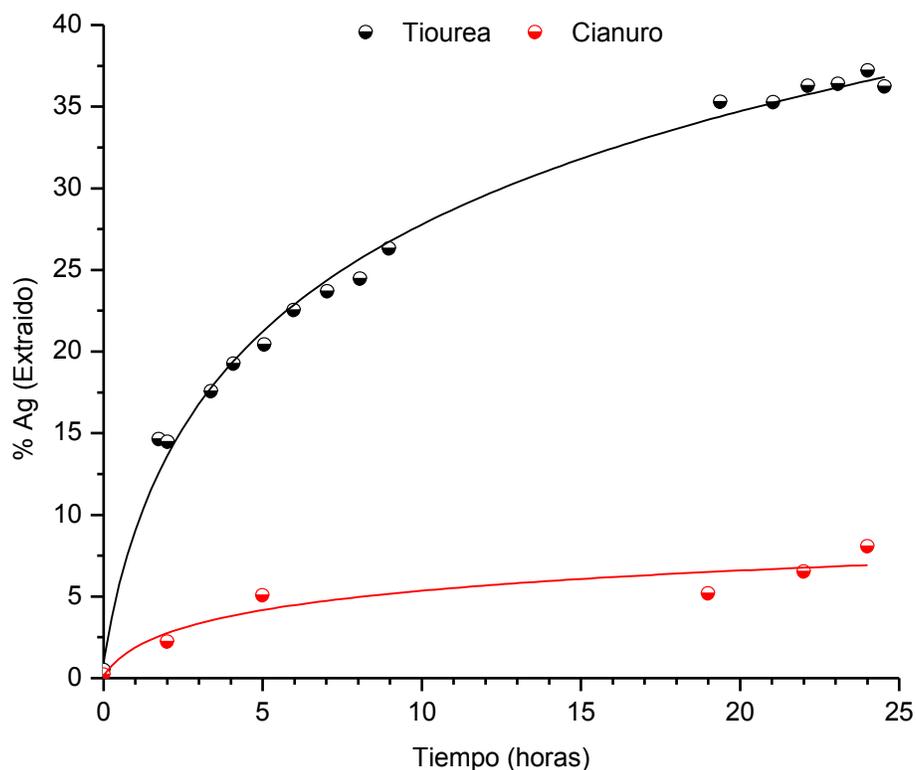


Figura 37. Comparación de extracción de Plata por acidotioureación y cianuración.

5.5 Pretratamiento por electro-reducción

Velázquez-Cuero y Lapidus (2007) proponen un proceso reductivo como pretratamiento de minerales refractarios con contenido de plata. El mineral más representativo en su mena estaba dado por la Freibergita $(AgCu)_6(Cu, Ag)_4(Fe, Zn)_2Sb_4S_{12-13}$, fase muy similar a la Tetraedrita $Cu_{7.68}Ag_{2.12}Fe_{1.44}Sb_{2.7}As_{1.3}S_{13}$ del presente concentrado. A partir de lo que proponen Velázquez-Cuero y Lapidus (2007), se sometió el concentrado mineral a una serie de procesos similares, los cuales se han descrito en la sección 4.4 del capítulo correspondiente a la metodología experimental.

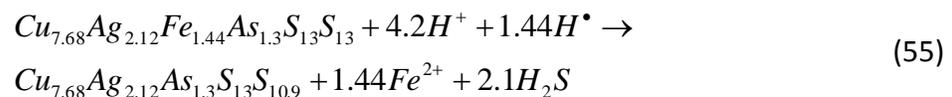
La idea principal de este pretratamiento es que la Tetraedrita $Cu_{7.68}Ag_{2.12}Fe_{1.44}Sb_{2.7}As_{1.3}S_{13}$, sufra un proceso similar al de la Calcopirita ($CuFeS_2$), propuesto por Biegler y Constable (1975), haciendo uso de una corriente eléctrica en una solución ácida. Se forma in-situ el agente reductor, hidrógeno monoatómico, sobre la superficie del cátodo, de la siguiente manera.



A su vez, el hidrógeno monoatómico reacciona con la calcopirita, de la siguiente forma



Para el caso de la Tetraedrita $Cu_{7.68}Ag_{2.12}Fe_{1.44}Sb_{2.7}As_{1.3}S_{13}$, se hace pasar una corriente eléctrica y se forma el hidrógeno monoatómico, para que reaccione de la siguiente manera.



Se desconoce que posible fase de plata podría resultar de la reducción del Hierro que contiene la Tetraedrita, sin embargo a partir de la ecuación (55) se infiere que podría ser una fase que contenga Cobre, Plata, Antimonio, Arsénico y Azufre. Minerales con tales características son restringidos, de entre los que destaca la Polibasita $(Cu, Ag)_{16}(Sb, As)_2S_{11}$, mineral menos complejo lo cual lo hace relativamente más fácil de lixiviar.

Para evaluar la factibilidad de dicho pretratamiento, se realizaron varias pruebas de este procedimiento, seguidas de sus respectivas lixivaciones.

Se comenzó con un pretratamiento bajo las condiciones propuestas por Velázquez-Cuero y Lapidus (2007):

Tabla 11. Condiciones de operación del primer pretratamiento por electro-reducción.

Peso mineral	12 g		Volumen	250 ml
-	-	-	Agitación	400 rpm
Densidad de Corriente	26.9 A/m ²	-	Potencial de la solución	Sin controlar
pH	1.5	-	Temperatura	22 °C
-	-		Tiempo de reacción	10 horas

Una vez que se realizó la electro-reducción, se sujetó el residuo al proceso de lixiviación bajo las mismas condiciones que se han establecido previamente (Tabla 9).

Los resultados del procedimiento anterior, se muestran en la Figura 38. A partir de los cuales se puede observar un nivel de extracción de plata de aproximadamente el 42.5 % después de 24 horas; esto representa un aumento de solamente 6.3 %, en comparación con una lixiviación sin ningún pretratamiento previo sobre el concentrado mineral. En la misma figura se muestra una comparación de las lixiviaciones con y sin pretratamiento. Estos resultados demuestran una mejoría apenas marginal. No obstante, se ve una liberación de alrededor de 15% más de plata que se disuelve en las primeras dos horas del experimento. Por lo anterior, se continuó probando este pretratamiento, con el fin de conocer las condiciones óptimas de operación, que incrementen en forma más sustancial los niveles de extracción de Ag.

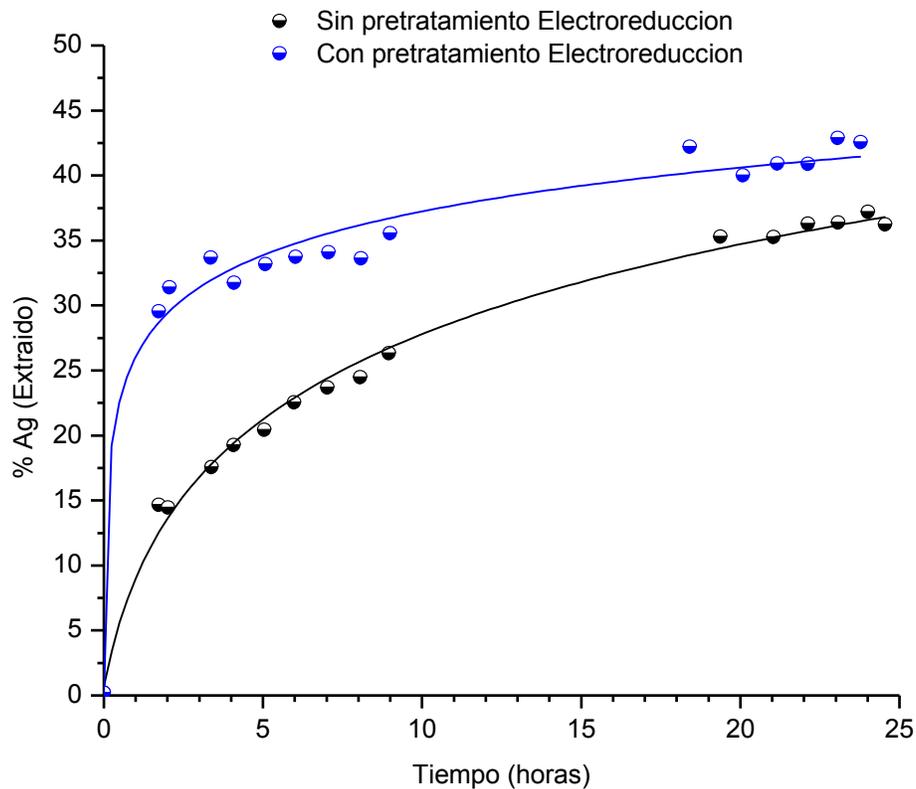


Figura 38. Comparación de la extracción de plata sin y con pretratamiento de electro-reducción.

Para la siguiente prueba se intentó aumentar la corriente eléctrica, con la intención de producir una cantidad mayor de hidrógeno monoatómico H^\bullet , el cual realice una mayor reducción de la fase Tetraedrita, teniendo en cuenta que el aumento de corriente podría ocasionar alejarse de la zona óptima de producción de hidrógeno monoatómico H^\bullet . Sin embargo la solución de pretratamiento no tenía la conductividad eléctrica suficiente para poder establecer la corriente eléctrica determinada. Por lo que se hizo uso de una mayor cantidad de H_2SO_4 para elevar el número de iones H^+ , así como la adición de Sulfato de Sodio ($NaSO_4$) para así aumentar la conductividad de la solución, evitando un empleo excesivo de energía durante el proceso de reducción. Las condiciones de operación del proceso planteado, se presentan en la Tabla 12.

Tabla 12. Condiciones de operación del pretratamiento por electro-reducción a 44.84 A/m² con la adición de $NaSO_4$.

Peso mineral	12 g		Volumen	250 ml
Agente complementario	0.2 M $NaSO_4$		Agitación	400 rpm
Densidad de Corriente	44.84 A/m ²	-	Potencial de la solución	Sin controlar
pH	0.8 M H_2SO_4		Temperatura	22 °C
-	-		Tiempo de reacción	10 horas

Durante este proceso de reducción se realizó el análisis por medio de absorción atómica de algunos metales de interés, los resultados se presentan en la Figura 39.

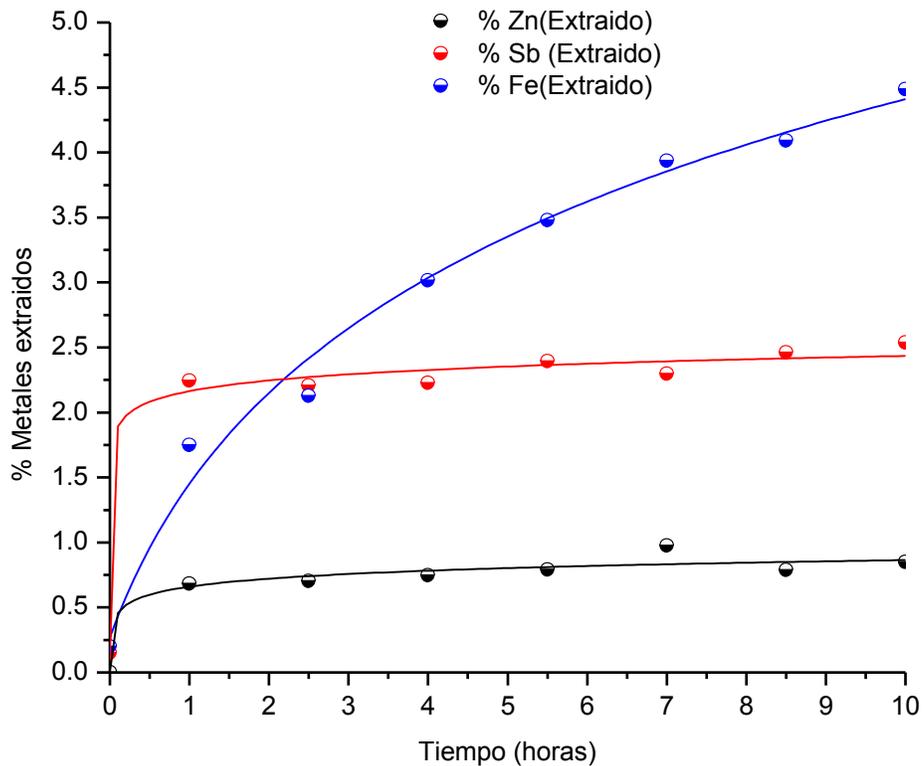


Figura 39. Análisis de extracción de metales, durante el pretratamiento electro-reducción a 44.84 A/m². Condiciones en la Tabla 13.

Se analizaron dos metales que forman parte de la fase compleja de plata, esperando que algunos de los metales que la componen se disuelvan. Por otro lado también se hace el análisis de la disolución de Cinc, el cual compone el principal mineral de este concentrado. A partir de los resultados del análisis para Hierro (*Fe*), Antimonio (*Sb*), y Cinc (*Zn*), se establece que se disolvió los componentes mencionados, sin embargo el porcentaje de disolución es muy bajo, tanto para el Hierro (*Fe*) como para el Antimonio (*Sb*), principales elementos bajo estudio. La disolución de Antimonio (*Sb*), es primordial ya que este elemento solo forma parte de la fase Tetraedrita, mientras que el Hierro (*Fe*), también exhibe poca disolución. Por su parte el Cinc (*Zn*) tiene una disolución mínima, haciendo ver que este pretratamiento no compromete la integridad del concentrado mineral, cuya principal función es la producción de Cinc (*Zn*).

Una vez que se realizó este pretratamiento mediante la electro-reducción, se realizó la lixiviación bajo las mismas condiciones que se han venido establecido (Tabla 9).

Los resultados mostrados en la Figura 40, señalan que el valor máximo alcanzado durante la lixiviación propuesta es de aproximadamente el 42.8 %, valor muy similar al resultado de haber empleado un proceso de electro-reducción a 26.9 A/m^2 . A partir de estos resultados es posible discernir que este valor aproximadamente de 40 % de extracción de plata en 24 horas, es el máximo valor que se puede alcanzar a través de este pretratamiento. Es un aumento relativamente bajo con respecto de la energía empleada durante el proceso de pretratamiento.

Debido a que el efecto de los pretratamiento se hace evidente en las primeras horas de lixiviación, en adelante los procesos de lixiviación se acotan a solo 6 horas, y en casos donde la curva cinética de extracción tenga un comportamiento que permita inferir que el proceso de extracción siga siendo favorable, se extiende hasta las 24 horas.

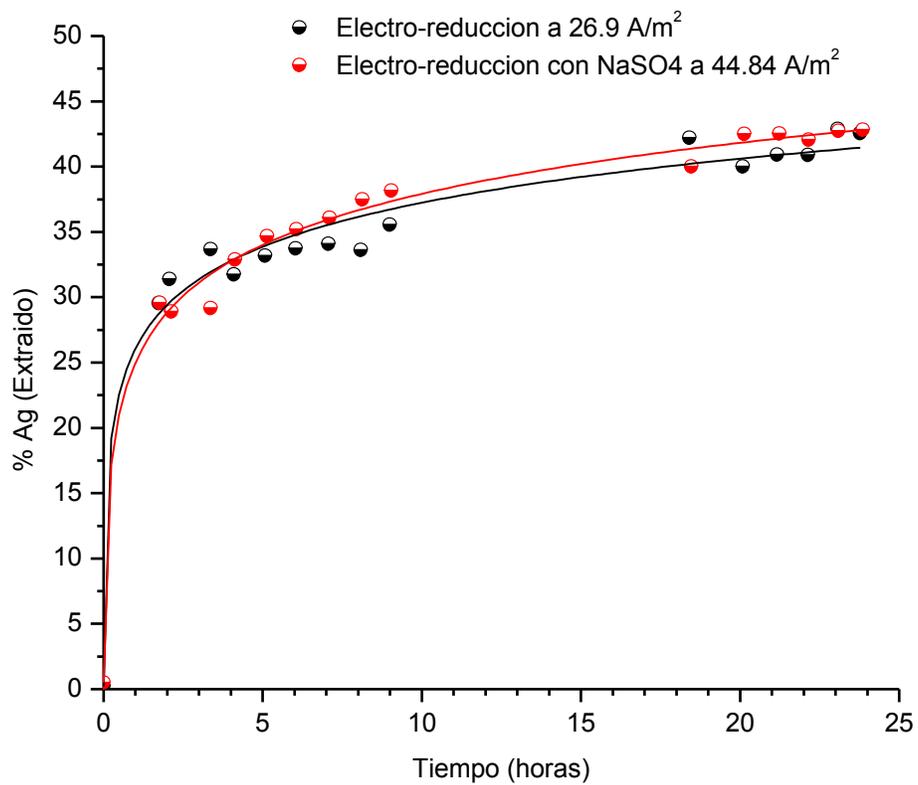


Figura 40. Comparación de la extracción de Plata con pretratamiento de electro-reducción usando una corriente eléctrica de 26.9 A/m^2 y 44.84 A/m^2 .

El pretratamiento vía electro-reducción promovió un mejoramiento en la extracción de plata. Se observa que durante el pretratamiento se extrae hierro, que es uno de los elementos protagonistas en el proceso de reducción. Sin embargo, el hierro no solo se encuentra presente en la fase de interés, también forma parte de la fase mineral principal (Esfalerita) y de otras con menor presencia (Pirita y Calcopirita), por lo que no es posible asegurar que el hierro extraído pertenezca a la Tetraedrita y/o alguna de las otras fases, Como se mencionó en análisis vía XRD se requiere como mínimo un 1% de la fase a estudiar y ninguna de las fases de plata se encuentra en tal cantidad. Un análisis por XRD (Figura 41), para el concentrado mineral original y los residuos provenientes de las dos electro-reducciones hechas, no muestran la aparición de alguna nueva fase, lo único que se observa es el cambio en la intensidad de los picos correspondientes a la Esfalerita ($Zn_{0.776}Fe_{0.224}S$).

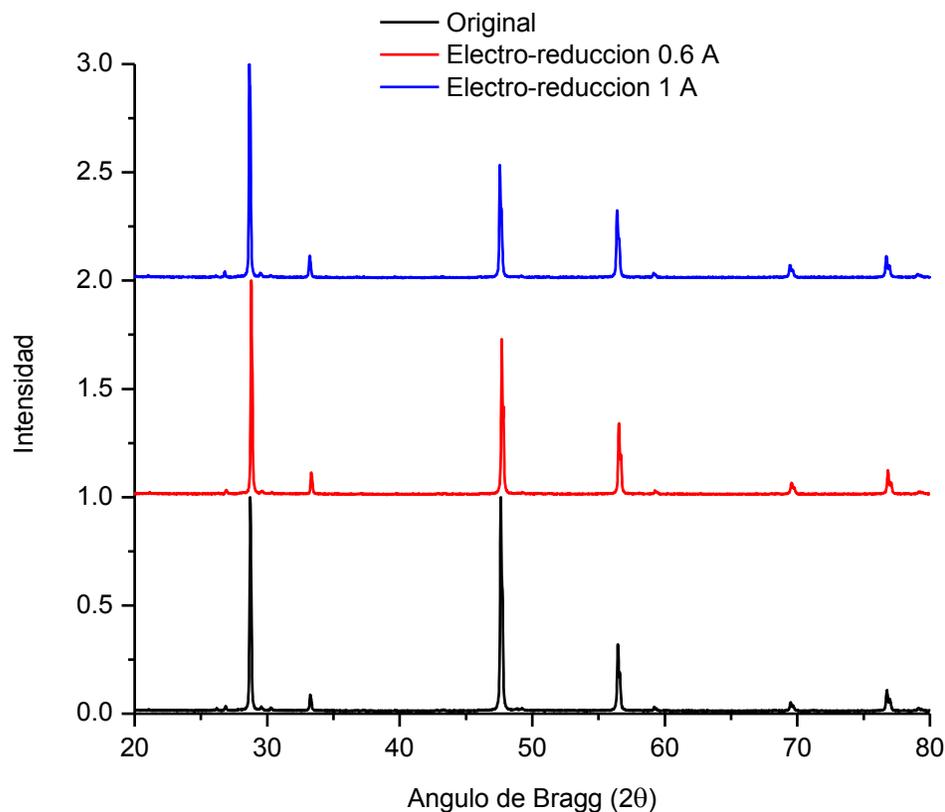


Figura 41. Difractogramas de concentrado mineral sin pretratamiento y con pretratamiento de electro-reducción usando una corriente eléctrica de 0.6 A y 1 A.

5.6 Pretratamiento por ozonización

Como se mencionó, la identificación de las fases refractarias que contiene a la plata es un paso crucial para poder mejorar la recuperación de este metal. La elección de los pretratamientos está ligado fuertemente con lo mencionado anteriormente, puesto que cada pretratamiento tendrá un fin específico sobre el mineral, ayudando de alguna forma en particular, sobre la extracción de los metales preciosos.

El caso del Ozono (O_3), presenta una gran atracción, en cuanto a los niveles de potencial oxidante, lo cual permitiría en principio la oxidación del azufre (S^{2-}) presente en los minerales sulfurosos de plata. Dicha oxidación depende del nivel de complejidad de los elementos que componen el mineral, ya que como se mencionó anteriormente, el grado de complejidad es uno de los principales factores que incrementan la refractariedad de los minerales. Sin embargo el O_3 no solo es selectivo con las fases de metales preciosos, puede atacar cualquier mineral, una ventaja que podría usarse como solución, a otra posible causa del bajo rendimiento de extracción: la oclusión de los minerales de interés. Dicha oclusión mantendría protegidas a las fases de plata, ocasionando que los agentes lixiviantes sean ineficaces en la extracción de dicho metal. El O_3 atacaría los minerales de recubrimiento, exponiendo las fases de plata y promoviendo el proceso de lixiviación. Con la finalidad de evaluar la eficacia de este pretratamiento (O_3), se realizaron varias pruebas con este procedimiento, seguidas de sus respectivas lixiviaciones. Se comenzó con un pretratamiento convencional de O_3 , bajo las siguientes condiciones:

Tabla 13. Condiciones de operación del primer pretratamiento por ozonificación.

Peso mineral	12 g		Volumen	250 ml
Agente Complejante	-	-	Agitación	600 rpm
Agente Oxidante	25 ml	H_2O_2	Potencial de la solución	Sin controlar
pH	0.3 M H_2SO_4		Temperatura	22 °C
Ozono	2.144 g/min O_3		Tiempo de reacción	6 horas

En el pretratamiento se analizaron los principales metales de los que se compone la fase compleja de plata, esperando que algunos de los metales que la componen se disuelvan. Los resultados del análisis durante la Ozonificación para plata (Ag), antimonio (Sb) y hierro (Fe), se presentan en la Figura 42.

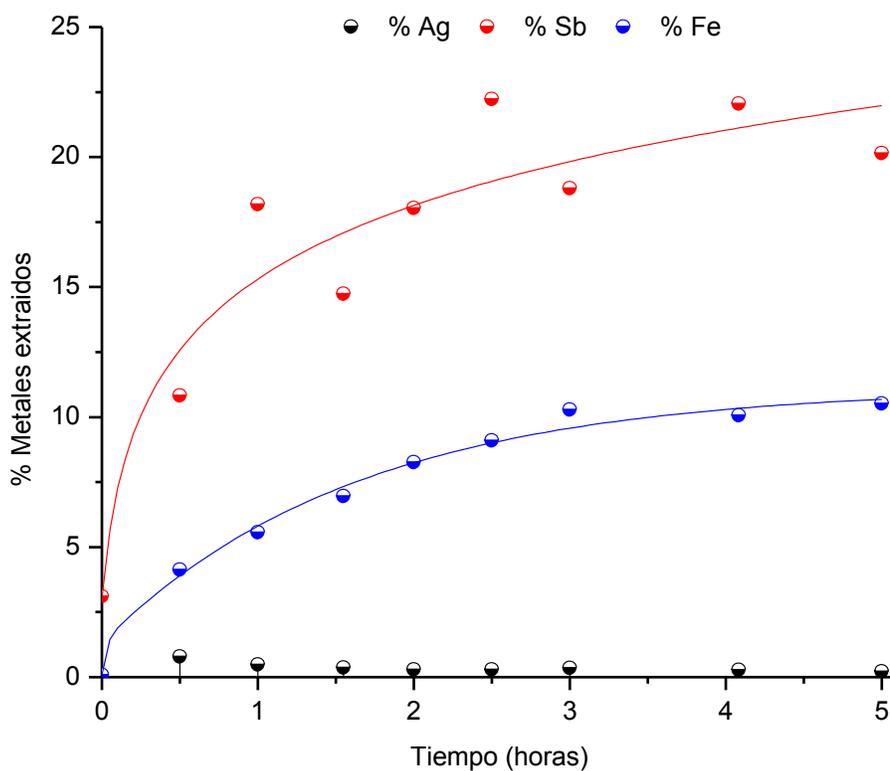


Figura 42. Porcentaje de extracción de metales característicos, de la fase compleja de Plata, durante el pretratamiento con O₃.

Como se aprecia en la Figura 45, la extracción de plata (Ag) es despreciable, lo cual es favorable, puesto que es deseable que la recuperación de plata sea en la lixiviación por Tiourea. El análisis de hierro (Fe) indica que, la extracción alcanza un valor máximo del 10%, lo que podría ser un indicativo de la transformación del complejo mineral que contiene a la plata. Sin embargo, este complejo no es el único mineral presente en concentrado que contiene hierro; para el caso de la Esfalerita ($Zn_{0.776}Fe_{0.224}S$), en algunos

casos puede contener trazas de hierro en la matriz mineral. Para el caso del Antimonio (Sb), se tiene una disolución de poco más del 20%; esto podría favorecer la disolución de plata, dado que este mineral es más representativo en cuanto a la posible transformación de las fases de interés.

Una vez que se realizó este pretratamiento de (O_3), se realizó el proceso de lixiviación bajo las mismas condiciones que se han establecido (Tabla 9).

Los resultados de la lixiviación con Tiourea se muestran en la Figura 43. Se puede observar que se incrementó el nivel de extracción de Plata, alcanzando un valor máximo de casi un 40% de recuperación, esto es a casi el doble que con una lixiviación sin ningún pretratamiento previo sobre el concentrado mineral, como se muestra en la misma figura. Consecuentemente ameritaba un estudio más detallado de este pretratamiento.

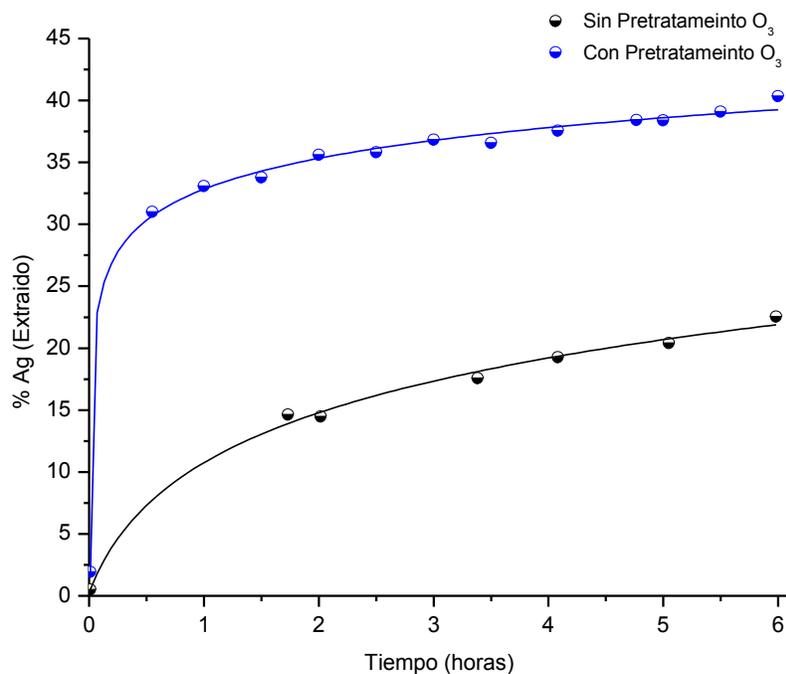


Figura 43. Comparación de la extracción de Plata Sin y Con pretratamiento de O_3 .

Dado los buenos resultados que promueve el uso de O_3 en el pretratamiento, se realizó un análisis de los tiempos a los que se somete el concentrado mineral durante la ozonificación, con el fin de observar el impacto del tiempo de exposición al O_3 . Con la finalidad de evaluar dicho parámetro, se realizaron dos pruebas de este procedimiento, seguidas de sus respectivas lixiviaciones, dichas pruebas se realizaron bajo las siguientes condiciones:

Tabla 14. Condiciones de operación para la prueba 1 de pretratamiento por O_3 .

Peso mineral	12 g		Volumen	250 ml
Agente Complejante	-	-	Agitación	600 rpm
Agente Oxidante	25 ml	H_2O_2	Potencial de la solución	Sin controlar
pH	0.3 M H_2SO_4		Temperatura	22 °C
Ozono	2.144 g/min O_3		Tiempo de reacción	1.16 horas 3 horas

Una vez que se realizado el pretratamiento en cada caso, se lixivió bajo las mismas condiciones que se han establecido (Tabla 9).

Los resultados de las lixiviaciones que se hicieron a los residuos de las pruebas realizadas se muestran en la Figura 44.

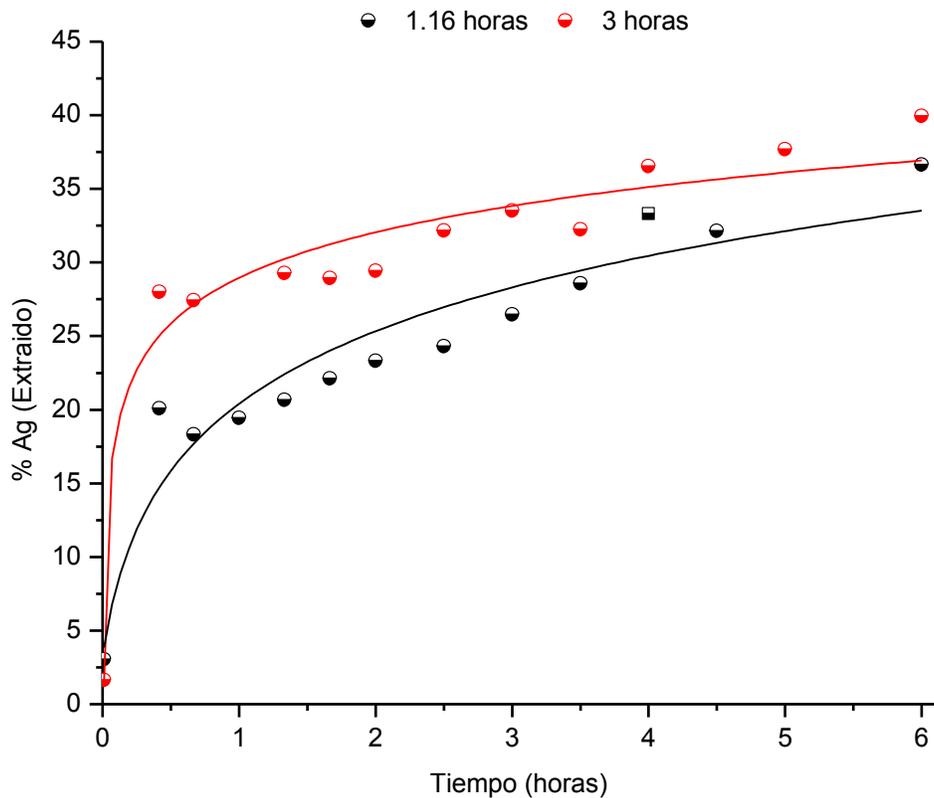


Figura 44. Comparación de la extracción de Plata para varios tiempos de exposición al pretratamiento de O_3 .

Los niveles de extracción de plata se ven afectados por los tiempos de ozonización. Sin embargo estos niveles de extracción no tiene una diferencia muy cuantiosa; para el tiempo de exposición de 1.16 horas (70 minutos), el máximo nivel alcanzado en la recuperación fue de 36%, mientras que para un tiempo de reacción de 3 horas (180 minutos), el nivel máximo de extracción alcanzado fue de 40%. Este valor es similar a el nivel de extracción para el primer pretratamiento de O_3 (tiempo de exposición 6 horas), con lo cual se concluye que un tiempo de reacción de 3 horas es suficiente para tratar el concentrado mineral, puesto que un tiempo más largo, solo consume O_3 sin que exista un mejor resultado, elevando los costos de operación.

Otro de los parámetros que se estimó importante para los pretratamientos es el potencial al que se esté sometiendo el mineral.

A pesar de que el O_3 posee un elevado potencial de oxidación, la solución no adquiere ese potencial inmediatamente; a medida que el O_3 se solubiliza el potencial de la solución comienza a elevarse, lo que retarda el proceso de oxidación. Para poder controlar mejor el proceso, se controló el potencial redox para los siguientes experimentos. Para tal propósito se empleó un equipo Conductronic pH-120, con un electrodo ORP combinado, con el fin de asegurar que el potencial de la solución se mantenga fijo en ciertos rangos de potencial establecidos. Todos estos potenciales reportados son relativos al electrodo normal de hidrógeno (NHE).

Para el análisis de este parámetro, se realizaron tres experimentos, los cuales solo difieren en el potencial de la solución fijado. Las condiciones de operación son las siguientes:

Tabla 15. Condiciones de operación para pretratamiento a diferentes potenciales.

Peso mineral	12 g		Volumen	250 ml
Agente Complejante	-	-	Agitación	600 rpm
Agente Oxidante	25 ml	H_2O_2	Potencial de la solución	1000 mV 1200 mV 1400 mV
pH	0.3 M H_2SO_4		Temperatura	22 °C
Ozono	2.144 g/min O_3		Tiempo de reacción	6 horas

Una vez finalizadas se procedió a realizar el proceso de lixiviación, con las mismas condiciones que los procesos anteriores. Los resultados de las respectivas lixivaciones se muestran en la Figura 45.

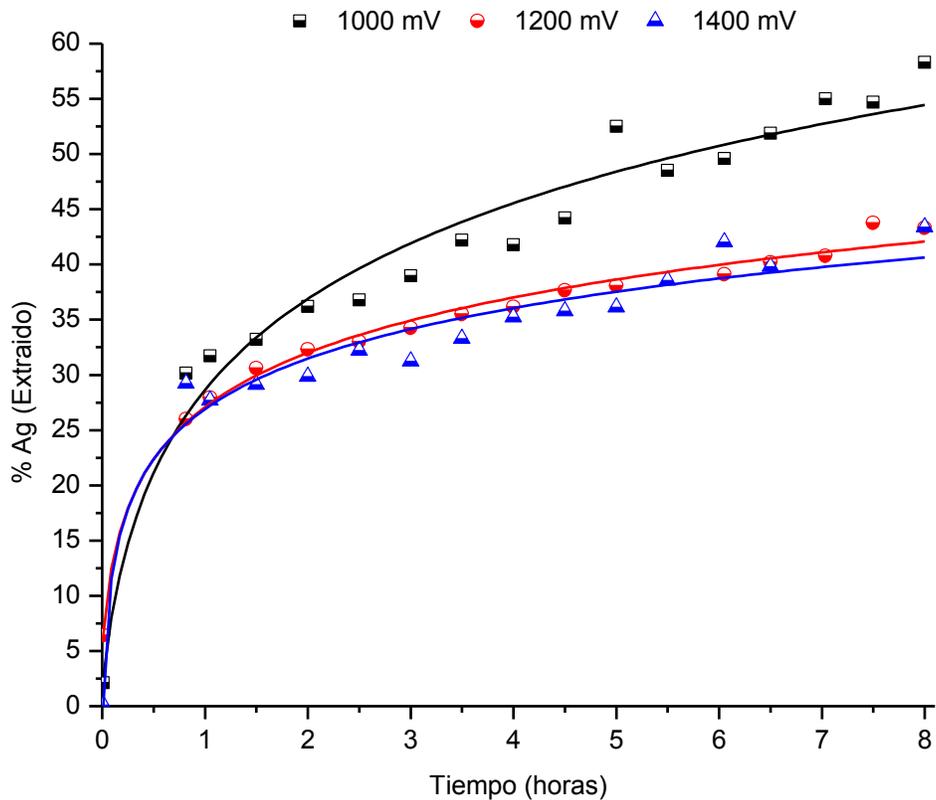
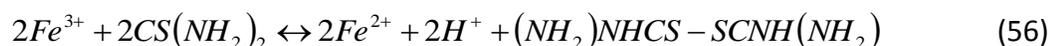


Figura 45. Comparación de la extracción de Plata para varios potenciales durante los pretratamiento de O_3 .

La recuperación de Plata, para las pruebas realizadas bajo distintos niveles de potencial controlado, muestran un comportamiento peculiar. Para el caso donde el potencial de la solución se mantiene en 1200 mV y 1400 mV, respectivamente, el porcentaje de extracción alcanza un valor para las dos pruebas del 43 %, mientras que para la prueba donde el potencial se mantiene en un potencial de 1000 mV, el porcentaje de extracción alcanza el 58 %.

Durante el proceso de ozonización bajo potencial controlado, se observó la formación de Óxido de Hierro (Fe_2O_3), formación la cual se hacía más cuantiosa conforme se aumentaba el potencial de la solución. Este Fe_2O_3 formado se deposita tanto en el residuo mineral como en el reactor usado durante el proceso. Por lo tanto, su presencia influye durante los procesos de lixiviación realizado a estos residuos.

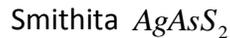
La disociación de Fe_2O_3 proporciona iones Fe^{3+} , los cuales actúan como un agente oxidante. Sin embargo, estos iones Fe^{3+} tienen la capacidad de reaccionar con la Tiourea $CS(NH_2)_2$ de la siguiente manera.



A partir de lo anterior se puede argumentar, que a mayores potenciales usados durante el proceso de ozonización se forma una cantidad mayor de (Fe_2O_3), el cual se deposita en las partículas minerales del concentrado. Cuando el residuo se somete a un posterior proceso de lixiviación, se liberan iones Fe^{3+} , los cuales reaccionan con la Tiourea, lo que ocasiona que una cantidad mayor de Tiourea se degrade, que durante los procesos donde no se tiene presente este mineral de hierro. Al degradarse una mayor cantidad de Tiourea no se cuenta con suficiente agente complejante para complejar la plata de los minerales que han sido expuestos durante la ozonización. Esto limita el uso de potenciales elevados durante los pretratamientos, acotando éste a 1000mV, el cual es usado en posteriores pretratamientos.

5.7 Pretratamiento por vía alcalino-sulfuro

El análisis de las diferentes fases mineralógicas pertenecientes a este concentrado, da como resultado dos fases constituidas principalmente por Ag (plata), As (arsénico), Sb (antimonio) y S (azufre):



Estas fases son más refractarias que la Argentita AgS y la plata elemental. La presencia de los elementos semimetálicos (As y Sb), disminuye la efectividad de la extracción, por lo que un pretratamiento adecuado para la remoción del Arsénico (As) y Antimonio (Sb) sería la opción adecuada para tratar con este tipo de fases.

Como se mencionó en los antecedentes, solo dos sistemas lixiviantes son utilizados en la hidrometalurgia, para el tratamiento de minerales con presencia de arsénico y antimonio: las soluciones de Cloruro (Correia et al., 2001; Correia et al., 2000; Guy et al., 1983; Havlik et al., 1999; Havlik y Kammel, 2000; Padilla et al., 2005) y Alcalino-Sulfuro (Awe y Sandström, 2010; Tongamp et al., 2009; Awe, 2008; Baláž y Achimovicová, 2006a; Baláž y Achimovicová, 2006b; Baláž et al. 2001; Frohlich y Miklos, 2001).

En esta sección, se hace uso de la solución Alcalino-Sulfuro, dado que es selectiva para la remoción de As y Sb, los cuales se disuelven en tioaniones. Para el caso de la Tetraedrita $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ (sin presencia de Ag y Fe), se remueve el Antimonio, transformando la Tetraedrita en una nueva fase, principalmente en Calcocita Cu_2S y/o Covelita CuS . La idea de este pretratamiento es que la Tetraedrita $Cu_{7.68}Ag_{2.12}Fe_{1.44}Sb_{2.7}As_{1.3}S_{13}$, se transforme en una fase menos refractaria, con lo cual sea posible lixiviar la plata de una manera más fácil.

Con la finalidad de evaluar la eficacia de dicho pretratamiento, se realizaron varias pruebas de este procedimiento, seguidas de sus respectivas lixiviaciones. Se comenzó con

un pretratamiento basado en el uso de Na_2S . Las condiciones planteadas fueron tomadas de los trabajos de Awe y Sandström (2010), así como de Tongamp et al. (2009).

La concentración de Hidróxido de Sodio ($NaOH$), se mantiene relativamente elevada para evitar la hidrólisis del ion sulfuro, es decir:



Una elevada concentración de OH^- , mantiene el ion sulfuro en la forma requerida, para poder reaccionar con el As y Sb.

Para el caso de la concentración de Sulfuro de Sodio (Na_2S), en la primera prueba propuesta de este estudio, se usó de una concentración mucho más baja que la propuesta en los trabajos que se toman como referencia para este pretratamiento, como una prueba preliminar. Las condiciones del primer proceso son las siguientes:

Tabla 16. Condiciones de operación del primer pretratamiento alcalino sulfuro.

Peso mineral	12 g		Volumen	250 ml
$[S^{2-}]$	0.153 M		Agitación	600 rpm
$[OH^-]$	1.5 M			
	-	-	Temperatura	80 °C
-	-	-	Tiempo de reacción	6 horas

Se analizaron la solución a diferentes tiempos por los principales metales de los que se compone la fase compleja de plata, dado que si este pretratamiento reacciona con las fases de interés. Los resultados se presentan en la Figura 46.

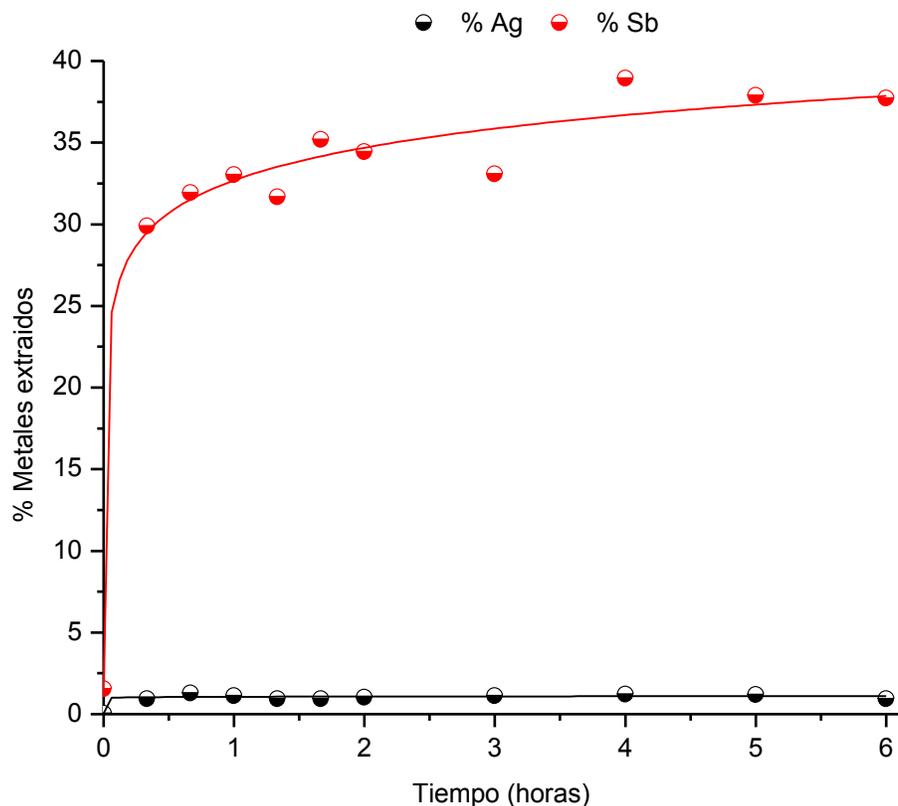


Figura 46. Análisis de extracción de metales, durante el pretratamiento alcalino sulfuro.

Como se aprecia en la figura, la extracción de Plata (Ag) es muy poca, casi en el límite detectable del equipo. Por el contrario, el Antimonio (Sb) mostró una extracción aproximada del 35%, lo cual indica que se está llevando a cabo la reacción establecida entre el ion S^{2-} y los semimetales (As y Sb).

Una vez que se realizó este pretratamiento mediante S^{2-} , se procedió a realizar el proceso de lixiviación bajo las mismas condiciones que se han previamente establecido para este proceso.

Los resultados del procedimiento anterior, se muestran en la Figura 47. De los cuales se puede observar que se incrementó el nivel de extracción de Plata, alcanzando un valor de 38% en recuperación de plata en 6 horas; esto es casi el doble que con una lixiviación sin ningún pretratamiento previo sobre el concentrado mineral. Lo que alienta a realizar otra

serie de pruebas con una concentración más elevada de S^{2-} para transformar las fases refractarias de plata.

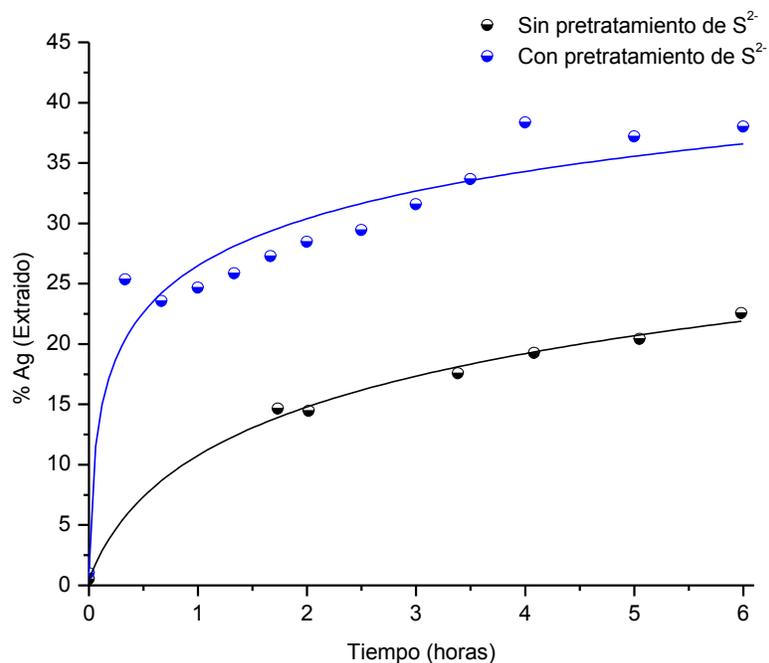


Figura 47. Comparación de la extracción de Plata Sin y Con pretratamiento de $[S^{2-}] = 0.153$ M.

Con el fin de obtener mejores resultados haciendo uso de este pretratamiento, se ensayó un pretratamiento combinado basado en O_3 , para la degradación de los metales representativos tales como la Esfalerita ($Zn_{0.776}Fe_{0.224}S$) y Pirita (FeS_2) (que pudieran mantener ocluida las fases de plata), seguido por uno de S^{2-} para atacar la Smithita $AgAsS_2$ y la Tetraedrita $Cu_{7.68}Ag_{2.12}Fe_{1.44}Sb_{2.7}As_{1.3}S_{13}$. Con este fin se realiza primero un pretratamiento basado en O_3 , bajo las condiciones óptimas encontradas en el estudio previo enfatizado en pretratamiento con O_3 .

Una vez realizado el pretratamiento anterior, se sometió el residuo mineral resultante al pretratamiento de S^{2-} , bajo las mismas condiciones usadas en el primer procedimiento realizado en esta sección (Tabla 16).

Al igual que en la Figura 46, la Figura 48 muestra una extracción despreciable de plata (Ag), mientras que para el caso del Antimonio (Sb), se disuelve más que para el primer pretratamiento, aproximadamente un 44%. Esto implica que la reacción entre el ion S^{2-} y los metales semimetálico (As y Sb), se está llevando a cabo de una forma más eficaz, corroborando la idea de que, el tratamiento previo con O_3 permite al S^{2-} , entrar en contacto con las fases de interés, de forma más eficiente.

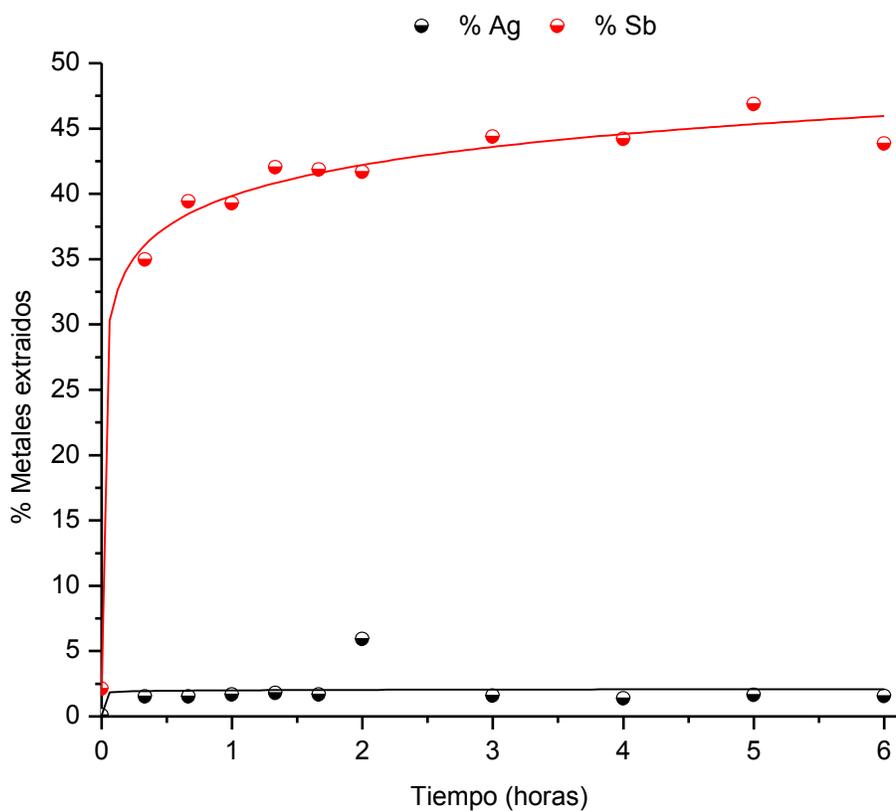


Figura 48. Análisis de extracción de metales, durante el pretratamiento alcalino sulfuro, del residuo pretratado con O_3 .

Finalizado este tratamiento, se realizó la lixiviación correspondiente con Tiourea al residuo obtenido.

El resultado de la lixiviación, se presenta en la Figura 49, los cuales muestran una mejora en la extracción de Plata, alcanzando una 43% de recuperación de la misma, valor el cual solo supera en un 5% al primer planteamiento presentado al inicio de esta sección. Sin embargo, una mayor concentración de S^{2-} , podría aumentar los niveles de extracción.

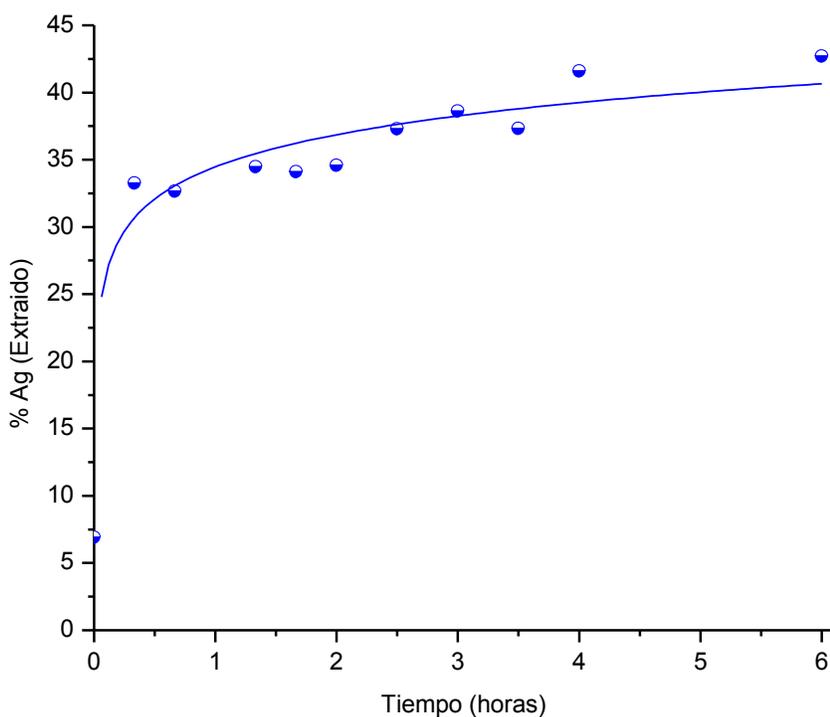


Figura 49. Extracción de Plata del residuo de los pretratamientos con O_3 y $[S^{2-}] = 0.153$ M.

Posteriormente se llevó a cabo una serie de procesos similares, los cuales solo se diferencian de los anteriores, por el hecho de aumentar la concentración de S^{2-} . Como se mencionó, el uso de un tratamiento mediante O_3 , ofrece un mayor rendimiento en la extracción, por lo tanto se realizó un pretratamiento inicial sobre el concentrado mineral con O_3 .

En este caso, se analizó la destrucción del mineral más representativo de este concentrado, es decir la Esfalerita ($Zn_{0.776}Fe_{0.224}S$), con el fin de cuantificar la pérdida de concentrado mineral. Dado que el cinc es la materia prima más importante de este concentrado, el resultado del pretratamiento representa un efecto negativo desde el punto de vista económico. En la Figura 50 se presenta la disolución del Cinc durante el tratamiento con O_3 . Como se observa, la disolución de este elemento (Zn) alcanza un valor de aproximadamente 30% durante este proceso, lo que representa una pérdida en peso del concentrado de mineral de aproximadamente 25.38%.

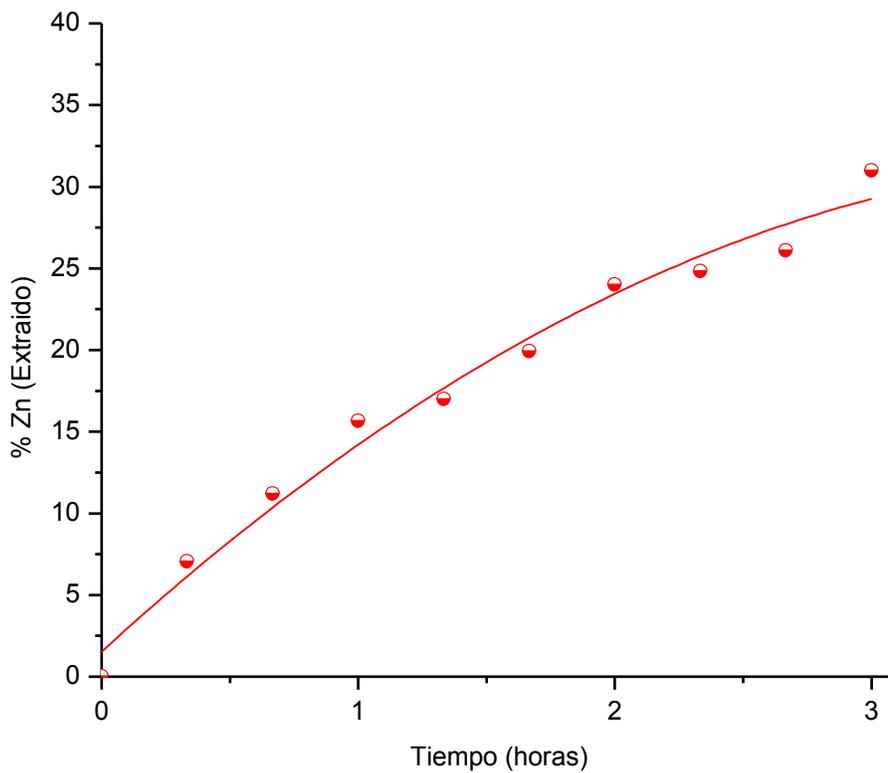


Figura 50. Extracción de Cinc durante el pretratamientos con O_3 .

Después de realizar el tratamiento mencionado anteriormente, se trató al residuo del tratamiento anterior con una concentración de S^{2-} mucho más elevada (0.588 M) que en los procesos descritos al inicio de esta sección.

Para este pretratamiento solo se realizó el monitoreo de Plata (*Ag*) y Antimonio (*Sb*), como los metales más representativos durante este experimento (Figura 51).

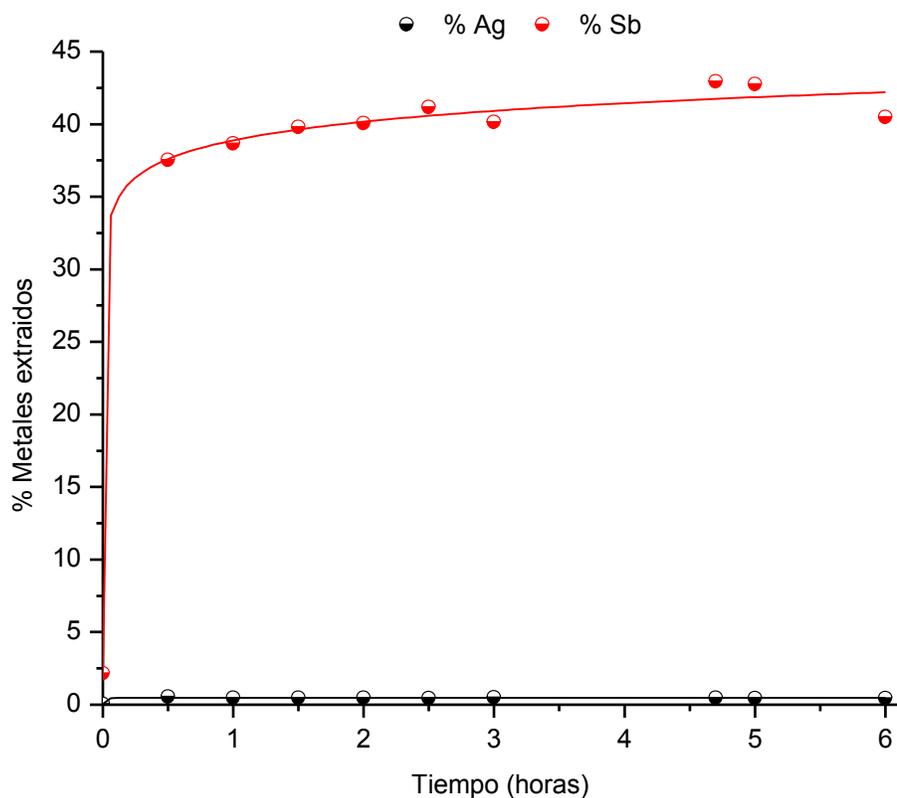


Figura 51. Análisis de extracción de metales, durante el pretratamiento alcalino sulfuro, del residuo pretratado con O_3 .

La extracción de plata en la lixiviación subsecuente se muestra a continuación.

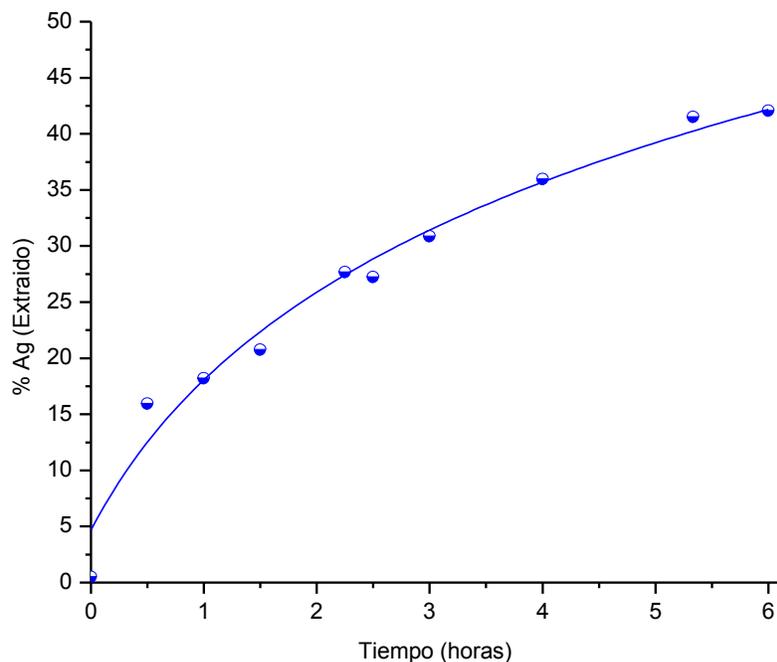


Figura 52. Extracción de Plata del residuo de los pretratamientos con O_3 y $[S^{2-}] = 0.588$ M.

Los resultados indican que el nivel máximo de extracción de Plata alcanza un valor del 42%, valor muy similar al presentado en la Figura 49 (nivel de extracción de 43%), que es el resultado de un proceso similar, a una concentración de S^{2-} más baja (0.153 M), indicando que el aumento de la concentración S^{2-} no afectan de manera palpable la extracción.

El análisis vía Difracción de Rayos X (DRX) se presenta en la Figura 53, para la muestra resultante del pretratamiento de $[S^{2-}] = 0.588$ M. No presentan ninguna alteración visible en las fases de plata, ni tampoco la aparición de una nueva fase. Tomando como base el estudio de la extracción de antimonio (Sb), se infiere que alguna de las fases presentes reacciona durante el pretratamiento, sin embargo la poca cantidad del producto de la reacción del antimonio es demasiado pequeña para ser detectada por Difracción de Rayos X (DRX). La distribución de las fases de plata a lo largo del concentrado mineral es muy

diversa, por lo que el ataque de O_3 durante el pretratamiento, pudiera exhibir o no a dichas fases, que se encuentran ocluidas en los distintos minerales presentes, para que estas reaccionen con el S^{2-} . El antimonio que se comporta de manera similar al arsénico, otro metal clave en las fases presentadas.

Por otro lado la forma en que el O_3 altera la estructura del mineral es muy particular, dado que genera zonas con alto grado de deterioro mientras que en otras es poco palpable dicho fenómeno (Figura 54). Las cavidades generadas son poco profundas además de ser relativamente estrechas en muchos de los casos. Aunado a lo anterior, gran parte de los residuos producidos durante dichos procesos, se depositan sobre la superficie y las cavidades generadas lo que ocasiona que éstas sean obstruidas. Por lo que el agente complejante no puede ingresar a los lugares donde han sido expuestos los minerales de plata.

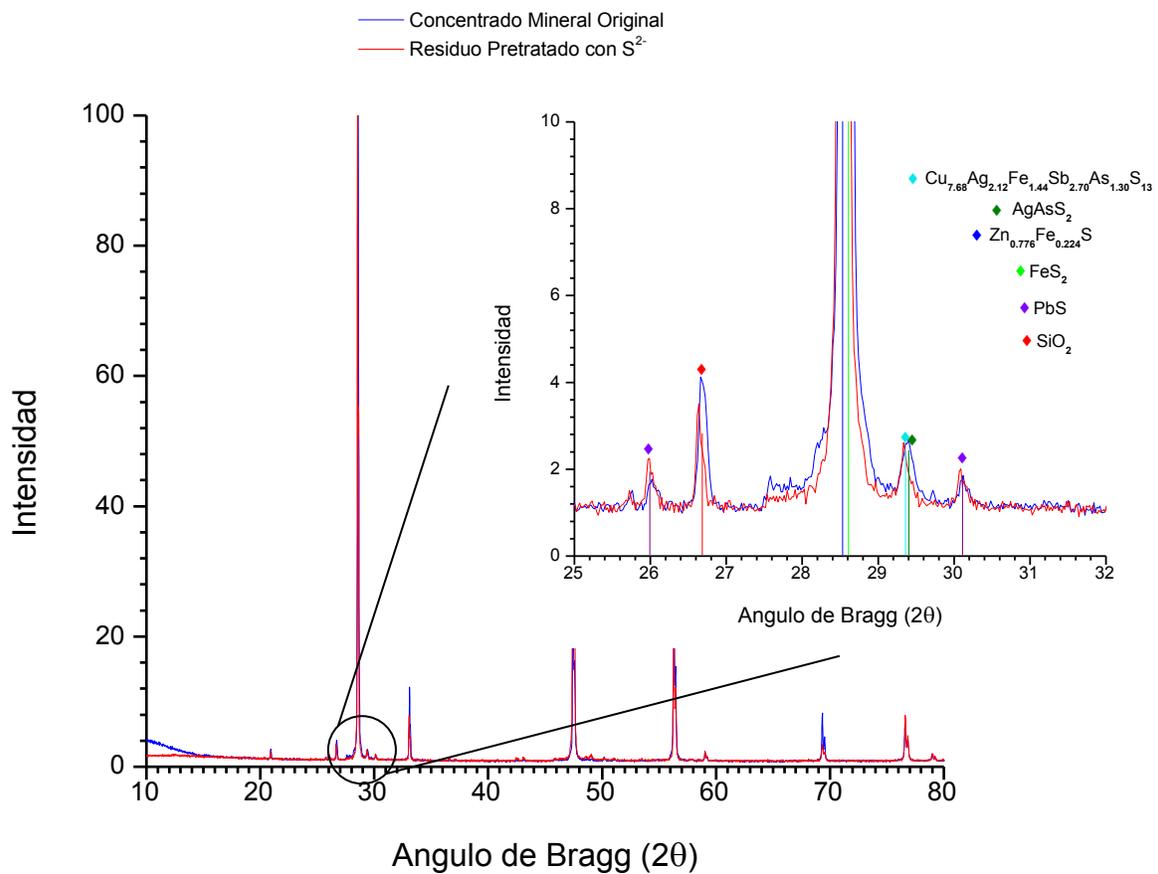


Figura 53. Difractograma del Concentrado Mineral Original y el Residuo de los Pretratamientos con O_3 y $[\text{S}^{2-}] = 0.588$

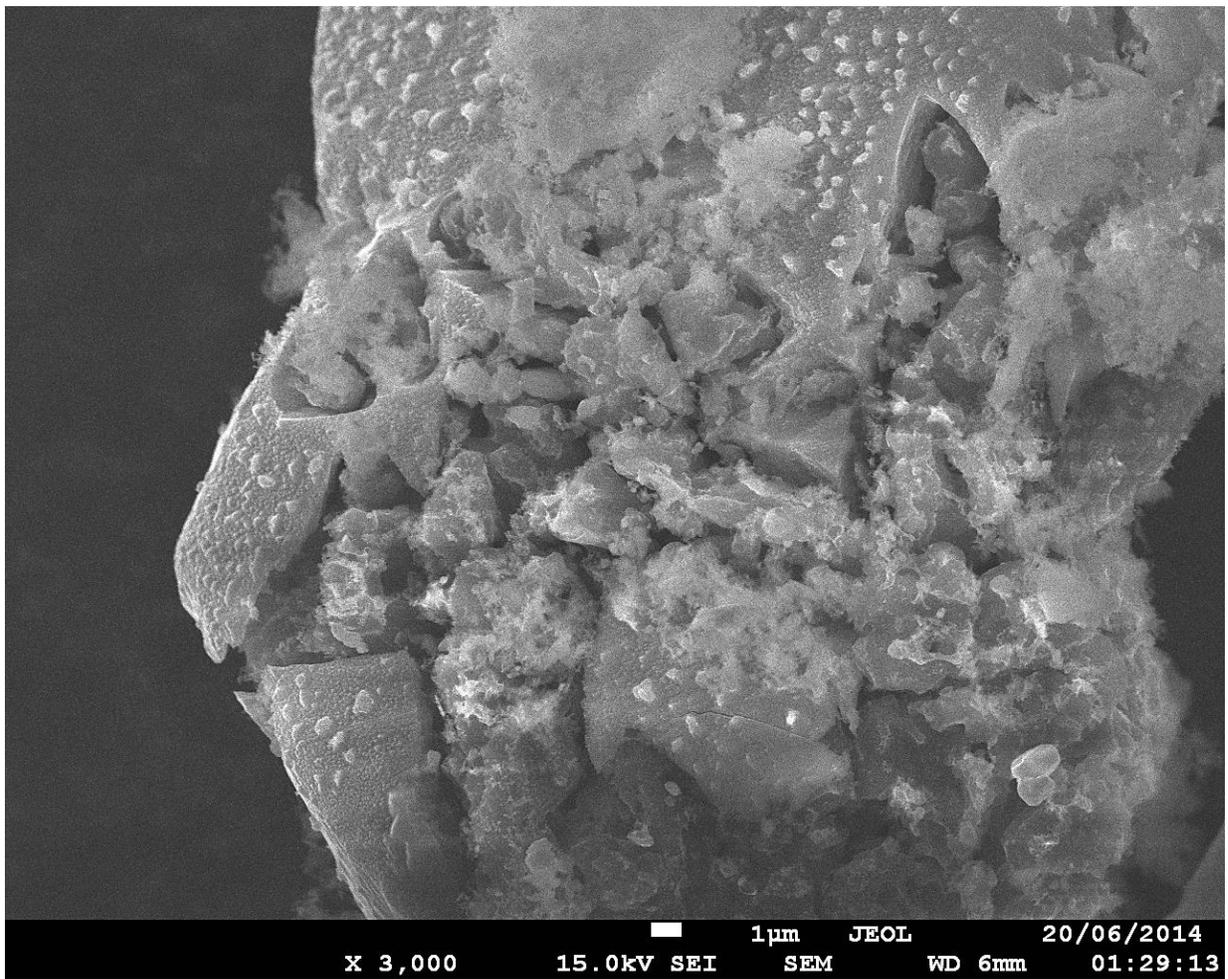


Figura 54. Imagen de microscopia de barrido electrónico (SEM) para el mineral pretratado con O_3

5.8 Pretratamiento por vía cloruro férrico

A partir del análisis de caracterización del concentrado mineral, se obtuvo que las principales fases de Plata son complejos que pertenecen a las familias que poseen Arsénico (*As*) y/o Antimonio (*Sb*), las cuales se caracterizan por exhibir una baja extracción bajo condiciones convencionales.

Correia et al. (2000) plantean un pretratamiento a base de Cloruro, por medio del uso Cloruro de Sodio (*NaCl*) y Cloruro Férrico (*FeCl₃*), sobre una muestra de Tetraedrita rica en Plata. Por lo tanto y tomando como referencia este trabajo, se plantea un pretratamiento similar sobre el concentrado mineral bajo estudio.

Se llevó a cabo un pretratamiento convencional de Cloruro Férrico (*FeCl₃*), bajo las siguientes condiciones:

Tabla 17. Condiciones de operación para pretratamiento por cloruro férrico.

Peso mineral	12 g	Volumen	250 ml
[<i>NaCl</i>]	3 M	Agitación	700 rpm
[<i>HCl</i>]	0.5 M		-
[<i>FeCl₃</i>]	1 M	Temperatura	95 °C
-	-	Tiempo de reacción	6 horas

Se analizaron las muestras tomadas a diferentes tiempos por los elementos representativos de las fases complejas de plata y los resultados se presentan en la Figura 55.

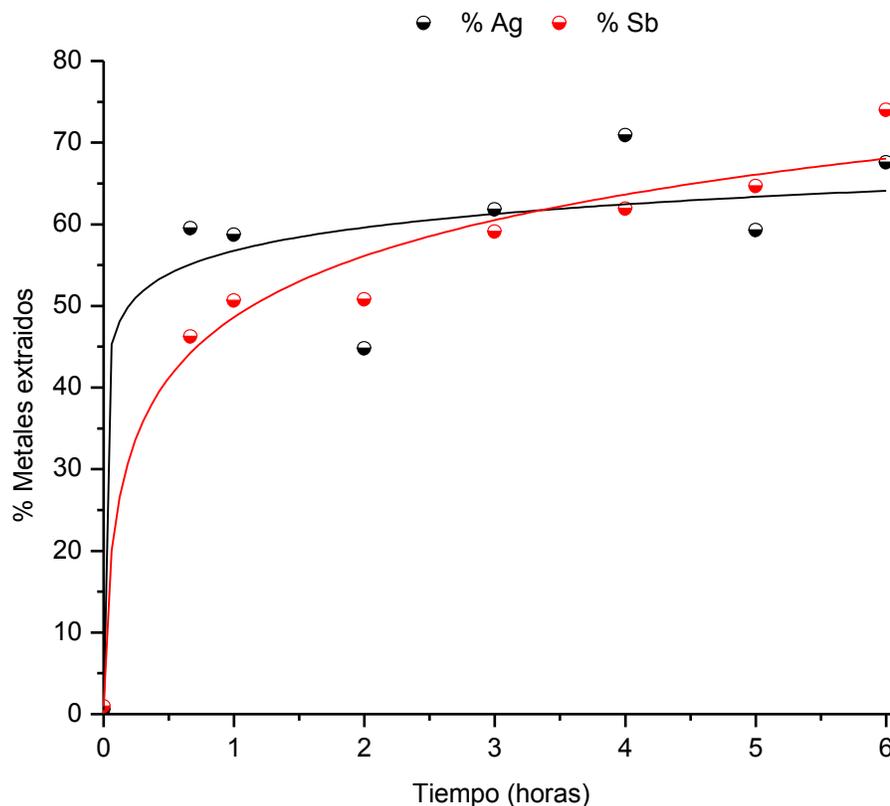


Figura 55. Análisis de extracción de metales durante el pretratamiento por cloruro férrico.

Como se observa, la extracción de plata es elevada al igual que la del Antimonio. La máxima extracción de plata alcanzada durante este proceso es de 68%, mientras que para el Antimonio es de 73%, indicando que el pretratamiento planteado en esta sección es muy efectivo para ambos metales.

A pesar de la gran efectividad que tiene este pretratamiento sobre el antimonio, el inconveniente principal de este, es el elevado porcentaje de extracción de plata, la cual se requiere separar posteriormente de esta solución. Otro inconveniente es la destrucción del concentrado mineral por medio de la disolución del cinc, del cual no se hace un análisis cuantitativo y se concluye esto a partir solo del peso del residuo resultante de este pretratamiento el cual fue de 5.62 g , lo cual vuelve no sea económicamente atractivo, dada la separación problemática posterior.

5.9 Pretratamiento por microondas

La caracterización del concentrado mineral, reveló que este se encuentra compuesto mayoritariamente por 5 minerales, los cuales se encuentran presentes en las siguientes proporciones 65-69% Esfalerita, 24% Cuarzo, 5% Pirita, 1% Calcopirita y menos de 1% de Galena.

Puesto que la mena consiste de una combinación de diferentes fases, cada fase tiene distintos coeficientes de dilatación y capacidades térmicas. Esto ocasiona un desequilibrio durante un proceso de calentamiento, con lo cual cada fase alcanza distintas temperaturas y se expande en distintas proporciones. Lo anterior podría provocar la fractura de la matriz, exponiendo las posibles fases que se encuentran ocluidas dentro de otros minerales.

Un tratamiento térmico convencional es un proceso con un alto consumo de energía y poco atractivo desde el punto de vista económico. Por lo tanto se ha buscado procesos que sean más eficientes; tal es el caso del uso de microondas.

A partir de estudios con microondas (Xia y Pickles 1997, Chunpeng et al. 1990, McGill et al. 1995) se puede alcanzar elevadas temperaturas con este pretratamiento en los diversos minerales presentes.

Tabla 18. Máxima temperatura alcanzada a una potencia de 1000 W y 7 minutos de exposición.

Fase mineral	Máxima temperatura °C
Esfalerita ($Zn_{0.776}Fe_{0.224}S$)	236
Cuarzo (SiO_2)	44
Pirita (FeS_2)	808
Calcopirita ($CuFeS_2$)	930
Galena (PbS)	984*

*Exposición de solo 0.25 minutos dado el violento proceso de calentamiento

Con la finalidad de evaluar el pretratamiento planteado, se efectuaron pruebas de dicho procedimiento al concentrado mineral en cuestión. Se realizó un calentamiento por microondas, en el concentrado mineral bajo las siguientes condiciones.

Tabla 19. Condiciones de operación para pretratamiento por microondas.

Peso mineral	15 g
Potencia	1000 W
Frecuencia	2.45 GHz
Tiempo de exposición	15 minutos

Una vez que se ha realizado la irradiación por microondas, se tomó una muestra de 12 g del residuo, con el cual se realizó la lixiviación bajo las mismas condiciones que se han establecido previamente.

Los resultados del procedimiento anterior, se muestran en la Figura 56. Se puede observar que se dio un incremento en la extracción de Plata, alcanzando un valor máximo de casi un 36% de recuperación, esto es aumento de aproximadamente 12.5% respecto de una lixiviación sin ningún pretratamiento. A pesar de dicho aumento es considerablemente menor que los pretratamientos previamente presentados. El uso de un mayor tiempo de exposición se traduce en un mayor consumo de energía, lo cual parece inviable, ya que como se muestra en la Tabla 18, los minerales irradiados durante 7 minutos bajo las mismas condiciones que este pretratamiento presentado, están muy próximos a la temperatura máxima que pueden alcanzar; por lo tanto suponemos que durante los 14 minutos de irradiación a los que se han sometido en este pretratamiento son suficientes para que alcancen su máxima temperatura, con lo cual un mayor tiempo de exposición no mejorará la extracción de plata.

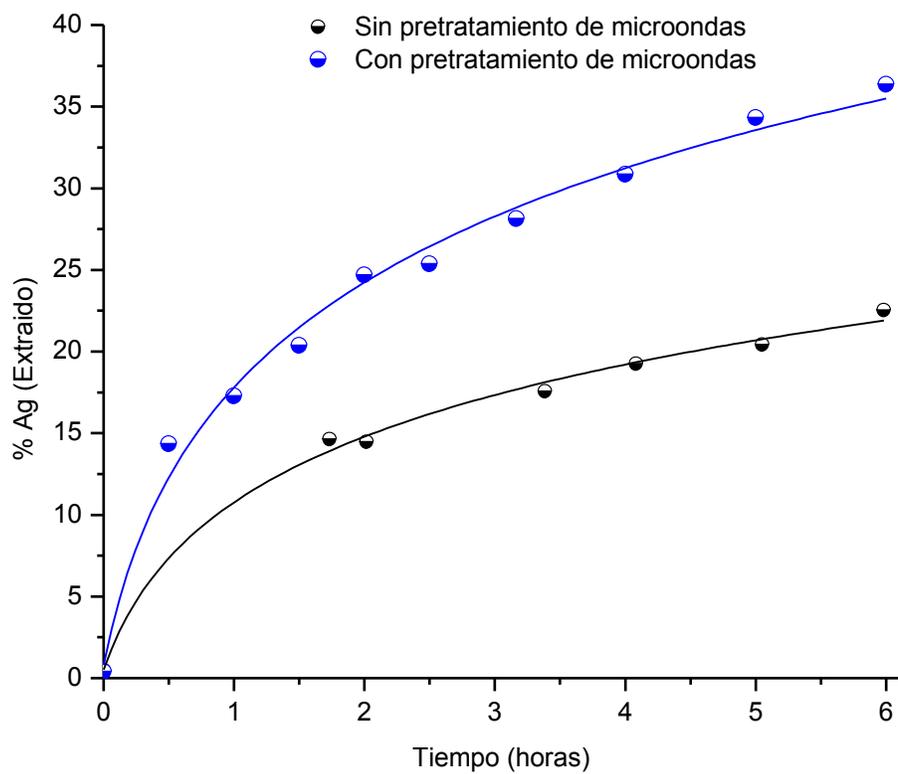


Figura 56. Comparación de la extracción de Plata Sin y Con pretratamiento de microondas.

5.10 Pretratamiento por ácido nítrico

El estudio de las diferentes fases que componen el concentrado mineral, presenta tres minerales como los más relevantes, es decir la Esfalerita ($Zn_{0.776}Fe_{0.224}S$) con una presencia del 67-69%, Cuarzo (SiO_2) con 24% y Pirita (FeS_2) con un 5%. Aunado a este estudio, el análisis vía SEM (Microscopia de Barrido Electrónico) revela que algunas de las fases presentes de plata, se encuentran asociadas con los principales minerales. Por lo que la alteración morfológica, y en algunos casos la destrucción de estos minerales, es primordial para exponer las fases de plata promoviendo el proceso de lixiviación.

La lixiviación de dichos minerales se basa en el ataque o la oxidación de éstos por medio de un reactivo adecuado. Para el caso del Cuarzo (SiO_2), el cual es el mineral más estable de los tres, el medio más efectivo es el uso de ácido fluorhídrico (HF). Sin embargo el uso de este reactivo presenta muchos inconvenientes, por lo cual se enfatiza el estudio de los minerales restantes. Por otro lado, las fases de metales preciosos a menudo se encuentran asociados en particular con la Pirita (FeS_2), por lo que se pone primordial atención en la disociación de este mineral.

El uso de ácido nítrico (HNO_3) promueve la disociación de como la Pirita (FeS_2) y la Esfalerita ($Zn_{0.776}Fe_{0.224}S$), dado que este posee un alto poder de oxidación. Para la evaluación de dicho pretratamiento, se realizaron varias pruebas de este procedimiento, seguidas de sus respectivas lixivaciones.

El primer pretratamiento de ácido nítrico (HNO_3) se llevó a cabo bajo las siguientes condiciones:

Tabla 20. Condiciones de operación del primer pretratamiento vía ácido nítrico HNO_3 .

Peso mineral	12.008 g		Volumen	250 ml
$[HNO_3]$	0.7 M		Agitación	700 rpm
-	-	-	Temperatura	22 °C
-	-	-	Tiempo de reacción	6 horas

Se analizaron la disolución de dos de los principales metales de los que se componen las fases complejas de plata (Figura 57).

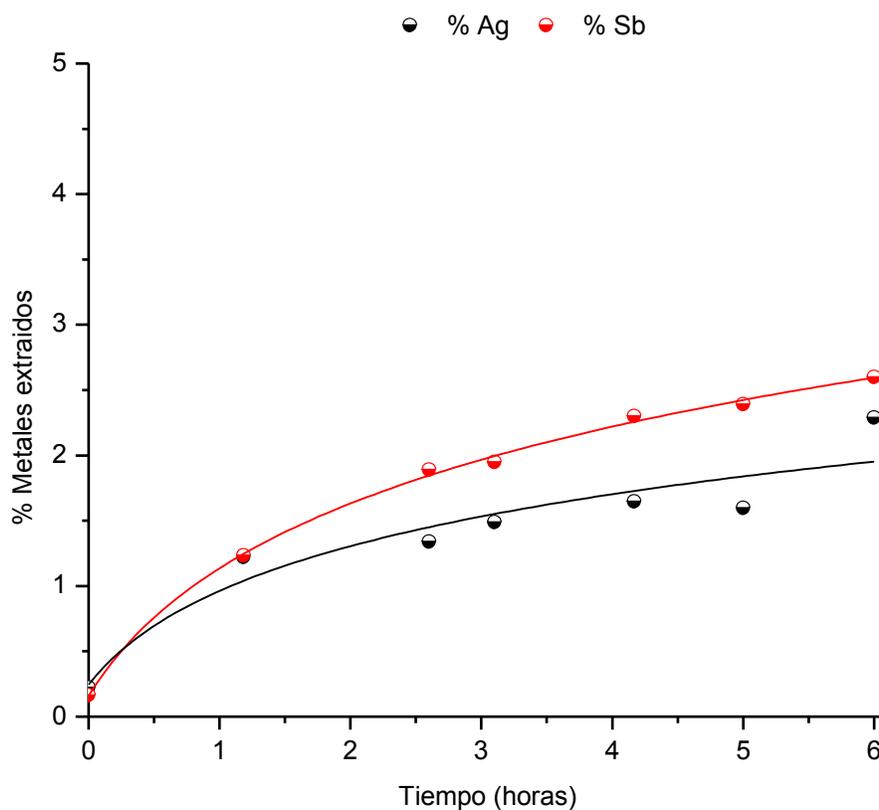


Figura 57. Análisis de extracción de metales, durante el pretratamiento vía ácido nítrico.

La extracción de Plata (Ag) es relativamente poca, alcanzando una extracción máxima de 2.3%, mientras que para el caso del Antimonio (Sb) se tiene una tendencia similar (2.6%). Esto indica que se está llevando a cabo una reacción entre el ácido nítrico de

pretratamiento y los metales que componen las fases complejas. Posteriormente se realizó la lixiviación bajo las mismas condiciones.

Los resultados del procedimiento anterior se muestran en la Figura 58, en donde se puede observar que se tiene una extracción de plata de aproximadamente 50%. Hasta el momento este pretratamiento es el más efectivo comparado con los anteriores y supera en mucho la lixiviación sin pretratamiento (Figura 58). Estos resultados alientan a realizar otra serie de pruebas con una concentración más elevada de HNO_3 .

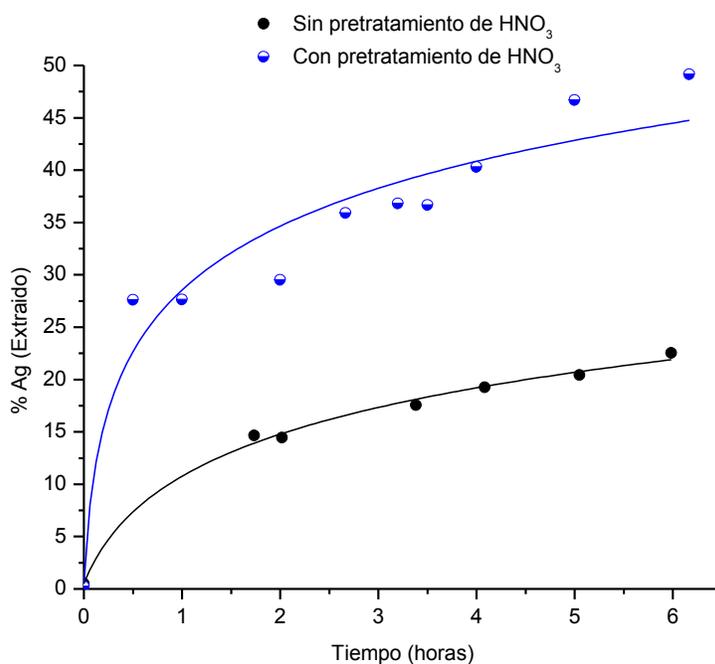


Figura 58. Comparación de la extracción de Plata Sin y Con pretratamiento de $[HNO_3]=0.7$ M durante 6 horas.

De igual forma en la Figura 62 se puede apreciar que la tendencia de extracción es creciente, lo cual sugiere que a mayores tiempos de reacción podría tenerse todavía niveles de extracción de plata más elevados a los alcanzados en las 6 horas. Por consiguiente se realiza un proceso similar al anterior, prolongando el pretratamiento hasta 24 horas.

En este pretratamiento se analizaron la disolución de tres metales (Figura 59), la Plata (Ag) como principal indicador de la posible disolución de las fases de Plata presentes, el Hierro (Fe) el cual indica la disolución de la Pirita (FeS_2), así como el Cinc (Zn) lo que permite observar la destrucción de la Esfalerita ($Zn_{0.776}Fe_{0.224}S$).

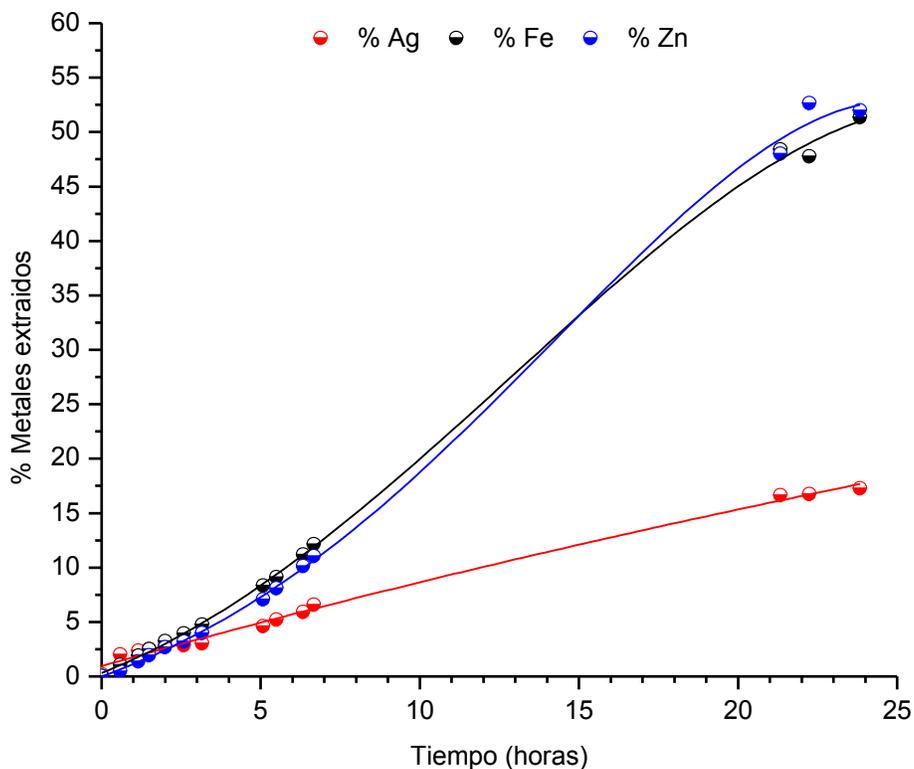


Figura 59. Análisis de extracción de metales, durante el segundo pretratamiento vía ácido nítrico.

Posteriormente se llevó a cabo la lixiviación sobre el residuo del experimento anterior, bajo las mismas condiciones que se han previamente establecido para este proceso, con la única diferencia de que el tiempo de reacción fue de 24 horas.

Se muestran los resultados de la lixiviación en la Figura 60, revelando una gran extracción de plata. Además se mostró una cinética rápida ya que en las primeras 6 horas, se alcanzó un valor aproximado de 65% de recuperación, finalizado el proceso de lixiviación se obtuvo una recuperación aproximada del 70%. Este resultado es superior a los pretratamientos anteriormente presentados, con una pérdida de 34.8% del peso del concentrado original, valor el cual es menor respecto del mejor pretratamiento hasta ahora presentado (pretratamiento vía Ozono).

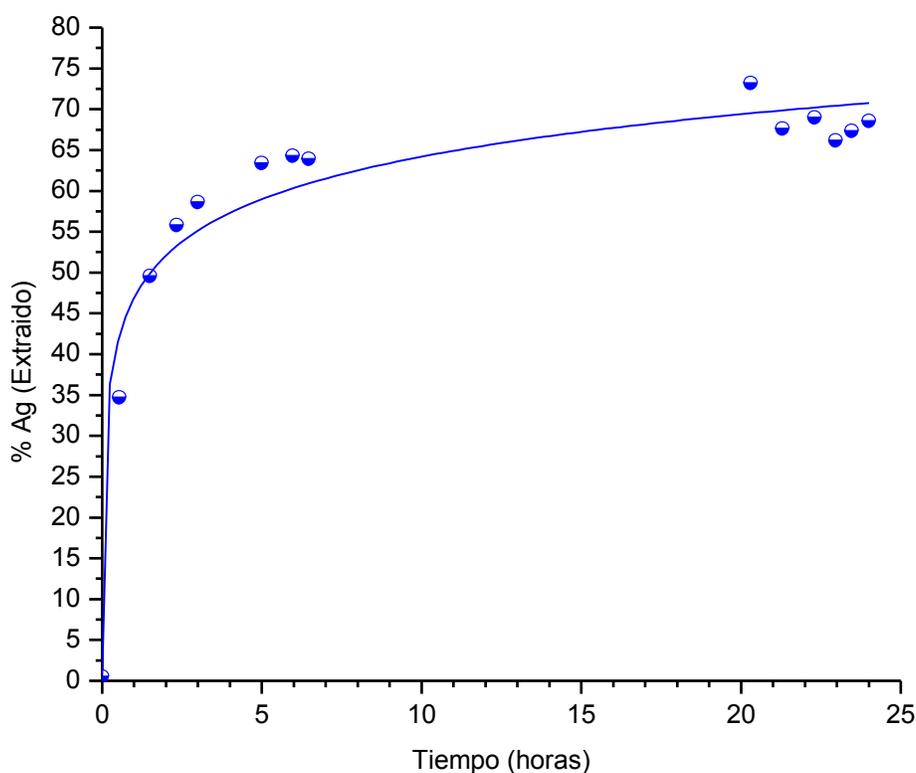


Figura 60. Extracción de Plata del residuo de los pretratamientos de 24 hrs. con $[HNO_3]=0.7$ M.

A partir de estos resultados se aumentó la concentración de ácido nítrico a 1 M, con la finalidad de mejorar el rendimiento de extracción de plata dada una mayor concentración de reactivo. Se realizaron tres pruebas bajo distintos tiempos de reacción con esta nueva concentración. Las condiciones de dichos pretratamiento se presentan en las siguientes tablas.

Tabla 21. Condiciones de operación del pretratamiento vía ácido nítrico $[HNO_3]=1$ M.

Peso mineral	12 g		Volumen	250 ml
$[HNO_3]$	1 M		Agitación	700 rpm
-	-	-	Potencial de la solución	-
-	-	-	Temperatura	22 °C
-	-	-	Tiempos de reacción	6 horas 10 horas 24 horas

De igual forma que en los procesos anteriores se realizaron análisis de tres metales, Plata (Ag), Hierro (Fe) y Zinc (Zn), con el objetivo principal de observar la destrucción de la Esfalerita ($Zn_{0.776}Fe_{0.224}S$) y la interacción con las fases de plata, este análisis se presenta en las Figuras 61,62 y 63.

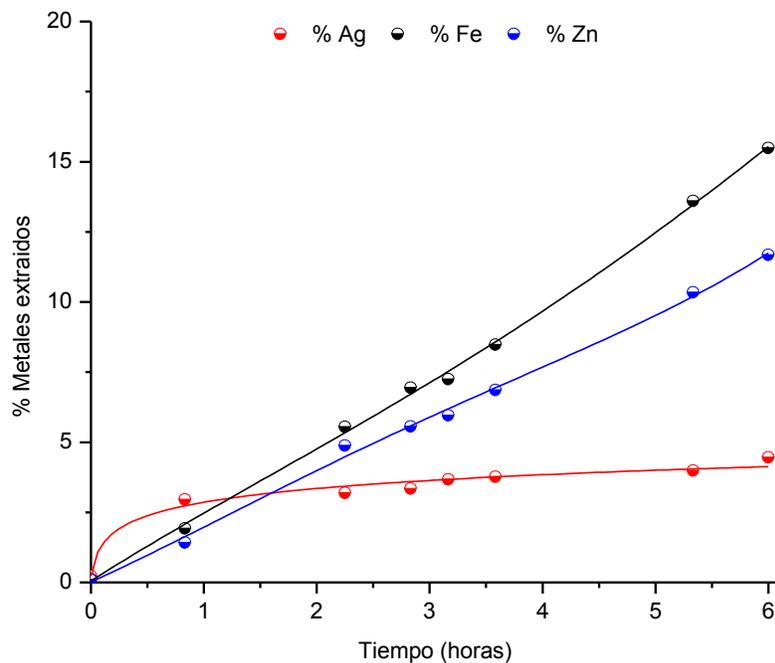


Figura 61. Análisis de extracción de metales, para el pretratamiento de 6 hrs. con $[HNO_3]=1$ M.

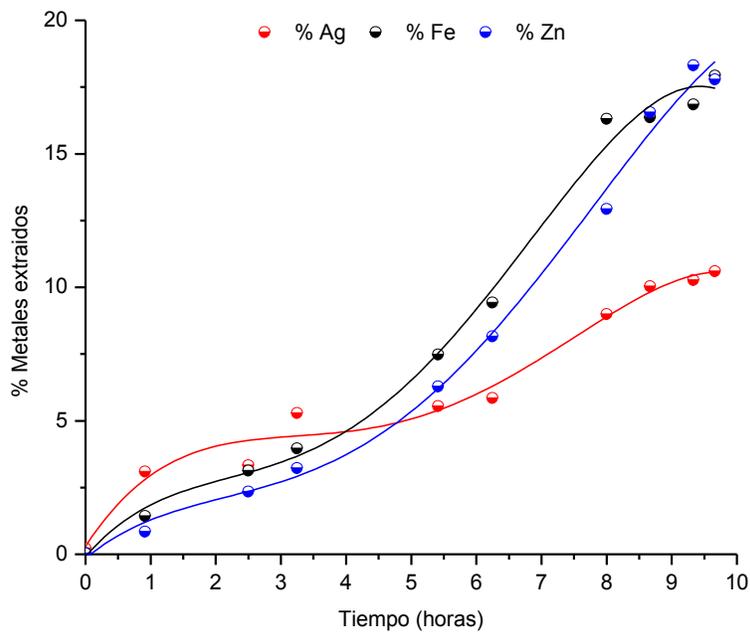


Figura 62. Análisis de extracción de metales, para el pretratamiento de 10 hrs. con $[HNO_3]=1$ M.

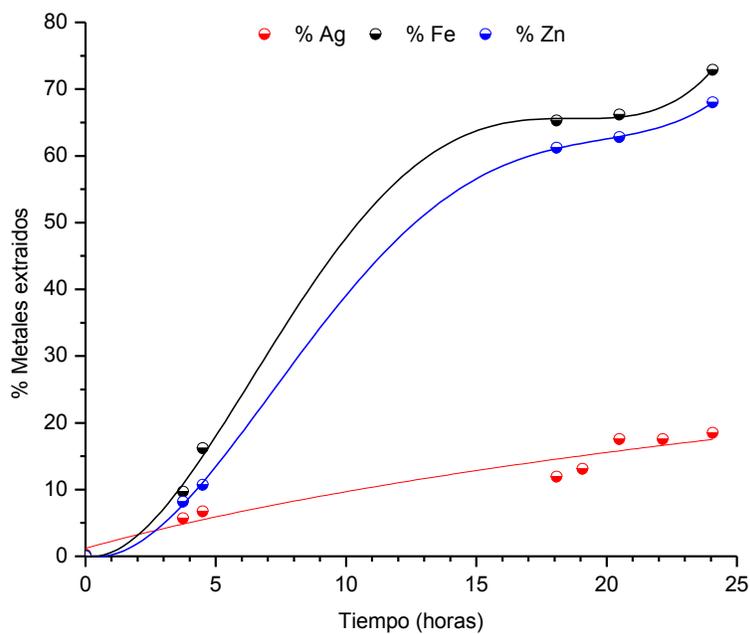


Figura 63. Análisis de extracción de metales, para el pretratamiento de 24 hrs. con $[HNO_3]=1$ M.

Como se puede apreciar en la Figura 61, la disolución de Plata es relativamente baja con apenas una extracción aproximada del 4.4%, mientras que para los otros dos elementos analizados (Hierro y Cinc), se tiene una extracción del 15.4% y 11.6% respectivamente, lo que se traduce en una disolución del concentrado mineral, dado que el residuo experimentó una pérdida de concentrado mineral del 12.9%.

Respecto del pretratamiento con 10 horas de tiempo de reacción, los resultados mostrados en la Figura 62 sugieren una extracción de Plata de 10.5%, mientras que para el caso del Hierro y Cinc, la disolución fue de un 18% y 18.2%, respectivamente. Esto refleja una pérdida en peso de concentrado del 16.2%.

Para el caso del pretratamiento de 24 horas, los resultados se muestran en la Figura 63, a partir de la cual se observa una extracción de Plata de 18.3% así como de 73% y 68% para el caso del Hierro y del Cinc, respectivamente. Se calculó una pérdida de concentrado mineral de 50.4%.

Una vez finalizados estos pretratamientos se realizó la lixiviación sobre los residuos minerales obtenidos de los experimentos anteriores, bajo las mismas condiciones de los procesos anteriores. De igual forma, se estableció un tiempo de lixiviación de 24 horas.

Los resultados de las lixiviaciones anteriores se muestran en la Figura 64, reflejando una gran efectividad de extracción. En el caso del pretratamiento de ácido nítrico de 6 horas, el valor máximo de extracción de Plata durante las 24 horas de lixiviación fue de 66.7%, mientras que para el caso del pretratamiento de 10 horas de ácido nítrico el máximo nivel de extracción de Plata alcanzado durante las 24 horas de lixiviación fue de 68.5%. Por último los resultados del pretratamiento de ácido nítrico durante 24 horas muestran los mejores resultados obtenidos durante esta investigación, una extracción alcanzado es de 88.5% de la plata. Sin embargo este último resultado se ve opacado por la pérdida de mineral (50% del mineral original).

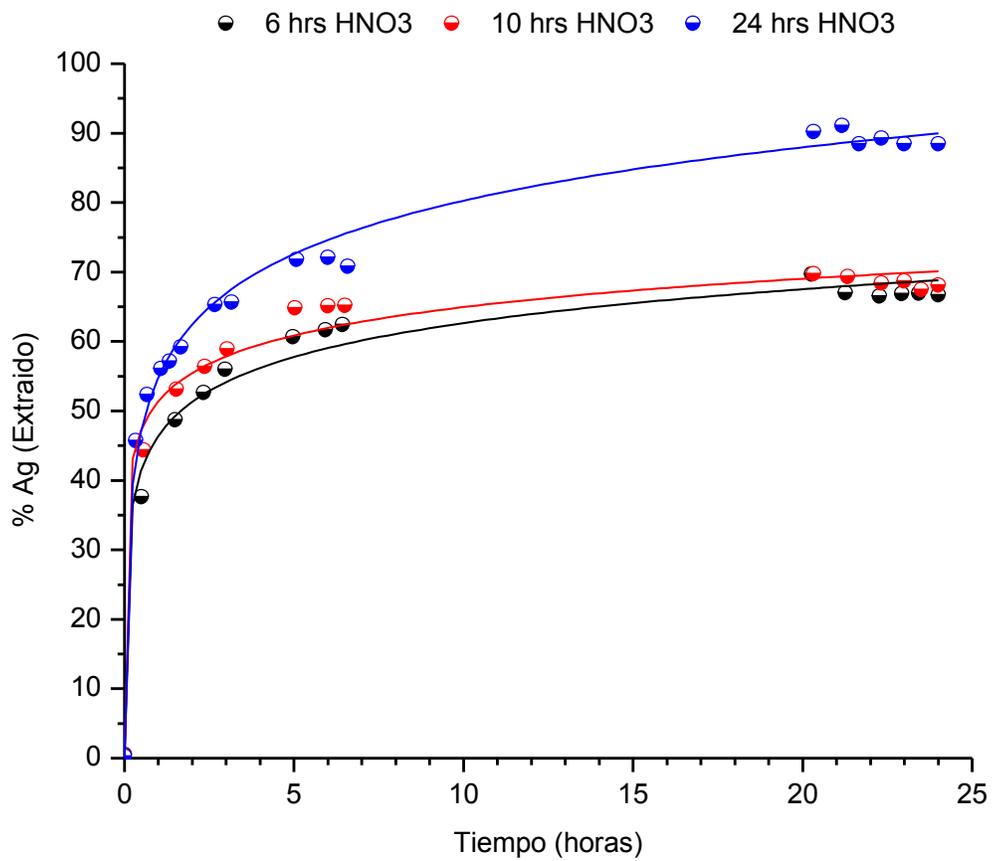


Figura 64. Extracción de Plata del residuo de los pretratamientos de 6, 10 y 24 horas con concentración de $[HNO_3]=1$ M.

5.11 Análisis de sólidos por SEM

Para completar esta investigación, se analizaron vía Microscopía de Barrido Electrónico (SEM), el concentrado mineral original, los residuos de la lixiviación por acidotioureación y cianuración durante 24 horas, así como los residuos de los pretratamientos que mostraron mejores niveles de extracción de Plata. Los residuos minerales elegidos para realizar este análisis fueron los resultantes de los pretratamientos por ozonificación y por ácido nítrico, que resultaron en extracciones de Plata máximas de 59% y 88%, respectivamente.

En primera instancia se analizó el concentrado mineral original, teniendo como objetivo mostrar su morfología general y tener así una base comparativa durante los siguientes análisis realizados. Se muestra la imagen en la Figura 65; se puede observar una morfología definida, la cual corresponde a la naturaleza cristalina de los minerales presentes en la muestra.

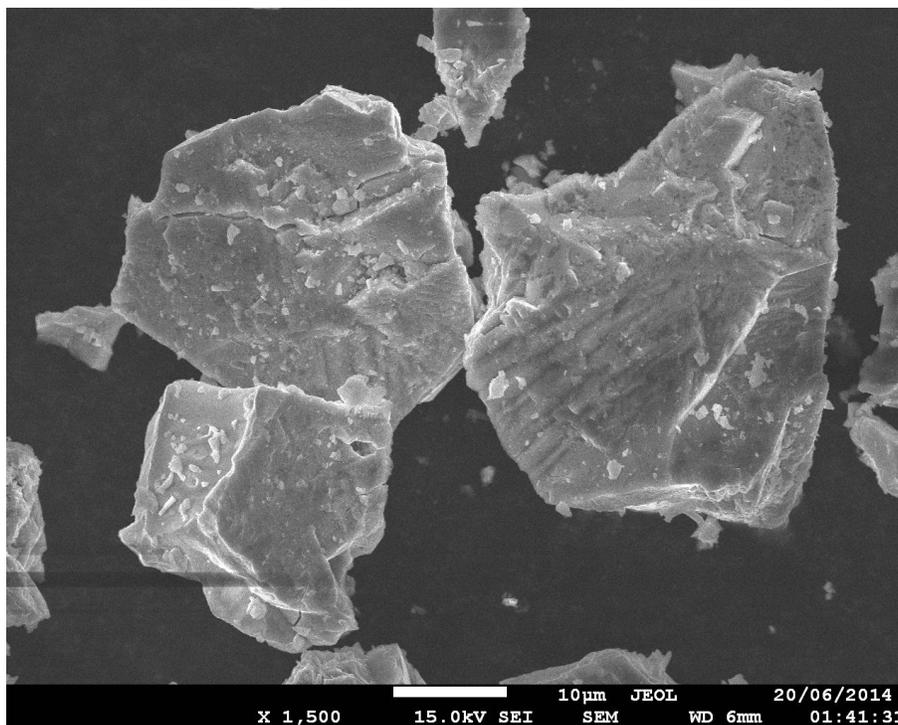


Figura 65. Imagen de Microscopía de Barrido Electrónico para el concentrado mineral original.

Se realizó un acercamiento (Figura 66) para observar con más detalle la morfología de los minerales representativos, que en este caso se centran en la Esfalerita ($Zn_{0.776}Fe_{0.224}S$), de la cual podemos notar las diversas capas que corresponden a su estructura cristalina.

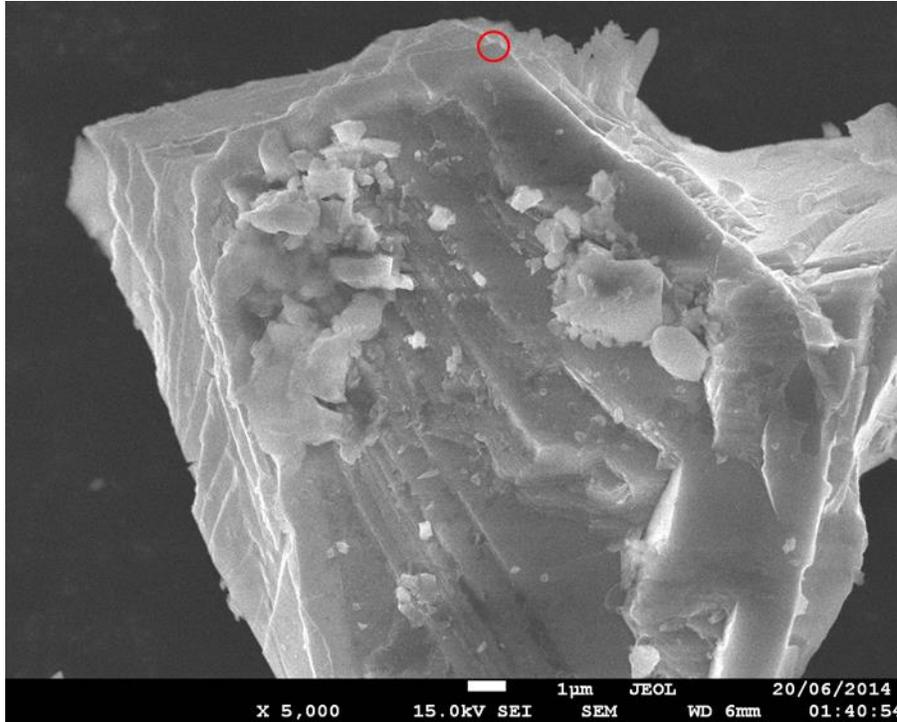


Figura 66. Acercamiento sobre una partícula de Esfalerita.

Para poder constatar que en realidad es una partícula de esfalerita, se realiza un análisis por medio de EDS (Energy Dispersive Spectrometer), sobre la región marcada por el círculo rojo en la figura 66, el cual proporciona la composición química de dicha región, análisis el cual se presenta a continuación. La Figura 68 presenta el EDS de la región marcada con la leyenda Spectrum 1 de la Figura 67, la cual es una imagen vía TEM y la Tabla 22 muestra los resultados de la composición química.



Figura 67. Imagen vía TEM de partícula mineral sobre la región con leyenda Spectrum 1.

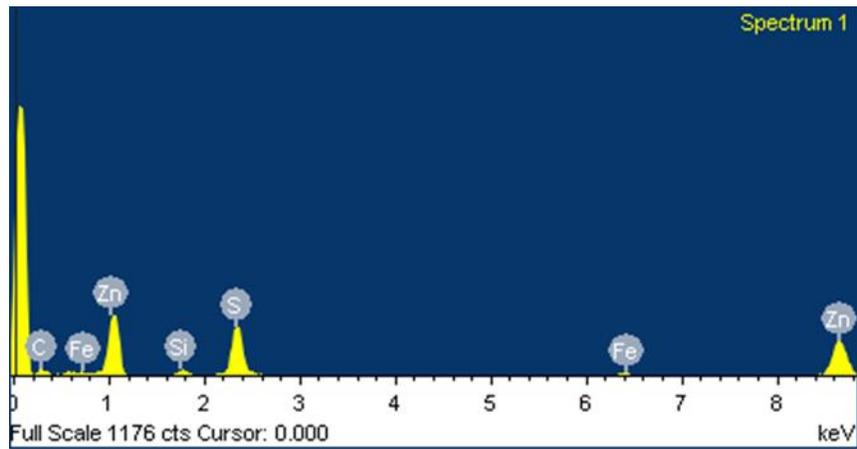


Figura 68. EDS de la región marcada con la leyenda Spectrum 1.

Tabla 22. Composición de la región marcada con la leyenda Spectrum 1.

Elemento	%
Carbono (C)	18.45
Silicio (Si)	4.04
Azufre (S)	42.42
Hierro (Fe)	1.9
Cinc (Zn)	33.12

El imagen generado por SEM del residuo de la lixiviación por cianuración durante 24 horas se muestra en la Figura 69.

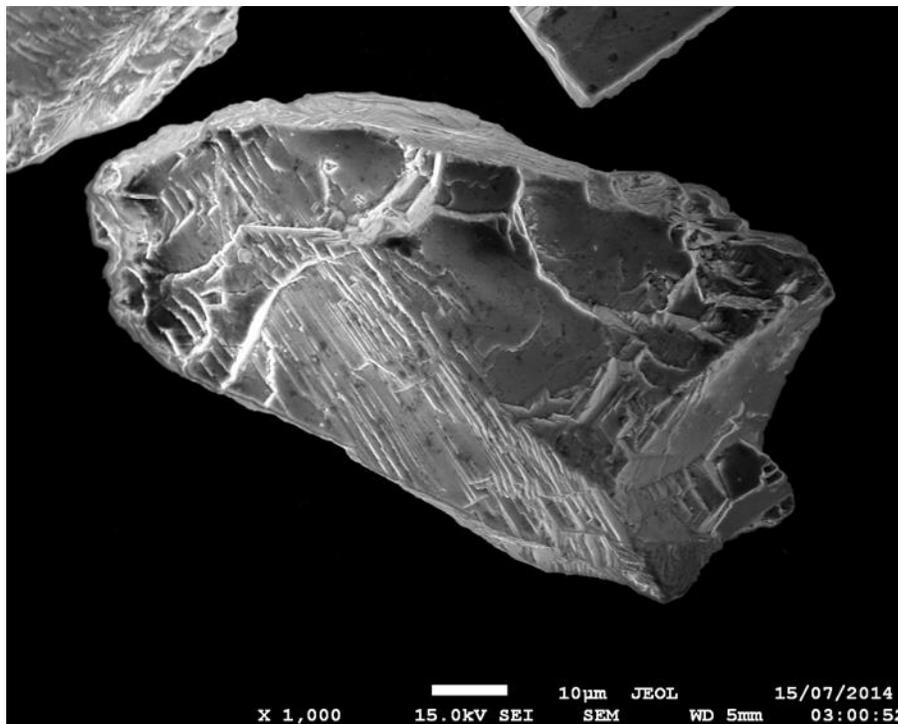


Figura 69. Imagen de Microscopia de Barrido Electrónico para el residuo del proceso de cianuración durante 24 horas.

Se puede observar una morfología muy similar a la del mineral original mostrado en las Figuras 65 y 66, con una alteración mínima en su estructura. A diferencia del mineral original, el residuo de la cianuración se encuentra sin la presencia de partículas finas.

No obstante, la Figura 69 permite observar como el ataque químico del cianuro deja ver en mayor medida las grietas del mineral, que a pesar de ser poco profundas en comparación con otros experimentos posteriores, se mantienen libres de residuo, de lo cual se infiere las fases de Plata lixiviadas durante este experimento, fueron solo aquellas expuestas en la periferia del mineral, las fases ocluidas se muestran inertes ante el proceso de lixiviación por cianuración, dado que el agente complejante no puede llegar hasta los lugares donde se encuentran las mayoría de dichas fases.

A partir de lo anterior se puede especular la causa del rendimiento de extracción de Plata. La Figura 70 muestra un acercamiento mayor, presentando con más detalle el ataque que sufre el mineral bajo el proceso de cianuración.

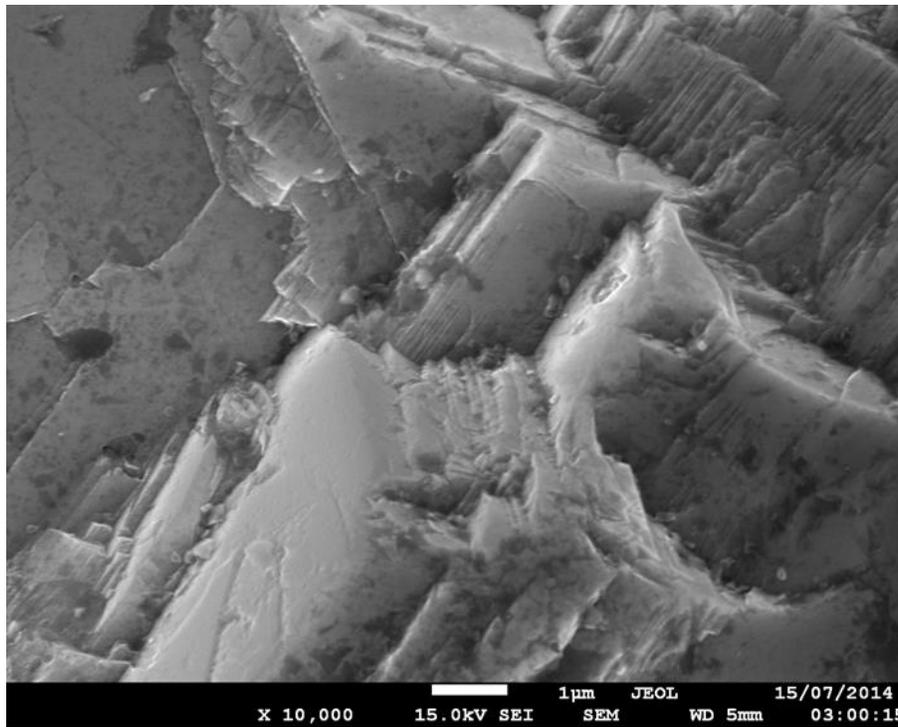
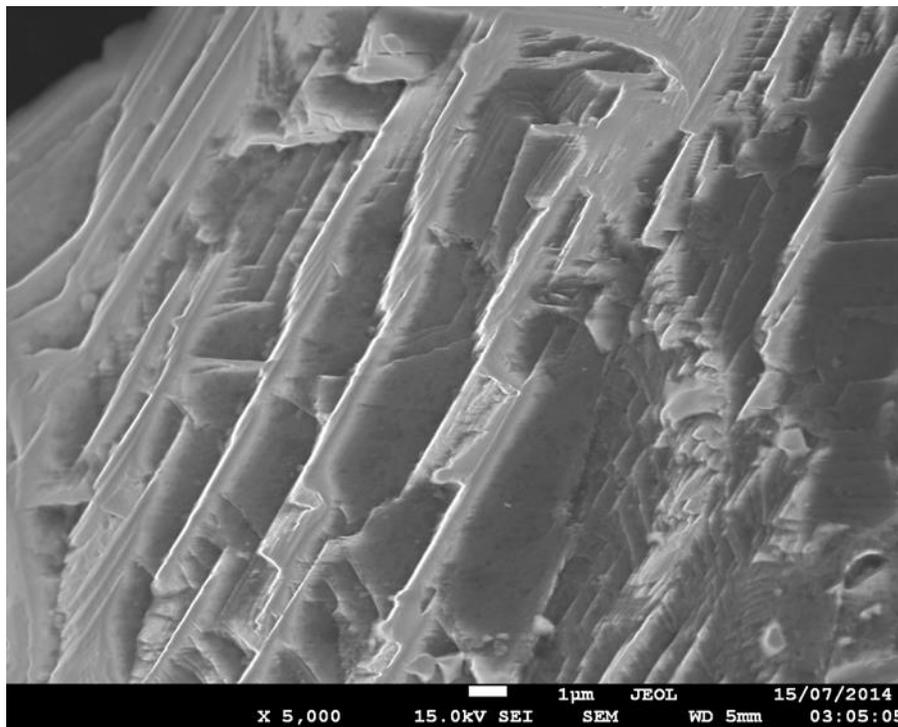


Figura 70. Acercamiento del residuo del proceso cianuración durante 24 horas. La imagen muestra la zona con mayor ataque ocasionado por dicho pretratamiento.

La imagen del residuo de la lixiviación por acidotioureación durante 24 horas se puede observar en la Figura 71, en donde se muestra un entorno muy distinto al de cianuración. En esta ocasión las partículas de mineral sufren una alteración más evidente, así como la presencia de residuos.

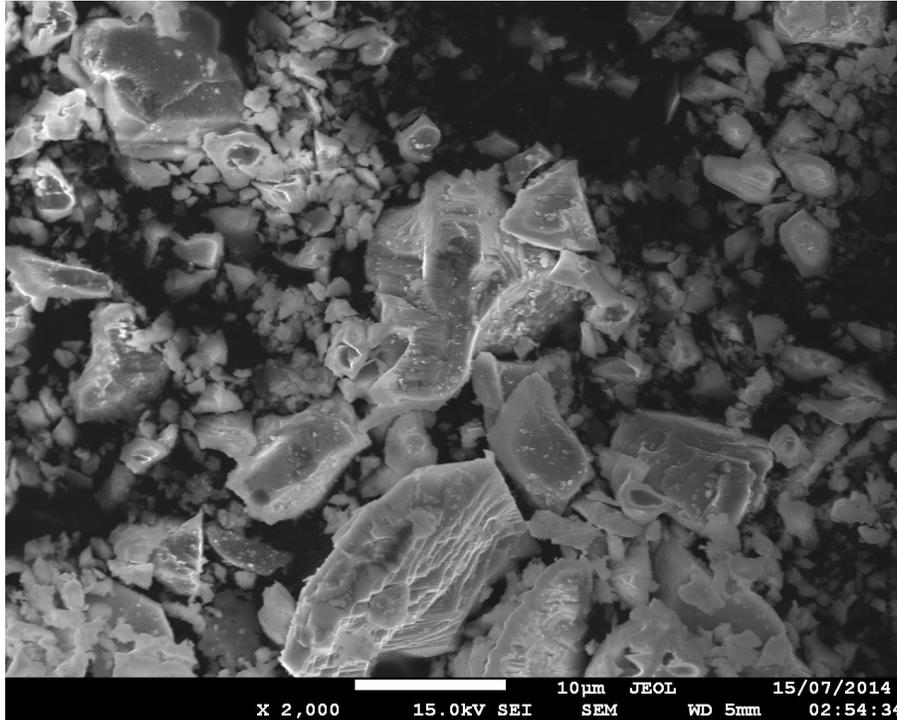


Figura 71. Imagen de Microscopia de Barrido Electrónico para el residuo de la acidotioureación durante 24 horas.

A partir de la Figura 72 se puede apreciar con mayor detalle la alteración de la estructura, en la cual se observa la fragmentación de mineral en partículas más pequeñas. Dichas partículas tienen un grado de erosión mucho mayor que en el caso de la cianuración, esto se aprecia con mejor detalle en la Figura 73, se observa un ataque más agresivo sobre la superficie. El mejor rendimiento de extracción de Plata en el caso de lixiviación por acidotioureación comparado con la cianuración, se especula es ocasionado principalmente por las condiciones de operación de cada proceso, ya que los potenciales redox que caracterizan a cada solución lixivante son distintos, mientras la cianuración usa O_2 como agente oxidante, la acidotioureación usa H_2O_2 lo que ocasiona que esta tenga un potencial

redox más elevado, lo suficiente para poder oxidar las fases de Plata que se encuentren en la periferia del mineral, de las cuales se ha corroborado la presencia de Smithita $AgAsS_2$

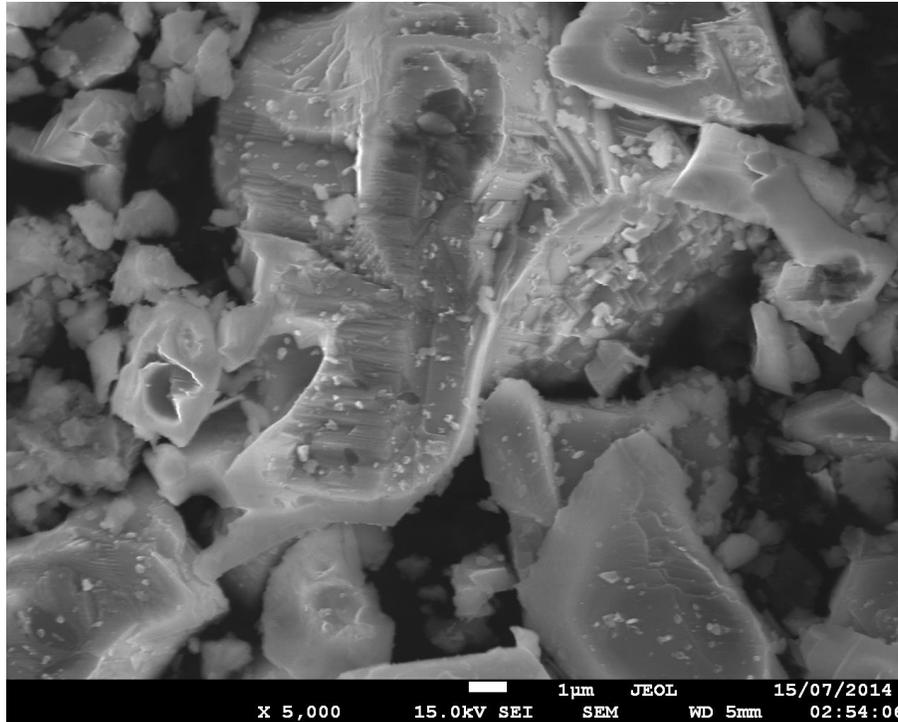


Figura 72. Acercamiento sobre residuo del residuo de la acidotioureación durante 24 horas.

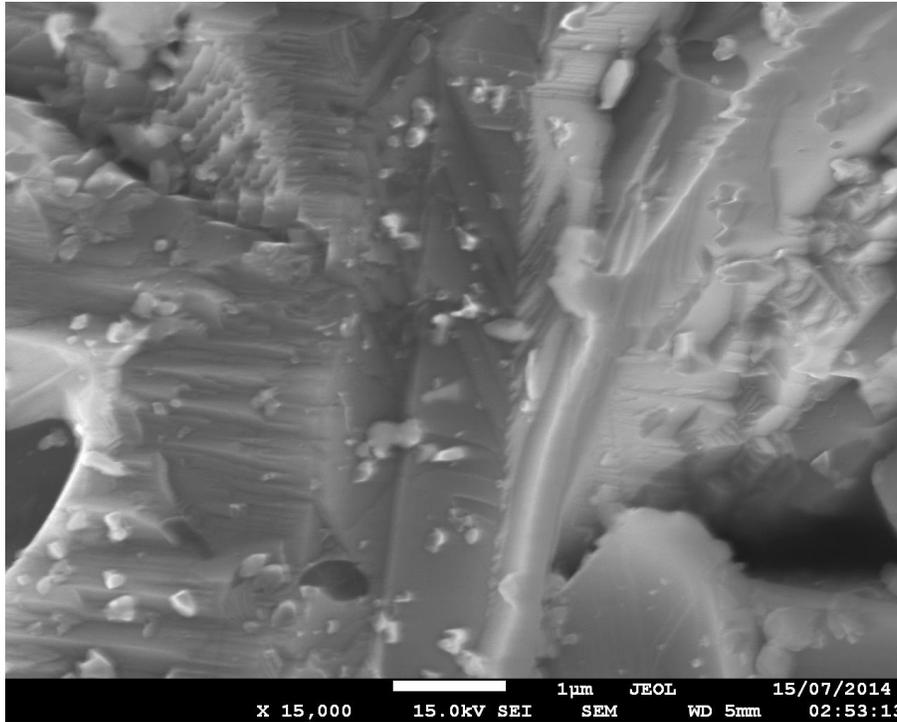


Figura 73. Acercamiento del residuo del proceso cianuración durante 24 horas. La imagen muestra la zona con mayor ataque ocasionado por dicho pretratamiento.

Una vez realizado lo anterior, se analizó los residuos del pretratamiento por ozonización que obtuvo mayor porcentaje de extracción de plata (Tabla 15). El estudio por SEM sobre la morfología general dicho residuo se muestra en la Figura 74, en donde se observa como las partículas que componen al concentrado mineral han sufrido un alto grado de alteración en su estructura.

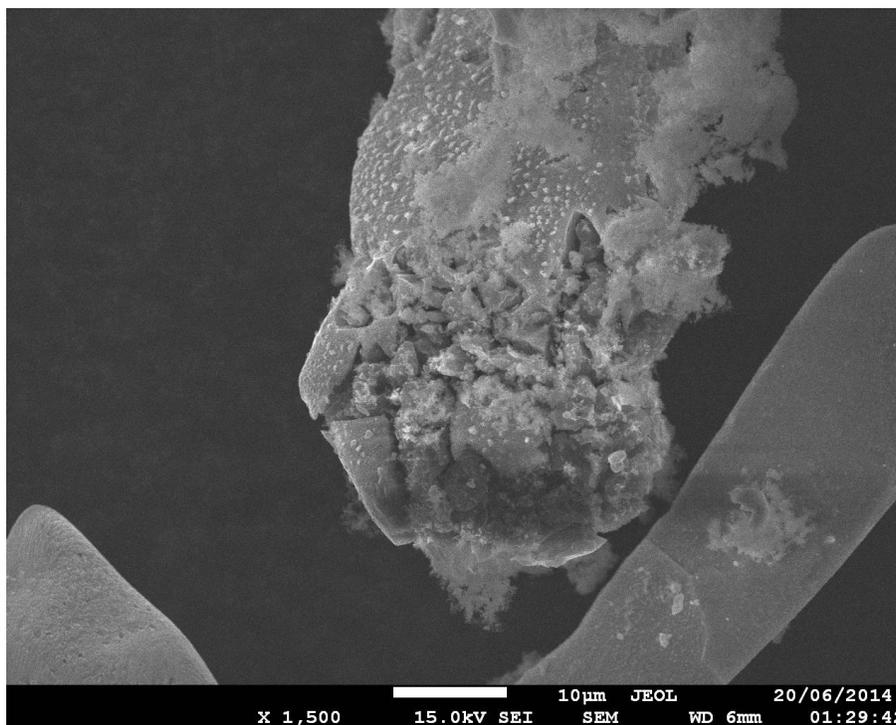


Figura 74. Imagen de Microscopia de Barrido Electrónico para el residuo del pretratamiento por ozonificación.

De igual forma se presenta una serie de acercamientos, para observar con más detalle la alteración ocasionada por el ozono; estos acercamientos se muestran en las Figuras 75 y 76. A partir de dichas figuras es posible observar el ataque sobre la superficie del mineral, donde se han creado una serie de cavidades exponiendo partes internas de las partículas minerales. De igual forma se observa una especie de residuo muy fino que aparenta la forma de una espuma, la cual en algunas ocasiones obstruye las cavidades creadas en la superficie. Durante este pretratamiento se observó la formación de azufre elemental, así como la deposición de Óxido de Hierro (Fe_2O_3) sobre el reactor y el difusor que se usó para el proceso de ozonificación, el cual se muestra en la figura 77. Un análisis de análisis de difracción de rayos X corrobora la presencia de azufre elemental, los resultados de dicho análisis se presentan en la figura 78.

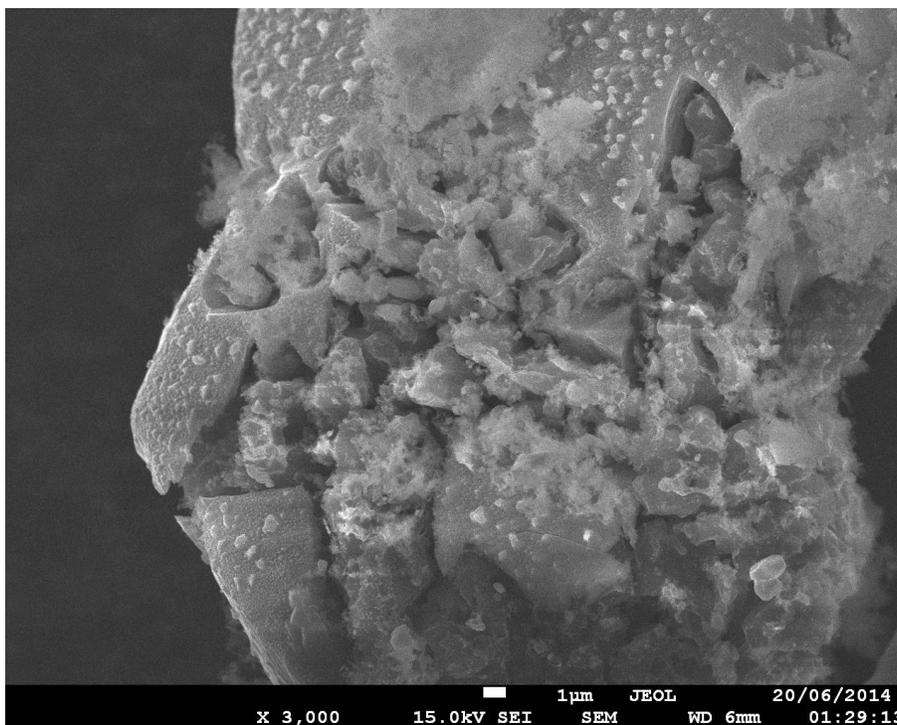


Figura 75. Acercamiento sobre residuo del pretratamiento por ozonización.

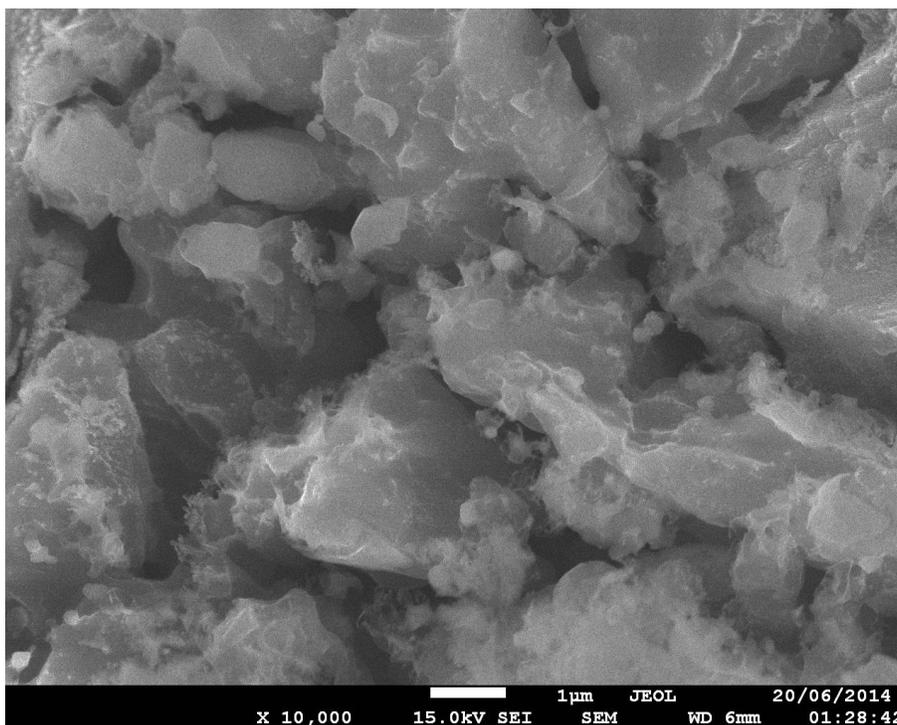


Figura 76. Acercamiento sobre residuo del pretratamiento por ozonificación. La imagen muestra la zona con mayor ataque ocasionado por dicho pretratamiento.



Figura 77. Formación de azufre elemental durante el pretratamiento por ozonización.

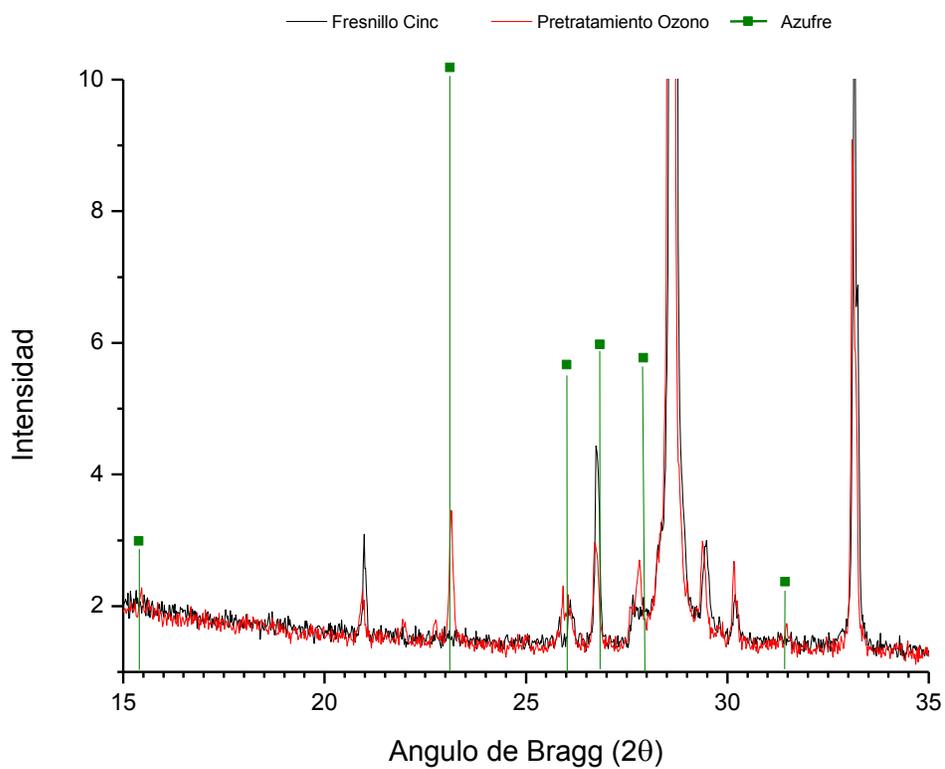


Figura 78. Difractograma de concentrado mineral tratado con O_3 , análisis de azufre elemental.

Posteriormente se realizó el análisis de los residuos del pretratamiento por ácido nítrico que obtuvo mayor porcentaje de extracción de Plata (Tabla 21).

La imagen de SEM del residuo se muestra en la Figura 79, en la cual se observa que las partículas han sufrido un grado de alteración, muy diferente al ocasionado por la ozonización. En este caso toda la superficie de la partícula mineral ha sido atacada por el ácido nítrico, creando una serie de cavidades más pequeñas, pero de apariencia más profunda.

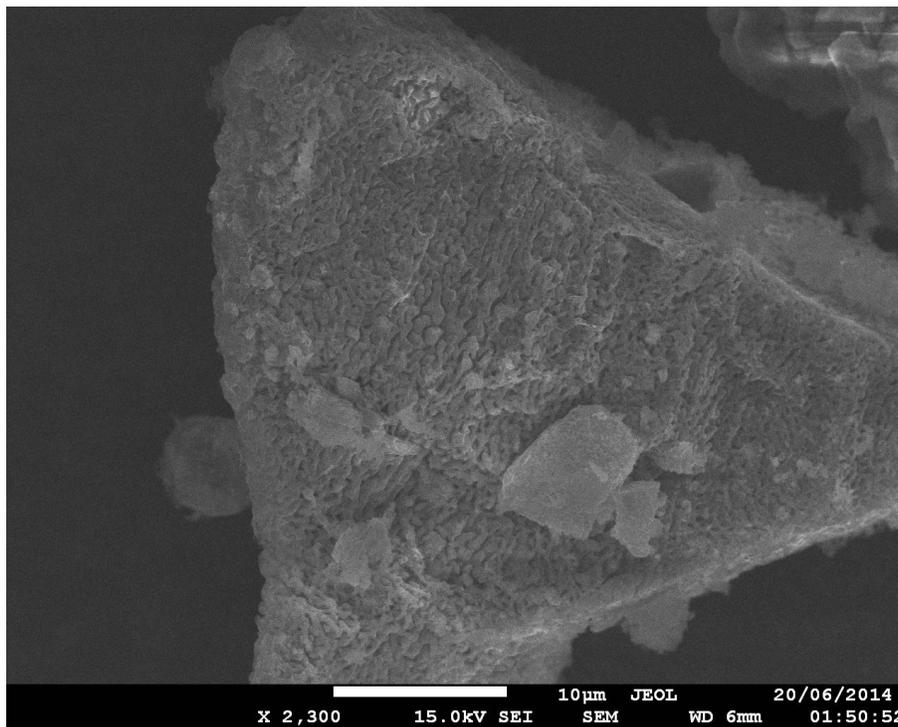


Figura 79. Imagen de SEM para el residuo del pretratamiento por ácido nítrico.

De manera similar se realizó una serie de acercamientos, para observar con más detalle las alteraciones (Figuras 80 y 81). En dichas figuras es posible observar el ataque sobre la superficie del mineral, la cual ha desarrollado una apariencia porosa. Existe una serie de espacios vacíos muy visibles. Los poros creados en promedio tiene una tamaño de $0.1 \mu\text{m}$, lo que permitiría sin ningún problema el paso de los agentes usados durante la lixiviación. De igual forma se puede apreciar en esta figura, que estas cavidades tiene una profundidad mayor que las formadas durante la ozonización, además de que estas se

encuentran libres de residuos que obstruyan la entrada o salida de reactivos y/o productos de la lixiviación.

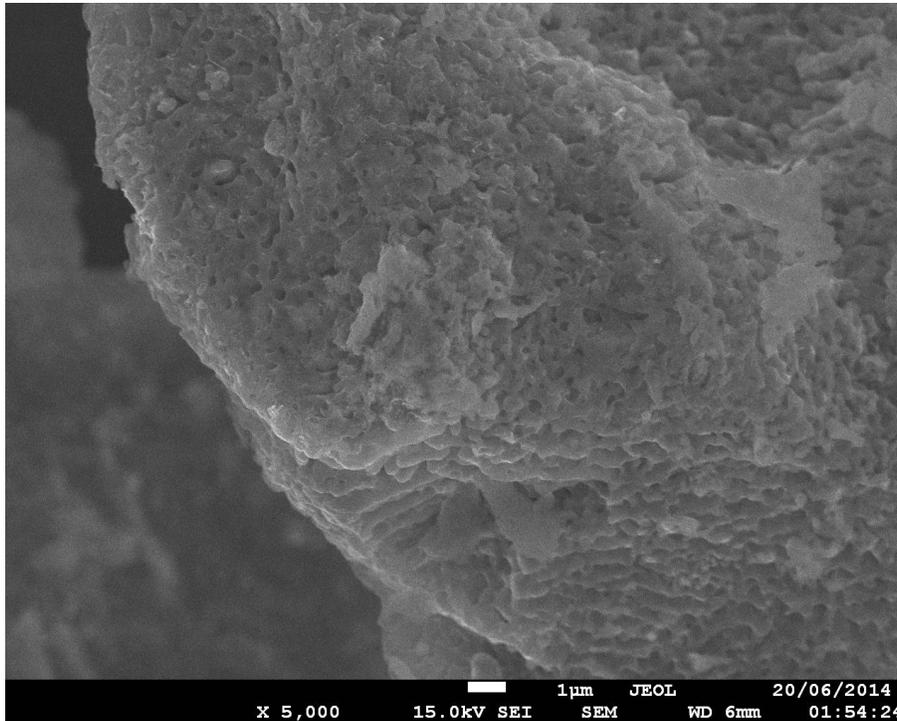


Figura 80. Acercamiento sobre residuo del pretratamiento por ácido nítrico.

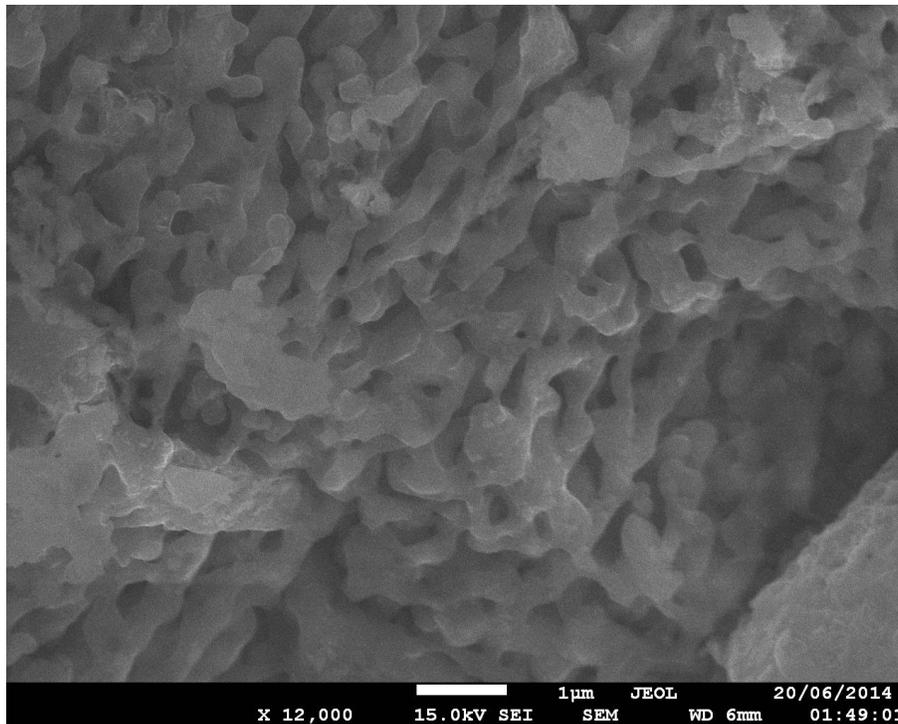


Figura 81. Acercamiento sobre residuo del pretratamiento por ácido nítrico. La imagen muestra el alto grado de porosidad formado durante el tratamiento.

Conclusiones

La correcta caracterización de cualquier material del que se requiera recuperar metales preciosos (plata, oro y platino), es primordial para poder decidir de entre las muchas opciones de pretratamiento que hasta hoy en día existen y siguen surgiendo. Este análisis permite vislumbrar, si no todas, la gran mayoría de las causas por la cual los materiales obtienen su carácter refractario. En la presente investigación el concentrado mineral (Fresnillo Cinc) exhibe la presencia de dos sulfosales de plata, las cuales incluyen en su estructura los elementos semimetálicos de Antimonio (Sb) y Arsénico (As). Pertenecen a una familia que se caracterizan por exhibir una extracción limitada bajo condiciones convencionales de lixiviación. Además estas fases de plata presentes, posee una combinación de elementos en estructura y composición sumamente compleja (Tetraedrita $Cu_{7.68}Ag_{2.12}Fe_{1.44}Sb_{2.7}As_{1.3}S_{13}$), lo que le confiere una naturaleza refractaria muy alta.

La ocurrencia de los minerales de plata está determinada por diferentes variables, de entre las que destaca el entorno geológico del yacimiento. Tal es el caso del concentrado mineral estudiado, puesto que el análisis por Microscopía de Barrido Electrónico (SEM) reveló que las fases minerales de plata podrían estar ocluidas dentro de los otros minerales que componen el concentrado, lo cual se confirma al utilizar pretratamiento agresivos.

A partir de los análisis termodinámicos realizados, se pone de manifiesto la refractariedad química de una de las fases frente a los procesos de oxidación. Además en las condiciones de operación para el proceso de acidotioureación planteado, se encuentran cerca del límite de inoperabilidad, ya que los potenciales necesarios para oxidar dicha fase mencionada son casi los requeridos para oxidar el agente complejante (Tiourea), por lo cual oxidar la fase compleja (Tetraedrita) implica comenzar a promover la degradación de la Tiourea.

Los procesos de lixiviación convencionales tales como la cianuración y la acidotioureación, revelaron el alto grado de refractariedad que presenta el concentrado mineral. Para un proceso de lixiviación tanto por la vía de la cianuración como de la acidotioureación

durante 24 horas, brindaron extracciones de plata máximas de 8% y 36.5% respectivamente, lo que resulta muy bajo aun para los estándares de minerales refractarios.

El pretratamiento por electro-reducción, incrementó la extracción de plata hasta un valor de 42% durante en 24 horas de lixiviación, lo que representa solo un incremento aproximadamente del 6%; esto es un aumento relativamente bajo considerando la energía empleada durante el proceso de pretratamiento, lo que lo hace poco atractivo.

La vía de la ozonización resultó ser uno de los mejores pretratamientos ensayados, ya que en las condiciones óptimas encontradas, se logró recuperar hasta un 59% durante 8 horas de lixiviación. Sin embargo el uso de este pretratamiento poco rentable debido a que provocó una disminución del 50% en el peso de mineral original, lo que implica pérdidas de materia prima (Zn) y por ende mermas económicas. De igual forma la presencia de nuevos minerales resultantes de la interacción de los diversos elementos durante el pretratamiento, provocan problemas posteriores, tal es el caso del óxido de hierro (Fe_2O_3) el cual proporciona iones Fe^{3+} que a su vez reaccionan con el agente complejante, disminuyendo así el rendimiento en la lixiviación.

A pesar de que la vía alcalino-sulfuro es un pretratamiento dirigido a minerales con presencia de Antimonio (Sb) y Arsénico (As), en esta ocasión no resultó efectivo. Su uso proporcionó una extracción de plata de solo 38% durante 6 horas de lixiviación. Como se mencionó anteriormente la ocurrencia de las fases ocluidas en los demás minerales, incitó a combinar algunos pretratamientos tales como el ozono y el alcalino-sulfuro, con la intención de lograr una sinergia. Sin embargo esto resultó poco efectivo, teniéndose un nivel máximo de recuperación del 43%.

El uso de ácido nítrico como pretratamiento ofreció los mejores resultados, puesto que se obtuvieron en las diversas pruebas realizadas extracciones de 66.7%, 68.5% y 88.5%, lo que manifiesta la efectividad de tal pretratamiento. No obstante este éxito, se evidenció que la única forma de extraer la plata de este concentrado mineral es por la vía de la

destrucción del mismo, ya que para poder alcanzar el rendimiento de 88.5% se tuvo que perder 50% del mineral original.

El análisis de los residuos de los pretratamientos más efectivos por Microscopia de Barrido Electrónico (SEM), revela la razón de la naturaleza refractaria del mineral. Como se observó, el ataque químico de los minerales presentes en el concentrado fomenta la lixiviación de la plata, ya que al haber un gran número de cavidades con un alto grado de profundidad en el mineral, ocasiona que los reactivos necesarios para la lixiviación puedan entrar en contacto con las fases ocluidas. Lo anterior evidencia que la única forma de atacar las sulfosales de plata presentes sea por medio de la destrucción de su entorno.

Bibliografía

Antonijevic, M.M., Jankovic, Z.D. y Dimitrijevic, M.D., 2004, Kinetic of chalcopyrite dissolution and hydrogen peroxide in sulphuric acid, *Hydrometallurgy*, 71, 3-4, pp.329-334.

Awe, S. A., 2008. Selective removal of impurity elements from Maurliden Västra complex sulphide flotation concentrate. MSc Thesis, Luleå University of Technology, Luleå, 42 pp.

Baláž, P., Achimovicová, M. 2006a. Mechano-chemical leaching in hydrometallurgy of complex sulphides. *Hydrometallurgy* 84 (1-2), pp. 60-68.

Baláž, P., Achimovicová, M. 2006b. Selective leaching of antimony and arsenic from mechanically activated tetrahedrite, jamosite and enargite. *International Journal of Mineral Processing* 81 (1), pp. 44-50.

Baláž, P., Kammel, R., Villachica, C., 2001. As and Sb leaching from polymetallic sulfide concentrates. *Metall(Berlin, West)* 55 (4), pp. 196–200.

Baláž, P., Ficeriová J., Šepelák V., Kammel K., 1996, Thiourea leaching of silver from mechanically activated tetrahedrite, *Hydrometallurgy*, 43, 1-3, pp. 367-377.

Ballester, A.; Verdeja, L.; Sancho, J. *Metalurgia Extractiva Vol. I Fundamentos*. Ed. Síntesis, España. 2000.

Ballester, A.; Verdeja, L.; Sancho, J. *Metalurgia Extractiva Vol.II Procesos de Obtención*. Ed. Síntesis, España. 2000.

Biegler, T. and Swift, D.A., *Electrochim. Acta*, 24 1979: pp. 415-420.

Bilston, D.W., La Brooy, S.R. y Woodcock, J.T., 1984, Gold and silver leaching from an oxidized gold ore with thiourea under controlled condition, *Symposium on Extractive Metallurgy* , pp. 51-60.

Carrillo-Pedroza, F. R., Sánchez-Castillo, M., Soria-Aguilar, M., Martínez-Luévanos, A. and Gutiérrez, E., 2010, Evaluation of Acid Leaching of Low Grade Chalcopyrite Using Ozone by Statistical Analysis, *Canadian Metallurgical Quarterly*, 49, (3), pp. 219-226

Celep O. , Alp I., Deveci H., Vicil M., 2009, Characterization of refractory behaviour of complex gold/silver ore by diagnostic leaching, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 19(3), June, pp. 707–713.

Chae, D.J. y Wadsworth, M.E., 1979, *Modeling of the leaching of Oxide Copper Ores*, Utah Univ. Press, Utah, pp. 62.

Chao Y., Shirchinnamjilfang N., Yang Z., 2008, Leaching of Silver from Boorchi Ag-Pb Ore in Mongolia with Acidic Thiourea Solution, *The Chinese Journal of Process Engineering*, 8 (4), pp.725-730.

Charley W. R., (1983), Hydrometallurgical extraction of precious metals using thiourea, *Pract. Hydromet allurgy* 83, *Annual Symposium of Uranium and Precious Metals*, 7th, pp. 75-81.

Chunpeng L., Yousheng X., Yixin H., 1990, Application of microwave radiation to extractive metallurgy. *Chin. J. Met. Sci. Technol.* 6 (2), pp. 121-124.

Correia, M.J., Carvalho, J., Monhemius, J., 2001. The effect of tetrahedrite composition on its leaching behaviour in FeCl_3 - NaCl - HCl solutions. *Minerals Engineering* 14 (2), pp. 185–195.

Correia, M.J.N., Carvalho, J.R., Monhemius, A.J., 2000. The leaching of tetrahedrite in ferric chloride solutions. *Hydrometallurgy* 57 (2), pp. 167–179.

Çopur M. 2001, Solubility of ZnS Concentrate Containing Pyrite and Chalcopyrite in HNO_3 solutions, *Chem. Biochem. Eng. Q.* 15 (4) pp. 181-184.

Delahay, P., Pourbaix, M. and Van Rysselberghe, P. J., 1950, Potential-pH diagrams, *Journal of Chemical Education*, 27, pp. 685.

Dreisinger, D. y Abed, N., 2002, A fundamental study of the reductive leaching of chalcopyrite using metallic iron part I: kinetic analysis, *Hydrometallurgy*, 66, 1-3, pp.37- 57.

Ford, J.D., Pei, D.C.T., 1967, High Temperature Chemical Processing via Microwave Absorption, *J. Microwave Power*, Vol. 2, No. 2, pp. 61-64.

Frohlich, L., Miklos, V., 2001. Leaching of As, Sb and Hg from tetrahedrite concentrate in the Na_2S medium at increased temperatures. *Metalurgija* 40 (4), pp. 213–218.

Gabra G., (1984), A kinetic study of the leaching of gold from pyrite concentrate using acidified thiourea, *AIME Conference precious Metals, Mining, Extraction and Processing*.

Gasparri C., (1995), *Gold and Other Precious Metals, from Ore to Market*, Space Eagle Publishing, Tucson Arizona.

Gennady L. P., Elena V. M., Alexander G. K., Yuri L. M., 2002, Effect of potential and ferric ions on lead sulfide dissolution in nitric acid *Hydrometallurgy* 63, pp.171– 179

Goodall W. R., Scales P. J., Ryan C. G., 2005, Applications of PIXE and diagnostic leaching in the characterisation of complex gold ores, *Minerals engineering*, 18 (10), pp. 1010-1019.

Guolong G., Dengxin L., Yong Z., Xianhao S., Wen S., 2009, *Minerals Engineering* 22, pp. 111–115.

Guy, S., Broadbent, C.P., Lawson, G.J., Jackson, J.D.J., 1983. Cupric chloride leaching of a complex copper/zinc/lead ore. *Hydrometallurgy* 10 (2), pp. 243–255.

Habashi, F., 1970, *Principles of Extractive Metallurgy, Volume 2: Hydrometallurgy*, Gordon and Breach, New York.

Havlik, T., Ivanova, Z., Dvorscikova, J., Kammel, R., 1999. Extraction of copper and antimony from tetrahedrite by acid oxidative leaching. *Metall* 53 (7), pp. 390–394.

Havlik, T., Kammel, R., 2000. Procedure for selective copper recovery from tetrahedrite. *Metall* 54 (1–2), pp. 26–29.

Hilson G., Monhemius A.J., 2006, Alternatives to cyanide in the gold mining industry: what prospects for the future?, *Journal of Cleaner Production*, 14 (12–13), pp. 1158–1167.

Hiskey, J.B. y Wadsworth, M.E., 1975, Galvanic Convention of Chalcopyrite, *Metall. Tran.* 6B, pp.183-190.

Hiskey J.B., 1981, Thiourea as a lixiviant for gold and silver, gold-silver leaching, Recovery Economics and Processing, pp. 83-91.

Holt, T.P. Ind. Eng. Chem. 1 (1909) 694.

Lapidus, G.T. y Doyle, F.M., 2006, Reductive Leaching of Chalcopyrite by Aluminum, ECS Transaction, 3(2), pp.189-196.

Lázaro, I. Martínez-Medina, N., Rodríguez, I., Arce, E. y González, I., 1995, The use of carbon paste electrodes with non-conducting binder for the study of minerals: Chalcopyrite, Hydrometallurgy, Volume 38, 3, pp. 277-287.

Luna-Sánchez R.M., González I., Lapidus G.T., 2002, An integrated approach to evaluate the leaching behavior of silver from sulfide concentrates, Journal of Applied Electrochemistry, 32, 10, pp. 1157-1165.

Maldonado, G. T. y Lapidus, G. T., 1991, Lixiviación de Plata usando Peróxido de Hidrógeno y Tiourea, Avances en Ingeniería Química 1990, R. Fonseca et al., Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química, México, pp. 660-672.

Marsden, J. O. House, C. I., 1992, The chemistry of gold extraction, Ellis Horwood, pp. 33.

Marsden, J. O. House, C. I., 2006, The Chemistry of Gold Extraction (Second Edition). Littleton, CO: Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc., Littleton, Colorado, pp. 651.

McGill S. L., Walkiewicz J. W., Clark A. E., Microwave Heating of Chemicals and Minerals, Bureau of Mines, Report of Investigation, 1995.

Nomvalo, Z.T., 1986, Thiourea leaching of Witwaterstrand ore., Extractive Metallurgy of Gold, SAIMM. Johannesburg.

INEGI, Estadística de la Industria Minero-metalúrgica.

Informe anual 2014 Cámara Minera de México (CAMIMEX 2013)

Padilla, R., Giron, D., Ruiz, M.C., 2005. Leaching of enargite in H_2SO_4 -NaCl- O_2 media. *Hydrometallurgy* 80 (4), pp. 272-279.

Pashkov, G.L., Kopanev, A. M., Kulenov, A. S., Andreev, A. I., Fedorov, V. A., 1984, The Stability of Thiourea Complexes of Silver (I) in Aqueous Sodium Sulfate Solutions, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 29 (4), pp. 584-586.

Peters, E., 1984, *Electrochemistry in Mineral and Metal Processing*, 84-10, pp. 343-361

Pyper, R. A. y Hendrix, J. L., 1981, Extraction of gold from a Carlin-Type ore using thiourea, *Gold and Silver, Leaching, Recovery Economics and Processing*, cap. 11, pp. 93-108.

Rubisov D. H., Papangelakis V. G., Kondos P.D., 1996, Fundamentals kinetic model for gold ore cyanide leaching [J], *Canadian Metallurgical Quarterly*, 35(4), pp. 355-361.

Sandberg, R.G, Huiatt, J.L., 1986, Recovery of vanadium, uranium, and phosphate from Idaho phosphorite ores, United States Dept. of the Interior, Bureau of Mines (Pittsburgh, Pa.).

Shirts, M.B. , Winter J.K., P.A. Bloom y G.M. Potter, 1974, Salt Lake City Metall. Res. Cent., U. S. Bur. Mines, Salt Lake City, UT, USA. U. S., Bur. Mines, Rep. Invest.

Sillen, L. G. and Martell, E., 1976, Stability constants of metal-ion complexes, The chemical Society, London, 1964 Smith, R. M. and Martell, A. E., Critical Stability Constant; 4. Inorganic Complexes, Plenum Press (Ed.), New York.

Sohn, H.J. y Wadsworth, M.E., 1980, Reduction of chalcopryrite with SO₂ in the presence of cupric ions, JOM, 32(11), pp.18-22.

Velazquez-Cuero, L., Lapidus, G.T., 2007, Electro reducción como pretratamiento de minerales refractarios. Trabajo no publicado.

Whitehead J.A., Zhang J., Pereira N., McCluskey A., Lawrance G.A., 2007, Application of 1-alkyl-3-methyl imidazolium ionic liquids in the oxidative leaching of sulphidic copper, gold and silver ores, Hydrometallurgy, 88 (1-4), pp. 109–120.

Wyslouzil, D.M., Salter R.S., 1990, Silver leaching fundamentals. In: T.S. Makey and R.D. Prengaman (Editors), Lead-Zinc '90, The Minerals, Metals and Materials Society, pp. 87-107.

Xia, D. K., Pickles, C. A., 1997, Applications of Microwave Energy in Extractive Metallurgy, a Review, CIM Bulletin, 901011

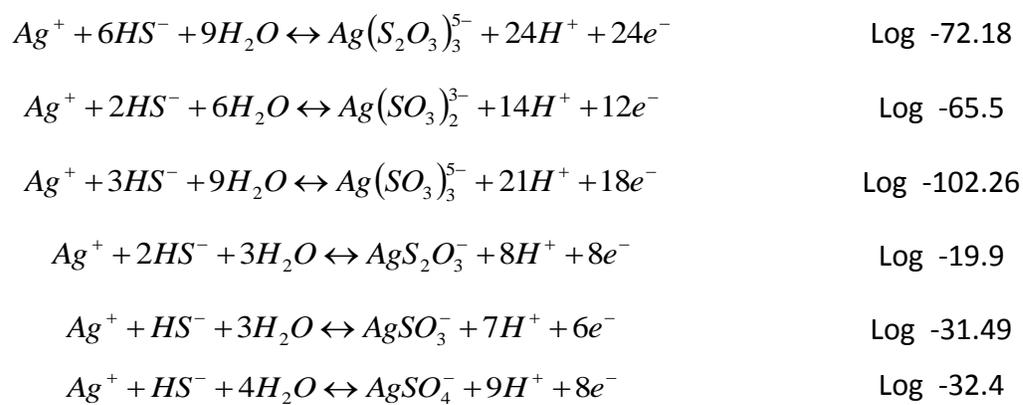
Zyl, D.V., Hutchison, I., Kiel, J.E., 1988, Introduction to Evaluation, Design, Operation of Precious Metal Heap Leaching Projects, Society of Mining Engineers, Littleton, CO.

Apéndices A: Constantes de Formación

Los datos reportados por The National Institute of Standard and Technology (NIST), son fundamentales para conocer las constantes de formación de los diversos complejos de los iones de Plata con la Tiourea, así como las reacciones involucradas en los diversos diagramas de Pourbaix presentados.

Aquí se presentan, tanto las reacciones como las constantes de formación de todos los complejos en solución acuosa que se forman con la Plata, manejados durante los diversos diagramas de Pourbaix presentados.

Reacción	Log K
$Ag^+ + TU \leftrightarrow AgTU^+$	Log 7.59
$Ag^+ + 2TU \leftrightarrow AgTU_2^+$	Log 10.35
$Ag^+ + 3TU \leftrightarrow AgTU_3^+$	Log 12.87
$Ag^+ + 4TU \leftrightarrow AgTU_4^+$	Log 13.57
$2Ag^+ + 3TU \leftrightarrow Ag_2TU_3^+$	Log 20.7
$Ag^+ \leftrightarrow Ag^{2+} + e^-$	Log -33.7
$Ag^+ + 2HS^- \leftrightarrow Ag(HS)_2^-$	Log 18.45
$Ag^+ + 2H_2O \leftrightarrow Ag(OH)_2^- + 2H^+$	Log -24
$Ag^+ + 8HS^- \leftrightarrow Ag(S_4)_2^{3-} + 8H^+ + 12e^-$	Log 13.861
$Ag^+ + 9HS^- \leftrightarrow Ag(S_4)S_5^{3-} + 9H^+ + 14e^-$	Log 15.695
$Ag^+ + HS^- \leftrightarrow Ag(HS)$	Log 14.05
$Ag^+ + 5HS^- \leftrightarrow AgHS(S_4)_2^{2-} + 4H^+ + 6e^-$	Log 16.865
$Ag^+ + 2HS^- \leftrightarrow AgHS_2^{2-} + H^+$	Log 8.2
$Ag^+ + H_2O \leftrightarrow AgOH + H^+$	Log -12
$Ag^+ + HS^- \leftrightarrow AgS^- + H^+$	Log 5.3
$Ag^+ + 4HS^- + 6H_2O \leftrightarrow Ag(S_2O_3)_2^{3-} + 16H^+ + 16e^-$	Log -43.88



Apéndices B: Principios básicos del Microscopio Electrónico de Barrido

1. Introducción

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. La principal ventaja de este tipo de microscopía es alcanzar una extraordinaria amplificación de la imagen de la muestra manteniendo un poder de resolución casi mil veces mayor que el óptico. Estas magníficas propiedades se deben a que la fuente de iluminación usada es un haz de electrones.

La posibilidad de observar muestras íntegras mediante la microscopía electrónica, fue hecha realidad con la aparición del microscopio electrónico de barrido (en inglés (Scanning Electron Microscope), en el año 1965. Sin embargo, los conceptos básicos para este tipo de microscopía fueron propuestos por Knoll en 1935, tres años después de que Ruska y Knoll lo hicieran para el microscopio electrónico de transmisión (TEM). Mientras que en el desarrollo de este último se hicieron grandes y rápidos progresos hasta el punto de que en 1939 Siemens y Halske comercializaron el primer TEM, la microscopía de barrido tendría que esperar hasta que en 1965, la Cambridge Instrument Co. lanzase el primer SEM. Desde entonces hasta la fecha, este tipo de microscopía ha avanzado rápidamente constituyéndose en una técnica imprescindible en distintos tipos de estudio, tanto sobre material inorgánico como en el campo de materiales biológicos.

El funcionamiento de la microscopía electrónica, sobre todo la de transmisión, es análogo al funcionamiento de un microscopio óptico. Por tanto una vez entendido los fundamentos técnicos de la microscopía óptica serán también fáciles de entender los de la microscopía electrónica, algunas de las características comunes de dichas técnicas de observación microscópicas se mencionan a continuación.

Imagen: En el caso del microscopio electrónico la formación de la imagen se produce por la dispersión de los electrones, mientras que en el óptico la imagen se produce por absorción de los fotones. Es decir la imagen que se observa en un microscopio óptico (MO) se debe a la diferente absorción de la luz por las distintas estructuras de la muestra, mientras que en el microscopio electrónico la formación de la imagen está en función de la dispersión y, por consiguiente, pérdida de los electrones (figura 82). Esta capacidad de dispersión va a depender de las distintas estructuras atómicas de la muestra.

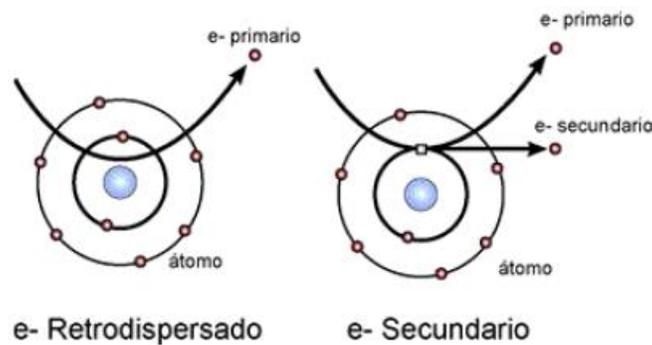


Figura 82. Efectos básicos de los electrones al chocar con la materia.

El electrón retrodispersado es aquel que cambia su trayectoria al atravesar un átomo, mientras que el electrón secundario es aquel que surge del átomo al colisionar con él un electrón primario, que a su vez es retrodispersado. Estos fenómenos explican la imagen que se produce principalmente en un microscopio electrónico de transmisión y en uno de barrido.

Aumentos: Las lentes del microscopio electrónico son electromagnéticas y actúan como las de un óptico (figura 83) es decir, desviando las trayectorias seguidas por los electrones en el vacío. En microscopía óptica los vidrios de superficies curvas (lentes) pueden desviar el haz luminoso haciendo que la imagen de un objeto parezca más grande, en microscopía electrónica este mismo efecto se consigue con campos magnéticos. Los aumentos en este tipo de lentes se obtienen modificando la intensidad de la corriente que se hace pasar por las bobinas que conforman las lentes, provocando un aumento del campo de fuerza y, por tanto, un desvío mayor o menor del haz de electrones. Mientras las lentes de un MO

tienen una distancia focal fija, las lentes electromagnéticas del ME tienen una distancia focal variable, por lo que para incrementar los aumentos no es necesario cambiar de lente sino simplemente aumentar el campo de fuerza de la lente electromagnética. Las lentes electromagnéticas producen desviaciones no proporcionales del haz de electrones que se manifiesta como una aberración denominada astigmatismo, pero que se pueden corregir mecánicamente.

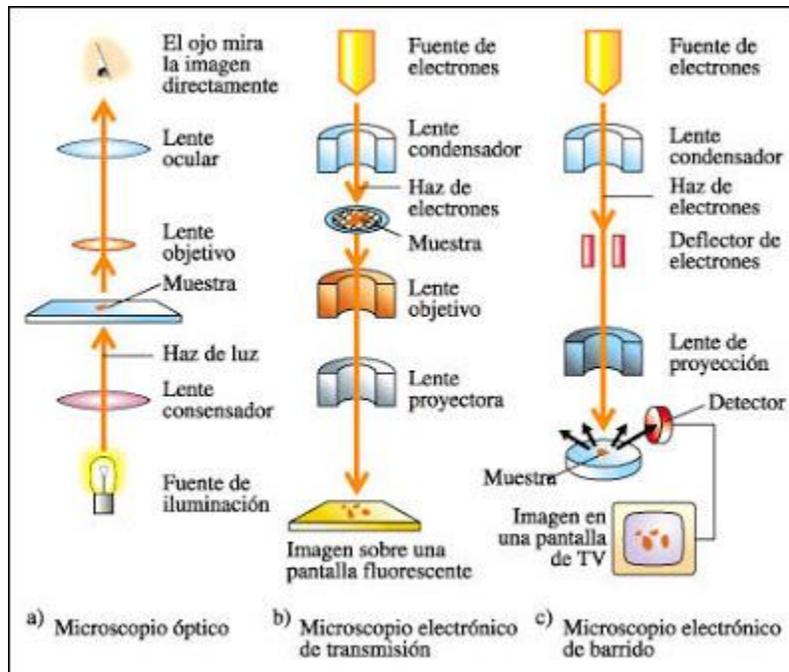


Figura 83. Esquema comparado de un microscopio óptico, un electrónico de transmisión (TEM) y uno de barrido (SEM), como se puede observar la estructura del SEM es un poco diferente.

Iluminación: El haz de electrones se obtiene por la excitación de un filamento metálico (cátodo) y es atraído por la diferencia de potencial producida en el ánodo (50.000-100.000 voltios). Este fenómeno se produce cuando cátodo y ánodo se encuentra en vacío. Como el haz de electrones es divergente, se usa una lente condensadora para dirigir el haz hacia la muestra, que debe ser un corte muy fino y preparado de manera especial. Los electrones que no son totalmente dispersados son reconducidos por la lente objetivo produciéndose el aumento de la imagen que es proyectada por la lente objetivo o proyector. Como los electrones no son visibles estos se observan en una pantalla o en un negativo impresionado. Las partes de la imagen donde los electrones han sido muy

desviados no resultan muy intensas, dando una tonalidad clara en el negativo, que se rebelará oscuro cuando se positiva. Por tanto, aquellas áreas de la muestra que tienen un mayor índice de dispersión, son más densas a los electrones, aparecerán oscuras en la imagen final; justo al contrario que aquellas áreas donde no exista prácticamente dispersión. El contraste se puede mejorar con un pequeño diafragma que limita solamente a los electrones más periféricos. La profundidad de campo es más o menos constante, dada las peculiaridades técnicas del microscopio, pero ésta (aproximadamente $1\mu\text{m}$) es suficiente para que esté enfocada toda el grosor de la muestra, que es inferior a $0,5\mu\text{m}$.

Poder de resolución: en la microscopía óptica el poder de resolución está limitado por la longitud de onda de los fotones, pero en el microscopio electrónico se juega con la ventaja de una pequeñísima longitud de onda en la propagación de los electrones, por lo que el poder de resolución es muy elevado. Esto permite, que imagen pueda ser aumentada posteriormente en una copia fotográfica muchas veces, para observar todos los detalles. El poder de resolución de esta microscopía es de 5 a 10 \AA (0,5 milimicras).

Aunque los fundamentos teóricos del TEM y del SEM son similares, conviene recalcar cuales son los puntos principales comunes y que diferencian ambos sistemas, a saber:

TEM	SEM
Necesidad de alto vacío	Necesidad de alto vacío
Haz electrónico estático	Haz electrónico móvil
Haz electrónico no puntual	Haz electrónico puntual
Necesidad de secciones ultrafinas	Muestras íntegras
Electrones transmitidos	Electrones secundarios
Lente proyectora	Ausencia de lente proyectora
Pantalla en el interior de la columna	Pantalla en tubo Brown
Imagen en dos dimensiones	Imagen tridimensional
Resolución de 0.5 nm	Resolución de 10 nm
Aumento hasta 500 000	Aumentos hasta 140 000
Contraste químico de la muestra	Contraste no químico

2. Principios físicos del Microscopio Electrónico

2.1. Poder de resolución.

Un microscopio es un instrumento diseñado para hacer visibles objetos que el ojo no es capaz de distinguir. Cuando los rayos de luz emitidos por un punto pasan a través de una lente de apertura semiangular α , se forma una imagen no mayor que un punto pero cuya intensidad se manifiesta en forma del llamado disco de Airy (figura 84). La distancia (D) entre los dos mínimos de dicho anillo situados a ambos lados del pico de máxima intensidad viene dada por la expresión:

$$\frac{1}{D} = \frac{2n \operatorname{sen} \alpha}{1.22 \lambda} \quad D = \frac{0.61 \lambda}{n \operatorname{sen} \alpha} \quad (58)$$

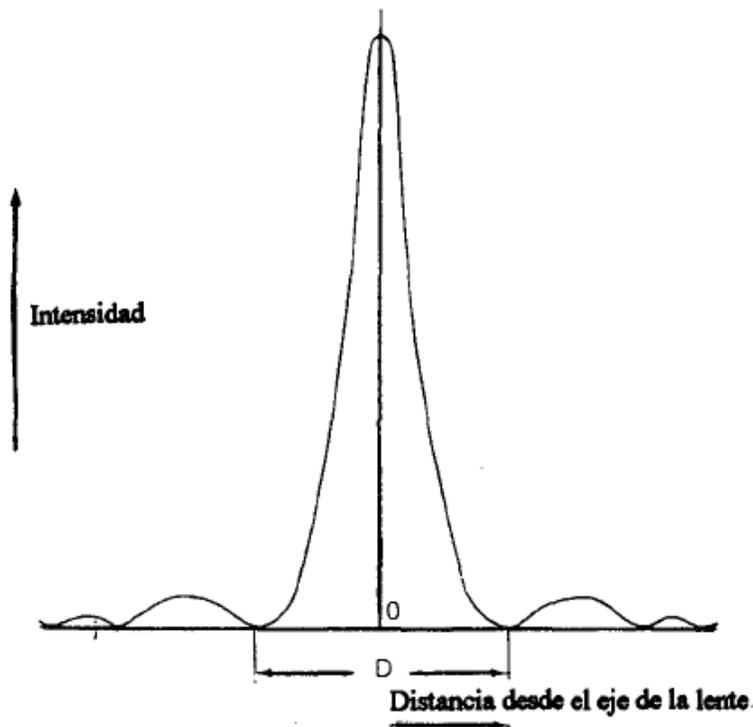


Figura 84. Perfil de intensidad del disco Airy en un punto.

Donde λ es la longitud de onda de la luz, n el índice de refracción del material donde se encuentra el objeto y α la semiapertura numérica. Cuando dos puntos emisores se encuentran muy próximos (figura 85) las intensidades de ambos en la imagen final se solapan. Así, la resolución de un sistema óptico se define como la distancia entre los

máximos cuando la intensidad máxima de un punto coincide con el primer mínimo del otro punto. Como se puede deducir de la expresión, la resolución no depende de ninguna propiedad de la lente a excepción de α .

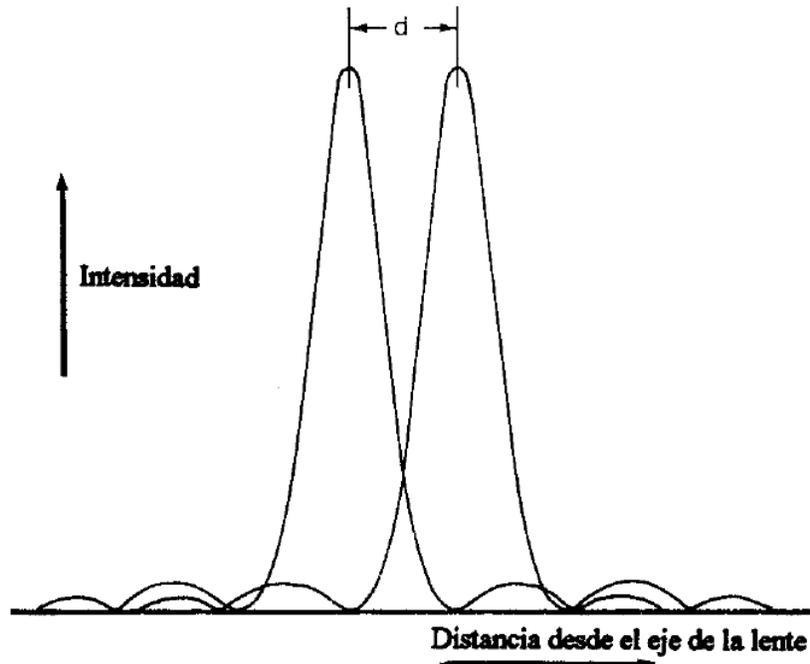


Figura 85. Definición de resolución en términos de separación del disco de Airy.

En microscopía óptica, utilizando objetivo de inmersión, el valor de $n \sin \alpha$ es aproximadamente de 1.4 y si se considera una λ de 50 nm el límite de resolución sería de 217.86 nm.

De Broglie (1924) demostró que un haz de electrones acelerados posee una longitud de onda asociada de:

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (59)$$

Donde h = constante de Plank m =masa de la partícula v = velocidad

Si un haz de electrones se acelera mediante una diferencia de potencial (ddp)=V, la energía cinética que adquiere es:

$$Ec = \frac{1}{2}mv^2 = eV \quad (60)$$

De donde:

$$V = \left(\frac{2eV^{1/2}}{m} \right)mv = (2eVm)^{1/2} \quad (61)$$

por tanto de (59) y (61)

$$\lambda = \frac{h}{(2emv)^{1/2}} \quad (62)$$

Dado que $h = 6.624 \times 10^{-34} \text{ J/s}$, $m = 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$, $e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ Coulomb}$

Por lo que la ecuación 62 se puede expresar como

$$\lambda = 0.1 \left(\frac{150}{V} \right)^{1/2} \quad (63)$$

De donde se puede deducir que:

V	$\lambda(\text{nm})$
60000	0.005
80000	0.0043
100000	0.00387
200000	0.00274

Es decir, mediante la utilización de un haz de electrones acelerados es posible conseguir longitudes de onda, α del orden de 10^5 veces menores que cuando se utiliza luz visible.

3. Características S.E.M.

El fundamento del SEM radica en que los electrones emitidos por un cátodo de tungsteno pasan a través de una columna en la que se ha hecho un vacío de alrededor de 10^{-7} Torr. En ella, el haz inicial es concentrado por una serie de lentes electromagnéticas (condensadora, objetivo) (figura 86) desde unos 25000-50000 nm hasta unos 10 nm; es decir, su diámetro va disminuyendo hasta hacerse casi puntual.

Al mismo tiempo, la intensidad de corriente se disminuye desde unos 10^{-14} A hasta una intensidad que va desde 10^{-10} hasta 10^{-12} A. Esta disminución en la intensidad implica una menor cantidad de electrones primarios ya que la intensidad inicial de 10^{-14} A supone una emisión de 10^{15} e⁻/s, mientras que en la definitiva, de 10^{-12} A, es de 6106 e⁻/s.

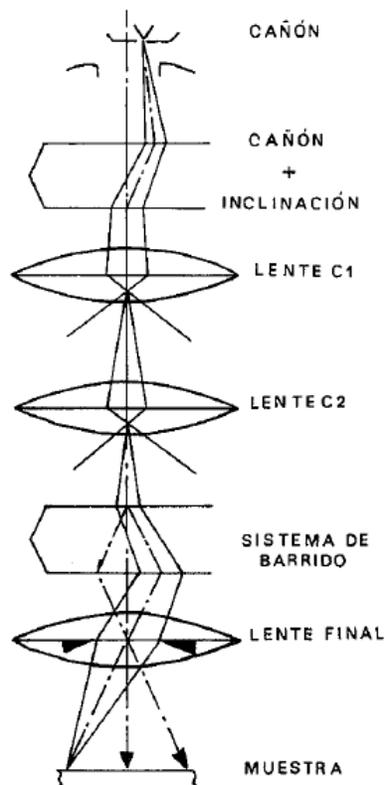


Figura 86. Componentes de la “óptica” del SEM convencional.

El haz electrónico con estas últimas características, es decir puntual, es desplazado sobre toda la superficie de la muestra a modo de un pincel que iría barriendo la muestra con continuas idas y venidas. Esta motilidad del haz se consigue gracias a un sistema de bobinas de barrido situadas en la columna del instrumento (figura 87 y 88).

En la interacción del haz electrónico con la superficie se producen e^- secundarios que, tras ser captados por un detector, son hechos incidir sobre un "scintillator", donde cada e^- dará origen a varios fotones. Dichos fotones son dirigidos hasta un fotomultiplicador a través del cañón de luz y, ya en aquél, cada fotón dará origen a un fotoelectrón que, a través de una serie de dinodos con diferencias de potencial crecientes produce, mediante un efecto en cascada, gran cantidad de e^- secundarios. En definitiva, lo que se ha conseguido ha sido una amplificación de la corriente debida a los e^- secundarios originales o dicho de otro modo, una amplificación de la información sobre la muestra suministrada de dichos e^- . Los e^- secundarios, finalmente previo pasó por un videoamplificador, son dirigidos hacia un tubo semejante a un osciloscopio de rayos catódicos (ORC) sobre cuya pantalla se producirá la imagen (figura 86).

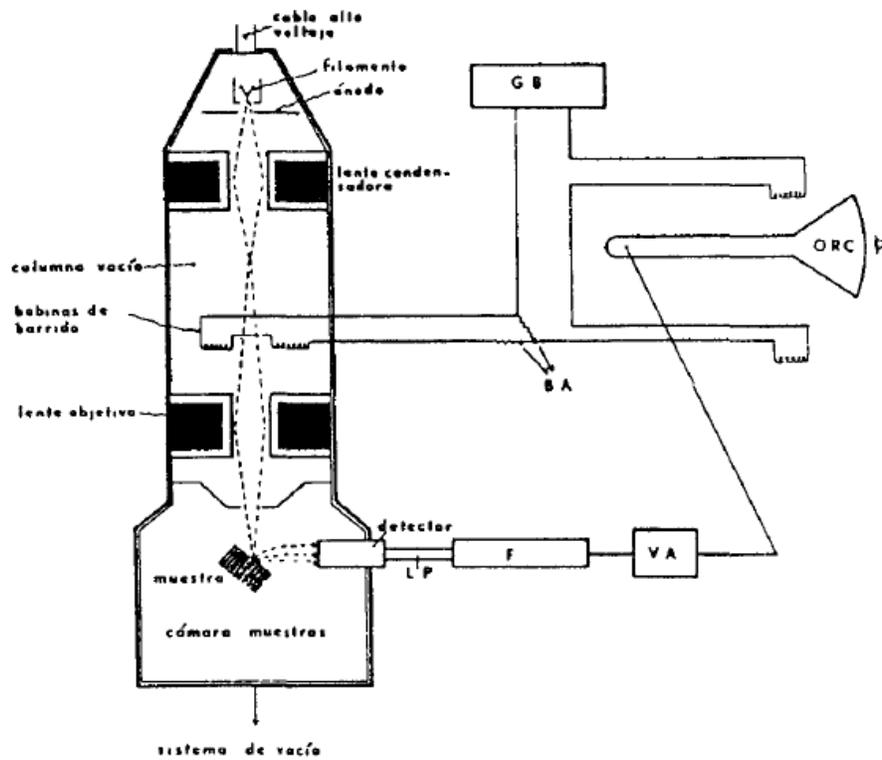


Figura 87. Esquema del microscopio electrónico de barrido (SEM) en el que muestran los diferentes componentes.

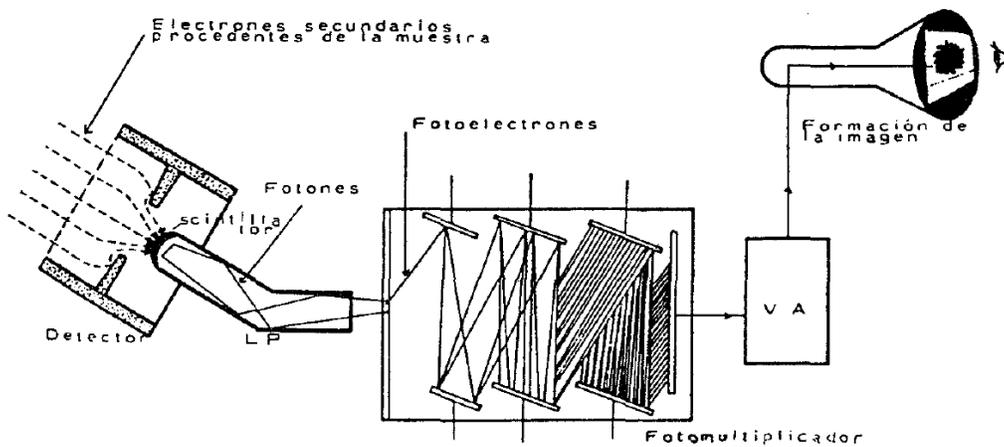


Figura 88. Camino seguido por los electrones secundarios a partir de la muestra y formación de la imagen.

Concretando, se puede decir que una de las principales características de este instrumento es la existencia de una correspondencia biunívoca (punto a punto) establecida entre la muestra a examinar y la imagen formada, correspondencia que se establece al mismo tiempo, de forma que cubriría a la muestra en series de tiempo, quedando la imagen dividida en muchos elementos fotográficos los cuales serían captados por el sistema fotográfico instalado en el instrumento e integrados en una sola imagen que nos informa sobre la apariencia cúbica de material en estudio.

4. Tipos de señales emitidos por la muestra.

Existen señales que se producen por la interacción entre el haz electrónico y la muestra que son, en definitiva, las que darán lugar a la formación de la imagen. Estas señales pueden ser clasificadas en tres grupos con arreglo a su categoría (figura 89):

- a) Señales con carácter de ondas electromagnéticas, tales como rayos X y catodoluminiscencia.
- b) Señales compuestas por e^- , que incluyen e^- reflejados ("backscattered"), e^- secundarios, transmitidos y absorbidos.
- e) Solamente en el caso de especímenes semiconductores, señales de fuerza electromotriz (f.e.m.).

De estos tres tipos de señales solamente interesan aquellas compuestas por e^- , en particular las debidas a los e^- secundarios y a los reflejados ya que son éstos los que serán recogidas por el detector y finalmente, expresadas en términos de brillos y oscuros sobre la pantalla del ORC.

La procedencia de los e^- varía; algunos e^- del haz pueden penetrar en la muestra perdiendo energía y distribuirse dentro de ella bajo diferentes ángulos.

Una parte de éstos pueden, después, emerger siguiendo direcciones más o menos opuestas a la del haz. Son los e^- reflejados (BE). Otros e^- primarios pueden bombardear

orbitales electrónicos de átomos de la muestra, lo cuales liberarían e^- . Éstos serían los e^- secundarios (SE1), de menor energía que los reflejados. Los e^- reflejados pueden también incidir sobre átomos de la muestra induciendo la producción de e^- secundarios (SE2).

En cuanto al resto de señales compuestas por e^- , aquellas debidas a los absorbidos estarían compuestas por e^- primarios que, tras penetrar en la pieza, permanecerían en su interior, mientras que las debidas a los e^- transmitidos estarían compuestas por e^- capaces de atravesar la muestra siempre que ésta sea lo bastante fina. Este último tipo de e^- es el utilizado en el TEM.

Existe una correspondencia entre el volumen de la emisión y el número atómico promedio (Z) de la muestra. A menor Z y mayor energía del haz, más penetran los e^- primarios y viceversa. Teniendo en cuenta esto, así como los resultados que indican que la profundidad desde donde pueden ser emitidas estas señales es menor de 50 nm para los e^- secundarios, de 100 nm a 1 μm para los reflejados y de 500 nm a 5 μm para las radiaciones X, es lógico pensar en la necesidad de recubrir la superficie a examinar con un elemento metálico de Z elevado, que sea buen conductor, pueda emitir gran número de e^- y que, además sea inoxidable, ya que los elementos biológicos (C, N, H, O, P, S, etc.) tienen un Z bajo y no resultan buenos conductores.

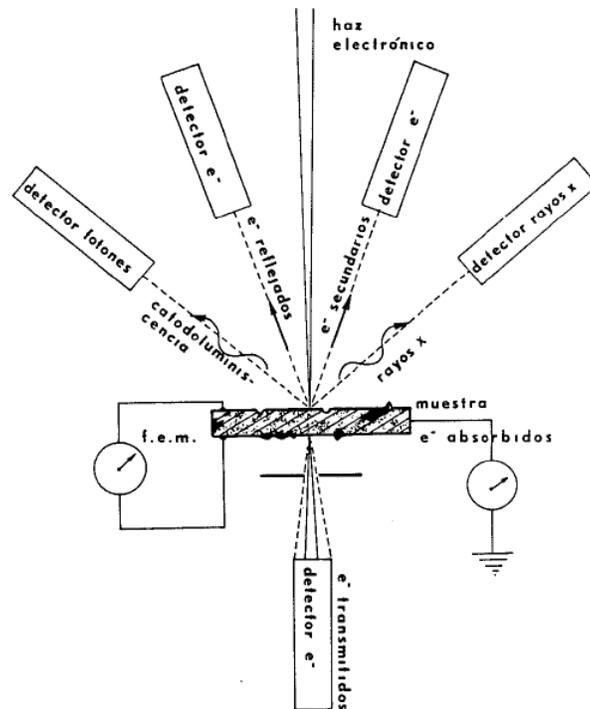


Figura 89. Tipo de señales emitidas por la muestra en el SEM tras su interacción con el haz electrónico.

5. Detectores en SEM.

El detector en el SEM constituye el puente entre el haz electrónico y la pantalla donde las interacciones del haz con la muestra dan la información deseada. En principio, un detector debe satisfacer los siguientes requerimientos:

1. *Alta sensibilidad.* La señal típica que debe ser recogida se encuentra entre 1 pA (10^{-12}) y 1 nA (10^{-9}), equivalente a 10^6 - 10^9 e⁻ por segundo. Cada pixel en la imagen formada representa la detección de solamente 10-1000 e⁻.
2. *Alta frecuencia.* El detector debe ser capaz de responder a cambios arbitrarios en la intensidad de señal, que ocurren en función de la velocidad de barrido. Para observaciones normales, donde la formación del pixel es del orden de 10^5 por segundo, el detector requiere una frecuencia de alrededor de 1 MHz, aunque para registro fotográfico se puede trabajar con 100 kHz. Para la formación de la imagen de TV, la frecuencia debe ser superior a 30 MHz.

3. *Amplitud dinámica.* Para una serie de condiciones dadas, la señal a ser detectada puede variar entre dos puntos en magnitudes por un factor de 100: 1 o más. El detector debe ser capaz de trabajar en este rango sin pérdida de linealidad.
4. *Eficiencia.* La señal recogida es más débil en unas zonas de la muestra que en otras. La eficiencia del detector constituye el factor limitante del sistema y, por tanto, de la calidad final de la imagen.
5. *Tamaño físico pequeño.* Para trabajar en alta resolución la distancia de trabajo debe ser muy pequeña, lo que puede condicionar el tipo de detector a utilizar (sería necesario cambiar el detector en función de la distancia).
6. *Características de la cámara.* En la mayor parte de los SEMs, la cámara del porta muestras se suele abrir con frecuencia para cambiar la muestra. Los detectores deben ser estables a los cambios vacío-aire, oscuridad-luz.

6. Efecto de iluminación y de contraste

Conviene distinguir entre el efecto de iluminación y el de contraste que se observan en una imagen del SEM, así como entre el contraste en la imagen debida a e^- reflejados y en el de la debida a e^- secundarios.

Para una correcta interpretación de la imagen es necesario tener presente cuál es la posición del foco luminoso y cuál es la del ojo observador. Si consideramos que el haz irradia la superficie expuesta y que los e^- procedentes de ésta son captados por un detector es correcto suponer, para aclarar estos conceptos, que el haz sería el camino seguido por la luz cuyo origen o foco es el filamento, y que el detector equivaldría, dentro de esta suposición, al ojo del observador, capaz de captar las señales que parten de la superficie de la muestra. Pero esto sería erróneo si no se considerase el tipo de e^- emitidos por las muestras. La mayor parte de los e^- secundarios procedentes de la muestra son captados por el detector tras seguir trayectorias curvas. Por tanto, estos e^- darán como resultado una imagen que aparecería como iluminada desde todos los ángulos. En cambio, debido a que los e^- reflejados siguen trayectorias rectilíneas hasta llegar al

detector, sólo unos pocos serán recogidos y el efecto de iluminación en este caso sería como si la muestra hubiera sido iluminada solamente desde un punto.

Finalmente, en lo que se refiere al contraste ya se ha indicado que en SEM no es químico, no se utilizan sales de metales pesados (citrato de plomo, acetato de uranilo, etc.) para contrastar las muestras como ocurre en el TEM. En el SEM, los factores que pueden influir en el contraste que presenta la imagen son muchos y sus orígenes son también variados. Aquí solamente se distinguirá entre el contraste de la imagen debida a e^- reflejados y el de la formada por e^- secundarios:

Contraste de la imagen debida a e^- reflejados. Dos son los factores primordiales que intervienen en este caso. En primer lugar, el Z promedio de la muestra y en segundo, el ángulo de incidencia del haz electrónico con la superficie o, dicho de otro modo, la irregularidad de la superficie.

Contraste de la imagen producida por e^- secundarios. En este caso son muchos más los factores a tener en cuenta, y de ellos los principales son los siguientes: primero, la topografía de la muestra, es decir, la irregularidad de la superficie expuesta al barrido del haz; segundo, el Z promedio de la muestra; tercero, "contaminación" debida a la presencia de e^- reflejados. Es decir, siempre existe un pequeño número de e^- reflejados o de e^- secundarios con información de reflejados. Por ejemplo, un e^- reflejado puede, al salir de la muestra, incidir sobre un átomo de la misma induciendo a éste a una emisión de e^- secundarios (el tipo de señal contenido en este e^- no puede considerarse como de e^- secundario puro). Cuarto, cargas eléctricas distribuidas irregularmente en la superficie del material que dificultarán (si son positivas) o facilitarán (si son negativas) la emisión de e^- secundarios por parte de la muestra.



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00096

Matrícula: 2123803325

BASES DE LA TRANSFORMACION DE FASES REFRACTARIAS DE PLATA PRESENTES EN CONCENTRADOS MINERALES

En México, D.F., se presentaron a las 9:00 horas del día 15 del mes de diciembre del año 2014 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DRA. GRETCHEN TERRI LAPIDUS LAVINE
DR. ROBERTO ZARATE GUTIERREZ
DR. ALEJANDRO RAFAEL ALONSO GOMEZ



VÍCTOR CASTILLO JIMENEZ
ALUMNO

Bajo la Presidencia de la primera y con carácter de Secretario el último, se reunieron para proceder al Examen de Grado cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS (INGENIERIA QUIMICA)
DE: VICTOR CASTILLO JIMENEZ

y de acuerdo con el artículo 78 fracción III del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

APROBAR

REVISO

LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

Acto continuo, la presidenta del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. JOSE GILBERTO CORDOBA HERRERA

PRESIDENTA

DRA. GRETCHEN TERRI LAPIDUS LAVINE

VOCAL

DR. ROBERTO ZARATE GUTIERREZ

SECRETARIO

DR. ALEJANDRO RAFAEL ALONSO GOMEZ