



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE INGENIERÍA

INSTITUTO DE METALURGIA



**“EXTRACCIÓN DE PLATA CONTENIDA
EN LODOS Pb-Zn EN EL SISTEMA
ÁCIDO SULFÚRICO-TIOUREA-OXALATO:
ANÁLISIS CINÉTICO Y OPTIMIZACIÓN”**

**TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRA EN INGENIERÍA DE MINERALES**

PRESENTA:

Ing. Mary Carmen Nolasco Cuenca

Asesorada por:

Dr. Iván Alejandro Reyes Domínguez

Coasesorada por:

Dr. Israel Rodríguez Torres

PROYECTO FINANCIADO POR:

**Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT),
beca número 1035620**

San Luis Potosí S.L.P.

Febrero del 2022





UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE INGENIERÍA

INSTITUTO DE METALURGIA



**“EXTRACCIÓN DE PLATA CONTENIDA
EN LODOS Pb-Zn EN EL SISTEMA
ÁCIDO SULFÚRICO-TIOUREA-OXALATO:
ANÁLISIS CINÉTICO Y OPTIMIZACIÓN”**

**TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRA EN INGENIERÍA DE MINERALES**

**PRESENTA:
Ing. Mary Carmen Nolasco Cuenca**

SINODALES:

Dr. Iván Alejandro Reyes Domínguez _____

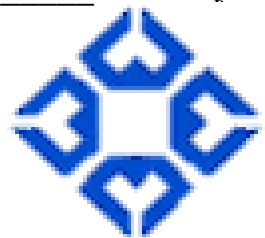
Dr. Israel Rodríguez Torres _____

Dr. Julio César Juárez Tapia _____

Dra. María Isabel Lázaro Báez _____

Dr. Antonio Aragón Piña _____

San Luis Potosí S.L.P.
Febrero del 2022





FACULTAD DE
INGENIERÍA

18 de noviembre de 2021

**ING. MARY CARMEN NOLASCO CUENCA
P R E S E N T E.**

En atención a su solicitud de Temario, presentada por los **Dres. Iván Alejandro Reyes Domínguez e Israel Rodríguez Torres**, Asesor y Coasesor de la Tesis que desarrollará Usted con el objeto de obtener el Grado de **Maestra en Ingeniería de Minerales**, me es grato comunicarle que en la sesión del H. Consejo Técnico Consultivo celebrada el día 18 de noviembre del presente año, fue aprobado el Temario propuesto:

TEMARIO:

"EXTRACCIÓN DE PLATA CONTENIDA EN LODOS Pb-Zn EN EL SISTEMA ÁCIDO SULFÚRICO-TIOUREA-OXALATO: ANÁLISIS CINÉTICO Y OPTIMIZACIÓN"

Introducción.

1. Antecedentes sobre alternativas al cianuro para la lixiviación de plata en lodos Pb-Zn.
2. Materiales y métodos para la caracterización, química, mineralógica, y estudio cinético de la lixiviación de plata en lodos Pb-Zn usando ácido sulfúrico-tiourea-oxalato.
3. Resultados de caracterización y el efecto de parámetros en la velocidad de extracción de plata de lodos Pb-Zn.
4. Análisis cinético y optimización de la lixiviación de plata contenida en lodos Pb-Zn.

Conclusiones.

Referencias.

"MODOS ET CUNCTARUM RERUM MENSURAS AUDEBO"

A T E N T A M E N T E

DR. EMILIO JORGE GONZÁLEZ GALVÁN

DIRECTOR



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DE SAN LUIS POTOSÍ
FACULTAD DE INGENIERÍA
DIRECCIÓN

www.uaslp.mx

Av. Manuel Nava 8
Zona Universitaria • CP 78290
San Luis Potosí, S.L.P.
tel. (444) 826 2330 (a. 80)
fax (444) 826 2338

Copia. Archivo.
*etn



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ
SISTEMA DE BIBLIOTECAS
DIRECCIÓN DE BIBLIOTECA VIRTUAL
Zona Universitaria s/n C.P. 78290 Tel. 834 25 42 Fax 828-23-06
San Luis Potosí, S.L.P. México



El que suscribe **Srta. Mary Carmen Nolasco Cuenca**, con domicilio en **Azufre No. 195 C**, Colonia/fraccionamiento **Morales**, C.P. **78180**, Tel. **4448361387**, Ciudad **San Luis Potosí**, y en mi carácter de autor y titular de la tesis que lleva como nombre: "**EXTRACCIÓN DE PLATA CONTENIDA EN LODOS Pb-Zn EN EL SISTEMA ÁCIDO SULFÚRICO-TIOUREA-OXALATO: ANÁLISIS CINÉTICO Y OPTIMIZACIÓN**", en lo sucesivo "**LA OBRA**" y por ende, cedo y autorizo a la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, para que lleve a cabo la divulgación, publicación, reproducción, así como la digitalización de la obra, en formato electrónico y sin fines de lucro.

La Universidad Autónoma de San Luis Potosí, se compromete a respetar en todo momento mi autoría y a otorgarme el crédito correspondiente.

San Luis Potosí, S.L.P., a 18 de Febrero de 2022.

Atentamente,

Mary Carmen Nolasco Cuenca

DEDICATORIA

La presente tesis realizada con entrega total de esmero, y con la gran satisfacción de lograr alcanzar el propósito deseado, lo dedico con total aprecio:

A mis padres **Luis Nolasco** y **Reyna Cuenca** por la motivación que me brindan a diario con su amor y apoyo incondicional, por instruirme el admirable ejemplo de esfuerzo, de perseverancia, de valentía a superar las adversidades para cumplir los sueños. Ustedes son el aliciente, la esencia, mi orgullo y mi más grande inspiración para materializar cada uno de mis logros. ¡Los amo!

A mis hermanas, **Jazmín, Ana Laura, Lourdes** y **Edith**, a mis cuñados **Omar Olivares, Eduardo García** y **Eduardo Flores** por compartir alegrías y tropiezos de los cuales salimos triunfadores, por siempre desear lo mejor para mi vida, gracias por cada consejo y por todas sus enseñanzas, por el amor, cariño y apoyo ilimitado. Gracias por darme el mayor tesoro, esos pequeños rayos de luz y de esperanza que vuelven mi vida un arcoíris **David Tadeo, Andrea** y **Luna Anaed**. ¡Ocupan un lugar muy especial en mi corazón!

A mis abuelos **Marcos, Antolín** y abuelas **Yolanda** y **Juana**, a mi grandiosa **familia Nolasco, Morales, Cuenca** y **Rivera** (tías, tíos, primos y primas), por sus enormes bendiciones, sabios consejos, su amor, su cariño, su apoyo y sobre todo, por los maravillosos momentos que hemos compartido a lo largo de la vida. ¡Los adoro familia!

A mis asesores **Dres. Iván A. Reyes** e **Israel Rodríguez**, por ser parte fundamental de mi formación profesional, por su guía, por sus provechosos consejos, por sus excelentes enseñanzas, por la confianza que depositaron en mí, por aportar su valiosa experiencia, por su inestimable tiempo, por concederme la mejor disposición en todo momento y su inigualable conocimiento compartido para conmigo. ¡Infinitas gracias!

A mis mejores amigos **Saul Bravo, Eduardo Bravo** y **Alondra González** por compartir a mi lado experiencias incomparables, por estar conmigo en todo momento reconfortándome con su amor, cariño, confianza, por motivarme y alentarme en los retos presentes en mi vida. ¡Siempre están presentes en mi vida!

AGRADECIMIENTOS

Al **Instituto de Metalurgia** de la **Universidad Autónoma de San Luis Potosí** por abrirme las puertas y brindarme la oportunidad del desarrollo profesional y personal.

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)** por el financiamiento a través de la beca número 1035620.

A la **planta de refinación electrolítica de zinc de Industrial Minera México S.A. de C. V. (IMMSA)**, quien de manera generosa concedió muestras de trabajo necesaria para la investigación de la tesis.

A mis asesor **Dr. Iván A. Reyes** por ser mi mano derecha, por haberme brindado la oportunidad de recurrir a su capacidad y conocimiento científico, a quien le debo gran parte de mi aprendizaje y gusto a la investigación, por su amor al arte y admirable dedicación que empleó en esta tesis.

A mi coasesor **Dr. Israel Rodríguez** por brindarme nuevos conocimientos y enseñarme las dimensiones que logramos cuando vemos las cosas desde otra perspectiva, gracias por su colaboración, enseñanzas y apoyo absoluto en la mejora y culminación de este trabajo.

A la **Dra. María Isabel Lázaro** y los **Dres. Antonio Aragón, y Julio César Juárez** quienes participaron como mis sinodales, dedicando su preciado tiempo, aportando mejoras y valiosas contribuciones que enriquecieron esta tesis.

A mis profesores del Instituto de Metalurgia **Dres. Roberto Briones, José de Jesús Cruz, Javier Aguilar, Iván A. Reyes, Antonio Aragón, Israel Torres, Roel Cruz y Dra. María Isabel** por las excelentes cátedras y su decidido apoyo.

A **M.I.M Francisco Galindo** quien cordialmente contribuyó con su indudable capacidad y experiencia en el desarrollo metodológico en el procesamiento y caracterización de minerales por MEB.

A los **Dres. Hernán Islas y Uriel Flores** quienes de la manera más profesional colaboraron con la determinación de los análisis químicos de las muestras por EAA.

A **M.M.I.M Rosa Lina** por su apreciable colaboración en la identificación de fases mineralógicas por la técnica de difracción de rayos X.

A **L.Q. Izanami López, Ing. Ana L. Castro e Ing. Carlos M. Ortega de la Rosa** por su atento apoyo en el análisis químico de las muestras por EAA.

A **LQ. Martha I. Franco y Dra. Nubia Arteaga** técnicas de laboratorio de Hidrometalurgia y electrometalurgia, por su amable trato y su valioso apoyo, así como la disposición incondicional.

A **C.P. Nalleli M. Martínez, M.M.I.M José M. Martínez** y un agradecimiento especial a **Jenny Zertuche** por su espíritu humanitario, gran entusiasmo y por ser una persona confiable.

A mi tutor y anterior coordinado **Dr. Roel Cruz**, así como al coordinador vigente **Dr. Cristóbal Pérez** por su tiempo y disposición en la guía durante el todo el Posgrado de Minerales.

A **M.M.L.Q Ernesto J. Vilasó** por el apoyo en el desarrollo y enseñanza de sus conocimientos en el uso y manejo del software Statgraphics Centurion XV para el diseño estadístico experimental por Box Behnken.

A mis compañeros de Posgrado de Minerales gracias por los gratos momentos y sincero compañerismo haciendo de esta etapa una de las experiencias más valiosas: **Ernesto J. Vilasó, Enrique Díaz, Abraham Ramírez, Sócrates Alonso, Margarita Paco, Dulce J. Benitez, Lucia F. Flores, Arait Montoya, Rubicelia García, Luisa E. Fragoza, Delia M. Ávila, Néstor R. Castillo, Jorge B. Velázquez, Daniel García, Christopher A. Salazar, Arantxa M. Ovalle, Andrea Berrones y Omar Sánchez.** ¡Gracias y mucho éxito en su vida profesional!

A **todas aquellas personas** que, aunque no haga mención aquí, están muy presentes en mi vida y que llegaron a ella como seres de luz para iluminar mi camino o para aquellas que por alguna razón solo aparecieron para darme alguna lección de vida. Gracias por estar ahí, por verme crecer, por compartir, agradezco con amor, respeto y un profundo agradecimiento a las que, a través de su oración, acción, o pensamiento estuvieron siempre conmigo a lo largo de este misterioso ciclo a pesar de la distancia, tiempo y trascendencia.

Gratitud a mi **Dios**, siempre encomendada a ti en cuerpo y alma.

RESUMEN

La producción mundial de zinc involucra la generación de grandes cantidades de residuos, en particular después de la etapa final de lixiviación se producen compuestos insolubles conocidos como lodos Pb-Zn. Su contenido podría causar problemas ambientales debido a ciertos elementos presentes (Cd, As, etc.). Sin embargo, estos sólidos contienen valores metálicos valorizables como Ag, Pb, Cu y Zn. Debido a la disminución del grado de estos elementos en el procesamiento de los minerales, la recuperación de estos puede ser un área de oportunidad. En la planta de refinación electrolítica de zinc de Industrial Minera México en San Luis Potosí (IMMSA), se producen este tipo de residuos, los cuales representan una oportunidad para minimizar su acumulación aportando así un beneficio al medio ambiente, y aprovechar el contenido valorizable. Por esta razón, en este trabajo se buscaron condiciones adecuadas para la extracción de plata mediante un proceso de lixiviación considerando los efectos de concentración de $[H_2SO_4]$, $[Ox]$ y $[Tu]$, T , r_o y ω .

Los resultados de la caracterización física, química y mineralógica de las especies presentes en lodos Pb-Zn mostraron que, el contenido promedio general de la plata en la muestra es de 183 mg L^{-1} . Los sólidos en su mayoría están conformados por partículas finas de diámetros menores $25 \mu\text{m}$; de acuerdo con los resultados de caracterización, se asume que la plata se encuentra en la fase de acantita, estromeyerita y como solución sólida en la natrojarosita.

Las condiciones óptimas obtenidas a través del diseño experimental por Box Behnken para alcanzar una extracción de plata del 100% en la lixiviación fueron las siguientes: $[H_2SO_4]= 0.708 \text{ mol L}^{-1}$, $[Tu]= 0.265 \text{ mol L}^{-1}$, $[Ox]= 0.2 \text{ mol L}^{-1}$, $T= 53.2868^\circ\text{C}$, $r_o= 19 \mu\text{m}$, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$ y $\tau= 5 \text{ min}$.

El análisis cinético de los datos experimentales mostró que la velocidad de lixiviación está limitada por la liberación de plata de la red cristalina de las asociaciones mineralógicas que la contienen. El modelo de núcleo decreciente con control por reacción química para partículas esféricas describe el proceso de lixiviación de plata de los lodos Pb-Zn. Con este modelo se calculó una energía de activación de $45.417 \text{ kJ mol}^{-1}$, y ordenes de reacción para el oxalato, tiourea y ácido sulfúrico de 0.02, 0.24 y 0.40, respectivamente.

Contenido general

	Página:
Resumen.....	i
Índice de figuras.....	vi
Índice de tablas.....	x
Nomenclatura y abreviaciones.....	xii
Introducción.....	1
Justificación, hipótesis y objetivos.....	3
Justificación.....	3
Hipótesis.....	4
Objetivos generales.....	4
Objetivos particulares.....	4
1. Antecedentes sobre alternativas al cianuro para la lixiviación de plata en lodos Pb-Zn.....	7
1.1 Proceso de obtención de zinc electrolítico	7
1.1.1 Generalidades del grupo jarosita.....	15
1.2 Proceso de lixiviación.....	18
1.2.1 Lixiviación de plata con el proceso convencional: cianuración.....	19
1.2.2 Alternativas para lixiviar plata de los lodos Pb-Zn.....	20
1.2.3 Tiourea como una alternativa al cianuro para la lixiviación de plata en los lodos Pb-Zn.....	22
1.2.4 Oxalato de sodio un agente ligante para Fe^{3+} y Cu^{2+} en la lixiviación de plata en los lodos Pb-Zn.....	29
1.2.5 Estudios de la extracción de plata con tiourea a partir de compuestos similares a los lodos Pb-Zn.....	31
1.3 Cinética química.....	36
1.3.1 Conceptos cinéticos.....	36
1.3.2 Dependencia de la temperatura según la ley de Arrhenius.....	38
1.3.3 Cinética heterogénea.....	39
1.3.4 Velocidad de reacción en sistemas heterogéneos.....	41
1.3.5 Modelos idealizados para las reacciones sólido-fluido.....	42
1.3.6 Velocidad de reacción para partículas esféricas de tamaño constante.....	45
1.3.7 Velocidad de reacción para partículas esféricas de tamaño decreciente.....	51
1.4 Diseño de experimentos.....	53
1.4.1 Diseño Box-Behnken.....	53

2.	Materiales y métodos para la caracterización, química, mineralógica, y estudio cinético de la lixiviación de plata en lodos Pb-Zn usando ácido sulfúrico-tiourea-oxalato.....	57
2.1	Metodología y desarrollo experimental.....	57
2.2	Metodología para la caracterización física, química y mineralógica.....	59
2.3	Metodología para transformación química.....	61
2.3.1	Reactivos.....	61
2.3.2	Equipo experimental.....	61
2.3.3	Metodología experimental para las pruebas de lixiviación.....	62
2.4	Metodología para el estudio cinético.....	64
2.5	Metodología para la optimización de la lixiviación de plata de los lodos Pb-Zn con H ₂ SO ₄ -Tu-Ox.....	66
3.	Resultados de caracterización y el efecto de parámetros en la velocidad de extracción de plata de lodos Pb-Zn.....	67
3.1	Caracterización física, química y mineralógica de los lodos Pb-Zn.....	67
3.1.1	Análisis químico elemental.....	67
3.1.2	Análisis de difracción de rayos X.....	68
3.1.3	Análisis por fluorescencia de rayos	63
3.1.4	Análisis por MEB y EDS.....	71
3.1.5	Análisis granulométrico y picnometría.....	79
3.1.6	Análisis de fases de plata en cada fracción granulométrica	80
3.2	Pruebas preliminares para el análisis de los parámetros de lixiviación.....	83
3.3	Modelo cinético del sistema.....	91
3.4	Etapa controlante del sistema.....	93
3.5	Cinética química en la lixiviación de lodos Pb-Zn con H ₂ SO ₄ -Tu-Ox.....	97
4.	Análisis cinético y optimización de la lixiviación de plata contenida en lodos Pb-Zn.....	101
4.1	Descomposición, lixiviación y complejación de la plata en los lodos Pb-Zn con ácido sulfúrico, tiourea y oxalato.....	101
4.2	Evaluación de los efectos en la disolución de plata de los lodos Pb-Zn en medio ácido con tiourea y oxalato.....	102
4.3	Evaluación de la dependencia de los efectos de la disolución de plata en los lodos Pb-Zn con ácido sulfúrico, tiourea y oxalato.....	119
4.3.1	4.3.1 Efecto de la concentración de tiourea en el periodo de conversión progresiva: Cálculo del orden de reacción α	119
4.3.2	Efecto de la concentración de ácido sulfúrico en el periodo de conversión progresiva: Cálculo del orden de reacción β	121
4.3.3	Efecto de la concentración de oxalato de sodio en el periodo de conversión progresiva: Cálculo del orden de reacción γ	122

4.3.4	Comparación de órdenes de reacción α , β , y γ	124
4.3.5	Efecto de la temperatura en el periodo de conversión progresiva: cálculo de la energía de activación.....	124
4.3.6	Dependencia del tamaño de partícula en el periodo de conversión progresiva.....	127
4.3.7	Dependencia de la velocidad de agitación en el periodo de conversión progresiva.....	128
4.4	Validación de resultados.....	130
4.4.1	Expresiones cinéticas.....	130
4.4.2	Modelado cinético.....	131
4.4.3	Estudio comparativo de la disolución de plata en medio ácido de los lodos Pb-Zn con tiourea y oxalato.....	135
4.5	Diseño de experimentos estadístico.....	136
4.5.1	Optimización de las condiciones de lixiviación de plata de los lodos Pb-Zn.....	136
4.5.2	Validación de los valores óptimos de lixiviación de plata de los lodos Pb-Zn.....	144
	Conclusiones	147
	Referencias.....	149
	Apéndice I. Procedimiento de ataque de muestra para análisis químico.....	159
	Apéndice II. Procedimiento para la determinación de la densidad aparente.	161
	Apéndice III. Resultados preliminares de la lixiviación de plata.....	162
	Apéndice IV. Resultados de la lixiviación de plata para la cinética química	167

Índice de figuras

Figura:	Página:	
1.1	Diagrama de flujo simplificado del proceso de obtención de Zn. (Modificado de Sánchez (2016)) Adaptación.....	9
1.2	Diagrama de flujo del circuito de flotación (Vista planta IMMSA) (Sánchez, 2016) Adaptación.....	14
1.3	Estabilización de la jarosita con respecto a la temperatura y pH. Reportada por Das et al., 1996. Adaptación.....	17
1.4	(a) Diagrama de Pourbaix para el sistema $[\text{CS}(\text{NH}_2)_2^+]-\text{H}_2\text{O}$ a 25°C . Elaborado a partir de los datos contenidos en Presisler y Berger, 1947. RSSR= Disulfuro de formamidina, $[\text{HRSSRH}]^{2+}$ = Disulfuro de formamidina protonada y RSH= Tiourea.....	25
1.5	Diagrama de predominio tipo Pourbaix para el sistema $\text{Ag}-\text{Tu}-\text{SO}_4^{2-}$, con $[\text{Ag}^+]= 100$ ppm, $[\text{Tu}]= 0.2$ M, $[\text{SO}_4^{2-}]= 0.01$ M a 25°C (Poisot (2006)).....	27
1.6	Diagrama de distribución de especies para el sistema $\text{Fe}^{3+}-\text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $[\text{Fe}^{3+}]= 0.13$ mol L^{-1} , $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]= 0.2$ mol L^{-1} , $T= 298.15$ K. Diagrama generado con el software MEDUSA© (Puigdomenech (2004)).....	31
1.7	Esquema de un proceso heterogéneo sólido-fluido.....	40
1.8	Esquema de una partícula esférica que está reaccionando de acuerdo al modelo de conversión progresiva.....	43
1.9	Esquema de una partícula esférica que reacciona sin formación de una capa de productos de acuerdo al modelo de núcleo sin reaccionar.....	43
1.10	Esquema de una partícula esférica que reacciona con formación de una capa de productos de acuerdo al modelo de núcleo sin reaccionar.....	44
1.11	Esquema de una partícula que reacciona cuando la difusión a través de la película líquida es la resistencia controlante.....	45
1.12	Representación de una partícula que reacciona cuando la difusión a través de la capa de cenizas es la resistencia controlante.....	47
1.13	Representación de una partícula que reacciona cuando la reacción química es la resistencia controlante.....	50
1.14	Representación de una partícula que reacciona cuando la difusión a través de la película fluida es la resistencia controlante.....	51
1.15	Superficie de respuesta con curvatura.....	54
1.16	Representación geométrica de un DBB de tres factores y tres niveles.	55
2.1	Diagrama de flujo del trabajo experimental.....	58
2.2	Esquema de arreglo del equipo a utilizar para el estudio cinético de la lixiviación ácida de los lodos Pb-Zn con tiourea y oxalato de sodio.....	61
3.1	Difractograma de rayos X de los lodos Pb-Zn. DRX.....	68

3.2	Espectro de los lodos Pb-Zn. FRX.....	70
3.3	(a) Micrografía general de los lodos Pb-Zn por MEB. (b) Mapeo multielemental por MEB-EDS de los lodos Pb-Zn donde el color verde representa plata (Ag), el color rojo muestra hierro (Fe) y el color azul denota plomo (Pb). (c) Ampliación de la micrografía general de los lodos Pb-Zn (a). d) Espectro EDS.....	71
3.4	Micrografía general de los lodos Pb-Zn obtenida por MEB.....	72
3.5	Micrografías por MEB y espectros EDS del análisis puntual en una zona de los lodos Pb-Zn.....	74
3.6	Micrografías por MEB y espectros EDS del análisis puntual en una zona en los lodos Pb-Zn.....	76
3.7	(Micrografías por MEB y espectros EDS del análisis puntual en una zona en los lodos Pb-Zn.....	77
3.8	(a) Partícula de jarosita de los lodos Pb-Zn; (b) Magnificación de una fracción de muestra de la micrografía de la Figura 3.8a); c) Mapeo multielemental por MEB-EDS de la imagen ampliada donde el color verde representa a Ag, el color rojo muestra al Fe y el color azul denota al Pb; (d) Espectro de energía EDS.....	78
3.9	Distribución granulométrica y D_{80} de los lodos Pb-Zn.....	80
3.10	Micrografías por MEB y espectro EDS del recuadro amarillo correspondiente al análisis puntual del análisis de liberación y distribución de fases de plata de cada fracción granulométrica de los lodos Pb-Zn. a) +200; b) -200+270; c) -270+325.....	81
3.11	Micrografías por MEB y espectro EDS del recuadro amarillo correspondiente al análisis puntual del análisis de liberación y distribución de fases de plata de cada fracción granulométrica de los lodos Pb-Zn. d) -325+400; e) -400+500; f) -500+635, g) -635.....	82
3.12	Curvas de disolución del proceso de lixiviación de los lodos Pb-Zn a pH= 1.2, 1.5 y 2 a 30°C, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$, [Tu]= 0.3 M, $r_o= 19 \mu\text{m}$	84
3.13	Curvas de disolución del proceso de lixiviación de los lodos Pb-Zn a [Ox]= 0, 0.1 y 0.3 mol L ⁻¹ , a pH= 2, 30°C, 600 min ⁻¹ , [Tu]= 0.3 mol L ⁻¹ , $r_o= 19 \mu\text{m}$	87
3.14	Curvas de disolución del proceso de lixiviación de los lodos Pb-Zn a [TU]= 0.3, 0.1 y 0 mol L ⁻¹ , a pH= 2, [Ox]= 0.2 M, 30°C, 600 min ⁻¹ , $r_o= 19 \mu\text{m}$	89
3.15	Figura 3.15 Curvas de disolución del proceso de lixiviación de los lodos Pb-Zn a S/L= 2, 6 y 10 ($r_o= 19 \mu\text{m}$) en una solución de [Tu]= 0.2 mol L ⁻¹ , [Ox]= 0.2 M, pH= 2, 30°C, 600 min ⁻¹	90
3.16	Partículas de jarosita en los lodos Pb-Zn parcialmente descompuestos a diferentes tiempos de reacción: a) 1 min; b) 3 min; c) 4 min; y d) 5 min; y análisis puntual con espectro de energía (MEB-EDS)(5 g de muestra, [Tu] = 0.2 M, [Ox] = 0.3, pH = 2, 30°C, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$, $r_o = 19 \mu\text{m}$).....	92

3.17	Curva de disolución de la plata en los lodos Pb-Zn a las siguientes condiciones: 5 g de muestra, [Tu] = 0.2 M, [Ox] = 0.3, pH = 2, 30°C, $\omega = 600 \text{ min}^{-1}$, $r_o = 19 \text{ }\mu\text{m}$	94
3.18	Evaluación de los modelos cinéticos correspondientes a las etapas de control (5 g de muestra, [Tu] = 0.2 M, [Ox] = 0.3, pH = 2, 30°C, $\omega = 600 \text{ min}^{-1}$, $r_o = 19 \text{ }\mu\text{m}$)..... (a) Curva de descomposición. (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (5 g de muestra, [Tu] = 0.2 mol L ⁻¹ , [Ox] = 0.2 mol L ⁻¹ , [H ₂ SO ₄] = 0.025 mol L ⁻¹ , pH = 2, 30°C, $\omega = 600 \text{ min}^{-1}$, $r_o = 19 \text{ }\mu\text{m}$).....	95
3.19	Esquema de la lixiviación de plata con ácido sulfúrico, tiourea y oxalato en las fases minerales de los lodos Pb-Zn. a) jarosita con plata en solución sólida; a) acantita con cobre en solución sólida (estromeyerita).....	98
4.1	Efecto de la concentración de tiourea: 5 g de muestra, [H ₃ O ⁺] = 0.01 M, [Ox] = 0.2 M, T = 30°C, $\omega = 600 \text{ min}^{-1}$, $r_o = 19 \text{ }\mu\text{m}$. a) curvas de la fracción de plata; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico, $1 - (1 - X_{Ag})^{1/3}$; c) curvas de la disolución de plata; d) curvas de la extracción de plata; e) curvas del efecto de la extracción de plata vs el intervalo de valores de la variable de estudio; y f) curvas del efecto de la extracción de plata vs potencial redox experimental.....	102
4.2	Efecto de la concentración de ácido sulfúrico: 5 g de muestra, [Tu] = 0.2 M, [Ox] = 0.2 M, T = 30°C, $\omega = 600 \text{ min}^{-1}$, $r_o = 19 \text{ }\mu\text{m}$. a) curvas de la fracción de plata; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico, $1 - (1 - X_{Ag})^{1/3}$; c) curvas de la disolución de plata; d) curvas de la extracción de plata; e) curvas del efecto de la extracción de plata vs el intervalo de valores de la variable de estudio; y f) curvas del efecto de la extracción de plata vs potencial redox experimental.....	104
4.3	Efecto de la concentración de oxalato: 5 g de muestra, [Tu] = 0.2 M, [H ₃ O ⁺] = 0.01 M, T = 30°C, $\omega = 600 \text{ min}^{-1}$, $r_o = 19 \text{ }\mu\text{m}$. a) curvas de la fracción de plata; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico, $1 - (1 - X_{Ag})^{1/3}$; c) curvas de la disolución de plata; d) curvas de la extracción de plata; e) curvas del efecto de la extracción de plata vs el intervalo de valores de la variable de estudio; y f) curvas del efecto de la extracción de plata vs potencial redox experimental.....	107
4.4	Efecto de temperatura: 5 g de muestra, [Tu] = 0.2 M, [H ₃ O ⁺] = 0.01 M, [Ox] = 0.2 M, $\omega = 600 \text{ min}^{-1}$, $r_o = 19 \text{ }\mu\text{m}$. a) curvas de la fracción de plata; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico, $1 - (1 - X_{Ag})^{1/3}$; c) curvas de la disolución de plata; d) curvas de la extracción de plata; e) curvas del efecto de la extracción de plata vs el intervalo de valores de la variable de estudio; y f) curvas del efecto de la extracción de plata vs potencial redox experimental.....	110
4.5	Efecto de temperatura: 5 g de muestra, [Tu] = 0.2 M, [H ₃ O ⁺] = 0.01 M, [Ox] = 0.2 M, $\omega = 600 \text{ min}^{-1}$, $r_o = 19 \text{ }\mu\text{m}$. a) curvas de la fracción de plata; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico, $1 - (1 - X_{Ag})^{1/3}$; c) curvas de la disolución de plata; d) curvas de la extracción de plata; e) curvas del efecto de la extracción de plata vs el intervalo de valores de la variable de estudio; y f) curvas del efecto de la extracción de plata vs potencial redox experimental.....	113

4.6	Efecto de tamaño de partícula: 5 g de muestra, [Tu] = 0.2 M, [H ₃ O ⁺] = 0.01 M, [Ox] = 0.2 M, T = 30°C, ω = 600 min ⁻¹ . a) curvas de la fracción de plata; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico, 1 - (1 - X _{Ag}) ^{1/3} ; c) curvas de la disolución de plata; d) curvas de la extracción de plata; e) curvas del efecto de la extracción de plata vs condiciones de la variable de estudio; y f) curvas del efecto de la extracción de plata vs potencial redox experimental.....	115
4.7	Efecto de velocidad de agitación: 5 g de muestra, [Tu] = 0.2 M, [H ⁺] = 0.01 M, [Ox] = 0.2 M, T = 30°C, r _o = 19 μm. a) curvas de la fracción de plata; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico, 1 - (1 - X _{Ag}) ^{1/3} ; c) curvas de la disolución de plata; d) curvas de la extracción de plata; e) curvas del efecto de la extracción de plata vs condiciones de la variable de estudio; y f) curvas del efecto de la extracción de plata vs potencial redox experimental.....	118
4.8	Dependencia de la k _{exp} con la concentración de tiourea para la disolución de los lodos Pb-Zn.....	120
4.9	Dependencia de la k _{exp} con la concentración de ácido sulfúrico para la disolución de los lodos Pb-Zn.....	122
4.10	Dependencia de la k _{exp} con la concentración de oxalato para la disolución de los lodos Pb-Zn.....	123
4.11	Dependencia de la k _{exp} con la temperatura para la disolución de los lodos Pb-Zn.....	126
4.12	Dependencia de la k _{exp} con el tamaño de partícula para la disolución de los lodos Pb-Zn.....	128
4.13	Dependencia de la k _{exp} con la velocidad de agitación.....	129
4.14	Comparación entre los valores calculados y valores experimentales para k _{exp} del periodo de conversión progresiva, medio H ₂ SO ₄ -Tu-Ox.....	132
4.15	Gráfica de efectos de los residuos para la de la extracción de plata en la lixiviación de lodos Pb-Zn en el sistema ácido sulfúrico-tiourea-oxalato.....	140
4.16	Gráfica de efectos principales para la de la extracción de plata en la lixiviación de lodos Pb-Zn en el sistema ácido sulfúrico-tiourea-oxalato.....	141
4.17	Gráfica de efectos principales para la de la extracción de plata en la lixiviación de lodos Pb-Zn en el sistema ácido sulfúrico-tiourea-oxalato.....	141
4.18	Gráfica de efectos para la de la extracción de plata en la lixiviación de lodos Pb-Zn en el sistema ácido sulfúrico-tiourea-oxalato. a) Efecto de concentración de tiourea; b) efecto de pH; y c) efecto de la temperatura.....	143
4.19	Gráfica de la lixiviación de Ag de lodos Pb-Zn con ácido sulfúrico-tiourea-oxalato, condiciones óptimas.....	145

Índice de tablas

Tabla:	Página:
1.1	Minerales del supergrupo alunita (Basciano, 2008). Adaptación..... 16
1.2	Recopilación de algunos agentes complejantes para cationes y aniones. (Valcárcel y Gómez (1988)) Adaptación..... 20
1.3	Características de reactivos como alternativas sugeridas al cianuro (McNulty, 2001)..... 21
1.4	Recopilación de algunas condiciones de trabajo con uso de tiourea..... 29
1.5	Parámetros cinéticos de la disolución de compuestos tipo jarosita con Ag (sintéticos e industriales), en diferentes medios de reacción..... 35
1.6	Número de experimentos necesarios para un DBB de tres factores y tres niveles..... 55
3.1	Análisis químico de los lodos Pb-Zn. EAA..... 67
3.2	Análisis cualitativo de los elementos presentes en los lodos Pb-Zn por FRX..... 70
3.3	Acotamiento de tamaño de partícula de los lodos Pb-Zn de acuerdo con la serie de tamices Tyler..... 80
3.4	Fracción de plata a diferentes tiempos de reacción y evaluación de las ecuaciones de control de la velocidad de los lodos Pb-Zn. (5 g de muestra, [Tu] = 0.1 M, [Ox] = 0.2, [H ₂ SO ₄] = 0.025 mol L ⁻¹ , pH = 2, 30°C, ω = 600 min ⁻¹ , r ₀ = 19 μ m)..... 93
3.5	Condiciones de trabajo de la lixiviación de plata de los lodos Pb-Zn con ácido sulfúrico, tiourea y oxalato..... 99
4.1	Resultados generales de extracción de plata y potenciales redox medidos en el efecto concentración de tiourea..... 103
4.2	Resultados generales de extracción de plata y potenciales redox medidos en el efecto concentración de ácido sulfúrico..... 105
4.3	Resultados generales de extracción de plata y potenciales redox medidos en el efecto concentración de oxalato..... 108
4.4	Resultados generales de extracción de plata y potenciales redox medidos en el efecto temperatura..... 111
4.5	Resultados generales de extracción de plata y potenciales redox medidos en el efecto tamaño de partícula..... 114
4.6	Resultados generales de extracción de plata y potenciales redox medidos en el efecto velocidad de agitación..... 116
4.7	Dependencia de la k _{exp} con la concentración de tiourea en el periodo de conversión progresiva. Datos para obtener el orden de reacción α 119
4.8	Dependencia de la k _{exp} con [H ₂ SO ₄] en el periodo de conversión progresiva. Datos para obtener el orden de reacción β 121
4.9	Dependencia de la k _{exp} con la concentración de oxalato en el periodo de conversión progresiva. Datos para obtener el orden de reacción γ 123

4.10	Dependencia de la k_{exp} con la temperatura en el periodo de conversión progresiva. Datos para obtener la energía de activación	126
4.11	Dependencia de la k_{exp} con el tamaño de partícula en el periodo de conversión progresiva. Datos para comprobar el modelo cinético.....	128
4.12	Dependencia de la k_{exp} con la velocidad de agitación.....	129
4.13	Parámetros cinéticos calculados en la disolución de los lodos Pb-Zn en medio ácido con tiourea y oxalato.....	131
4.14	Condiciones de trabajo y resultados experimentales de la disolución de los lodos Pb-Zn en medio ácido con tiourea y oxalato.....	133
4.15	Diseño experimental de Box-Behnken para la optimización de la extracción de plata en la lixiviación de lodos Pb-Zn en el sistema ácido sulfúrico-tiourea-oxalato.....	138
4.16	Análisis de varianza para la extracción de plata en la lixiviación de lodos Pb-Zn en el sistema ácido sulfúrico-tiourea-oxalato.....	138
4.17	Condiciones óptimas para la variable de respuesta en la extracción de plata en la lixiviación de lodos Pb-Zn en el sistema ácido sulfúrico-tiourea-oxalato.....	143
4.18	Lixiviación de la plata de los lodos Pb-Zn con H_2SO_4 -Ox-Tu con las condiciones óptimas: $[Tu] = 0.265$ M, $pH = 0.15$, $T = 53.286^\circ C$, 5 g lodos Pb-Zn, $[Ox] = 0.2$ M, $r_o = 19 \mu m$, $\omega = 600 \text{ min}^{-1}$ y 5 min de reacción.....	144
4.19	Condiciones óptimas para una extracción del 100% de acuerdo a los resultados de DBB.....	146

Nomenclatura y abreviaciones

La siguiente lista no contienen nombre de compuestos, iones y elementos químicos.

a_c	Actividad de reactivos y productos.
a, b, c, d ...	Coefficientes estequiométricos para las sustancias reaccionantes y productos A, B, C, D ...
A, B, C, D ...	Reactivos y productos
A_t	Cantidad de plata reaccionada a un determinado tiempo
A_τ	Cantidad de plata al final de la reacción
AMD	Drenaje ácido de minas
ARD	Drenaje ácido de rocas
β_c	Constante de equilibrio para la formación de complejos
β_i	Coefficiente del i-ésimo efecto principal en el diseño estadístico
β_{ii}	Coefficiente del i-ésimo efecto cuadrático en el diseño estadístico
β_{ij}	Coefficiente de interacción entre el i-ésimo y el j-ésimo factor
β_0	Término independiente en el diseño estadístico
cps	Caracteres por segundo
C^-	Complejo
C	Concentración (mol m^{-3})
C_A	Concentración del reactante (mol L^{-1})
D	Sitio catiónico monovalente
De	Coefficiente de difusión efectiva en estructuras porosas ($\text{m}^3 \text{m}^{-1}$ sólidos)
d_o	Diámetro inicial de la partícula (μm)
DRX	Difracción de rayos X
DSFA	Disulfuro de formamidina
D_{80}	Diámetro menor por debajo del ochenta por ciento
e^-	Electrón
E	Potencial de la reacción, (V)
E°	Potencial estándar, (V)
E_a	Energía de activación (kJ mol^{-1})
EAA	Espectrometría de absorción atómica

Ec.	Ecuación
Ecs.	Ecuaciones
EDS	Espectrometría de dispersión de energía de rayos X
F	Constante de Faraday, (96485 C mol ⁻¹)
FRX	Fluorescencia de rayos
G	Sitio catiónico divalente y trivalente
ICDD	Centro internacional para datos de difracción
K	Constante de equilibrio de una reacción para la estequiometría
k	Constante de velocidad de reacción (mol m ⁻³) ¹⁻ⁿ s ⁻¹
k _g	Coefficiente de transferencia de masa para película gaseosa (mol m ⁻² Pa ⁻¹ s ⁻¹)
k _{exp}	Constante química experimental
K _{eV}	Energía (eV= 1.602 177 × 10 ⁻¹⁹ J)
k _q	Constante química de velocidad de reacción
A	Corriente eléctrica (A)
t	Tiempo (h)
V	Potencial eléctrico (V)
m ⁺	Carga del ion complejo
M _e	Designa el nombre de cualquier metal
MEB	Microscopio electrónico de barrido
n ⁺	Número de oxidación
n _e	Electrones que participan en la reacción
n	Orden de reacción global
N	Número de valencia
NAP	Número atómico promedio
N _A	Número de moles del componente A
O _R	Orden de reacción
Ox	Oxalato de sodio
pH	Potencial ion hidrógeno
PDF	Archivos de difracción de polvo
P.M.	Peso molecular

r_c	Radio del núcleo sin reaccionar, (μm)
r_0	Radio inicial de una partícula, (μm)
R	Radio de una partícula, (μm)
R	Constante de los gases ideales, ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
S	Superficie (m^2)
S_{ex}	Superficie exterior cortante (m^2)
S	Curva de disolución
T	Sitio catiónico penta y hexavalente
T_u	Tiourea
V	Volumen (m^3)
V_m	Volumen molar ($\text{m}^3 \text{ mol}^{-1}$)
x	Número de coordinación estequiométrico
X	Fracción
X'	Sitio elemental de la familia de la alunita y la jarosita
X''	Sitio (OH) o (H_2O) de la familia de la alunita y de la jarosita
X_{Ag}	Fracción de plata
$[]$	Concentración de un reactivo (mol L^{-1})
T	Temperatura (K)
ΔG°	Energía de Gibbs (J mol^{-1})
λ	Longitud de onda
θ	Ángulo teta
τ	Tiempo para la conversión completa de una partícula de reactivo en producto (s)
ω	Velocidad de agitación

Introducción.

México ha sido clasificado por décadas como el principal país productor de plata a nivel mundial con alrededor de 190.3 millones de onzas. A pesar de una disminución del 5.1% en la extracción de plata en las industrias mineras en el país a causa del impacto económico de COVID-19, México permanece como el productor principal de plata. (Silver institute and metals focus, 2021).

Debido a la necesidad en la industria minero-metalúrgica por aumentar la producción de plata, se ha incrementado el interés por el estudio de la valorización de residuos sólidos que contienen este metal precioso. A pesar de que la investigación en este ámbito ha sido limitada, generar un tratamiento adecuado para la producción de plata a partir de lodos Pb-Zn representaría económicamente atractiva la recuperación de este elemento y otros valores metálicos de importancia como Cu, Zn, Pb a partir de un solo residuo, asimismo, permitiría aumentar la economía para el desarrollo sustentable en el país (Abkhoshk et al., 2014).

De acuerdo con Castro (2004), la recuperación de plata a partir de residuos de la industria minero-metalúrgica es uno de los principales impulsores económicos del reciclaje. En la planta de refinación electrolítica de Industrial Minera México (IMMSA) en San Luis Potosí, se producen lodos Pb-Zn durante el proceso de tostación-lixiviación-electrorrecuperación. El contenido de plata de los lodos es tal que se han generado diversos estudios para su recuperación (Rastas et al., 1989; Raghavan et al., 1998; Rosato et al., 1990; Vázquez, 2013; Chen, 2008); sin embargo, hasta el momento no se ha avanzado en un posible escalamiento a nivel industrial que permita un proceso de extracción.

Considerando un método sustentable para la extracción de la plata a partir de los lodos Pb-Zn se realizó una revisión crítica de los sistemas de lixiviación existentes, tomando en cuenta tanto la viabilidad económica como un menor riesgo e impacto ambiental, con el fin de elegir una alternativa distinta al cianuro. Diversos estudios (Rosato et al., 1990; Calla-Choque et al., 2016), muestran que la lixiviación de plata con tiourea es un sistema de lixiviación posible que puede considerarse como sustituto potencial de la cianuración.

Este sistema ha mostrado ser una opción atractiva en virtud de las ventajas que presenta, entre las que resalta su poder complejante de selectividad para con la plata de minerales refractarios y con baja ley, baja toxicidad y velocidades de reacción relativamente rápidas (0.012 min^{-1}) (Juárez y Dutra, 2000; Cruells et al., 2000; Patiño et al., 2003; Deng et al., 2001; Calla-Choque y Lapidus, 2021; Islas et al., 2021).

Justificación, hipótesis y objetivos

Justificación

El proceso de la planta de refinación electrolítica de zinc de Industrial Minera México S.A. de C.V. (IMMSA), ubicada en San Luis Potosí, México, genera concentrados de lodos Pb-Zn que contienen cantidades significativas de plata (≈ 500 ppm) (Sánchez, 2016). Este metal se encuentra en especies de acantita (Ag_2S), estromeyerita ($(\text{Ag,Cu})_2\text{S}$) y también como solución sólida en una de las fases mayoritarias que conforma los lodos Pb-Zn, la natrojarosita ($\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$). El aumento masivo de estos lodos representa un área de investigación atractiva para la generación de nuevos recursos metálicos aportando un valor adicional en la extracción de Ag beneficiando la economía general del proceso de la planta IMMSA.

Desde el punto de vista fundamental, el sistema ácido sulfúrico-tiourea-oxalato se considera un método predilecto para la extracción de plata en jarositas industriales, con buenas perspectivas de desarrollo, efectividad, con velocidades de disolución más rápidas que las soluciones alcalinas de cianuro, debido al alto grado de selectividad de la tiourea para con la plata y además, presenta bajas inconveniencias ambientales. Por otro lado, el oxalato es un ligando que minimiza el proceso de degradación de la tiourea por efectos perjudiciales de iones (Fe^{3+} y Cu^{2+}), promoviendo la formación de complejos estables con estos iones que den una mayor estabilidad en la solución, disminuyendo los grandes consumos de reactivo, evitando la competencia de otros iones con la plata para ser complejada por la tiourea y así incrementar la extracción de este metal de interés.

Bajo el contexto anterior, el tratamiento de los concentrados de los lodos Pb-Zn (IMMSA), con la aplicación de este sistema, garantizará un método adecuado para la disolución de plata, con el cual se podrá desarrollar un estudio cinético en el análisis de distintas variables (concentración de H_2SO_4 , tiourea y oxalato, temperatura, tamaño de partícula y velocidad de agitación), para determinar parámetros cinéticos que permitan establecer un modelo cinético que describa de qué manera afecta o favorecen estos factores en la velocidad de reacción, que prediga mediante la simulación de valores en la expresión cinética, la optimización y mejoramiento del proceso a nivel laboratorio.

Hipótesis

El uso del sistema H_2SO_4 -tiourea-oxalato permitirá la extracción de Ag cuya información posibilitará desarrollar un análisis cinético, y la optimización del sistema de extracción en los concentrados de los lodos Pb-Zn de la planta de IMMSA.

Objetivo general

Generar un modelo cinético y estadístico experimental a través de la evaluación de los efectos de diferentes variables en el sistema H_2SO_4 -tiourea-oxalato en concentrados de lodos Pb-Zn de la planta de IMMSA.

Objetivos específicos

1. Examinar los lodos Pb-Zn mediante ensayos químicos y fluorescencia de rayos (FRX), para conocer los valores que contiene la muestra.
2. Identificar las fases mineralógicas mediante difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido con microanálisis acoplado (MEB-EDS), para revelar de manera detallada las especies minerales, los tipos de asociaciones, tamaño y grado de liberación.
3. Tratar los lodos Pb-Zn por técnicas físicas de granulometría y picnometría para conocer la distribución de tamaño y densidad de la muestra.
4. Diseñar un esquema de lixiviación a nivel laboratorio a través de reactivos y condiciones experimentales obtenidas en artículos científicos para promover la extracción de plata.
5. Realizar pruebas iniciales de lixiviación con el sistema propuesto para establecer mediante la cinética química clásica las condiciones experimentales de trabajo.
6. Efectuar una prueba de lixiviación de los lodos Pb-Zn con las condiciones experimentales de trabajo para obtener productos sólidos y líquidos a diferentes tiempos de reacción y

evaluarlos mediante microscopio electrónico de barrido y análisis químico para determinar el modelo cinético y la etapa controlante del sistema.

7. Desarrollar el estudio cinético por medio de los efectos de las diversas variables involucradas (concentración de tiourea, oxalato y ácido sulfúrico, temperatura, tamaño de partícula, y velocidad de agitación), para calcular parámetros cinéticos que influyen en el proceso.
8. Comparar los valores de parámetros cinéticos obtenidos con otros valores reportados en la literatura de estudios de sólidos y reactivos similares para evaluar el aporte positivo o negativo con el sistema propuesto.
9. Generar una expresión cinética global mediante los resultados del análisis cinético para predecir el comportamiento de extracción de plata en el sistema planteado.
10. Construir una gráfica través de los valores calculados y valores experimentales para validar la expresión cinética global.
11. Elaborar un diseño estadístico experimental mediante Box-Behnken para obtener las condiciones óptimas de extracción de plata de los lodos Pb-Zn con H_2SO_4 -Tu-Ox.
12. Hacer una prueba de lixiviación de los lodos Pb-Zn considerando las condiciones óptimas obtenidas en el diseño experimental para verificar la validez de los resultados estadísticos.
13. Producir un modelo estadístico a través del software Statgraphics Centurion XV con las condiciones óptimas para comparar el porcentaje de extracción de plata con la prueba experimental y la expresión cinética global.

1. Antecedentes sobre alternativas al cianuro para la lixiviación de plata en lodos Pb-Zn.

1.1 Proceso de obtención de zinc electrolítico

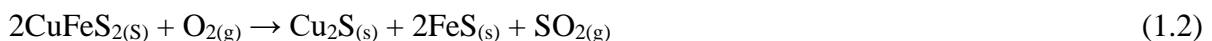
Actualmente, aproximadamente el 80% de la producción mundial de zinc se trata por la técnica de tostación-lixiviación-purificación-electrolisis, a partir de minerales sulfurosos de zinc, de los cuales la esfalerita es una de las especies más importantes (Z

nS). En México, una de las principales productoras de zinc electrolítico es la refinera electrolítica de Industrial Minera México S.A. de C.V (IMMSA), ubicada en la ciudad de San Luis Potosí, México. La Figura 1.1 muestra el proceso general que rige desde el año de 1999 la obtención de zinc electrolítico en esta planta (Sánchez, 2016).

De acuerdo con la Figura 1.1, la etapa de tostación consiste en transformar principalmente el sulfuro de zinc contenido en el mineral en óxido (ecuación 1.1). Este proceso se efectúa dentro de un horno de lecho fluidizado, cuyas capacidades constan relativamente de 850 ton/día de concentrados que entran en contacto con aire bajo una temperatura de 850 a 900°C, obteniéndose un producto sólido conocido como calcina (ZnO) y dióxido de azufre (SO₂) gaseoso (Espiriari et al., 2006; Boyanov et al., 2014).

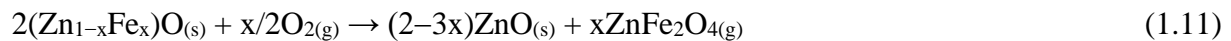
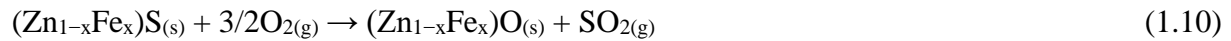


Los concentrados de sulfuro de zinc contienen hierro, principalmente en forma de pirita o calcopirita, lo que provoca que en la etapa de tostación no se forme únicamente un óxido de zinc (ZnO), sino también minerales hematíticos (Fe₂O₃), y óxido de zinc-hierro (ferrita de zinc, ZnO·Fe₂O₃), así como otros óxidos formados a partir de otras especies presentes en la mena, tales como plata, plomo, cobre y cadmio. Estas reacciones ocurren en el proceso de acuerdo con Copur et al. (2004):





Chen y Dutrizac (2004), observaron que, a temperaturas superiores a 975°C, los óxidos de hierro y zinc reaccionan entre sí, por lo que propusieron el mecanismo de formación de ferritas con las ecuaciones 1.10 y 1.11:



Han et al. (2014), analizó el comportamiento de los minerales durante la tostación de los concentrados de zinc, y encontró que la plata se encontraba como Ag, Ag₂SO₄ y AgCl, dependiendo de las condiciones de temperatura, a contenido de SO₂-O₂ y Cl⁻ disponible; además, mencionó que la especie de Ag₂S también aparece debido a la fuerte afinidad que tienen la plata con el azufre, por lo que se considera que una parte de este compuesto puede estar presente a pesar de la oxidación del azufre en los concentrados.

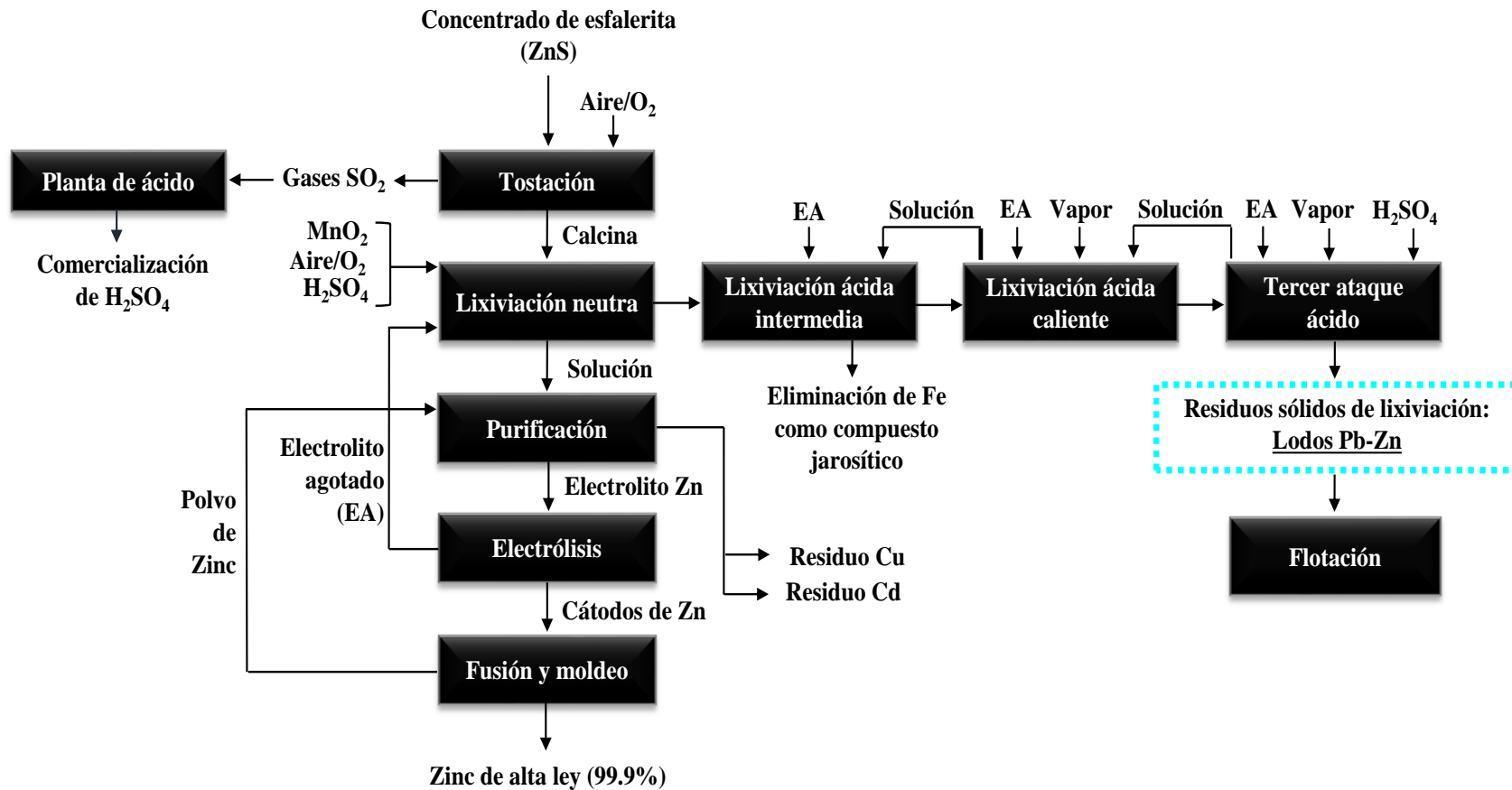


Figura 1.1 Diagrama de flujo simplificado del proceso de obtención de Zn (Modificado de Sánchez, 2016).

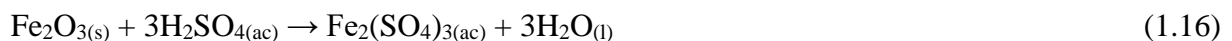
El SO₂ contenido en la corriente se envía a una planta de ácidos para producir ácido sulfúrico. El proceso consiste primordialmente en oxidar el SO₂ a SO₃ por medio de oxígeno en una torre de catálisis (ecuación 1.12), posteriormente el SO₃ se pone en contacto con ácido sulfúrico concentrado para convertirlo en ácido heptaoxodisulfúrico (ecuación 1.13), este último reacciona con agua para formar ácido sulfúrico de pureza alta 97 – 99% (ecuación 1.14), apto para su uso en las etapas posteriores de lixiviación, o su comercialización.

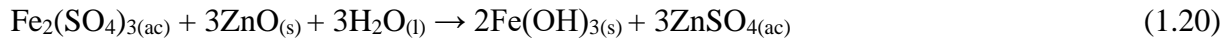
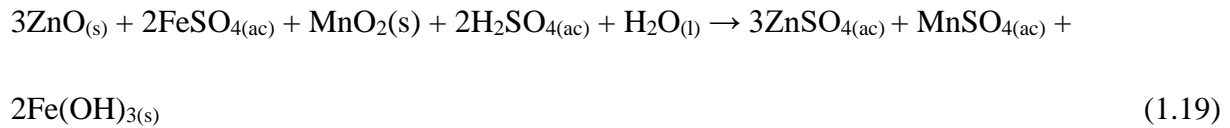


La calcina, ZnO, obtenida del proceso de tostación se envía a un proceso de lixiviación a fin de solubilizar el zinc. La lixiviación tiene como principal objetivo disolver y recuperar el zinc contenido en los óxidos metálicos para producir una solución rica en sulfatos. Dependiendo de la pureza del concentrado, y la eficiencia de la etapa de tostación, se tienen varias subetapas: lixiviación neutra, lixiviación ácida intermedia, lixiviación ácida caliente y en algunas ocasiones una lixiviación de tercer ataque ácido (Alfaro et al., 2000).

La lixiviación neutra es para producir una solución rica de sulfato de zinc, libre de iones hierro los cuales están presentes debido a la disolución de la calcina con electrolito agotado y a la disolución del material hematítico formado en la tostación. Para eliminar el hierro, primero el Fe²⁺ presente es oxidado a Fe³⁺ utilizando MnO₂ como agente oxidante, y posteriormente el Fe³⁺ total se precipita como óxidos e hidróxidos (hematita, goethita y limonita), donde la temperatura de operación es alrededor de 60°C.

Según Copur et al. (2004), las reacciones que se llevan a cabo en esta etapa son (ecuaciones 1.15 – 1.20):





Chen y Dutrizac (2004), mencionan que durante esta etapa de lixiviación la plata es solubilizada (ecuación 1.21), y debido a su gran afinidad por el azufre reacciona con pequeñas partículas de esfalerita y otras especies complejas de ZnS-Cu₂S (ecuaciones 1.22 y 1.23). Por otra parte, Raghavan et al. (1998), establecieron que el plomo está presente como anglesita (PbSO₄) en los residuos sólidos (ecuación 1.24):



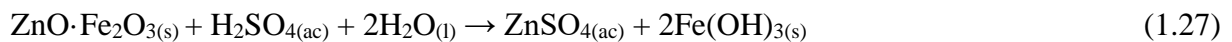
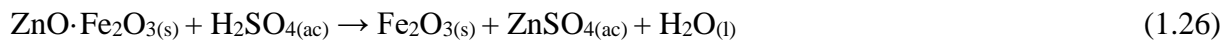
El valor de K_{ps} en las ecuaciones 1.21 – 1.24, indica la solubilidad de los compuestos, mostrando que sulfato de plata es menos soluble que el sulfato de plomo, calcosina y acantita, respectivamente.

La solución resultante de la lixiviación neutra se envía a una etapa de purificación donde se eliminan algunas impurezas a través del proceso de cementación con polvo de zinc y se recuperan algunos metales (Cu, Cd, Co y Ni) como subproductos. La solución purificada se envía al proceso de electrólisis donde se obtienen cátodos de zinc, los cuales son enviados a un proceso de fusión y moldeo, para obtener lingotes de zinc comerciales.

La lixiviación ácida intermedia tiene como fin recuperar el zinc aún presente como óxido en los residuos sólidos provenientes de la etapa de lixiviación neutra. Esta etapa se opera a temperaturas próximas a los 70°C y el hierro continúa siendo disuelto, por lo que la solución se

envía a una subetapa para disminuir o eliminar el hierro vía la formación de un complejo sólido insoluble conocido como jarosita.

La lixiviación ácida caliente tiene como propósito disolver los residuos, de la etapa inmediata anterior, a una temperatura entre 80 – 85°C, para iniciar con la extracción del zinc presente en las ferritas ($\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) (Trung et al., 2011):



De acuerdo con Drouet et al. (2004), Sandré y Gaunand (2012), y Sánchez (2016), bajo las siguientes condiciones de operación, 90 – 95°C, pH, 0 – 1.5, 18.7% de sólidos, tiempos de reacción de 270 min y velocidades de agitación de 300 min^{-1} , en presencia de sulfato férrico y metales alcalinos ocurre la formación de compuestos jarosíticos ($\text{DG}_3(\text{TX}_4)_2(\text{X}^{\prime})_6$), los cuales son especies no deseadas.

La última etapa de lixiviación o tercer ataque ácido se usa primordialmente para incrementar la extracción global del zinc mediante la disolución de las ferritas que no reaccionaron en la etapa anterior. Este ataque ácido ocurre bajo condiciones extremas de operación, por lo que un control adecuado de la acidez puede beneficiar la extracción total de zinc contenido en las ferritas y, por otro lado, disolver los recién formados compuestos relacionados con las jarositas, a fin de evitar su generación, y obtener finalmente un residuo sólido insoluble con contenidos de plomo y plata que se conoce como “lodos Pb-Zn” o “residuos sólidos de lixiviación” (Raghavan et al., 1998; Alfaro et al., 2000).

Algunos estudios han permitido establecer las características químicas y mineralógicas de los lodos Pb-Zn de IMMSA. Sánchez (2016), efectuó el análisis químico de estos residuos determinando el contenido de los siguientes elementos: Ag (497 ppm), Zn (8.20%), Fe (34.2%), Cu (1.01%), Pb (3.51%), Cd (0.15%), Mn (0.26%), Na (1.5%) y Ca (0.35%). Asimismo, su estudio resaltó algunas fases presentes, tales como sulfuro de plata como acantita (Ag_2S), azufre (S) y hematita (Fe_2O_3). Castro (2004), mostró que estos lodos están conformados por una gran

cantidad de micropartículas de anglesita (PbSO_4), esfalerita (ZnS) y partículas de sulfuro de plata con contenido de cobre en solución sólida ($\text{Ag}_{x-n}\text{Cu}_x$) $_2\text{S}$, estromeyerita). Por otro lado, Vázquez (2013), observó que, además de las especies anteriores, también hay fases como la ferrita de zinc (ZnFe_2O_3), yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), hidróxido de hierro ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), celestita (SrSO_4), pirolusita (MnO_2), ortoclasa (KAlSi_3O_8) y cuarzo (SiO_2). Finalmente, Castro (2004), Sandré y Gaunand (2012) y Vázquez (2013), establecieron que si durante el tercer ataque ácido de lixiviación no hay un control de las condiciones de operación empleadas temperatura $\geq 90^\circ\text{C}$, $\text{pH} < 1.5$, así como la presencia de sulfato férrico y metales alcalinos, se genera una disolución alta de hierro ($26 - 35 \text{ g L}^{-1}$). Bajo estas condiciones, se favorece la formación de natrojarosita ($\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$), la cual es una de las especies más abundantes de los lodos Pb-Zn, según lo reportado por Sánchez (2016).

En el caso de la planta de refinación electrolítica de IMMSA, para recuperar la plata contenida en los lodos Pb-Zn, producto del tercer ataque ácido, se utiliza un circuito de flotación compuesto por una celda en columna y un banco de celdas mecánicas convencionales, donde se aplica un proceso de agregación hidrofóbica denominado floc-flotación. A pesar de las modificaciones aplicadas en el proceso general desde el año 2000, la extracción de plata no ha logrado mantenerse constante, variando a lo largo del tiempo en un promedio del 60% y alcanzando un máximo de 80%.

El circuito de flotación, el cual se incluye en la Figura 1.2 inicia con el mezclado de aproximadamente 120 ton/día de lodos Pb-Zn, en un tanque con agitación constante, con agua del proceso para formar una pulpa (25 – 45% sólidos). La pulpa posteriormente se envía a un tanque de acondicionamiento para disminuir el porcentaje de sólidos hasta 15% y se combina con el colector xantato amfílico de potasio (XAP), espumante Teutón 220 y diésel, este último para agregar las especies hidrofóbicas. El tiempo de residencia es entre 25 – 60 minutos para después, por gravedad, enviar la pulpa acondicionada a la columna de flotación primaria que opera con inyectores de aire y control automático.

El primer producto generado en la flotación primaria son las colas, las cuales son enviadas a una etapa “agotativa” compuesta por tres celdas mecánicas (100 ft^3). El concentrado obtenido de esta serie de celdas “agotativas” pasa posteriormente a una etapa de “limpia” conformada por

dos celdas mecánicas. Los medios de la etapa de “limpias” se recirculan a la etapa “agotativa” junto con las colas de la columna. Los sólidos de la etapa “agotativa” se denominan “colas finales” que son el producto final del proceso de flotación.

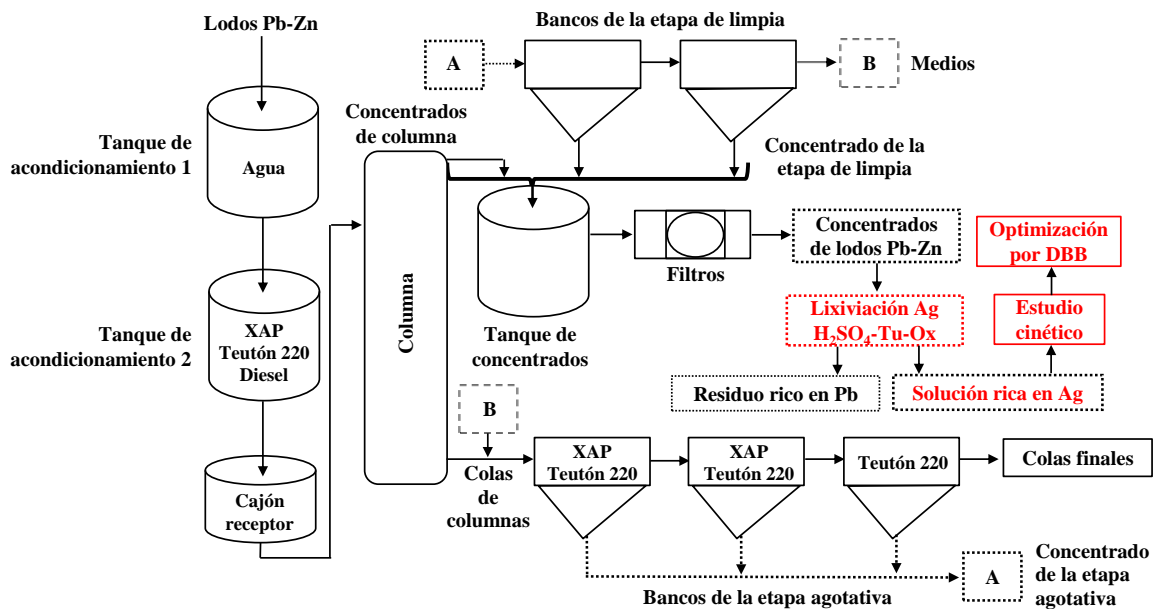


Figura 1.2 Diagrama de flujo del circuito de flotación (Vista planta IMMSA) (Sánchez, 2016).

Los concentrados son el segundo producto adquirido en la flotación primaria mediante la columna, estos se mezclan junto con el concentrado de la serie de bancos de la etapa de “limpia” para enviarse a una etapa de filtración y así obtener los concentrados de lodos Pb-Zn.

Sánchez (2016), menciona que las especies mineralógicas presentes en las colas finales del proceso de flotación de los lodos Pb-Zn de IMMSA, contienen principalmente fase de anglesita, hematita, cuarzo, ferrita de zinc y natrojarosita, mientras que los concentrados se conforman mayoritariamente de especies de jarosita y otras fases como ferrita de zinc, esfalerita, azufre, cuarzo, hematita y anglesita.

Los concentrados de lodos Pb-Zn se tratarán a nivel laboratorio para extraer la plata mediante lixiviación en el sistema ácidos sulfúrico, tiourea y oxalato, para efectuar un análisis cinético, así como la optimización de condiciones de trabajo mediante un diseño estadístico experimental mediante Box Behnken como se muestra en el recuadro rojo en la Figura 1.2.

Con el estudio cinético y la optimización será posible conocer de qué manera afecta o beneficia a la velocidad de reacción el efecto de las variables involucradas mostrando el aporte negativo o positivo de los factores involucrados con el método empleado. Asimismo, permitirá obtener un modelo cinético global y una representación matemática estadística que se asemejará con la realidad de la cinética del proceso para hacer posibles estimaciones para un futuro diseño ingenieril a nivel industrial.

1.1.1 Generalidades del grupo jarosita

La secuencia jerárquica en mineralogía del supergrupo de la alunita consiste en más de 40 compuestos que comparten la fórmula general $DG_3(TX'_4)_2(X'')_6$, donde D representa cationes monovalentes y divalentes; G es un catión trivalente y poco usual con cationes divalentes; T es un sitio que lo ocupa cationes hexavalentes, pentavalentes y cationes menores como Si^{4+} ; X' es conformado por Oxígeno (O); y X'' lo ocupa (OH) o (H₂O), utilizando el simbolismo propuesto por Smith et al. (1998). Un gran número de elementos pueden ocupar estos sitios, por lo que la clasificación parece ser variable, sin embargo, de acuerdo a la Asociación Mineralógica Internacional (I.M.A), la división primaria más simple propuesta por Scott (1987), se basa en la composición química: la familia de la alunita cuando la cantidad de $Al^{3+} > Fe^{3+}$ y la familia de la jarosita cuando la cantidad de $Fe^{3+} > Al^{3+}$. Mandarinó (1999), divide en 3 grupos a la familia de la jarosita: crandallita cuando el arseniato (AsO_4) o fosfato (PO_4), predominan en tetraedros de TX_4 ; bendautita cuando ambos cationes arseniato y fosfato ocupan el sitio TO_4 ; y el grupo jarosita cuando el sitio TX_4 está dominado por el sulfato (SO_4).

El grupo jarosita se designa con la fórmula general $DY_3(SO_4)_2(OH)_6$, y se divide en 8 subgrupos o especies de acuerdo al catión que ocupa el sitio-D con K^+ , Na^+ , H_3O^+ , NH_4^+ , Ag^+ , Pb^{2+} , Tl^+ y/o Cu^+ (Jambor, 1999). En la Tabla 1.1 se muestra la secuencia decreciente de las familias, grupos y subgrupos de la clasificación de los minerales del supergrupo alunita (Basciano, 2008).

Algunos investigadores han comprobado la precipitación de plata en solución sólida dentro de la red cristalina de algunas especies del grupo jarosita (Cruells et al., 2000; Salinas et al., 2001; Patiño, 2003; Roca et al., 2006; Calla-Choque et al., 2016; Gonzales-Ibarra et al., 2016; Calla-Choque and Lapidus, 2020; Islas et al., 2021).

Tabla 1.1 Minerales del supergrupo alunita. (Basciano, 2008).

Supergrupo alunita	
Familia alunita Al>Fe Grupo alunita alunita $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$ natroalunita $NaAl_3(SO_4)_2(OH)_6$ amonioalunita $(NH)_4Al_3(SO_4)_2(OH)_6$ schlosmacherita $(H_3O,Ca)Al_3(SO_4)_2(OH)_6$ minamita $(Na,K,Ca)Al_3(SO_4)_2(OH)_6$ osarizawaita $PbCuAl_2(SO_4)_2(OH)_6$ walthierita $BaAl_3(SO_4)_2(OH)_6$ huangita $CaAl_3(SO_4)_2(OH)_6$ Grupo beudantita hidalgoita $PbAl_3[(As,S)O_4]_2(OH,H_2O)_6$ hinsdalita $PbAl_3[(P,S)O_4]_2(OH)_6$ kemmlitzita $(Sr,Ce)Al_3[(As,S)O_4]_2(OH,H_2O)_6$ svanbergita $SrAl_3[(P,S)O_4]_2(OH,H_2O)_6$ wodhouseita $CaAl_3[(P,S)O_4]_2(OH,H_2O)_6$ weilerita $BaAl_3[(As,S)O_4]_2(OH)_6$ galobeudantita $PbGa_3[(As,S)O_4]_2(OH,H_2O)_6$ Grupo crandalita crandalita $CaAl_3(PO_4)_2(OH,H_2O)_6$ plumbogumita $PbAl_3(PO_4)_2(OH,H_2O)_6$ goyazita $SrAl_3(PO_4)_2(OH,H_2O)_6$ gorceixita $BaAl_3(PO_4)_2(OH,H_2O)_6$ arsenocrandalita $CaAl_3[(As,P)O_4]_2(OH,H_2O)_6$ philipsbornita $PbAl_3(AsO_4)_2(OH,H_2O)_6$ arsenogoyazita $(Sr,Ca,Ba)Al_3[(As,P)O_4]_2(OH,H_2O)_6$ arsenogorceixita $BaAl_3(AsO_4)_2(AsO_3^-\cdot OH)(OH)_6$ lusungita $(Sr,Pb)Al_3(PO_4)_2(OH,H_2O)_6$ florencita-(Ce) $CeAl_3(PO_4)_2(OH)_6$ florencita-(La) $LaAl_3(PO_4)_2(OH)_6$ florencita-(Nd) $NdAl_3(PO_4)_2(OH)_6$ arsenoflorencita-(Ce) $CeAl_3(AsO_4)_2(OH)_6$ arsenoflorencita-(La) $LaAl_3(AsO_4)_2(OH)_6$ arsenoflorencita-(Nd) $NdAl_3(AsO_4)_2(OH)_6$ waylandita $(Bi,Ca)Al_3(PO_4SiO_4)_2(OH)_6$ eyeletersita $(Th,Pb)Al_3(PO_4SiO_4)_2(OH)_6$ arsenowaylandita $(Bi,Ca)Al_3(AsO_4)_2(OH)_6$	Familia jarosita Fe>Al Grupo jarosita Jarosita $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ Natrojarosita $NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ hidroniojarosita $H_3OFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ Amoniojarosita $(NH)_4Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$ aregentojarosita $AgFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ plumbojarosita $Pb[Fe_3(SO_4)_2(OH)_6]_2$ Beaverita $PbCu(Fe,Al)_2(SO_4)_2(OH)_6$ Doralcharita $Tl_{0.8}K_{0.2}Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$ Grupo beudantita Beudantita $PbFe_3[(As,P)O_4]_2(OH,H_2O)_6$ Corkita $PbFe_3[(P,S)O_4]_2(OH,H_2O)_6$ Grupo crandalita Benauita $SrFe_3(PO_4)_2(OH,H_2O)_6$ Kintoreita $PbFe_3(PO_4)_2(OH,H_2O)_6$ Zairita $BiFe_3(PO_4)_2(OH)_6$ Dussertita $BaFe_3(AsO_4)_2(OH)_6$ Segnitita $PbFe_3(AsO_4)_2(OH,H_2O)_6$

La estabilidad de grupo de las jarositas se esquematiza en la Figura 1.3, donde se observa que es más estable a temperaturas elevadas, por ejemplo, esta especie es más estable a 160°C que a 90°C, en soluciones ácidas a un pH alrededor de 0.

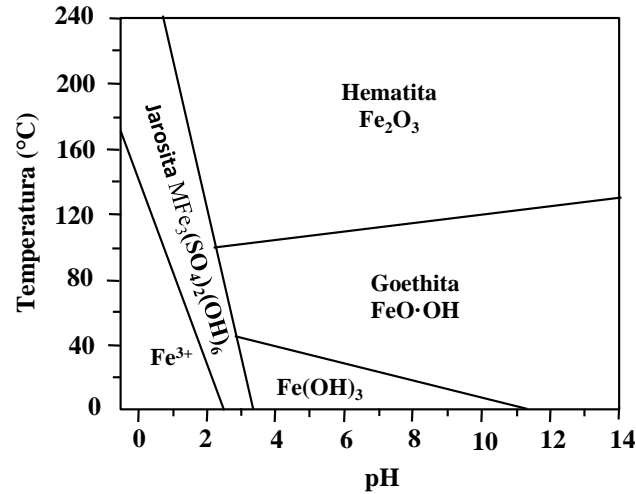
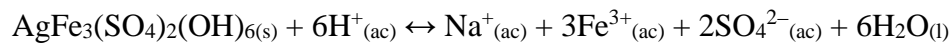
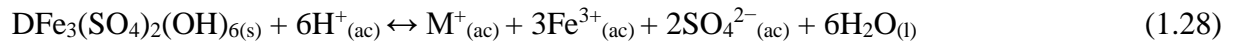


Figura 1.3 Estabilización de la jarosita con respecto a la temperatura y pH. Reportada por Das et al. (1996).

La reacción general de disolución de los compuestos jarosíticos en soluciones ácidas se muestra en la ecuación 1.28, y la ecuación 1.29 presenta específicamente la disolución de jarosita de plata. El grado de liberación de los elementos que conforman su estructura depende de factores, tales como, la temperatura y el pH (Das et al., 1996; Reyes et al., 2017):



$$\log K = -11.55 \quad (1.29)$$

1.2 Proceso de lixiviación

Los procesos de lixiviación para la extracción de metales preciosos se implementaron comercialmente hace aproximadamente dos siglos para menas con baja ley. El proceso depende en gran medida del contenido elemental y asociación con otros minerales, y se caracteriza por el empleo de soluciones acuosas o solventes orgánicos para la extracción de los valores (Li and Miller, 2006).

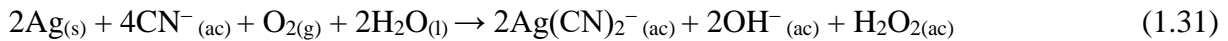
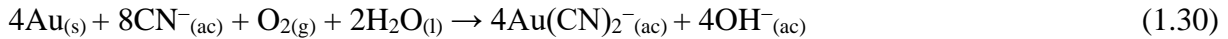
Los sistemas de extracción regularmente presentan velocidades de reacción bajas, siendo limitadas por la reacción química o por procesos de transporte de masa debido a las condiciones de trabajo y naturaleza líquido-líquido o líquido-sólido en las reacciones involucradas (López, 2003).

Las condiciones de operación se establecen acorde al proceso; por ejemplo, el tercer ataque ácido en la lixiviación de calcina en la planta de IMMSA, se efectúa a 90°C , 18.7% de sólidos, $\text{pH}= 1.1$, tiempos de reacción de 270 min y velocidades de agitación de 300 min^{-1} (Sánchez, 2016).

En los procesos de lixiviación se usan agentes lixiviantes y complejantes que al ser disueltos en agua tienen la función de extraer el constituyente metálico de interés, de mantenerlo como complejo; y además, de estabilizar al ion en la misma solución. La elección del agente lixiviante y complejante idóneo para la extracción de un elemento de interés conlleva al análisis de una serie de variables que influyen decisivamente en su capacidad de disolución y complejación. Entre estas variables se encuentran la naturaleza de la mena o del material a disolver, degradación o posibilidades de regeneración del agente, precio, y condiciones de trabajo tales como temperatura, tiempo de contacto, concentración, pH , tamaño de partícula empleado y velocidad de agitación.

1.2.1 Lixiviación de plata con el proceso convencional: cianuración

La invención del método de cianuración para la recuperación de metales preciosos ha prevalecido desde finales del siglo XIX. Las reacciones generales que ocurren en la extracción de oro y plata metálica son (Luna y Lapidus, 2000):



El cianuro es un agente lixivante eficiente para la extracción de plata debido a su poder complejante hacia este metal; el tiempo de lixiviación se efectúa alrededor de 24 a 72 h a temperatura ambiente (Kasaini et al., 2008).

Los inconvenientes más importantes que se presentan en el proceso de cianuración son:

1. Requiere condiciones estrictas de operación, como por ejemplo el mantener un pH mayor a ≈ 9.25 para evitar la formación de ácido cianhídrico (HCN) y favorecer la predominancia del ion CN^{-} (Baylón y Flores, 2009).
2. El proceso tiene baja eficiencia de operación cuando el ion cianuro se consume por la presencia de minerales con elevados porcentajes de óxidos y carbonatos.
3. Debido a las condiciones de operación dictadas por la toxicidad del cianuro, en las cuales no es posible utilizar agentes oxidantes fuertes, la velocidad de lixiviación es baja (0.008 min^{-1}) (Cruells 2000; Patiño 2003). Por ejemplo, el oxígeno es un agente oxidante utilizado en este proceso y es poco eficiente en la superficie de minerales de sulfuro de hierro (natrojarosita, piritita y marcasita) o minerales complejos (arsenopiritita y calcopiritita) que se consideran menas refractarias y que normalmente contienen metales preciosos como la plata y cobre.
4. Ya que el proceso debe operarse bajo restricciones estrictas ambientales los costos en el tratamiento de la solución lixivante para descarga de desechos al ambiente, son elevados.

5. El cianuro es una sustancia química que a exposiciones de concentración altos puede ser mortal ($LD_{100} = 200 - 300$ mg).
6. Los elementos conocidos como cianicidas, tales como el hierro, cobre, plomo y arsénico, provocan consumos excesivos de reactivo, disminuyen la selectividad del agente complejante, y producen extracciones bajas de plata lo que disminuye la rentabilidad. El plomo presenta una característica particular al disolverse ya que pasiva la superficie de la plata formando un complejo sólido con el cianuro (Viñals et al., 1991).

1.2.2 Alternativas para lixiviar plata de los lodos Pb-Zn

La Tabla 1.2 presenta los elementos que conforman los lodos Pb-Zn con sus posibles agentes complejantes, entre los cuales la tiourea ($CS(NH_2)_2$) destaca como un reactivo apto para la complejación de plata (Valcárcel y Gómez, 1988).

Tabla 1.2 Recopilación de algunos agentes complejantes para cationes y aniones. (Valcárcel y Gómez, 1988).

Especie	Agentes complejantes
Ag	Br^- , Cl^- , CN^- , NH_3 , SCN^- , Tiosulfato, Tiourea
Fe	APCA, ácido ascórbico, BAL, Cit, CN^- , F^- , Mal, NH_3 , $NH_2OH \cdot HCl$, oxina, 10-fenantrolina, PO_4^{3-} , $P_2O_7^{4-}$, S^{2-} , SCN^- , $S_2O_3^{2-}$, SSA, Tart, TEA, TGA, Tiourea , Tirón, $C_2O_4^{2-}$.
Cu	APCA, Cit, CN^- , I^- , NaH_2PO_2 , NH_3 , NO_2^- , SCN^- , $S_2O_3^{2-}$, SSA, Tart, Tiourea , TGA, $C_2O_4^{2-}$
Pb	AcO^- , APCA, $(C_6H_5)_4AsCl$, Cit, I^- , $Na_5P_3O_{10}$, SO_4^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, Tart
S	CN^- , S^{2-} , $S_2O_3^{2-}$
Zn	APCA, Cit, $C_2O_4^{2-}$, F^- , H_2O_2 , PO_4^{3-} , $P_2O_7^{2-}$, SO_4^{2-} , Tart, TEA
Ca	APCA, Cit, F^- , Tart
Mn	APCA, Cit, CN^- , $C_2O_4^{2-}$, F^- , $Na_5P_3O_{10}$, Oxidantes, $P_2O_7^{4-}$, SSA, Tart, TEA Tirón
Sr	APCA, Cit, SO_4^{2-} , Tart
Cd	APCA, Cit, CN^- , ditizona, I^- , Mal, SCN^- , $S_2O_3^{2-}$, Tart
Bi	APCA, Cit, Cl^- , ditizona, I^- , Tart, TEA, Tiourea

AcO^- : acetato, Cit: citrato, Mal: malonato, Tart: tartrato, TEA: trietanolamina, TGA: ácido tioglicólico, SSA: ácido sulfosalicílico, APCA: ácidos aminopolicarboxílicos, Tirón: Tierras raras

La Tabla 1.33 muestra una recopilación bibliográfica sobre los agentes lixiviantes prometedores y alternos al cianuro. El enfoque es que los reactivos exhiban condiciones complejantes altas para la extracción de plata. En general, se han propuesto varios sustitutos al cianuro, donde la tiourea resalta como un reactivo usado frecuentemente en medio ácido, y con un alcance de comercialización para algunos tipos de minerales (McNulty, 2001).

Tabla 1.3 Características de reactivos como alternativas sugeridas al cianuro (McNulty, 2001).

Tipo de reactivo	Concentración	Rango de pH	Nivel de investigación	Alcance de la comercialización
Amoniaco	Elevada	8–10	Bajo	Prueba piloto, +100°C Aplicado a minerales de Cu/Au
Amoniaco/Cianuro	Baja	9–11	Extenso	Comercial
Tiosulfato de amonio	Elevada	8.5–9.5	Extenso	Solo interés geológico
Sulfuro de sodio	Elevada	8–10	Bajo	Ninguna
Alfa hidroxinitrilos	Moderada	7–8	Muy utilizado	Ninguna
Malononitrilo	Moderada	8–9	Bajo	Ninguna
Cianoformo alcalino	Poco definida	9	Bajo	Ninguna
Cianuro de calcio	Poco definida	9	Bajo	Ninguna
Polisulfuros alcalinos	Elevada	8–9	Bajo	Ninguna
Cloruro de hipoclorito	Alto contenido de cloruro	6–6.5	Extenso	Ninguna Aplicado a minerales de Au
Bromocianuro	Elevada	6–7	Bajo	Ninguna
Yodo	Elevada	3–10	Bajo	Ninguna
Bisulfato/Dióxido de azufre	Elevada	4–5	Bajo	Ninguna
Bacterias	Elevada	7–10	Bajo	Ninguna
Ácidos orgánicos naturales	Elevada	5–6	Bajo	Ninguna
Bromo/Bromuro	Elevada	1–3	Bajo	Petróleo y gas natural
Tiourea	Elevada	1–2	Muy utilizado	Algunos concentrados
Tiocianato	Baja	1–3	Bajo	Ninguna
Agua regia	Elevada	Menor a 1	Bajo	Refinamiento
Cloruro férrico ácido	Elevada	Menor a 1	Bajo	Cu electrolítico
Etileno tiourea	Elevada	1–2	Muy bajo	Ninguna
Cloración de alta temperatura	Elevada	6–7	Bajo	Tratamiento de agua potable

1.2.3 Tiourea como una alternativa al cianuro para la lixiviación de plata en los lodos Pb-Zn

La tiourea es un compuesto orgánico con estructura molecular $CS(NH_2)_2$, cristaliza como sistema rómbico cuyos cristales se disuelven en agua para producir una forma acuosa estable en medio ácido, lo que permite reaccionar con ciertos iones metálicos de transición para formar complejos catiónicos estables debido al átomo de azufre contenido como sulfuro.

La reacción de formación del complejo puede ser esquematizada como:



Donde M_e es el metal, n^+ es el número de oxidación, m^+ la carga, Tu es la tiourea, x es el número de coordinación estequiométrico y β_C es la constante de formación total. La tiourea funde a $149^\circ C$, es estable en aire húmedo, su solubilidad depende de la temperatura, pero es soluble tanto en medio acuoso como en alcoholes (metanol y etanol), así como en isopropanol, butanol y pentanol. Es insoluble en éter, hidrocarburos clorados, benceno y tolueno.

La tiourea es usada en aplicaciones biológicas, medicinales, textiles, farmacéuticas, su uso se encuentra en colorantes, plásticos, resinas sintéticas, como vulcanizador del caucho, para películas fotográficas y contrarresta la acción fisiológica de la glándula tiroides.

La tiourea fue descubierta por Moir quien la denominó tiocarbamida, y mostró que en condiciones ácidas y con la presencia de oxidantes adecuados, la velocidad de la reacción de disolución de plata y oro era muy rápida (Mine Action, 2000). Al establecerse el cianuro como un reactivo para el tratamiento de minerales de oro y plata, se ignoró el empleo de la tiourea: sin embargo, en los últimos 20 años este reactivo ha vuelto a ser de interés como una alternativa al cianuro.

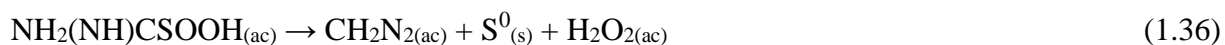
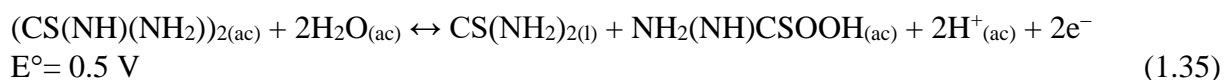
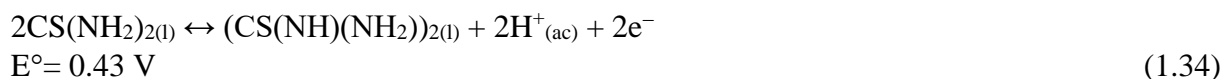
Es una opción atractiva para el tratamiento de minerales refractarios y concentrados de flotación, aunque se espera que con más investigaciones se pueda adoptar al tratamiento de minerales de baja ley (Han et al., 2014).

La tiourea como reactivo en el proceso de lixiviación tiene ciertas ventajas de desarrollo, las cuales incluyen su selectividad baja hacia los metales básicos que son considerados como elementos cianicidas (Fe, Pb, Cu, Sb, As, Zn), favorece la posibilidad de recircular y regenerar la solución lixivante, representa un impacto mínimo para el medio ambiente debido a su toxicidad baja, presenta un grado alto de complejación, selectividad y disolución de plata y oro con velocidades de reacción rápidas, y se puede usar en condiciones de operación altamente ácidas sin costo adicional debido a alguna etapa previa de neutralización (Juárez y Dutra, 2000; Deng et al., 2001).

Su aplicación exitosa depende del cuidado, optimización y control de pH, potencial redox, concentración y tiempo de lixiviación. Los parámetros críticos para la lixiviación con tiourea de acuerdo a McNulty (2001), son: pH entre 1 – 3, el óptimo 1.4 ajustado con H₂SO₄, potencial redox máximo de 150 – 500 mV/SHE, concentración de tiourea de 1%, consumo de tiourea de 2 kg/t, y un tiempo de lixiviación de 10 – 15 min.

El mecanismo de degradación de tiourea durante el proceso de lixiviación involucra etapas graduales que conllevan la formación de un gran número de productos. El primero es el disulfuro de formamidina (FDS, por sus siglas en inglés) que se forma relativamente fácil en soluciones ácidas, es un producto estable, cuyo proceso de formación es reversible y que también ha mostrado ser un buen agente oxidante; además, se ha especulado que en realidad es el agente activo que lixivía los metales preciosos en todos los sistemas (López, 2003).

El disulfuro de formamidina (FDS, (CS(NH)(NH₂))₂) se puede formar por la oxidación parcial de tiourea (ecuación 1.34). Sin embargo, como muestra la ecuación 1.35, el FDS se descompone para producir tiourea y un compuesto sulfínico (NH₂(NH)CSOOH), que acorde a la ecuación 1.36, conduce a la formación final de cianamida (CH₂N₂) y de azufre elemental (S⁰).



De acuerdo a la ecuación 1.35, en medios ácidos el potencial redox del sistema $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ (Tu) // $\text{CS}(\text{NH})(\text{NH}_2)_2$ (DSF), se representa como sigue:

$$E = E^\circ_{\text{CS}(\text{NH}_2)_2 // \text{CS}(\text{NH})(\text{NH}_2)_2} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{R}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)} a_{\text{R}((\text{NH}_2)(\text{NH})\text{CSOOH})} a_{\text{R}(\text{H}^+)}^2}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2 a_{\text{R}(\text{CS}(\text{NH})(\text{NH}_2)_2)}} \quad (1.37)$$

donde E es el potencial de la reacción (V), $E^\circ_{\text{CS}(\text{NH})(\text{NH}_2)_2 // \text{CS}(\text{NH}_2)_2}$ es el potencial estándar del par redox (V), R es la constante de los gases ideales ($8.3144 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T es la temperatura (K), 2 corresponde al número de electrones que participan en la reacción n_e , F es la constante de Faraday (96485 C mol^{-1}) y, a_R es la actividad de los reactivos y productos.

Los productos de la descomposición de tiourea forman compuestos poco solubles con la plata y además son responsables de los consumos altos de reactivo que se experimentan típicamente en los sistemas de lixiviación. La velocidad y el alcance de estas reacciones dependen, entre otros factores, del valor de pH, potencial redox y la temperatura tal como se representa en la ecuación 1.37 (Caldeira and Ciminelli, 1993; Örgül, 1999; Örgül y Atalay, 2002; Celik, 2004; Oncel et al., 2005; Chen, 2008).

Preisler y Berger (1947), desarrollaron el diagrama de Pourbaix para el sistema Tu- H_2O a 298.15 K que muestra la estabilidad de la tiourea y de las especies producidas en su degradación (Figura 1.4).

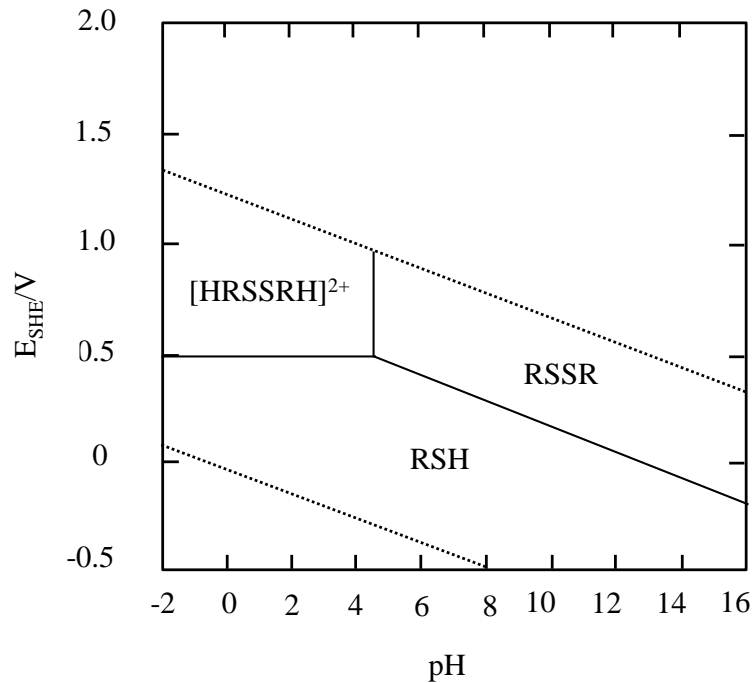
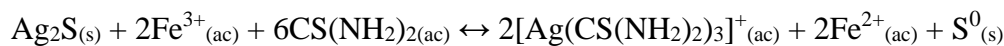
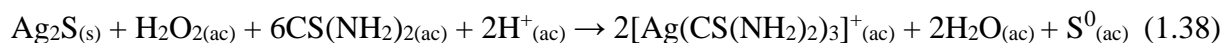


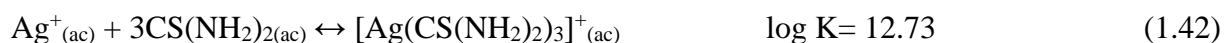
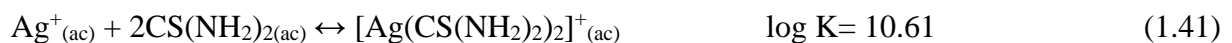
Figura 1.4 (a) Diagrama de Pourbaix para el sistema $[\text{CS}(\text{NH}_2)_2^+]_2\text{-H}_2\text{O}$ a 25°C . Elaborado a partir de los datos contenidos en Presisler y Berger, 1947. RSSR= Disulfuro de formamidina, $[\text{HRSSRH}]^{2+}$ = Disulfuro de formamidina protonada y RSH= Tiourea.

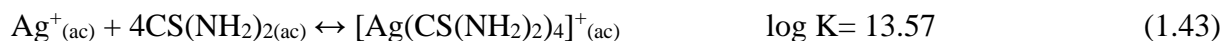
La tiourea es un reactivo que puede lograr niveles elevados de extracción de metales preciosos (Ag y Au), utilizando agentes oxidantes fuertes como H_2O_2 o Fe^{3+} . La plata generalmente se encuentra en menas sulfurosas de plata (acantita, Ag_2S), que al interactuar con la tiourea se producen las reacciones siguientes (Vázquez, 2015):



$$\log K = 18.1 \quad (1.39)$$

Las reacciones de complejación de plata con tiourea son:





Las constantes de equilibrio (K) de las ecuaciones 1.40 – 1.43 permiten predecir de manera generalizada la termodinámica del proceso. Con estos valores se puede calcular la energía libre de estas reacciones, obteniéndose $\Delta G^\circ = -103.27 \text{ kJ mol}^{-1}$ para la reacción de la ecuación 1.38, y para la complejación del Ag^+ ΔG° son $-40.57 \text{ kJ mol}^{-1}$, $-60.54 \text{ kJ mol}^{-1}$, $-72.63 \text{ kJ mol}^{-1}$ y $-77.43 \text{ kJ mol}^{-1}$, respectivamente. Desde el punto de vista termodinámico, estos resultados indican que tanto la complejación del sulfuro de plata como la del ion en solución son favorecidas; es decir, es un proceso espontáneo en el cual es posible que ocurra la reacción.

La Figura 1.5 muestra el sistema Tu-Ag-S, donde se observa que en el intervalo de potencial 0 – 0.65 V/SHE se encuentran los complejos químicos AgTu^+ , AgTu_2^+ , AgTu_3^+ y AgTu_4^+ . La especie con la zona de mayor predominio es AgTu_3^+ . El complejo AgTu_4^+ se encuentran en un intervalo de potencial aproximado entre $-100 - 125 \text{ mV/SHE}$, $\text{AgTu}_3^+ \geq 150 \text{ mV/SHE}$, $\text{AgTu}_2^+ \approx 500 \text{ mV/SHE}$ y $\text{AgTu}^+ \geq 500 \text{ mV/SHE}$, estas últimas 2 especies solubles predominan en una región pequeña debido a su inestabilidad, ya que las fronteras entre estas especies dependen del Eh y el pH, debido a que la tiourea se descompone progresivamente a azufre elemental (Poisot, 2006).

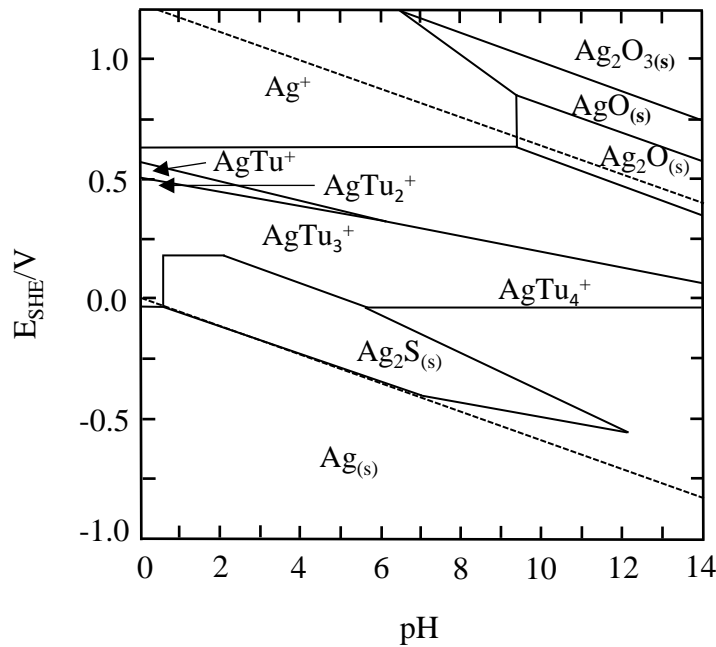
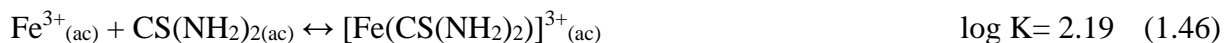
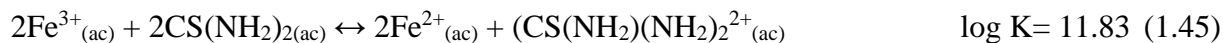
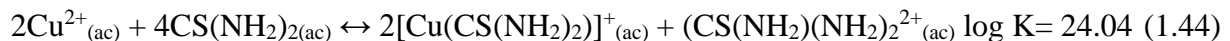


Figura 1.5 Diagrama de predominio tipo Pourbaix para el sistema Ag-Tu-SO₄²⁻, con [Ag⁺]= 100 mg L⁻¹, [Tu]= 0.2 mol L⁻¹, [SO₄²⁻]= 0.01 mol L⁻¹ a 25°C (Poisot, 2006).

Valcárcel y Gómez (1988), afirman que la tiourea forma complejos relativamente estables en solución con otros iones distintos a la plata, como es el caso del ion férrico (Fe³⁺) y el ion cúprico (Cu²⁺) (Tabla 1.2). Por otro lado, Calla-Choque et al. (2016) menciona que, la presencia de estos iones en la solución de lixiviación es perjudicial, ya que compiten con la plata para formar complejos con la tiourea, y los iones sin complejar actúan como agentes oxidantes catalizadores de la degradación de la tiourea. De acuerdo con las reacciones de las ecuaciones 1.44 – 1.46, y tomando como base el valor de log K, la oxidación de la tiourea sería menor en presencia de iones férricos que en el caso de iones cúpricos (Li and Miller, 2006):



Groenewald (1976), reportó que la presencia del ion Fe³⁺ aumenta el consumo oxidando a la tiourea a sus productos secundarios de oxidación con menor rapidez que otros oxidantes formando el complejo [FeSO₄(CS(NH₂)₂)]⁺. En medio mixto de sulfato y tiourea y al finalizar el proceso de reducción, se identifica el complejo [FeSO₄·CS(NH₂)₂)]SO₄.

Aunque las primeras aplicaciones de tiourea fueron en el año de 1932 con los estudios de Plaskin y Kozhukowa, no fue hasta 1976 que Groenewald marcó la segunda era de investigación sobre la aplicación viable de la tiourea como agente lixivante, desarrollando un estudio sobre la velocidad de disolución y el efecto de este reactivo con varios agentes oxidantes. Las aportaciones más importantes de su trabajo son (Groenewald, 1976):

1. El ion Fe^{3+} se considera un agente oxidante poco atractivo en cualquier sistema de lixiviación basado en el uso de tiourea, ya que, si bien produce velocidades de disolución altas al inicio de la reacción, en ésta pronto disminuye a causa de la formación de un complejo muy estable ($[\text{FeSO}_4(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)]^+$, $\log \beta_{\text{C}} = 6.64$) con una diferencia pequeña entre los potenciales redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ($E^\circ = 0.771 \text{ V/SHE}$) y del par DFSA/Tu ($E^\circ = 0.43 \text{ V/SHE}$), resultando en un consumo excesivo de tiourea.
2. El peróxido de hidrógeno resultó ser el mejor agente oxidante y favorece velocidades de reacción más altas, a costa de un excesivo consumo de tiourea.
3. Cinéticamente, la velocidad de disolución usando tiourea está en función de la concentración de ésta y del agente oxidante.
4. Hay bajas recuperaciones de plata, hecho atribuido al compuesto sulfínico ($(\text{NH}_2(\text{NH})\text{CSOOH})$) que favorece la formación de sales poco solubles y que precipitan.

La tiourea se ha usado en escasos lugares (Francia, Australia, y a lo largo de la entonces Unión Soviética), y no ha tenido auge debido a los resultados poco alentadores y contradictorios que se han reportado (Schultze, 1984; Deschênes y Ghali, 1988; Sandberg y Huiatt, 1986).

Entre las desventajas más notorias del empleo de tiourea, resalta la obstaculización en su implementación por ser un reactivo más caro que el cianuro. A pesar de ser una tecnología aprobada y adecuada para minerales refractarios, muestra que es una técnica costosa debido al consumo excesivo como consecuencia de su degradación. Tiene una reciclabilidad limitada y presenta parámetros de proceso que son difíciles de controlar. La degradación incrementa el consumo de tiourea para pH menor a 1.0, temperaturas mayores a 40°C , elevada relación sólido/líquido, y concentración de tiourea (Caldeira and Ciminelli, 1993; Örgül, 1999; Örgül y Atalay, 2002; Celik, 2004; Oncel et al., 2005; Chen, 2008). En la Tabla 1.4, se presentan los

resultados de diversos estudios obtenidos a través de la literatura con las condiciones de trabajo utilizando tiourea.

Tabla 1.4 Recopilación de algunas condiciones de trabajo con uso de tiourea.

Autor	Tiourea	Consumo (kg/ton)	T (C)	pH	Potencial redox (mV)	Tiempo (min)	Tamaño de partícula (µm)
Groenewald 1976	1.2 mol/L	1.4	25	1.3	410	300	75
Groenewald 1977	0.10%	0.4	30	0-4.3	410	350	75
Deschènes y Gali, 1988	15 g/L	7	25	1	427	240	74
McNulty 2001	1%	2	30	1-2	372-472	10-15	*
Örgül y Atalay, 2002	5 g/L	16	60	1.35	*	350	74
Hilson y Monhemius, 2004	1%	2	30	1.4	422	15	*
Celik 2004	8 g/L	16	25	1	*	150	38
Oncel 2005	7g/L	*	77	1.5	*	24	53
Calla et al., 2016	2.50%	*	90	1	530	120	24
Calla-Choque y lapidus 2020	50g/L	*	60	1	570	150	24
Calla-Choque y lapidus 2021	50 g/L	*	60	1	420	120	24
Este trabajo	10 g/L	*	30	2	435	5	38

* No reportado

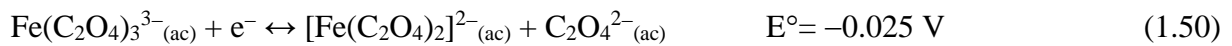
1.2.4 Oxalato de sodio un agente ligante para Fe^{3+} y Cu^{2+} en la lixiviación de plata en los lodos Pb-Zn

Como se comentó, la presencia de Fe^{3+} y Cu^{2+} es perjudicial para la estabilidad de la tiourea, por lo que es deseable que estos iones sean eliminados de la solución para que su presencia no catalice la degradación del reactivo. Una opción puede ser el uso de agentes complejantes selectivos para estos iones, como por ejemplo el ion oxalato. El oxalato de sodio es un compuesto orgánico de color blanco cristalino. Su fórmula química es $Na_2C_2O_4$, tiene un peso molecular de 134 g mol^{-1} y una densidad de 2.27 g cm^{-3} (Hefter et al., 2018).

Sus aplicaciones están en el ámbito de análisis químicos como agente reductor y neutralizante de ácidos. Se emplea para la eliminación de desechos clorofluorocarbonos (CGC) para evitar

daño a la capa de ozono durante la obtención de hidrocarburos aromáticos halogenados. También se utiliza para medir la cantidad y clases de compuestos orgánicos que secretan los microorganismos de los lodos usados en el tratamiento de aguas de desecho. Una propiedad importante es el de unirse fuertemente a varios iones metálicos como, por ejemplo, iones ferrosos Fe^{2+} , férricos Fe^{3+} y cúpricos Cu^{2+} (Chai y Liebman, 2005; Sajjad y Kim, 2016).

El oxalato ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) es un agente ligante que puede formar complejos estables metal-ligando con los iones Fe^{2+} , Fe^{3+} y Cu^{2+} (Tabla 1.2 del apartado 1.3.2). Las reacciones de complejación están descritas por las ecuaciones 1.47–1.51 (Valcárcel y Gómez, 1988; Calla-Choque y Lapidus, 2020):



La química de soluciones del sistema $\text{Fe}^{3+}\text{-H}_2\text{O-C}_2\text{O}_4^{2-}$ se muestra en la Figura 1.6. De acuerdo con el diagrama, se puede apreciar la presencia de Fe^{3+} a pH muy ácido. Conforme el valor de pH se incrementa hay una coexistencia entre el Fe^{3+} y nuevas especies, ya que el oxalato compleja al hierro para formar una especie de número de coordinación I ($[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)^+]$), un complejo de número de coordinación II ($[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-]$), y un complejo con número de coordinación III ($[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}]$). Para valores de pH mayores a 2.4 empieza la formación de la hematita (Fe_2O_3). Esta última fase incrementa su predominancia junto con el complejo $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}]$ conforme el sistema es más alcalino, mientras que la fracción en la predominancia de las especies anteriores disminuye.

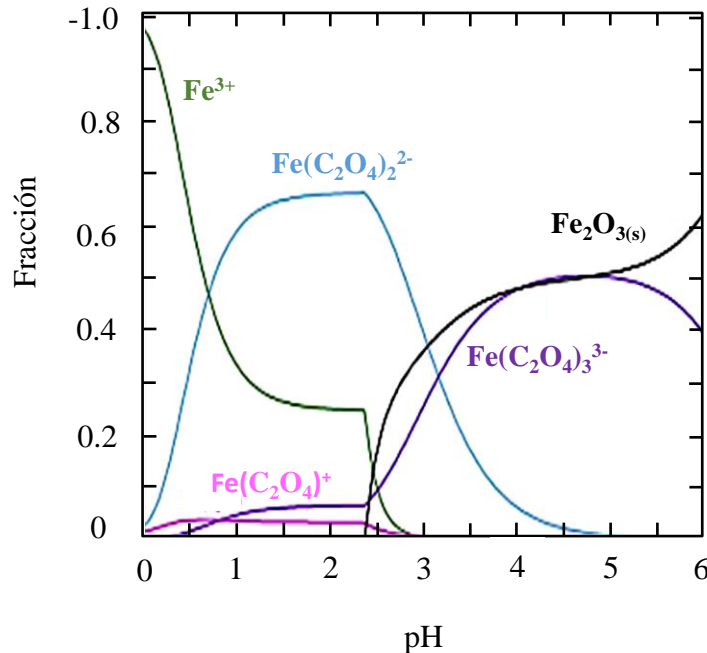


Figura 1.6 Diagrama de distribución de especies para el sistema $\text{Fe}^{3+}\text{-H}_2\text{O-C}_2\text{O}_4^{2-}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 0.13 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 0.2 \text{ mol L}^{-1}$, $T = 298.15 \text{ K}$. Diagrama generado con el software MEDUSA© (Puigdomenech, 2004).

1.2.5 Estudios de la extracción de plata con tiourea a partir de residuos similares a los lodos Pb-Zn

El tratamiento de los lodos Pb-Zn provenientes de la plata electrolítica IMMSA es indispensable para la obtención de valores adicionales de Ag, Zn, Pb y Cu. Así, por mencionar algunos trabajos importantes, Vázquez (2013), empleó un proceso de lixiviación con hipoclorito de calcio ($\text{Ca}(\text{ClO})_2$), logrando una extracción de plomo de 90% y 70% para plata; además, efectuó una extensa caracterización de los sólidos mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), encontrando que los residuos están conformados principalmente de natrojarosita, anglesita, acantita y yeso.

Rosato et al. (1990), propusieron un método de recuperación de metales preciosos a nivel planta piloto utilizando lixiviaciones con tiourea, obteniendo recuperaciones de 80 – 90% para plata y de 60 – 70% para oro.

Rastas et al. (1989), presentaron un método innovador a través de la sulfidización de los lodos Pb-Zn con bisulfito de sodio (NaHSO_3) y una posterior flotación con diotiofosfatos, logrando recuperaciones de plomo, plata y oro del 85 – 90%, 90 – 95% y 80% respectivamente. Sin embargo, ninguno de los métodos mencionados ha alcanzado su aplicación industrial.

Por otro lado, se han realizado estudios del uso de tiourea para la extracción de plata y oro de concentrados y residuos metalúrgicos bajo distintas condiciones de operación.

Chen et al. (1980), usaron la técnica de disco rotatorio (1.8 cm de diámetro), evaluaron la cinética de disolución de Ag, Au y Cu de un concentrado de cobre (mina Chin-Kua-Shia, Taiwán) con contenidos de 250 mg L^{-1} , 54.4 mg L^{-1} y 6.02%, respectivamente. Encontraron que usando un prelavado con 5% H_2SO_4 para eliminar impurezas y con una solución de lixiviación con 1.0% tiourea, 0.5% H_2SO_4 y 0.1% iones Fe^{3+} ; la velocidad de disolución de Ag y Au es de 1.85 min^{-1} vs 0.065 min^{-1} para una solución que contenía 0.5% NaCN y 0.05% CaO, con un tiempo de lixiviación de 120 min a 25°C .

Deschènes y Ghali (1988), estudiaron la lixiviación de Ag y Au con tiourea de un concentrado de calcopirita (Camchib, Canadá), usando un pretratamiento con H_2SO_4 y la adición de SO_2 y H_2O_2 . Las condiciones óptimas de lixiviación fueron 10% de sólidos, $\text{pH}= 1$, 4 h de tiempo de reacción, $\omega= 800 \text{ min}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_3]= 1.97 \text{ g mL}^{-1}$, $[\text{Tu}]= 15 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]= 0.025\%$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]= 1 \text{ mol L}^{-1}$, potencial redox ($> 183 \text{ mV/SCE}$), $T= 25^\circ\text{C}$ y un consumo de tiourea de 5 – 7 kg/ ton, para obtener 85.4% de Ag y 95.5% de Au.

Celik (2004), trató un mineral de oro (Ovacik, Turquía), mediante un proceso de lixiviación con tiourea, logrando recuperaciones de 28.3% de Ag y 94.3% de Au, con un consumo de tiourea de 16 kg/ton y 26 L de H_2SO_4 . Las condiciones óptimas para lograr estos resultados fue un tamaño de partícula $r_0= 19 \mu\text{m}$, 20% de sólidos, $\text{pH}= 1$, $[\text{Tu}]= 8 \text{ g/L}^{-1}$, $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3]= 8 \text{ g mL}^{-1}$ $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5]= 0.5 \text{ g mL}^{-1}$, y $\omega= 480 \text{ min}^{-1}$.

Calla-Choque et al. (2016), emplearon tiourea para la recuperación de Ag de una jarosita sintética. Evaluaron dos métodos de lixiviación: la descomposición simultánea de jarosita-lixiviación de plata, y la descomposición de jarosita seguida de la lixiviación de Ag. En el primer método se recuperó 70% de Ag. En el segundo método se aumentó la recuperación de Ag hasta

90% a pH= 1, 90°C y 120 min. Demostraron que los iones Cu^{2+} y Fe^{3+} tienen un efecto negativo sobre la estabilidad de la tiourea debido a sus propiedades oxidantes y que el efecto de los iones Cu^{2+} es más significativo que el de los iones Fe^{3+} , mientras que otros cationes estudiados (Fe^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+}), no tuvieron un efecto sobre la estabilidad de la tiourea.

Calla-Choque y Lapidus (2020), estudiaron el sistema H_2SO_4 -tiourea-oxalato para la extracción de Ag dentro de la red cristalina de la estructura de una jarosita industrial (un subproducto del proceso de purificación de la solución rica de zinc), proveniente de una refinera electrolítica de zinc. El proceso de la descomposición-lixiviación se favoreció a pH= 1, 60°C, $[\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4]= 0.2 \text{ mol L}^{-1}$ y relación sólido/líquido= 50 g/L, logrando una extracción de plata de 100% en 120 min y la estabilidad de la tiourea, sin embargo, a relaciones S/L más alta (500 g/L), aumentaron la concentración de oxalato a 1.2 mol L^{-1} por la gran cantidad de iones férricos y cúpricos liberados por la descomposición de la jarosita.

Calla-Choque y Lapidus (2021), estudiaron la velocidad de disolución de la plata de una jarosita industrial en medio ácido con tiourea y oxalato a diferentes valores de pH (1, 1.5 y 2) y temperatura (25 – 60°C). Los autores reportaron que la descomposición de la jarosita y la extracción de plata se favorecen a pH más ácidos y temperaturas más altas. Usaron el modelo de núcleo decreciente de partículas múltiples y sugirieron que la reacción de disolución de plata es la etapa controlante; asimismo, reportaron valores de $E_a = 43 - 44 \text{ kJ mol}^{-1}$ y $k_{\text{exp}} = 0.012 \text{ min}^{-1}$ a 30°C y pH= 1.5.

Cabe resaltar que, a pesar de que Calla-Choque y Lapidus (2020 y 2021), determinaron condiciones de operación para la extracción de plata y calcularon parámetros cinéticos (energía de activación y constante experimental), no presentaron ordenes de reacción y una ley de velocidad general para las condiciones del estudio efectuado.

Dado que el uso del sistema H_2SO_4 -tiourea-oxalato propuesto por Calla-Choque y Lapidus (2020), resultó ser un método adecuado para la extracción de Ag, este sistema se consideró adecuado para disolver la plata contenida en los concentrados de lodos Pb-Zn provenientes del proceso de flotación de la planta de IMMSA. Para ello será necesario un estudio a priori para conocer el comportamiento y las condiciones que favorezcan la liberación de la plata en la

solución y promover la formación de complejos Ag-tiourea. Esto permitirá hacer un estudio cinético para establecer un modelo que prediga o describa la cinética real del proceso, y obtener las condiciones óptimas de la lixiviación de plata de los lodos Pb-Zn.

1.2.6 Resultados de estudios cinéticos similares al tipo de sólidos y medio de reacción

La tabla 1.5 muestran los resultados obtenidos de varios estudios de disolución de residuos metalúrgicos formados por compuestos tipo jarosita (sintéticos e industriales), los medios de reacción (alcalino-ácido), parámetros cinéticos (k_{exp} , n y E_a), y el resultado de la aplicación de la evaluación de los modelos idealizados resaltando que en la mayoría de los procesos se cumple el modelo de núcleo decreciente con control químico.

Tabla 1.5 Parámetros cinéticos de la disolución de compuestos tipo jarosita con Ag (sintéticos e industriales), en diferentes medios de reacción.

Residuo	Material	Reactivo	K_{exp} (min^{-1})	E_a (kJ mol^{-1})	α	β	γ	Modelo y etapa controlante	Autor
$\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, Ag = 183 g Ton^{-1}	Industrial	$\text{CS}(\text{NH}_2)_2/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$0.073^{30^\circ\text{C}}$	45	0.24	0.4	0.02	*	Este trabajo
$\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, Ag = 158 g Ton^{-1}	Industrial	$\text{CS}(\text{NH}_2)_2/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$0.0012^{30^\circ\text{C}}$	44	-	-	-	***	Calla-Choque y Lapidus, 2021
$\text{Ag}_{0.001}\text{Na}_{0.07}\text{K}_{0.02}\text{Pb}_{0.007}(\text{NH}_4)_{0.59}(\text{H}_3\text{O})_{0.31}\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	Industrial	NaOH	$0.0038^{35^\circ\text{C}}$	77	1.1	-	-	*	Salinas 2001
$\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, Ag = 156 g Ton^{-1}	Industrial	NaOH/ CN^-	$0.0071^{35^\circ\text{C}}$	46	0.8	0.15	-	*	Gonzalez-Ibarra et al., 2016
		Ca(OH) $_2$ / CN^-	$0.0203^{30^\circ\text{C}}$	22	-	-	-	*	
$\text{K},(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_{2-x}(\text{CrO}_4)_x(\text{OH})_6$	Sintético	HCl	$0.004^{30^\circ\text{C}}$	68	1.2	-	-	*($2,0 \leq \text{pH} \leq 10,0$) **($1,5 \geq \text{pH} \leq 4,5$)	Reyes, et al., 2016
$\text{Na},(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{S}_{1-x}\text{As}_x\text{O}_4)_2(\text{OH})_6$	Sintético	H_2SO_4	$0.0074^{30^\circ\text{C}}$	78	1.2	-	-	* $\text{pH} (\leq 1,0)$ ** $\text{pH} (> 1,0)$	Reyes, et al., 2017
$\text{K}_{0,91}\text{Ag}_{0,007}(\text{H}_3\text{O})_{0,83}\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	Sintético	NaOH/ CN^-	$0.034^{30^\circ\text{C}}$	43	0.6	-	-	*	Cruells 2000
		Ca(OH) $_2$ / CN^-	$0.008^{30^\circ\text{C}}$	80	0.5	-	-	*	
$(\text{NH}_4)_{0,71}\text{Ag}_{0,04}(\text{H}_3\text{O})_{0,24}\text{Fe}_{2,85}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_{5,50}$	Sintético	Ca(OH) $_2$	$0.0075^{35^\circ\text{C}}$	70	0.4	-	-	*	Patiño 2003
		Ca(OH) $_2$ / CN^-	$0.0088^{35^\circ\text{C}}$	29	0.65	0	-	*	
$(\text{NH}_4)_{0,71}\text{Ag}_{0,040}(\text{H}_3\text{O})_{0,25}\text{Fe}_{2,85}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_{5,50}$	Sintético	NaOH	$0.0050^{30^\circ\text{C}}$	60	0.6	-	-	*	Roca 2006
		NaOH/ CN^-	$0.0271^{30^\circ\text{C}}$	46	0.6	0.3	-	*	
$(\text{Na}_{0,96}\text{Ag}_{0,04})\text{Fe}_{2,82}(\text{SO}_4)_{2,01}(\text{OH})_{5,36}(\text{H}_2\text{O})_{0,86}$	Sintética	NaOH/ $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$0.0288^{30^\circ\text{C}}$	53	0.5	0.3	-	*	Islas et al, 2021
		NaOH/ SCN^-	$0.0161^{30^\circ\text{C}}$	45	0.6	0.37	-	*	

* Modelo de núcleo decreciente y control por reacción química
 ** Control por transferencia de masa
 *** Modelo de núcleo decreciente para multipartículas

1.3 Cinética química

La cinética química es el estudio de la velocidad, los factores que afectan esta velocidad y del mecanismo por medio de los cuales una especie química se transforma en otra.

1.3.1 Conceptos cinéticos

Velocidad de reacción: Se define como el cambio en el número de moles de un componente con respecto al tiempo por unidad de volumen de la mezcla reaccionante. La cantidad es negativa cuando el componente es un reactivo y positiva cuando es un producto. Para que la velocidad sea igual en todo el volumen de la mezcla reaccionante la concentración y temperatura deben ser uniformes. Para un reactor por lotes, con concentración y temperatura uniformes, la variable independiente es el tiempo, y la expresión matemática de la velocidad r es (Levenspiel, 2010):

$$r = \frac{1}{V} \frac{dN}{dt} \quad (1.52)$$

donde V es el volumen de la mezcla reaccionante y N es el número de moles de la especie y t es el tiempo.

Generalmente, el curso de una reacción se mide por medio del cambio de concentración de un reactante o producto, los cambios pueden provenir de variaciones de volumen y del curso de la reacción. La influencia del cambio de volumen puede estudiarse escribiendo $N = CV$. De esta forma, la ecuación (1.52) toma la forma:

$$r = \frac{1}{V} \frac{d(CV)}{dt} \quad (1.53)$$

donde C es la concentración y V es el volumen. Si V de la mezcla reaccionante es constante, la ecuación (1.53) se reduce a la forma común:

$$r = \frac{dC}{dt} \quad (1.54)$$

Suponiendo la siguiente reacción:



donde a, b, c y e, son los coeficientes estequiométricos y A, B los reactantes y C, E los productos. Los cambios de concentración para los cuatro reactantes y productos están relacionados de la siguiente forma:

$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{e} \frac{d[E]}{dt} \quad (1.56)$$

donde [A], [B], [C] y [E] es la concentración de los reactantes y productos.

Molecularidad y orden de reacción: La molecularidad de una reacción elemental es el número de moléculas que intervienen en la reacción, y se ha encontrado que este valor puede ser uno, dos y ocasionalmente, tres. Obsérvese que la molecularidad se refiere solamente a una reacción elemental. En términos generales, supóngase que la velocidad de reacción en la ecuación (1.56) es:

$$r = k_q [A]^\alpha [B]^\beta \quad n = \alpha + \beta \quad (1.57)$$

El exponente al que están elevadas las concentraciones se conoce como orden de reacción, así la reacción anterior es de orden α con respecto a A y de orden β con respecto a B, la suma de ambos ordenes es “n”, el orden global de la reacción, y k_q es la constante química de velocidad de reacción. Imponiendo la restricción de que la densidad de una mezcla reaccionante es constante, es posible aplicar la ecuación (1.54), medida en términos del reactante A, entonces:

$$r = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k_q [A]^\alpha [B]^\beta \quad (1.58)$$

El orden de reacción se determina por comparación de los datos experimentales con la ecuación (1.58) o sus formas integradas. El orden de reacción es una cantidad empírica, por lo que α y β no siempre tienen valores enteros; además, no necesariamente existe una relación entre el orden y los coeficientes estequiométricos en la ecuación de reacción; es decir, no se requiere que $\alpha = a$ y $\beta = b$ en la ecuación (1.55).

Constante química de velocidad k_q : Cuando la expresión de velocidad para una reacción química homogénea se escribe en la forma de la ecuación (1.58), la dimensión de la constante

cinética k_q para la reacción de orden n es ($\text{tiempo}^{-1} \text{ concentración}^{-1}$), y para una reacción de primer orden es simplemente tiempo^{-1} .

1.3.2 Dependencia de la temperatura según la ley de Arrhenius

La constante química de velocidad (k_q) en la ecuación (1.58), incluye los efectos de todas las demás variables, la más importante es la temperatura. Para muchas reacciones, y en particular para las reacciones elementales, la expresión de la velocidad puede escribirse como producto de un factor dependiente de la temperatura por otro dependiente de la composición:

$$r = f_1(\text{temperatura}) \times f_2(\text{composición}) = k_q \times f_2(\text{composición}) \quad (1.59)$$

Para la inmensa mayoría de estas reacciones se ha encontrado que el factor dependiente de la temperatura se ajusta a la ecuación de Arrhenius (Ballester et al., 2000; Levenspiel, 2010):

$$k_q = K_0 e^{-E_a/RT} \quad (1.60)$$

donde K_0 se denomina factor de frecuencia o factor preexponencial y E_a es la energía de activación de la reacción, R la constante de los gases ideales ($8.3144 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) y T la temperatura (K). Esta expresión se ajusta bien a los datos experimentales en un amplio intervalo de temperaturas y desde diferentes puntos de vista, se considera una muy buena aproximación de la verdadera dependencia de la temperatura.

Combinando las ecuaciones (1.58) y (1.60) se obtiene:

$$r = - \frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = K_0 e^{-E_a/RT} [A]^\alpha [B]^\beta \quad (1.61)$$

Esto proporciona una descripción de la velocidad en términos de variables que, como la concentración y la temperatura, pueden medirse experimentalmente. A la misma concentración, pero a diferentes temperaturas, la ley de Arrhenius indica que:

$$\ln \frac{r_2}{r_1} \approx \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (1.62)$$

1.3.3 Cinética heterogénea

La velocidad de reacción en sistemas heterogéneos es una expresión cuantitativa del cambio de composición en un sistema en función del tiempo y depende fundamentalmente de:

1. Naturaleza de las sustancias.
2. Concentración de reactantes fluidos.
3. Temperatura.
4. Área de interfase.
5. Geometría de la interfase.
6. Naturaleza de la interfase.
7. Presencia y naturaleza de productos de reacción en la interfase.

La naturaleza de las sustancias determina la estructura y energía del (o los) complejo activado interfacial a través del cual progresará la reacción. La concentración de los reactantes fluidos afecta tanto a los procesos químicos superficiales como a la velocidad del transporte. Un aumento en la temperatura tiende a incrementar la velocidad de reacción puesto que facilita el proceso endotérmico que supone el cambio del estado inicial al complejo activado. El resto de las dependencias se comprende si se examinan las etapas que deben verificarse en un proceso heterogéneo, estas se observan en la Figura 1.7:



1. Transporte de A a la superficie del sólido B.
2. Transporte de A a través de la capa de productos sólidos Q.
3. Adsorción de A en la interfase.
4. Reacción química en la interfase.

5. Desorción de los productos de reacción.
6. Transporte de productos fluidos (P) de reacción a través de la capa Q de productos.
7. Transporte de productos fluidos (P) de reacción a través de la interfase de la superficie Q de productos hacia el seno de la solución.

El transporte en la interfase es el primer requisito para que se verifique la reacción. Si las etapas propiamente químicas del proceso son rápidas (etapas 3, 4 y 5), la velocidad de reacción depende esencialmente de la velocidad de transporte. En este caso se obtienen un control por transporte y por tanto las variables hidrodinámicas (velocidad del fluido, viscosidad), afectan significativamente la velocidad de reacción. Por el contrario, si la velocidad de las etapas químicas es lenta comparada con la velocidad de transporte se tiene un control químico. En este caso, las variables hidrodinámicas no afectan la velocidad de reacción.

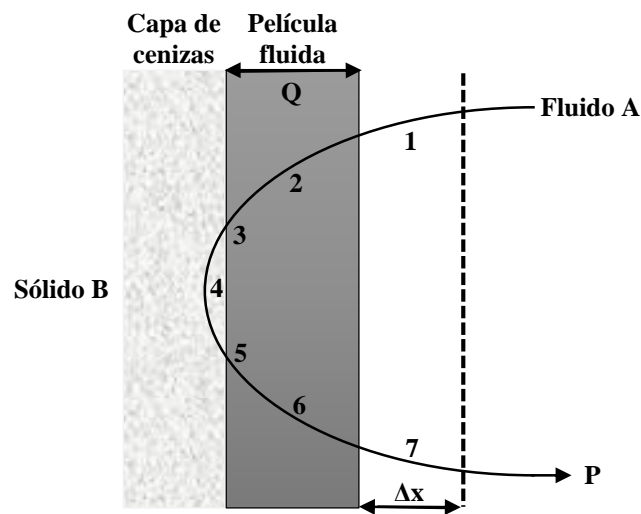


Figura 1.7 Esquema de un proceso heterogéneo sólido-fluido.

Para las reacciones en las que se forma una capa de productos sólidos, la naturaleza de dicha capa puede afectar drásticamente la velocidad de reacción; de igual manera, el área de la interfase afecta proporcionalmente a la velocidad de reacción ya que al aumentar dicha área conlleva un aumento proporcional en el número de sitios activos. Por ello, en las reacciones que intervienen sólidos, una disminución en el tamaño de partícula aumenta la velocidad de reacción.

De acuerdo con la ecuación (1.61), debe tenerse en cuenta que el valor de E_a es especialmente importante para dilucidar el tipo de control de una reacción heterogénea. En el proceso sólido-fluido controlado por reacción química, la energía de activación es superior a 40 kJ mol^{-1} , mientras que en control por transporte de masa se obtienen valores inferiores a 20 kJ mol^{-1} . Energías de activación comprendidas entre $20 - 40 \text{ kJ mol}^{-1}$ indican regímenes de control mixto. Muchos procesos cambian el tipo de control al aumentar la temperatura. A bajas temperaturas las reacciones químicas son lentas y se tiene un control químico en muchos casos. Esto se manifiesta en una elevada energía de activación. Al aumentar la temperatura se incrementa exponencialmente la velocidad de reacción química y el proceso pasa a ser controlado por un fenómeno de transporte de materia exhibiendo un cambio en la energía de activación.

1.3.4 Velocidad de reacción en sistemas heterogéneos

Con el objeto de que pueda ser combinada con la velocidad de transporte, la velocidad de reacción heterogénea se define a través de una unidad de superficie. Considerando un proceso general sólido-fluido:



donde a y b son los coeficientes estequiométricos para los reactantes A y B, y p es el coeficiente estequiométrico para el producto P. La variación de la velocidad de reacción se puede describir en función del consumo del sólido B según la siguiente ecuación:

$$\text{velocidad de reacción de B} = -\frac{1}{S} \left(\frac{dN_B}{dt} \right) \quad (1.65)$$

donde S es el área de la superficie del sólido, N_b es el número de moles de B y t el tiempo. La velocidad de reacción respecto al fluido A se define de idéntica manera, y si $a=1$:

$$\text{velocidad de reacción de A} = -\frac{1}{S} \left(\frac{dN_A}{dt} \right) \quad (1.66)$$

Respecto a B, como la estequiometría de la reacción indica:

$$dN_B = b dN_A \quad (1.67)$$

donde N_B es el número de moles de B y b el coeficiente estequiométrico de acuerdo con la reacción (1.64). Entonces se tiene:

$$\text{velocidad de reacción de B} = -\frac{1}{S} \left(\frac{dN_B}{dt} \right) = -b \frac{1}{S} \left(\frac{dN_A}{dt} \right) \quad (1.68)$$

Una ley o ecuación cinética experimental es una expresión cuantitativa de las dependencias observadas. Al menos en ciertos intervalos de condiciones, para los sistemas heterogéneos esta expresión toma la forma general de acuerdo a la ecuación (1.58):

$$r = -\frac{1}{S} \left(\frac{dN_B}{dt} \right) = k_q [A]^\alpha [B]^\beta \quad (1.69)$$

Para una reacción en particular, la ecuación cinética puede cambiar al hacerlo las condiciones, lo que indica un cambio de mecanismo o de tipo de control. Debe considerarse que en cinética heterogénea una constante de velocidad puede ser:

1. Una constante química de velocidad. En este caso cuantifica el efecto de la naturaleza de las sustancias, así como la naturaleza de la interfase.
2. Una constante de transporte. En este caso cuantifica el régimen del transporte y depende por lo tanto de las variables hidrodinámicas.
3. Una constante mixta cuando el transporte y la reacción química tienen lugar a velocidades comparables.

1.3.5 Modelos idealizados para las reacciones sólido-fluido

Para las reacciones no catalíticas de partículas sólidas con el fluido que las rodea, se consideran dos modelos idealizados: el de conversión progresiva y el de núcleo sin reaccionar.

Modelo de conversión progresiva: En este modelo se considera que el fluido reaccionante penetra y reacciona simultáneamente en toda la partícula sólida porosa, probablemente a velocidades de reacción distintas en varios puntos dentro de la partícula. Por consiguiente, el

reactante sólido se convierte continua y progresivamente en toda la partícula, como se muestra en la Figura 1.8.

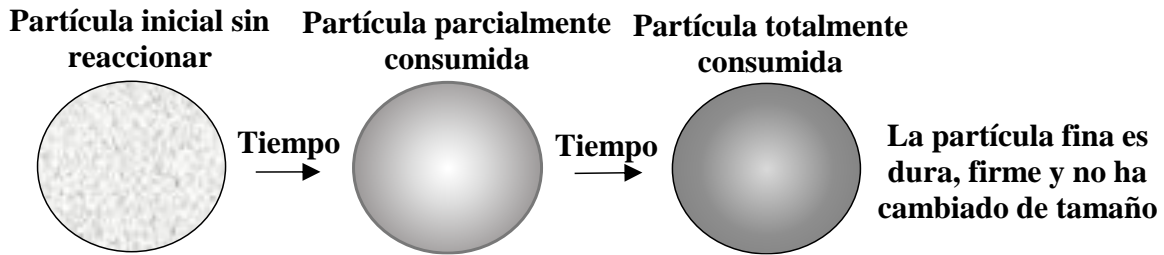


Figura 1.8 Esquema de una partícula esférica que está reaccionando de acuerdo al modelo de conversión progresiva.

Modelo de núcleo sin reaccionar: La reacción tiene lugar primero en la superficie exterior de la partícula sólida; después la zona de reacción se desplaza hacia el interior del sólido, dejando atrás el material completamente convertido y sólido inerte (al que se le denomina “cenizas”). De este modo, durante la reacción existirá un núcleo de material sin reaccionar, cuyo tamaño irá disminuyendo a medida que transcurre la reacción, aunque también el tamaño de la partícula puede disminuir por la pérdida de materia como productos gaseosos, fluidos o sólidos como lo indica Figura 1.9.

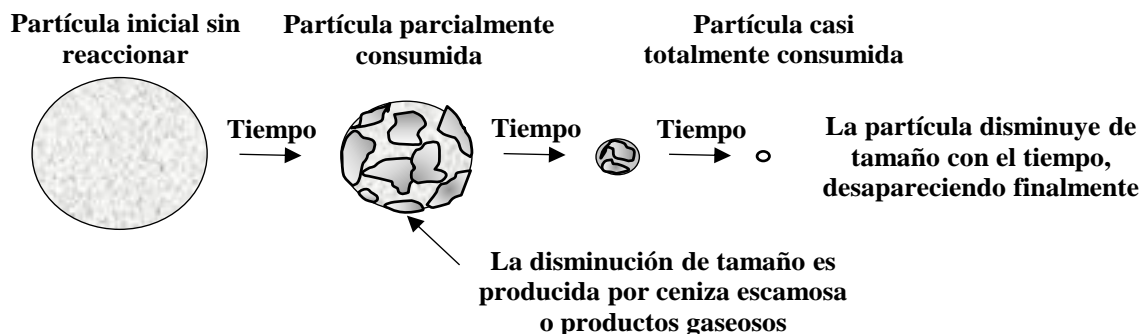


Figura 1.9 Esquema de una partícula esférica que reacciona sin formación de una capa de productos de acuerdo al modelo de núcleo sin reaccionar.

Al cortar y examinar la sección transversal de las partículas que han reaccionado parcialmente, en general, se encuentra material sólido que no ha reaccionado, rodeado de una capa de cenizas

(Figura 1.10). El contorno del núcleo que no ha reaccionado puede que no se defina tal y como se presenta en el modelo; sin embargo, la observación de un elevado número de casos indica que la mayor parte de las veces, el modelo de núcleo sin reaccionar se ajusta mejor al comportamiento real que al modelo de conversión progresiva.

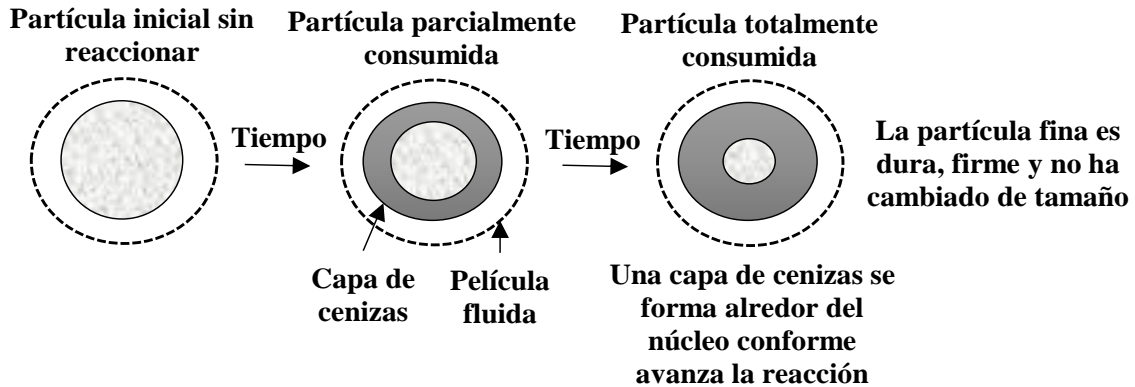


Figura 1.10 Esquema de una partícula esférica que reacciona con formación de una capa de productos de acuerdo al modelo de núcleo sin reaccionar.

La cinética y las etapas que controlan la velocidad de una reacción mediante el estudio experimental de la influencia de la concentración de reactivos, tamaño de partícula, temperatura, concentración del medio ácido, así como el tiempo de reacción en la conversión sólido-líquido; se pueden establecer monitoreando la evolución de las partículas sólidas. La conversión de un reactivo sólido o líquido, M , (X_M) es un número adimensional, físicamente representa la cantidad de sustancia que ha reaccionado y se puede calcular de la siguiente manera (Levenspiel, 2010):

$$X_M = \frac{A_t}{A_\tau} \tag{1.70}$$

donde A_t es la cantidad de sustancia en la solución en un tiempo t y A_τ es la cantidad de sustancia al final de la reacción en el periodo de conversión progresiva. La conversión es cero a tiempo cero y es la unidad para un tiempo τ , el cual es el tiempo necesario para que la reacción sea completa.

1.3.6 Velocidad de reacción para partículas esféricas de tamaño constante

a) La difusión a través de la película fluida como etapa controlante

El perfil de la concentración del reactivo líquido A será como el mostrado en la Figura 1.11, en la cual se observa que no existe reactivo líquido en la superficie de la partícula; por lo tanto, la fuerza impulsora de la concentración $C_{Ap} - C_{As}$ se simplifica a C_{Ac} y es constante en cualquier instante durante la reacción de la partícula.

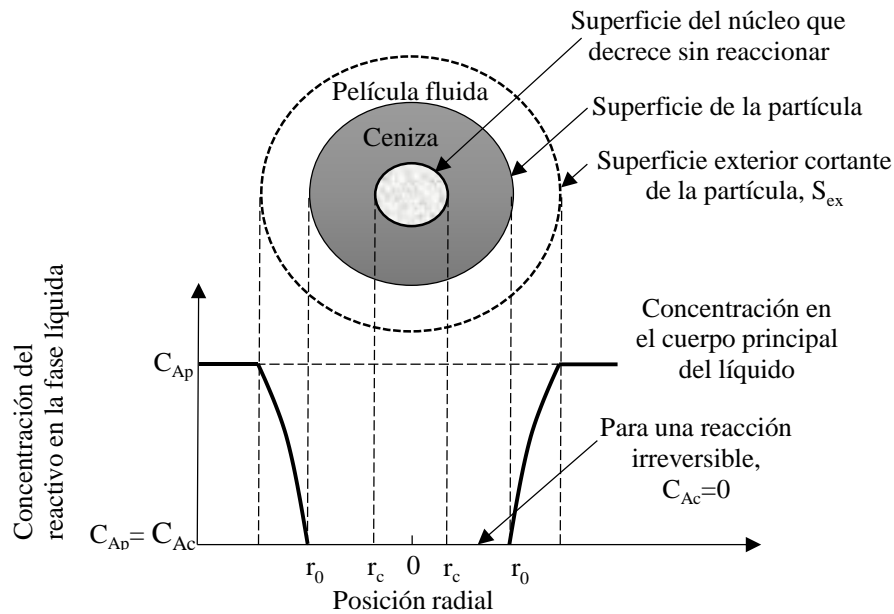


Figura 1.11 Esquema de una partícula que reacciona cuando la difusión a través de la película líquida es la resistencia controlante.

El análisis se centrará en la superficie exterior cortante de una partícula, S_{ex} . Teniendo en cuenta por estequiometria de la ecuación 1.64, que $dN_B = b dN_A$, se escribe:

$$-\frac{1}{S_{ex}} \left(\frac{dN_B}{dt} \right) = -\frac{1}{4\pi r_0^2} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{b}{4\pi r_0^2} \frac{dN_A}{dt} = b k_g (C_{Ap} - C_{As}) = b k_g C_{Ac} = \text{constante} \quad (1.71)$$

donde r_0 es el radio inicial de la partícula, k_g es el coeficiente de transferencia de masa entre el fluido y la partícula, C_A es la concentración del reactivo A, C_{Ap} es la concentración en la película fluida, C_{As} es la concentración de la ceniza y C_{Ac} la concentración en el núcleo en mol m^{-3} . Si

ρ_B es la densidad molar de B en el sólido y V el volumen de una partícula, la cantidad de B presente en una partícula es:

$$N_B = \rho_B V = \left(\frac{\text{moles de B}}{\text{m}^3 \text{ de sólido}} \right) (\text{m}^3 \text{ de sólido}) \quad (1.72)$$

La disminución del volumen, o el radio, del núcleo sin reaccionar que acompaña la desaparición de dN_B moles de reactivo sólido estará dada entonces por:

$$-dN_B = -bdN_A = -\rho_B dV = -\rho_B d\left(\frac{4}{3}\pi r_c^3\right) = -4\pi\rho_B r_c^2 dr_c \quad (1.73)$$

donde r_c es el radio del núcleo sin reaccionar (m). Sustituyendo la ecuación 1.73 en la 1.71, se obtiene la velocidad de reacción en función de la disminución del radio del núcleo sin reaccionar, o:

$$-\frac{1}{S_{\text{ex}}} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{\rho_B r_c^2}{r_0^2} \frac{dr_c}{dt} = bk_g C_A \quad (1.74)$$

Reordenando e integrando, se encuentra cómo se disminuye el núcleo sin reaccionar con el tiempo. Así:

$$-\frac{\rho_B}{r_0^2} \int_{r_0}^{r_c} r_c^2 dr_c = bk_g C_A \int_0^t dt \quad ; \quad t = \frac{\rho_B r_0}{3bk_g C_A} \left[1 - \left(\frac{r_c}{r_0} \right) \right]^3 \quad (1.75)$$

Sea τ el tiempo necesario para la conversión completa de una partícula. Entonces, tomando $r_c = 0$ en la ecuación 1.75, se encuentra:

$$\tau = \frac{\rho_B r_0}{3bk_g C_A} \quad (1.76)$$

El radio del núcleo sin reaccionar en función del tiempo fraccional para la conversión completa se obtiene combinando las ecuaciones 1.75 y 1.76, es decir:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \left(\frac{r_c}{r_0} \right)^3 \quad (1.77)$$

Esto puede escribirse en función de la conversión fraccional observando que:

$$1 - X_B = \left(\frac{\text{volumen del núcleo sin reaccionar}}{\text{volumen total de la partícula}} \right) = \frac{\frac{4}{3}\pi r_c^3}{\frac{4}{3}\pi r_0^3} = \left(\frac{r_c}{r_0} \right)^3 \quad (1.78)$$

Por lo tanto,

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \left(\frac{r_c}{r_0} \right)^3 = X_B = k_{exp} t \quad (1.79)$$

donde:

$$k_{exp} = \frac{3bk_g C_A}{\rho_B r_0} \quad (1.80)$$

b) La difusión a través de la capa de ceniza como etapa controlante

La Figura 1.12 ilustra la situación en que la difusión a través de la ceniza es la que controla la velocidad de reacción.

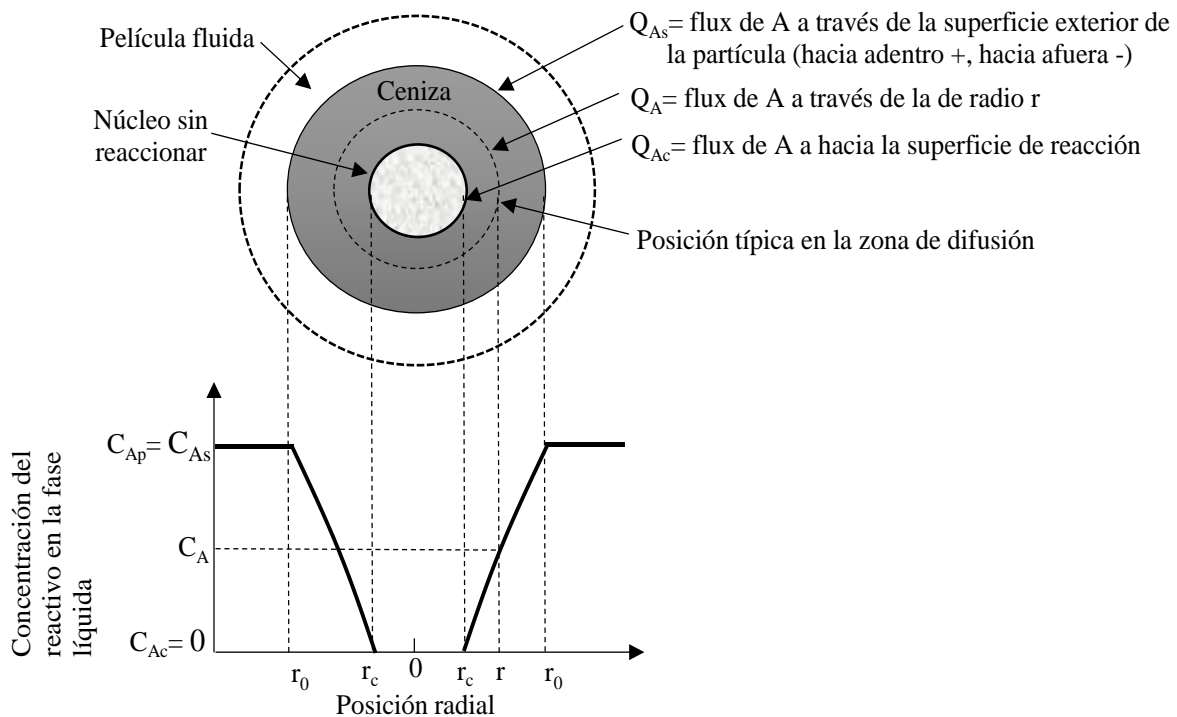


Figura 1.12 Representación de una partícula que reacciona cuando la difusión a través de la capa de cenizas es la resistencia controlante.

El análisis se realiza en dos etapas, primero se examina una partícula típica que ha reaccionado parcialmente, escribiendo las relaciones de flux para esta condición. Después esta relación se aplica a todos los valores de r_c ; integrando entre 0 y r_0 . Tanto el reactivo A como la frontera del núcleo que no ha reaccionado se moverán hacia el centro de la partícula, suponiendo que el gradiente de concentración de A en la capa de ceniza en cualquier instante y el núcleo sin reaccionar están en estado estacionario.

Así la velocidad de reacción de A en cualquier instante está dada por su velocidad de difusión hacia la superficie de reacción:

$$-\frac{dN_A}{dt} = 4\pi r^2 Q_A = 4\pi r_0^2 Q_A = 4\pi r_c^2 Q_{Ac} = \text{constante} \quad (1.81)$$

Por conveniencia, el flux de A a través de la capa de ceniza se expresa por la ley de Fick para la contra difusión equimolar y observando que tanto Q_A como $\frac{dC_A}{dr}$ son positivos, por lo que se tiene:

$$Q_A = D_e \frac{dC_A}{dr} \quad (1.82)$$

Donde D_e es el coeficiente de difusión efectiva del reactivo líquido en la capa de ceniza. Combinando las ecuaciones 1.81 y 1.82, se obtiene para cualquier radio r :

$$-\frac{dN_A}{dt} = 4\pi r^2 D_e \frac{dC_A}{dr} = \text{constante} \quad (1.83)$$

Integrando a lo largo de la capa de ceniza de r_0 a r_c , se obtiene:

$$-\frac{dN_A}{dt} \int_{r_0}^{r_c} \frac{dr}{r^2} = 4\pi D_e \int_{C_A=C_{As}}^{C_{Ac}=0} dC_A \quad ; \quad -\frac{dN_A}{dt} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{r_0} \right) = 4\pi D_e C_A \quad (1.84)$$

Esta expresión representa las condiciones de una partícula que reacciona en cualquier instante. Se elimina N_A escribiéndola en función de r_c . Esta relación está dada por la ecuación 1.73; así, sustituyendo en la ecuación 1.84, separando variables e integrando se obtiene:

$$-\rho_B \int_{r_c=r_0}^{r_c} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{r_0} \right) r_c^2 dr_c = b D_e C_A \int_0^t dt \quad ; \quad t = \frac{\rho_B r_0^2}{6b D_e C_A} \left[1 - 3 \left(\frac{r_c}{r_0} \right)^2 + 2 \left(\frac{r_c}{r_0} \right)^3 \right] \quad (1.85)$$

Para la conversión completa de una partícula, $r_c = 0$, y el tiempo necesario es:

$$\tau = \frac{\rho_B r_0^2}{6bD_e C_A} \quad (1.86)$$

El progreso de la reacción en función del tiempo necesario para la conversión completa se encuentra dividiendo la ecuación 1.85 por la 1.86, es decir:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3 \left(\frac{r_c}{r_0} \right)^2 + 2 \left(\frac{r_c}{r_0} \right)^3 \quad (1.87)$$

la cual, en función de la conversión fraccional, tal como se expresa en la ecuación 1.78 es:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B) = k_{exp} t \quad (1.88)$$

donde:

$$k_{exp} = \frac{6bD_e C_A}{\rho_B r_0^2} \quad (1.89)$$

c) La reacción química como etapa controlante

En la Figura 1.13 se muestran los gradientes de concentración dentro de una partícula cuando la etapa controlante es la reacción química.

La velocidad de reacción es proporcional a la superficie disponible del núcleo sin reaccionar, por lo tanto, basada en la unidad de superficie del núcleo sin reaccionar, r_c , para la estequiometría de la ecuación 1.58 es:

$$-\frac{1}{4\pi r_c^2} \frac{dN_A}{dt} = -\frac{b}{4\pi r_c^2} \frac{dN_A}{dt} = b k_q C_A^n \quad (1.90)$$

Donde k_q es la constante cinética para reacción, n es el orden de reacción y C_A es la concentración del reactivo. Escribiendo N_B en función del radio decreciente del núcleo, dado por la ecuación 1.73, se obtiene:

$$-\frac{1}{4\pi r_c^2} \rho_B 4\pi r_c^2 \frac{dr_c}{dt} = -\rho_B \frac{dr_c}{dt} = bk_q C_A^n \quad (1.91)$$

Que por integración se transforma en:

$$-\rho_B \int_{r_0}^{r_c} dr_c = bk_q C_A^n \int_0^t dt \quad ; \quad t = \frac{\rho_B}{bk_q C_A^n} (r_0 - r_c) \quad (1.92)$$

El tiempo τ que se requiere para conversión completa se obtiene cuando $r_c = 0$, o:

$$\tau = \frac{\rho_B r_0}{bk_q C_A^n} \quad (1.93)$$

La disminución del radio o el aumento de la conversión fraccional de la partícula en función de τ se encuentra combinando las ecuaciones 1.92 y 1.93. De esta forma:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \frac{r_c}{r_0} = 1 - (1 - X_B)^{1/3} = k_{exp} t \quad (1.94)$$

donde:

$$k_{exp} = \frac{bk_q C_A^n}{\rho_B r_0} \quad (1.95)$$

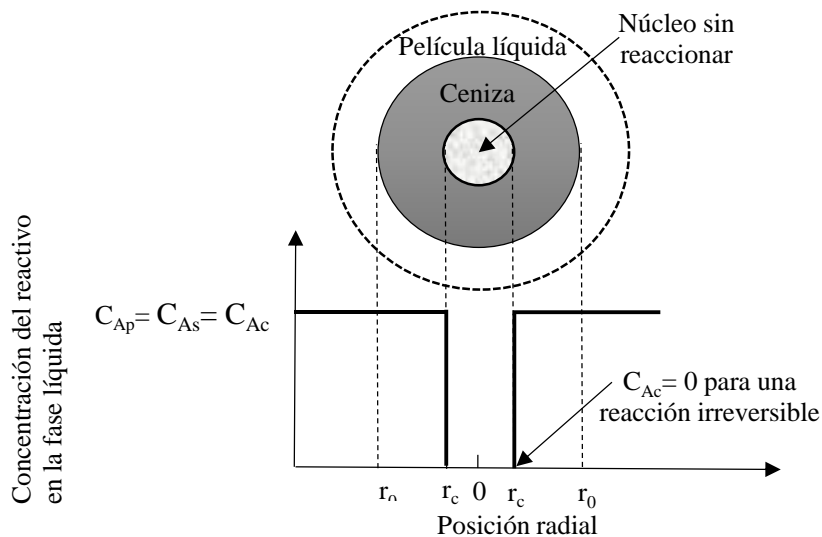


Figura 1.13 Representación de una partícula que reacciona cuando la reacción química es la resistencia controlante.

1.3.7 Velocidad de reacción para partículas esféricas de tamaño decreciente

a) La reacción química como etapa controlante

Cuando la reacción química es la etapa controlante, el comportamiento es idéntico al de las partículas de tamaño constante; por lo tanto, la Figura 1.13 y la ecuación 1.94 en combinación con la ecuación 1.95, representarán el comportamiento conversión-tiempo de las partículas, tanto de tamaño constante como decreciente.

b) La difusión a través de la película fluida como etapa controlante

La resistencia de la película en la superficie de una partícula depende de numerosos factores, tales como la velocidad relativa entre partícula y fluido, el tamaño de la partícula, y las propiedades del fluido. Estos factores se han correlacionado para varias formas de poner en contacto el sólido (Figura 1.14).

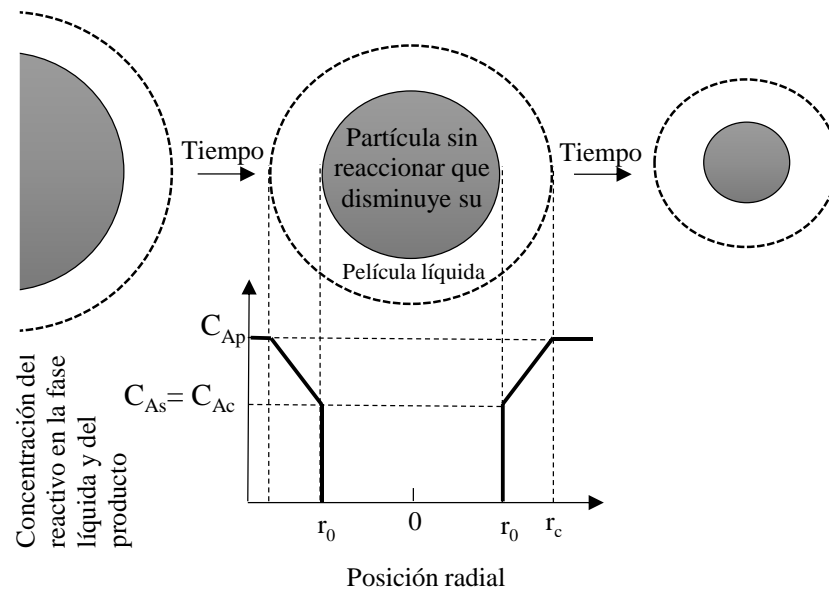


Figura 1.14 Representación de una partícula que reacciona cuando la difusión a través de la película fluida es la resistencia controlante.

Para una partícula en una gran cantidad de fluido se deduce que:

$$\frac{k_g d_p}{D} = 2 + 0.6 (Sc)^{1/3} (Re)^{1/2} = 2 + 0.6 \left(\frac{\mu}{\rho D}\right)^{1/3} \left(\frac{d_p u_p}{\mu}\right)^{1/2} \quad (1.96)$$

donde k_g es el coeficiente de transferencia de masa entre el fluido y la partícula, d_p es el diámetro de partículas (m), Sc es el número de Schmidt, Re es el número de Reynolds, μ es la viscosidad del fluido ($\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$), D es el coeficiente de difusión molar ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) y u_p es la velocidad del líquido.

Durante la reacción una partícula cambia de tamaño; por ello, k_g también varía. En general, k_g aumenta si la velocidad del líquido aumenta y para partículas de tamaño pequeño:

$$k_g \sim \frac{1}{d_p} \text{ para valores bajos de } d_p \text{ y } u_p \quad (1.97)$$

$$k_g \sim \frac{u_p^{1/2}}{d_p^{1/2}} \text{ para valores altos de } d_p \text{ y } u_p \quad (1.98)$$

La ecuación 1.97 corresponde a partículas en el régimen de la ley de Stokes. En el momento en que una partícula, de tamaño original r_0 , se ha reducido con el tiempo hasta el tamaño r_c puede escribirse:

$$dN_B = \rho_B dV = 4\pi\rho_B r_c^2 dr_c \quad (1.99)$$

Análogamente a la ecuación 1.74 y 1.96 se tiene la ecuación 1.100 y 1.101, respectivamente:

$$-\frac{1}{S_{ex}} \frac{dN_B}{dt} = \frac{\rho_B 4\pi r_c^2}{4\pi r_c^2} \frac{dr_c}{dt} = -\rho_B \frac{dr_c}{dt} = bk_g C_A \quad (1.100)$$

$$k_g = \frac{2D}{d_p} = \frac{D}{r_c} \quad (1.101)$$

combinando e integrando se llega a:

$$\int_{r_0}^{r_c} r_c dr_c = \frac{bC_A D}{\rho_B} \int_0^t dt \quad ; \quad t = \frac{\rho_B r_0^2}{2bC_A D} \left[1 - \left(\frac{r_c}{r_0}\right)^2 \right] \quad (1.102)$$

El tiempo necesario para la desaparición completa de una partícula, modelo cinético y k_{exp} :

$$\tau = \frac{\rho_B r_0^2}{2bC_A D} \quad (1.103)$$

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \left(\frac{r_c}{r_0}\right)^2 = 1 - (1 - X_B)^{2/3} = k_{exp} t \quad (1.104)$$

$$k_{exp} = \frac{2bC_A D}{\rho_B r_0^2} \quad (1.105)$$

1.4 Diseño de experimentos

La metodología de superficie de respuesta (RSM, por sus siglas en inglés) es un conjunto de técnicas matemáticas y estadísticas que sirven para modelar y analizar problemas en los que una variable de interés es influenciada por otras. El propósito es diseñar un experimento que proporcione valores razonables de la variable respuesta y determinar un modelo matemático que ajuste mejor los datos obtenidos. El objetivo es establecer los valores de los factores que optimizan el valor de la variable respuesta y esto se logra al determinar las condiciones óptimas de operación del proceso.

1.4.1 Diseño Box-Behnken

Los diseños de Box–Behnken (BBD, por sus siglas en inglés) son diseños experimentales para la RSM (Box y Behnken, 1960). Los BBD se utilizan para refinar los modelos después de haber determinado los factores importantes, especialmente si se piensa que existe curvatura en la superficie de respuesta. El modelo matemático que se ajusta a un BBD es:

$$\gamma = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{j=2}^k \sum_{i=1}^{j-1} \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad 1.106$$

donde γ es la variable de respuesta, β_0 es el término independiente, β_i y β_{ii} son los coeficientes de los i -ésimo efectos principales y su efecto cuadrático respectivamente, β_{ij} es el coeficiente de interacción entre el i -ésimo y el j -ésimo factor y ε es el error aleatorio. Esta ecuación, al contar con términos cuadráticos, proporciona una superficie de respuesta con cierta curvatura que se aproxima mejor al modelo real (Figura 1.15).

Los BBD son una clase de diseños de segundo orden rotativos basados en diseños factoriales incompletos de tres niveles (Bennetto, 1984). Un BBD cumple los siguientes requisitos de diseño:

1. Para cada factor, o variable independiente, se colocan tres valores igualmente espaciados, generalmente codificados como “-1”, “0” y “+1”.
2. El diseño debe ser suficiente para ajustarse a un modelo cuadrático, es decir, uno que contenga términos al cuadrado, productos de dos factores, términos lineales y una intersección.
3. La relación entre el número de puntos experimentales y el número de coeficientes en el modelo cuadrático debería ser razonable (aproximadamente entre 1.5 y 2.6).
4. La estimación de la varianza debería depender principalmente de la distancia hacia el centro del cubo. El número de experimentos (N) necesarios para el desarrollo de BBD se define como:

$$N = 2k(k - 1) + C_0 \tag{1.107}$$

donde k es el número de factores y C_0 es el número de puntos centrales.

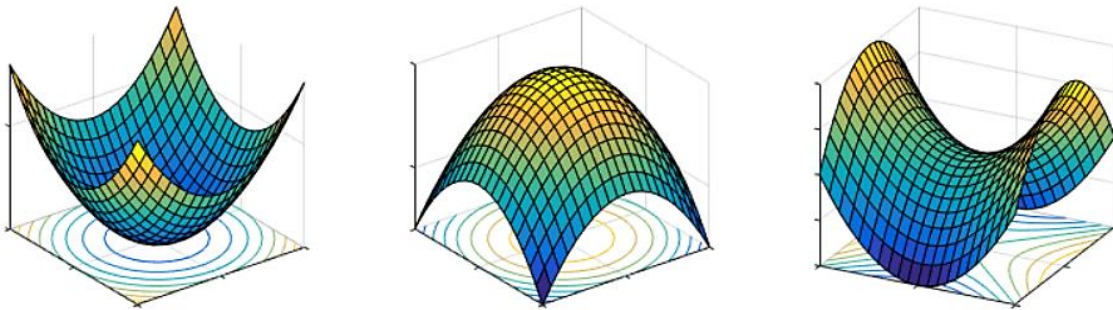


Figura 1.15 Superficie de respuesta con curvatura.

En la Figura 1.16 se muestra la representación gráfica de un BBD de tres factores y tres niveles. Los puntos representan las corridas experimentales o ensayos que se deben realizar.

La Tabla 1.6 contiene el número de experimentos necesarios para un BBD de tres factores y tres niveles, en donde el valor máximo, mínimo y medio de cada factor en el rango seleccionado está codificado como “1”, “-1” y “0” respectivamente.

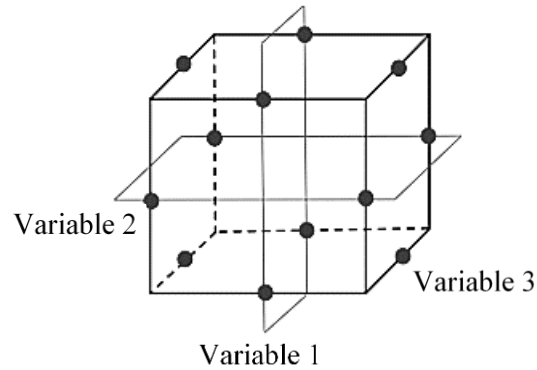


Figura 1.16 Representación geométrica de un DBB de tres factores y tres niveles.

Tabla 1.6 Número de experimentos necesarios para un BBD de tres factores y tres niveles.

Experimentos (N)	Variable 1 (x_1)	Variable 2 (x_2)	Variable 3 (x_3)
1	-1	-1	0
2	1	-1	0
3	-1	1	0
4	1	1	0
5	-1	0	-1
6	1	0	-1
7	-1	0	1
8	1	0	1
9	0	-1	-1
10	0	1	-1
11	0	-1	1
12	0	1	1
C	0	0	0
C	0	0	0
C	0	0	0

Una comparación entre un BBD y otros diseños de superficie de respuesta como el central compuesto, la matriz Doehlert y el diseño factorial completo de tres niveles, ha demostrado que los BBD es más eficiente (Ferreira, 2007).

El BBD no contiene combinaciones para las cuales todos los factores están simultáneamente en sus niveles más altos o más bajos. Por lo tanto, estos diseños son útiles para evitar experimentos realizados en condiciones extremas para los cuales pueden producirse resultados insatisfactorios, es decir, no están indicados para situaciones en las que se desea conocer las respuestas en los extremos (vértices del cubo).

Los BBD para cuatro y cinco factores se puede organizar en bloques ortogonales (condiciones experimentales). Clasificar los experimentos por bloques permite estimar los efectos de dichas condiciones experimentales de forma separada e independiente de los efectos de los factores. Debido a la ortogonalidad de bloque, el modelo de segundo orden puede aumentarse para incluir efectos de bloque sin afectar las estimaciones de los parámetros, es decir, los efectos en sí mismos son ortogonales a los efectos de bloque. Este bloqueo ortogonal es una propiedad deseable cuando los experimentos tienen que organizarse en bloques y es probable que los efectos del bloque sean grandes.

En resumen, los BBD permiten: (a) la estimación de los parámetros del modelo cuadrático; (b) construcción de diseños secuenciales, (c) detección de falta de ajuste del modelo; y (d) uso de bloques demostrando que son más eficientes que otro tipo de diseños (Ferreira, 2007).

2. Materiales y métodos para la caracterización, química, mineralógica, y estudio cinético de la lixiviación de plata en lodos Pb-Zn usando ácido sulfúrico-tiourea-oxalato.

2.1 Metodología y desarrollo experimental

La organización del método y desarrollo experimental usados en este trabajo se resume en las etapas mostradas en el diagrama de flujo de la Figura 2.1.

La forma de abordar este estudio inició con la caracterización física y química de una muestra de concentrados de los lodos Pb-Zn proveniente del proceso de flotación de la planta electrolítica de zinc (IMMSA), San Luis Potosí, México. Si bien, la investigación se centra en el estudio cinético, es necesario considerar algunos aspectos que brindarán información de las características físicas, químicas y mineralógicas de la muestra para definir el proceso de la transformación; en este sentido, la naturaleza de la reacción es un tema a evaluar antes que la cinética química misma.

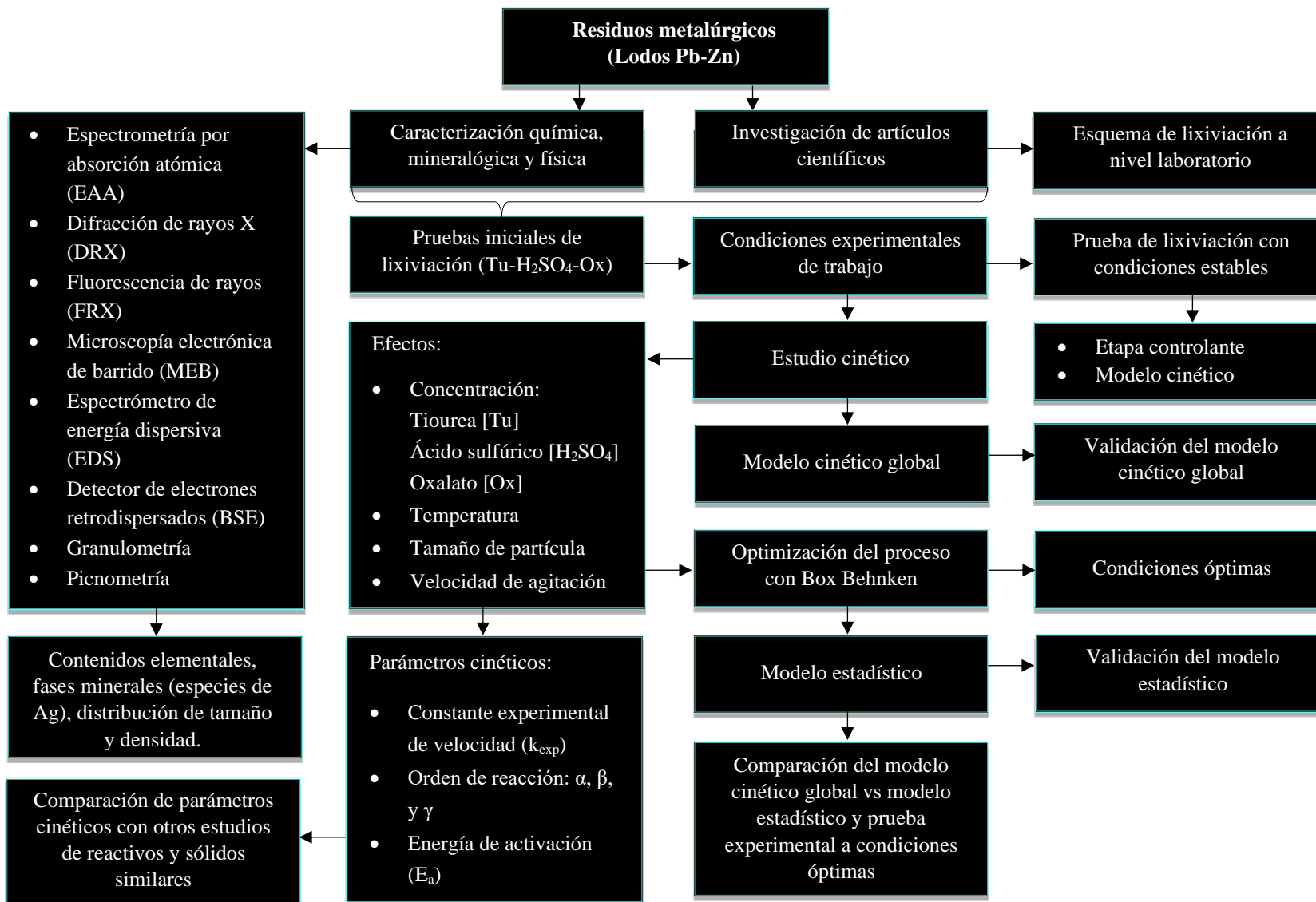


Figura 2.1 Diagrama de flujo del trabajo experimental.

2.2 Metodología para la caracterización física, química y mineralógica

La muestra se caracterizó mediante técnicas físicas, químicas e instrumentales como se describe a continuación.

Se preparó una pulpa (50 g en 100 mL), con muestra representativa de los lodos Pb-Zn y agua desionizada ultrapura con una resistividad de $\approx 18.0 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ para determinar el pH natural de la muestra.

Los lodos Pb-Zn se lavaron con acetona (pureza de 95 – 100%, marca Meyer) para eliminar los reactivos (colectores, depresores y floculantes) usados en su tratamiento en el proceso de flotación.

Sobre un tamiz de malla #635 se realizó el deslamado de la mezcla de lodos Pb-Zn, usando agua desionizada y dispersante de hexametáfosfato de sodio $\text{Na}(\text{PO}_3)_6$ (pureza de 99.99%, marca J.T. Baker). Se agregó 1 g de reactivo por kg de muestra con un acondicionamiento previo en un periodo de 30 min, con el propósito de evitar la aglomeración de las partículas, después la muestra se secó en un horno a temperatura 30°C por 24 h.

La muestra sólida fue homogenizada por el método de cono cuarteo para obtener muestras representativas, a fin de cumplir con los requisitos estándares para la elaboración de análisis químico y la caracterización mineralógica para la muestra de cabeza.

Un análisis químico cuantitativo determinó los elementos de interés que componen los lodos Pb-Zn: plata, plomo, zinc, hierro y cobre (Ag, Pb, Zn, Fe, Cu). El estudio fue realizado mediante Espectrofotometría de Absorción Atómica (EAA) en un equipo Perkin Elmer modelo 3110. El ataque de las muestras se realizó con agua regia en proporción de 3:1 de HCl y HNO_3 (ver procedimiento en el Apéndice I). Se realizó un análisis químico cualitativo mediante fluorescencia de rayos (FRX) para determinar los elementos minoritarios en la estructura de los lodos Pb-Zn, usando un equipo Bruker modelo S2 PUMA.

La presencia de las fases mayoritarias que conforman los lodos Pb-Zn se analizaron mediante difracción de rayos X (DRX), en un difractómetro Bruker modelo D8 Advance Da Vinci, utilizando una radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ nm}$).

Con el fin de estudiar la morfología, distribución de tamaño de partículas y composición aproximada de los sólidos de la muestra, se prepararon probetas donde se colocaron los lodos Pb-Zn sobre una cinta adhesiva. Las probetas, una vez devastadas y pulidas a terminación espejo usando papel abrasivo de diferentes granos, fueron recubiertas con una capa de grafito para mejorar la conductividad eléctrica y obtener una mejor calidad de imagen.

La caracterización del sólido se realizó por la técnica de Microscopía de Barrido Electrónico (MEB) en un microscopio marca JEOL modelo JSM- 5900LV, con un tamaño insitu (spot size) de 10^{-2} a 10^{-5} Å con aceleración de voltaje de 20 kV. Las partículas se analizaron con un detector de electrones retrodispersados (BSE) y por Espectrometría de Energía Dispersiva de rayos X (EDS).

Dado que el modelo cinético utilizado en este trabajo requiere un tamaño de partícula constante (Levenspiel, 2010), los lodos Pb-Zn se prepararon mediante tamizado en húmedo usando una serie de tamices Tyler en un rango de tamaños de mallas de 200, 230, 270, 325, 400, 500 y 635 correspondientes al acotamiento de tamaño de partícula de diámetro de 75, 63, 53, 44, 38, 25 y 20 μm . A los sólidos de cada fracción de muestra acotada se le efectuó un análisis químico cuantitativo para determinar el contenido de plata mediante Espectrofotometría de Absorción Atómica (EAA); posteriormente cada fracción se preparó acorde al punto número 7 y 8 para un análisis de liberación y distribución de fases de plata por MEB.

La densidad de los sólidos se determinó con un picnómetro de vidrio de volumen de 10 mL de cuello estrecho, cerrado con un tapón esmerilado hueco, utilizando agua como medio de inmersión.

2.3 Metodología para transformación química

2.3.1 Reactivos

Para la lixiviación de Ag de los lodos Pb-Zn, se utilizaron: tiourea ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, pureza $\geq 99.0\%$, marca Sigma-Aldrich), oxalato de sodio ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, pureza 99.5%, marca Analytyka Reactivo), ácido sulfúrico (H_2SO_4 , pureza 98%, marca Jalmek), hidróxido de sodio (NaOH, pureza de 97%, marca Jalmek); todos en grado analítico. Todas las soluciones fueron preparadas con agua desionizada ultrapura con una resistividad de $\approx 18.0 \text{ M}\Omega \text{ cm}$.

2.3.2 Equipo experimental

Los experimentos de lixiviación ácida se realizaron como se esquematiza en la Figura 2.2.

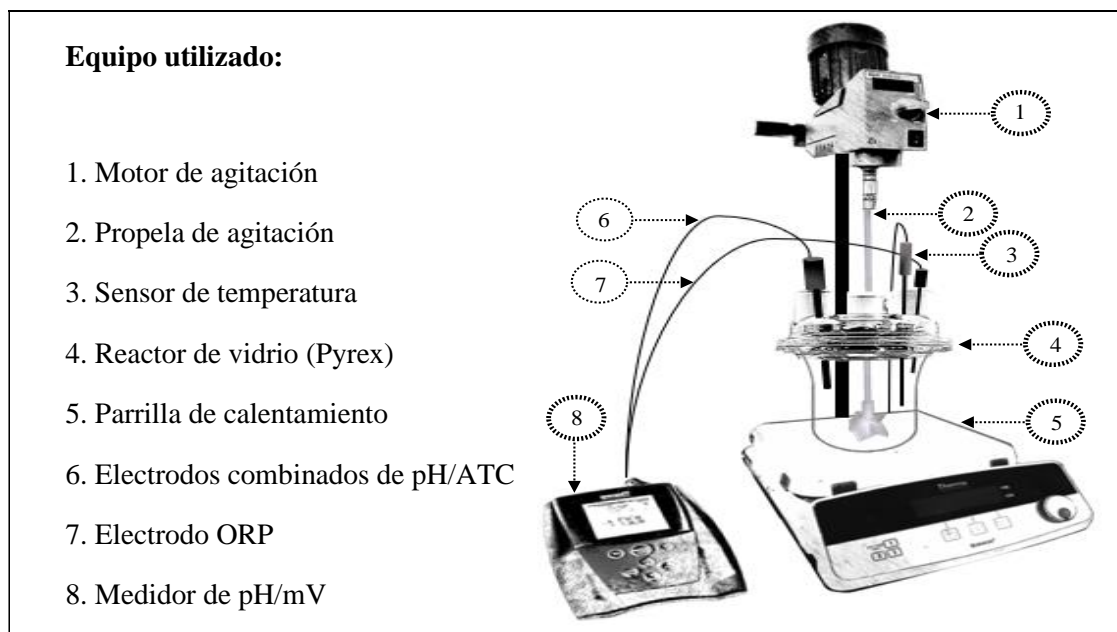


Figura 2.2 Esquema de arreglo del equipo a utilizar para el estudio cinético de la lixiviación ácida de los lodos Pb-Zn con tiourea y oxalato de sodio.

Un reactor de vidrio (Pyrex), con 4 entradas de cuello para la entrada de la propela, sensor de temperatura, electrodo de pH y ORP, se colocó sobre una plancha de calentamiento con control automático de temperatura. Para garantizar la suspensión de partículas y mantener una mezcla homogénea que permitiera que todos los componentes que forman parte del proceso reaccionen

al mismo tiempo, se usó un motor de agitación marca IKA RW 20 digital con una propela con aletas de polipropileno y varillas de acero recubiertas de polietileno BRAND modelo 135600.

El pH de la solución y la temperatura se determinaron con un electrodo de pH/ATC Ultra Triode Combination Electrodes Thermo Scientific Orion modelo 8302BNUMD-ROSS, y una sonda de compensación automática de temperatura con una precisión de $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$. Las mediciones de potencial redox se efectuaron con un electrodo Epoxy Sure-Flow Combination Redox/ORP Electrodes Thermo Scientific Orion modelo 9678BNWP. Los valores de ORP fueron reportados con respecto a un electrodo de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl).

2.3.3 Metodología experimental para las pruebas de lixiviación

A partir de datos obtenidos de la literatura, se diseñaron y efectuaron pruebas iniciales de lixiviación de Ag de los lodos Pb-Zn con el sistema H_2SO_4 -tiourea-oxalato, para conocer la naturaleza de la reacción y determinar las condiciones de trabajo para el estudio cinético.

Para comprobar la complejación de la plata con la tiourea, se efectuaron experimentos de lixiviación de los lodos Pb-Zn con y sin el uso de este reactivo. Al confirmar la presencia de Ag por EAA de las alícuotas extraídas a distintos tiempos de reacción, significa que la Ag se encuentra estable en la solución.

De acuerdo con la cinética química clásica, condiciones reportadas y los resultados de las pruebas iniciales, se estableció un intervalo de valores para las condiciones experimentales del estudio cinético. Para ello se elaboraron pruebas por lotes de lixiviación de Ag de los lodos Pb-Zn considerando las siguientes variables de estudio: T, $[\text{H}_2\text{SO}_4]$, $[\text{Tu}]$, $[\text{Ox}]$, r_o y ω . Se determinó el tiempo total de reacción (τ), la conversión de los lodos Pb-Zn en función de la plata en solución (X_{Ag}) y la extracción de plata (E_{Ag}).

Todos los experimentos iniciales de lixiviación y los experimentos por lotes para el estudio cinético se desarrollaron en el equipo descrito en el apartado 2.3.2. La preparación de la solución se llevó a cabo agregando los reactivos en agua desionizada con el siguiente orden: ácido sulfúrico, oxalato y tiourea. Una vez controlado el pH correspondiente, se agregó la muestra de

lodos Pb-Zn, y se inició el conteo del tiempo de reacción. En todos los experimentos se controló el pH a un valor constante agregando pequeñas cantidades de una solución concentrada de NaOH (1.0 mol L^{-1}) y H_2SO_4 (1.0 mol L^{-1}).

Para seguir el avance de la reacción de lixiviación, se determinó la concentración de Ag por EAA en muestras de alícuotas (10 mL) tomadas de la solución en diferentes tiempos (t). Estos tiempos se establecieron de acuerdo con las condiciones de reacción de cada experimento, principalmente el tiempo total de reacción.

Cada alícuota extraída se filtró con papel filtro Whatman sin ceniza No. 40 para separar los residuos sólidos de la solución lixivante. Los residuos sólidos extraídos con el papel filtro a diferentes tiempos de reacción de una prueba de lixiviación se secaron a 30°C para analizar el avance de la reacción, el comportamiento de las partículas y determinar el modelo cinético.

La solución filtrada se analizó mediante EAA para determinar el contenido de Ag. El volumen extraído en cada punto de muestreo, así como el volumen añadido para mantener el pH constante (NaOH y H_2SO_4 , 1 M), se consideró en cada experimento mediante un balance de masa considerando $[\text{Ag}_{\text{corr}}] = [\text{Ag}](V)$.

A partir de los resultados experimentales, se calculó la fracción de plata (X_{Ag}), como el contenido de plata en la solución a un tiempo t y la cantidad de plata al final de la reacción cuando la reacción de disolución ha alcanzado el estado estacionario (ecuación 1.70). Posteriormente se trazaron curvas de X_{Ag} vs t para conocer el comportamiento de todas las variables en las pruebas iniciales.

La extracción de plata (E_{Ag}), en todos los experimentos de lixiviación, se calculó como el contenido total de plata en la muestra sólida del tamaño de partículas utilizado y la cantidad de plata en la solución cuando los experimentos alcanzaron un estado estacionario correspondiente a la disolución máxima de plata bajo las condiciones de estudio, $(\%E_{\text{Ag}} = \frac{\text{Ag}_{\text{solución}}}{\text{Ag}_{\text{total}}} \times 100)$.

2.4 Metodología para el estudio cinético

Para el estudio cinético se analizó el efecto individual de cada una de las variables involucradas en el sistema: concentración de oxalato, ácido sulfúrico y tiourea, temperatura, tamaño de partícula y velocidad de agitación. Para conocer la dependencia hacia el medio de reacción, se determinó el orden de reacción para [Tu], [H₂SO₄] y [Ox], (α , β , y γ), respectivamente. Asimismo, se determinó la energía de activación (E_a) que correlaciona la energía necesaria para empezar el proceso de lixiviación.

Con los resultados experimentales obtenidos en la evaluación de los efectos de todas las variables, se calculó la conversión de plata (X_{Ag}), y se graficó X_{Ag} vs t para obtener curvas de disolución de plata y así interpretar los valores y el comportamiento de cada variable.

Se evaluaron los modelos cinéticos para partículas esféricas y partículas pequeñas (régimen de Stokes), que corresponden a las ecuaciones 1.79, 1.88, 1.94 y 1.104, en función de la conversión de plata (X_{Ag}). Una representación gráfica de estas ecuaciones vs t , demostrará la expresión cinética que mejor ajusta los valores experimentales ($R^2 \approx 1$), y la etapa que controla la disolución de Ag con el sistema de lixiviación propuesto.

Al establecer la etapa controlante se aplicó el modelo idealizado para determinar los valores de k_{exp} de cada uno de los experimentos. Una representación gráfica del modelo vs tiempo debe ser lineal, generar una pendiente igual a k_{exp} , y de la intersección en el eje t es el tiempo de inducción (θ), que representa la duración del periodo de inducción.

Para el periodo de conversión progresiva, con los valores de k_{exp} de cada uno de los experimentos del efecto de temperatura, se construyó una gráfica de Arrhenius ($\ln k_{exp}^*$ vs $1/T$), de acuerdo con la ecuación 4.10, con una pendiente $m = -E_a/R$, ($R = 8.3144 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$). Esto permite determinar la energía de activación, y con este valor corroborar la etapa controlante del proceso de lixiviación de Ag. Extrapolando la línea de regresión con el eje de las ordenadas se obtiene el valor de $\ln k_0$ para así calcular el valor de K_0 ; este término comprende el número de choques efectivos entre las moléculas de reactivo.

Para el periodo de conversión progresiva, los valores de k_{exp} obtenidos en el estudio del efecto de concentración (Tu , H_2SO_4 y Ox), se graficaron con el modelo de etapa controlante correspondiente. Una representación de $\log k_{exp}$ vs \log [reactivo] genera una línea recta cuya pendiente es el orden de reacción “ O_R ” para cada reactivo, que es un valor que indica la dependencia de la velocidad de reacción según la concentración en el periodo de conversión progresiva.

La dependencia de r_o en el periodo de conversión progresiva, se puede representar como k_{exp} vs r_o o r_o^2 (según corresponda), la línea generada mostrará a que modelo y etapa controlante es consistente con la disolución de plata en medio ácido con el sistema propuesto.

La dependencia de la velocidad de agitación (ω) en el periodo de conversión progresiva y en el periodo de inducción se analizará con la representación de k_{exp} vs. ω . Si el resultado es una pendiente lineal con valor ≈ 0 entonces mostrará que no existe un efecto difusivo de materia considerable, si el valor de pendiente es diferente a cero mostrará que la velocidad de agitación tendrá efecto difusivo sobre la velocidad de disolución.

Se establecerá una ley de velocidad con todos los parámetros cinéticos obtenidos en las etapas del proceso de lixiviación de la plata de los lodos Pb-Zn con el método propuesto (periodo de inducción y periodo de conversión progresiva).

Considerando que el tiempo total de disolución de Ag es la suma de las etapas cinéticas independientes (periodo de inducción y periodo de conversión progresiva), se determinará una expresión general con la finalidad de determinar el tiempo necesario para una conversión cualquiera de disolución de Ag en medio ácido con el sistema de lixiviación propuesto. Con dicha ecuación se pretende predecir las condiciones óptimas del proceso en el rango estudiado de las variables consideradas.

Para saber si los datos calculados y valores experimentales concuerdan satisfactoriamente en el periodo de conversión progresiva, se graficará $\log \tau_{modelo}$ (calculadas con la ecuación combinada descrita en el punto 9) contra $\log \tau_{exp}$ (valores experimentales) cuando la fracción de plata es $X_{Ag} = 1$ para los distintos efectos estudiados.

2.5 Metodología para la optimización de la lixiviación de plata de los lodos Pb-Zn con H_2SO_4 -Tu-Ox.

Se analizarán los resultados obtenidos en el estudio cinético para determinar la dependencia de la velocidad de reacción con las variables estudiadas. Asimismo, se estudia el comportamiento de la extracción de Ag de cada experimento, con el objetivo de considerar las variables y los intervalos de valores (niveles altos, medios y bajos de los factores), para generar un diseño experimental estadístico de superficie de respuesta.

El diseño experimental de Box Behnken puede determinar eficientemente las mejores condiciones para la lixiviación de plata de los lodos Pb-Zn con H_2SO_4 -Tu-Ox. Esto consiste en añadir al programa Statgraphics Centurion XV los valores establecidos en el punto 1; éste generará combinaciones de tratamiento que están en los puntos medios de los bordes del espacio experimental y representará las corridas experimentales a realizar.

Al efectuarse la experimentación indicada, los resultados obtenidos se ingresan al programa para que mediante métodos estadísticos se analicen los datos y el diseño pueda generar el modelo que permita optimizar el proceso en la variable de respuesta, que, en este caso, es la extracción de plata de los lodos Pb-Zn en el rango de condiciones y los factores aquí estudiados.

Con las condiciones óptimas se efectuará un experimento final para corroborar los resultados de la extracción de Ag con el modelo cinético y el modelo estadístico experimental por Box Behnken.

3. Resultados de caracterización y el efecto de parámetros en la velocidad de extracción de plata de lodos Pb-Zn

3.1 Caracterización física, química y mineralógica de los lodos Pb-Zn

El mineral utilizado en este estudio es una muestra de concentrados de los lodos Pb-Zn proveniente del proceso de flotación de la planta electrolítica de zinc (IMMSA), San Luis Potosí, México. La muestra mostró un pH ácido de 4.5 y un aspecto físico de color marrón.

3.1.1 Análisis químico elemental

Se realizó el análisis químico de los elementos de la muestra cabeza que conforman la estructura de los lodos Pb-Zn. En la Tabla 3.1 se presenta la composición química. Los resultados muestran un contenido de plata de 183 g/t, así como zinc, cobre y plomo (287, 228 y 712 ppm). Estos contenidos metálicos representan valores atractivos para justificar el tratamiento de los lodos Pb-Zn. El análisis químico confirma que el hierro es uno de los elementos más abundantes con 1745 ppm. El procedimiento de ataque de la muestra sólida para el análisis químico se muestra en el Apéndice I.

Tabla 3.1 Análisis químico de los lodos Pb-Zn por EAA.

Elemento	Ag	Fe	Pb	Zn	Cu
Contenido (ppm)	183	1745.71	712	287	228

3.1.2 Análisis por difracción de rayos X

La caracterización por difracción de rayos X de los lodos Pb-Zn se presenta en la Figura 3.1.

Con base al difractograma, los picos obtenidos corresponden al patrón estándar de algunos minerales, las señales sugieren que el sólido está constituido mayoritariamente por 55.2% del mineral jarosita ($\text{Na}_{0.67}(\text{H}_3\text{O})_{0.33}\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$), que se caracteriza por una proporción de sodio en la posición M^+ . Además, se determinó 28% de yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y 16.7% de anglesita (PbSO_4). Estas especies ya fueron reportadas por Sánchez (2016), quien analizó los

mismos lodos; no obstante, en este trabajo no se detectaron otras fases reportadas por el mismo autor, como son esfalerita (ZnS), hematita (Fe_2O_3), ferrita de zinc (ZnFe_2O_3), azufre (S) y cuarzo (SiO_2).

La sumatoria de las fases presentes en los residuos es de 99.99% lo que significa que el 0.1% restante corresponde a compuestos que el equipo no puede detectar y que posiblemente corresponden a cualquiera de las fases antes mencionadas, ya que la técnica proporciona solamente información de las especies cristalinas y el límite de detección es para muestras con contenidos mayores al 2%-wt.

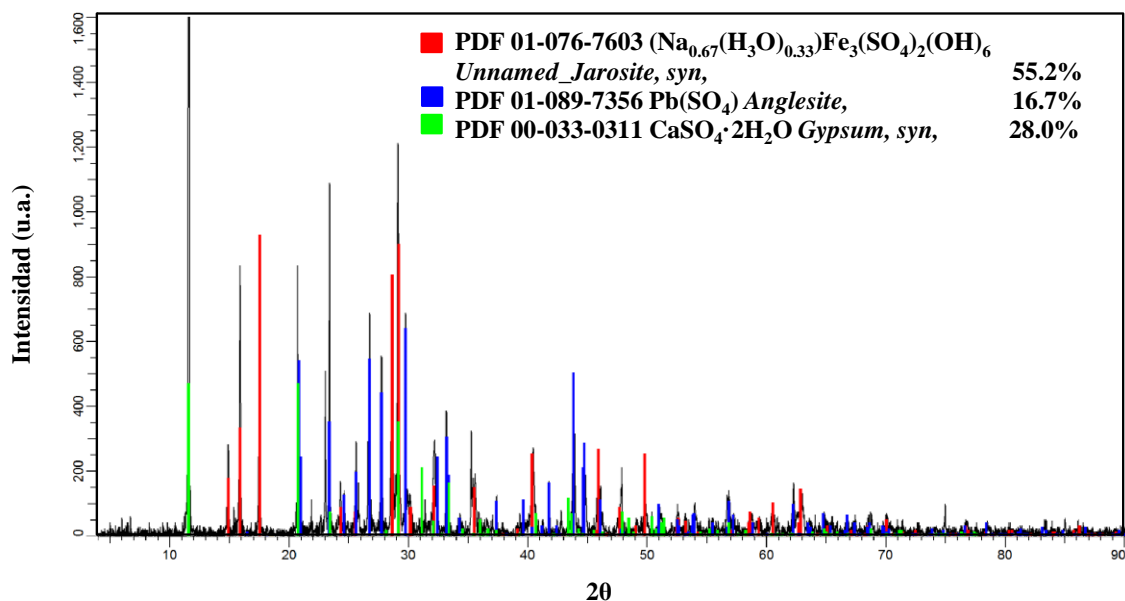


Figura 3.1 Diffractograma de rayos X de los lodos Pb–Zn. DRX.

3.1.3 Análisis por fluorescencia de rayos

Los lodos Pb-Zn fueron analizados mediante un análisis cualitativo por fluorescencia de rayos X (FRX), con el fin de extender el análisis de los elementos minoritarios presentes en la muestra, y de esa manera establecer qué representa el 0.1% de la muestra no identificada por DRX.

La Tabla 3.2 presenta los contenidos de los elementos que constituyen los lodos Pb-Zn. La Figura 3.2 presenta el espectro de FRX, en esta imagen resaltan elementos que la técnica de

DRX no detectó, como plata, manganeso, estroncio, cadmio, bismuto, azufre y silicio. Se asume que estos metales se encuentran por debajo del 2%-wt del contenido detectable por DRX y que el 0.1% de fases sin reconocer en las tarjetas PDF podría corresponder a posibles minerales o compuestos que contienen a estos elementos. Dado que en el análisis por DRX no hubo presencia de alguna especie de silicio se asume que este elemento se encuentra formando una fase amorfa.

Tabla 3.2. Análisis cualitativo de los elementos presentes en los lodos Pb-Zn por FRX.

Elemento	Ag	Zn	Cu	Fe	Pb	Mn	Sr	Cd	Ca	Bi	S	Si	Total
Contenido (%)	1.38	7.92	1.2	40.59	22.33	0.34	2.04	1.32	4.83	0.42	5.46	12.17	100
	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	

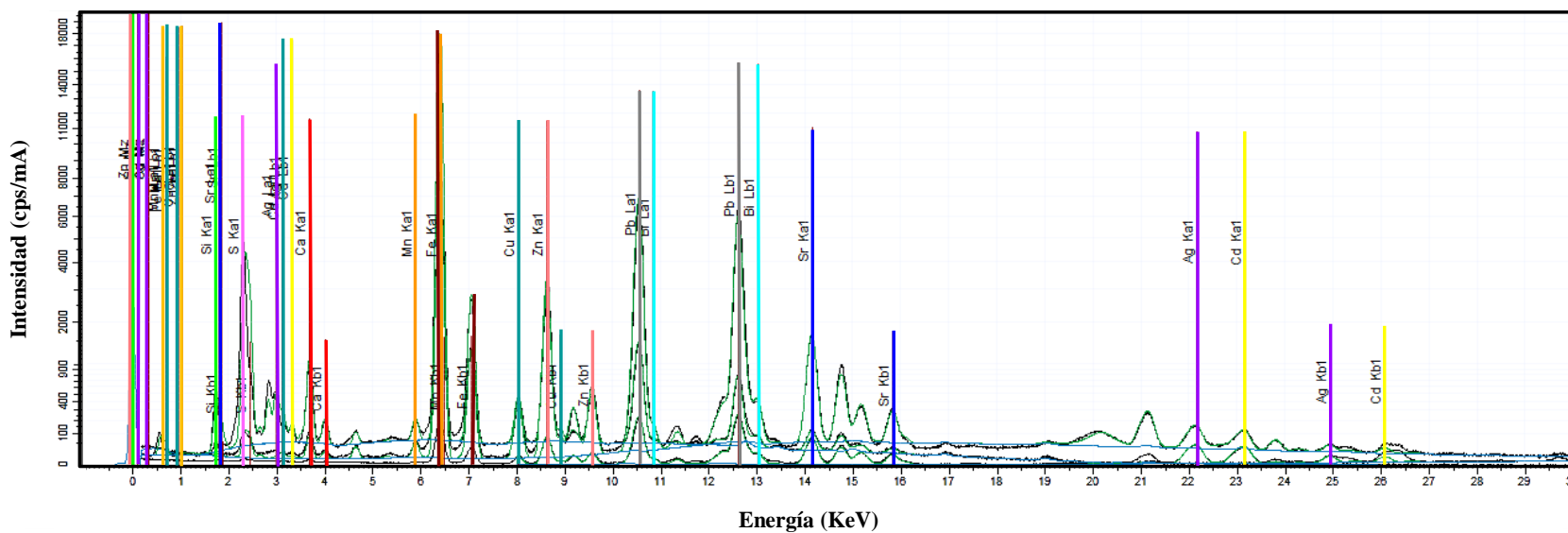


Figura 3.2 Espectro de los lodos Pb-Zn. FRX.

3.1.4 Análisis por MEB y EDS

En la Figura 3.3 a) se muestra una micrografía general de las partículas donde se observan tamaños $\leq 20 \mu\text{m}$, demostrando que los sólidos de este material son relativamente finos. La Figura 3.3 b) presenta la caracterización por mapeo EDS multielemental de la zona de la Figura 3.3 a), corroborando la presencia de los elementos de interés, representando a la Ag con el color verde, el Pb con tono azul y el color rojo fue asignado al Fe, mostrándose este último como un metal mayoritario en los lodos Pb-Zn. La Figura 3.3 c) exhibe la micrografía ampliada de una zona de la Figura 3.3 a) en los cuales existe gran cantidad de aglomerados con morfología no definida. Con base en los resultados de EDS la formación de gránulos corresponde a la fase de jarosita con plata (Figura 3.3 d)).

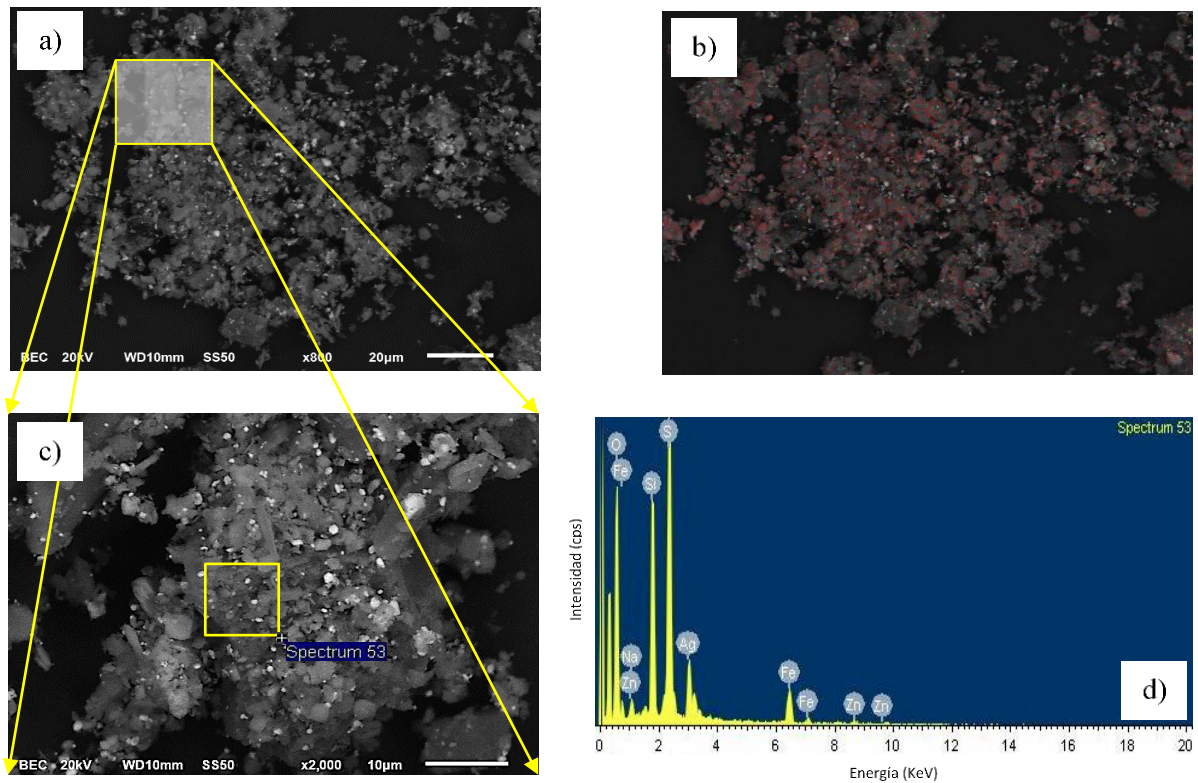


Figura 3.3 (a) Micrografía general de los lodos Pb-Zn por MEB. (b) Mapeo multielemental por MEB-EDS de los lodos Pb-Zn donde el color verde representa plata (Ag), el color rojo muestra hierro (Fe) y el color azul denota plomo (Pb). (c) Ampliación de la micrografía general de los lodos Pb-Zn (a). d) Espectro EDS.

La Figura 3.4 presenta otra micrografía general obtenida por medio de BSE, en esta imagen resaltan algunas morfologías, formas y contrastes que representan distintas fases presentes en la muestra. Los gránulos blancos y brillantes corresponden a partículas de sulfato de plomo, las de gris claro son micropartículas de la especie común ferrita de zinc. El yeso puede ser distinguido por su morfología característica de partículas alargadas y ser de un color gris oscuro. La natrojarosita suele tener un tamaño muy fino de partícula y generalmente se distingue por aglomerarse en numerosas manchas de tonalidad grisácea oscura. La plata fue encontrada en micropartículas diminutas contenidas como una asociación o inclusión con tonalidad blanca dentro de la jarosita y como sulfuro Ag_2S ; asimismo, la plata se encontró como solución sólida con el cobre como sulfuro $((Ag,Cu)_2S)$ formando partículas como cúmulos o forma nebulosa con tonalidad gris muy claro. En esta imagen sobresalen grandes tamaños de partículas que se caracterizan por ser inertes a la última etapa de lixiviación y que no han sido afectadas por el ataque químico, estas especies insolubles son la ferrita de zinc, cuarzo, anglesita, bornita, covelita y yeso. Lo que se puede interpretar a partir de las imágenes de MEB, es que la plata se encuentra como un sulfuro en acantita (Ag_2S), en posible fase de estromeyerita $((Ag-Cu)_2S)$, y en solución sólida en la jarosita $(Ag_{1-x}Na_xFe_3(SO_4)_2(OH)_6)$ (Figura 3.4).

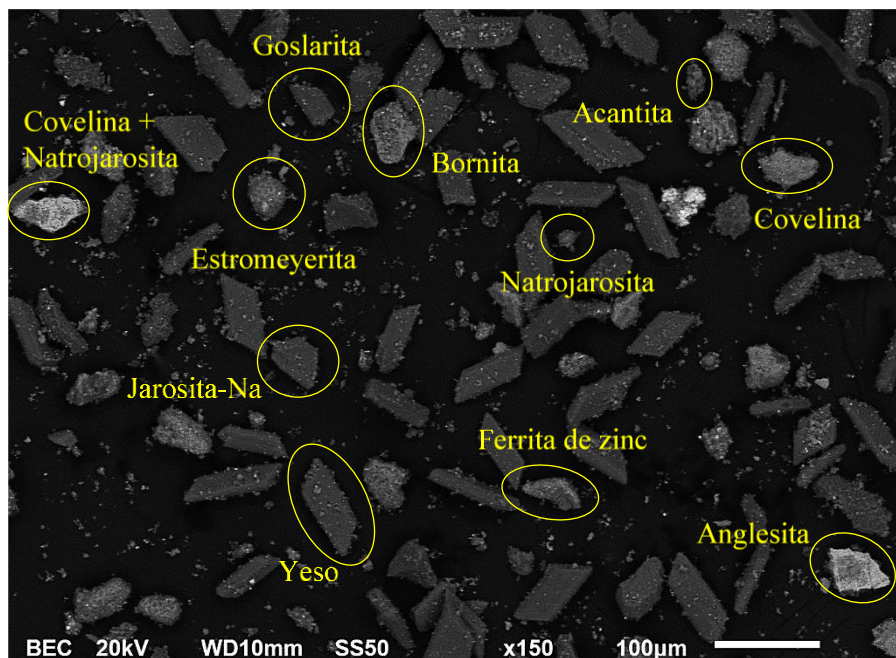


Figura 3.4. Micrografía general de los lodos Pb-Zn obtenida por MEB.

Con el propósito de interpretar las fases minerales que corresponden a las partículas presentes en la imagen, se realizaron algunos análisis puntuales, las micrografías obtenidas por MEB y su respectivo espectro de energía dispersiva de rayos X (EDS) se presentan en las Figuras 3.5, 3.6 y 3.7.

El espectro de la Figura 3.5 a) muestra picos con Na, Fe, S, O, elementos característicos de la estructura de la natrojarosita. Al ser un producto de las reacciones químicas las partículas suelen tener un tamaño muy fino y generalmente se distinguen en el MEB por aglomerarse en manchas numerosas de tonalidad grisácea. Es importante recordar que el 55.2% de la muestra corresponde a *Unnamed_Jarosite*, syn, PDF 01-076-7603, fase mineral mayoritaria determinada con los archivos DRX. Este resultado se puede comprobar con la fase de natrojarosita detectada por MEB en la Figura 3.5 a).

Adicional a los elementos principales que conforman la estructura de la jarosita, hay presencia de otros metales en menor cantidad, tales como Ag, Cu, Zn (como se muestra en los espectros de la Figura 3.5 b). Estos resultados sugieren que dichos elementos están en solución sólida dentro de la red cristalina, o que están contenidos en especies mineralógicas asociadas a la natrojarosita que no fueron detectadas por DRX, y que con la técnica de MEB ha sido posible evidenciarlas.

Cabe destacar que, la búsqueda de especies que contienen plata se dificultó debido a que algunos tamaños de partícula que contienen este elemento son $\leq 1 \mu\text{m}$. En la Figura 3.5 c) se nota la presencia de una partícula que se presenta como un gránulo muy fino y disperso ($\approx 1 \mu\text{m}$), correspondiente a la plata como sulfuro en acantita (Ag_2S), el espectro EDS muestra el pico característico de esta fase. Otros metales secundarios como el cobre se encontraron en micropartículas nebulosas como solución sólida en estromeyerita ($(\text{Ag,Cu})_2\text{S}$), Figura 3.5 d). Cabe mencionar que en las Figuras 3.5 c) y d) además de los elementos Ag, Cu y S, se observa Si y O en el espectro EDS, posible señal de la fase amorfa (SiO_2), esta se distingue por formar partículas lisas de tonalidad gris oscuro.

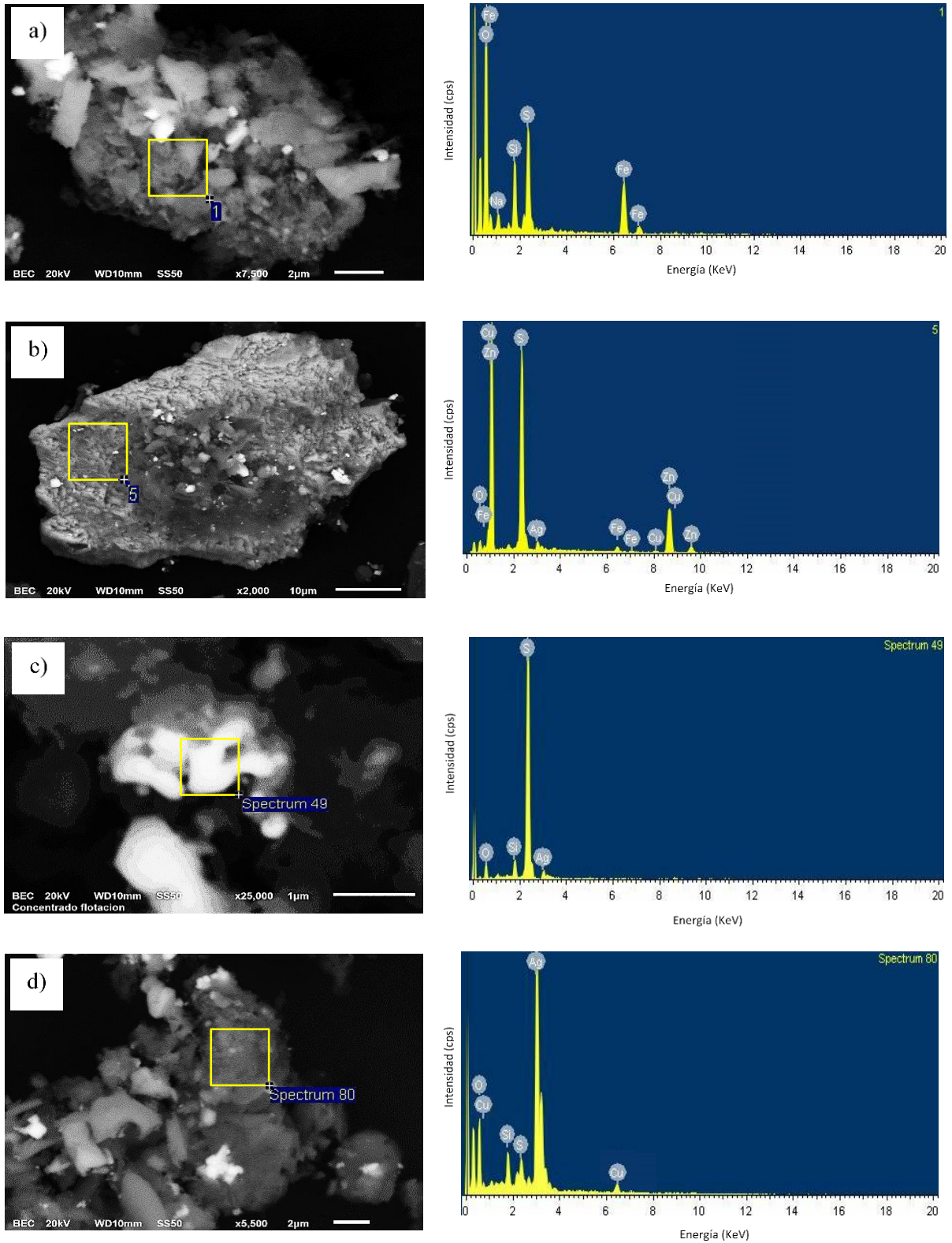


Figura 3.5 Micrografías por MEB y espectros EDS del análisis puntual en una zona de los lodos Pb-Zn.

La Figura 3.6 a) presenta la imagen de una partícula de un tamaño de $\approx 10 \mu\text{m}$, la dimensión con respecto a otras partículas es mayor, esto se debe a que probablemente no ha sido afectada por el ataque químico durante la etapa de lixiviación del proceso electrolítico de zinc. Estos resultados muestran que es una fase de plomo conocida como anglesita (PbSO_4), este mineral se caracteriza por presentar tamaños de partículas relativamente grandes ($\geq 5 \mu\text{m}$).

De acuerdo a la ecuación de número atómico promedio ($NAP = \frac{\%WTa(NAa) + \%WTb(NAb) \dots}{100}$), reportada por Aragón (2021), donde $\%WT$ se refiere al porcentaje en peso obtenido en el análisis puntual EDS en la fase mineral, NA es el número atómico, y los subíndices a, b, \dots , se refiere a todos los elementos contenidos en la composición EDS, la fase (PbSO_4) presenta una tonalidad blanca (NAP_{PbSO_4} es 60.39). La morfología externa de esta fase mineral es resultado de la oxidación de la galena de acuerdo a la reacción de la ecuación 1.5 ($NAP_{\text{PbS}} = 73.2$). Este mineral también fue evidenciado por la técnica de difracción de rayos X.

La Figura 3.6 b) presenta una partícula con tamaños $\geq 100 \mu\text{m}$ que de acuerdo al análisis puntual se observan elementos que conforman sulfato de calcio y que corresponde a la fase mineral conocida como yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Este mineral está corroborado por la técnica de difracción de rayos X.

La Figura 3.6 c) muestra un espectro de EDS donde se nota la presencia de cantidades elementales de zinc, que podrían corresponder a la fase de ferrita de zinc (ZnFe_2O_3), ya que en la imagen obtenida por MEB puede ser distinguida por su forma plana, opaca y poco porosa con una tonalidad gris claro. Esta especie contiene el zinc más abundante, y su presencia indicaría que no se alcanzó el 100% de la disolución de zinc en las etapas de lixiviación. Otra fase de zinc a la que se hace referencia en la Figura 3.6 d) corresponde a Goslarita (ZnSO_4), esta partícula se encuentra de forma escamosa en tonos gris claro con tamaños $\geq 10 \mu\text{m}$. Cabe resaltar que en el espectro EDS aparece un pico de Ag, esto puede estar relacionado a que, durante la etapa de lixiviación la plata que se solubiliza reacciona con pequeñas partículas de esfalerita y otras especies complejas de ZnS-CuS debido a su gran afinidad por el azufre, se asume entonces que, la plata soluble reacciona con el azufre presente en el sulfato de zinc, razón por la cual aparece en el espectro EDS.

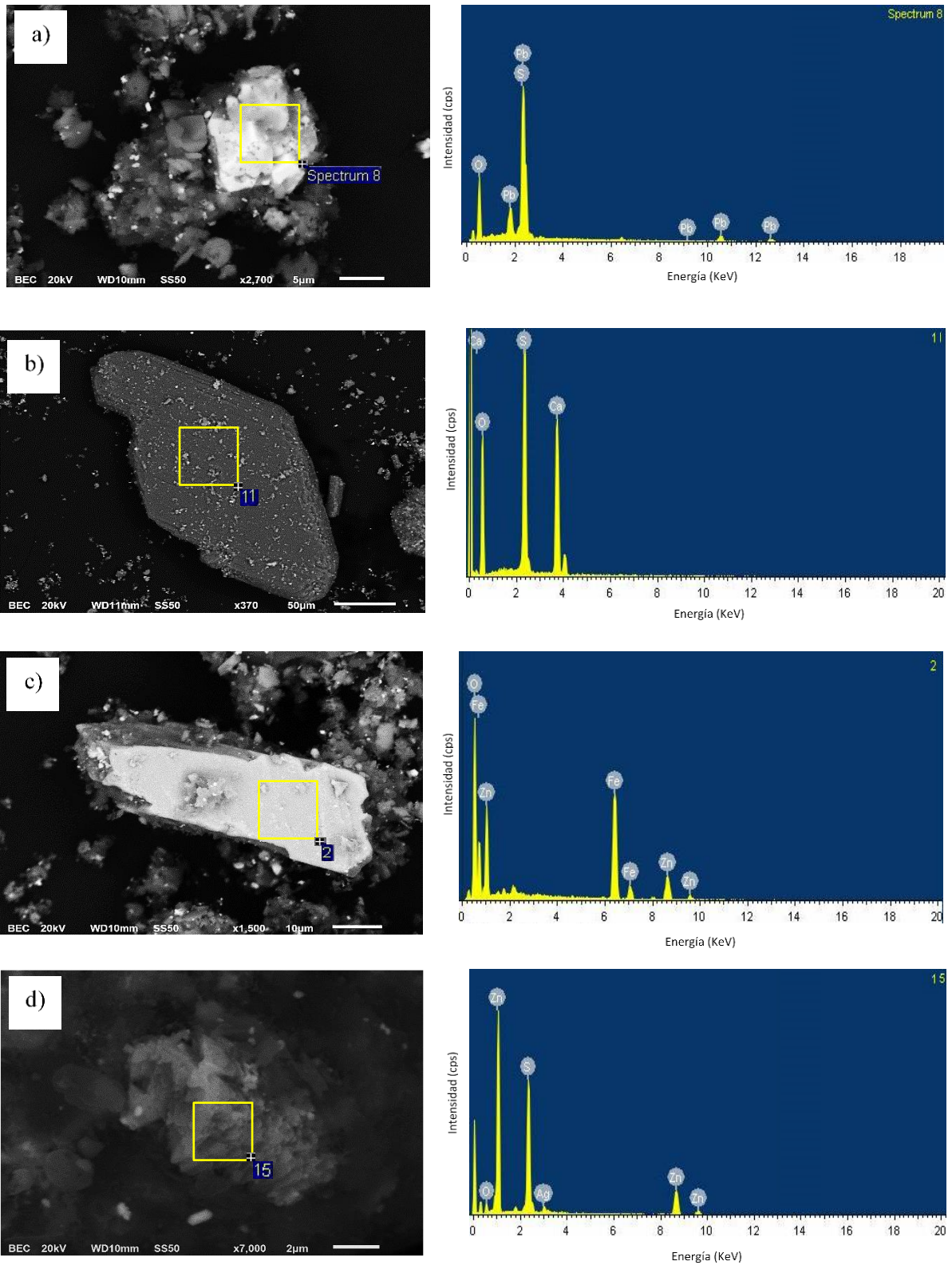


Figura 3.6 Micrografías por MEB y espectros EDS del análisis puntual en una zona en los lodos Pb-Zn.

La Figura 3.7 a) muestra aglomerados de partículas muy porosas con tonalidad gris claro y tamaños $\geq 5 \mu\text{m}$. El espectro EDS de estas partículas presentaron que se trata de la fase conocida como covelina (CuS). Otra fase de cobre se presenta en la Figura 3.7 b), tratándose de bornita (Cu_5FeS_4) con tamaños $\geq 120 \mu\text{m}$.

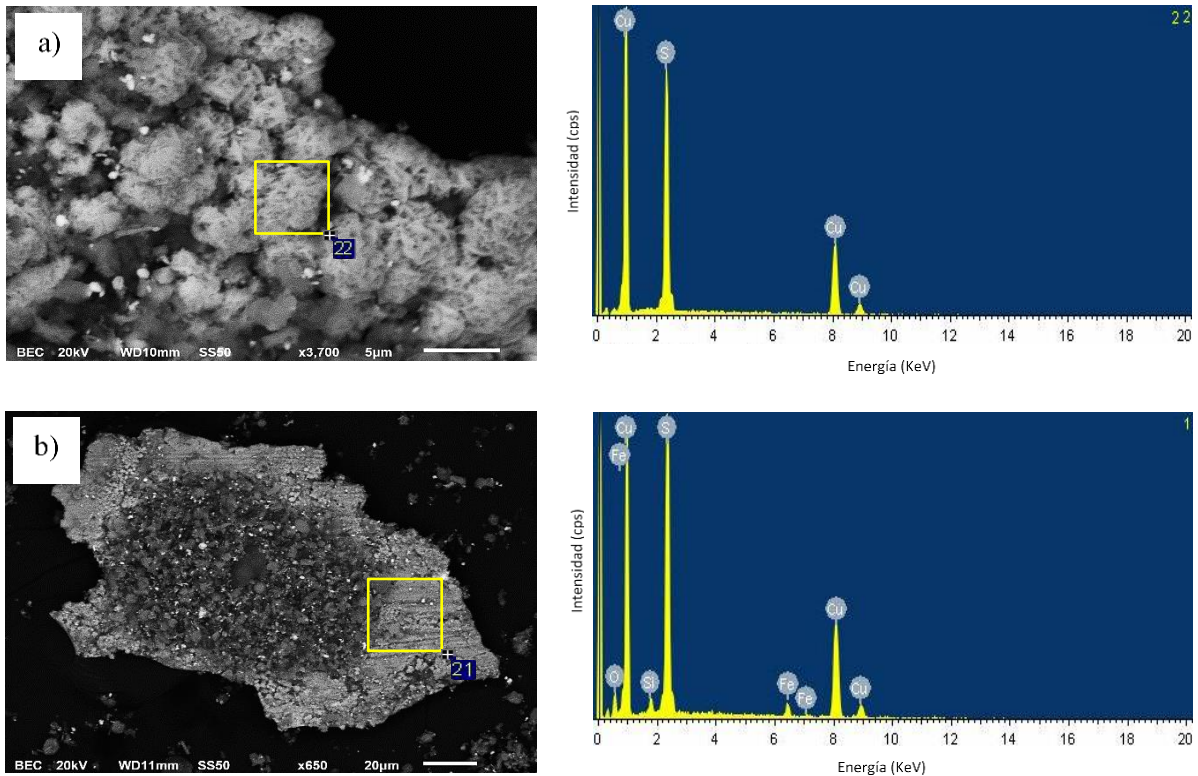


Figura 3.7 Micrografías por MEB y espectros EDS del análisis puntual en una zona en los lodos Pb-Zn.

La micrografía general de los lodos Pb-Zn de la Figura 3.4 se amplificó a 1,800 magnificaciones (Figura 3.8 a)) y a 5,900 magnificaciones (Figura 3.8 b)) para analizar una partícula de covelina asociada con jarosita. Se le hizo un mapeo EDS multielemental, presentando en la zona de color rojo cantidades importantes de cobre, y es interesante notar que en la ampliación analizada se muestra el color verde que indica la presencia de plata (Figura 3.8 c)). El análisis puntual EDS (Figura 3.8 d)) confirma la presencia de la fase de covelina y el análisis puntual EDS (Figura 3.8 e)) corrobora la plata en solución sólida en la fase mineral de jarosita ya que, el espectro detectó Ag, Fe, O, Na y S, que son elementos que conforman la estructura de una jarosita.

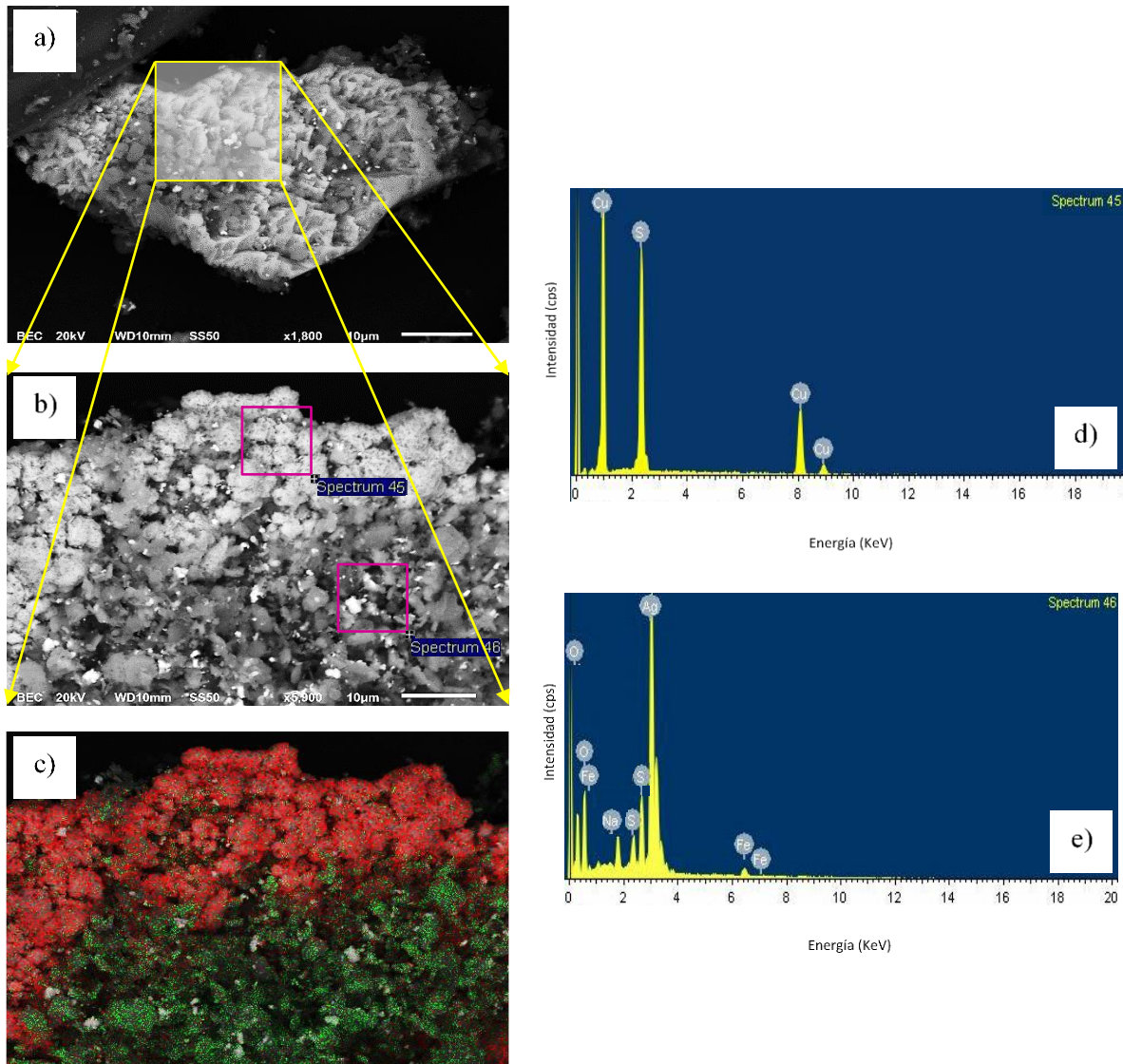


Figura 3.8 (a) Partícula de jarosita de los lodos Pb-Zn; (b) Magnificación de una fracción de muestra de la micrografía de la figura 3.8a); (c) Mapeo multielemental por MEB-EDS de la imagen ampliada donde el color verde representa a Ag, el color rojo muestra al Fe y el color azul denota al Pb; (d) y (e) Espectro de energía EDS.

Cabe señalar que en la mayoría de los análisis puntuales por EDS, mostraron la presencia del elemento Si, por lo que se estima hay sílice (SiO_2) en la muestra. Esta sílice es una de las fases característica de los lodos Pb-Zn y que, además, podría presentar una estructura amorfa difícilmente detectable por DRX. Cuando el SiO_2 muestra una red cristalina, el compuesto se considera como cuarzo y en este sentido puede identificarse por DRX; sin embargo, debido a que esta fase no se detectó en el difractograma, se concluye que este compuesto se encuentra en

baja proporción (menor al 2%-wt detectable) y también dentro del 0.1%-wt sin identificar por la técnica de DRX.

Para obtener el metal de interés y solubilizar a la plata, de acuerdo a los resultados de DRX, FRX y MEB es necesario romper la estructura de la acantita, estromeyerita y la jarosita, esta última considerada como un mineral refractario. En este sentido, se corrobora lo que reportan algunos autores, (Roca et al., 1993; Viñals et al., 1995; Salinas et al., 2001), sobre que la lixiviación de plata con el sistema convencional de cianuro directo no es adecuada para este tipo de muestras, debido a las propiedades refractarias del mineral.

3.1.5 Análisis granulométrico y picnometría

Cabe resaltar que cuando se procesan minerales, la etapa de reducción de tamaño de partículas es la más costosa; sin embargo, para la muestra en este estudio no fue necesario ninguna etapa de reducción de tamaño, ya que exhibió una amplia distribución de tamaños, lo que en términos de extracción de plata y otros metales valiosos, vuelve su tratamiento más rentable.

Los resultados de la distribución de tamaño de partícula se muestran en la Tabla 3.3 y la Figura 3.9, se observa que el porcentaje predominante de muestra es de 20 μm correspondiente a la malla 635. Asimismo, la distribución granulométrica de la gráfica muestra que el tamaño del diámetro 80 (D_{80}), corresponde $\approx 25.1 \mu\text{m}$, lo que significa que el 80% de las partículas de esta granulometría son menores a diámetros de 25.1 μm , por lo tanto, el material en su mayoría es relativamente fino.

La densidad aparente del residuo metalúrgico, mediante el uso del picnómetro, resultó en 2.87 g cm^{-3} . Los resultados en la determinación de la densidad aparente se encuentran en el Apéndice II.

Tabla 3.3 Acotamiento de tamaño de partícula de los lodos Pb-Zn de acuerdo con la serie de tamices Tyler.

d_o (μm)	% Peso	% Retenido acumulado	% Acumulativo	Ag (g L^{-1})
75	0.54	0.54	99.46	0.280
63	0.62	1.16	98.84	0.300
53	0.08	1.24	98.76	0.324
44	0.23	1.46	98.54	0.366
38	4.08	5.54	94.46	0.367
25	14.32	19.86	80.14	0.368
20	80.13	100.00	0.00	0.374
Total =	100.0			
$D_{80} =$	25.0 μm			

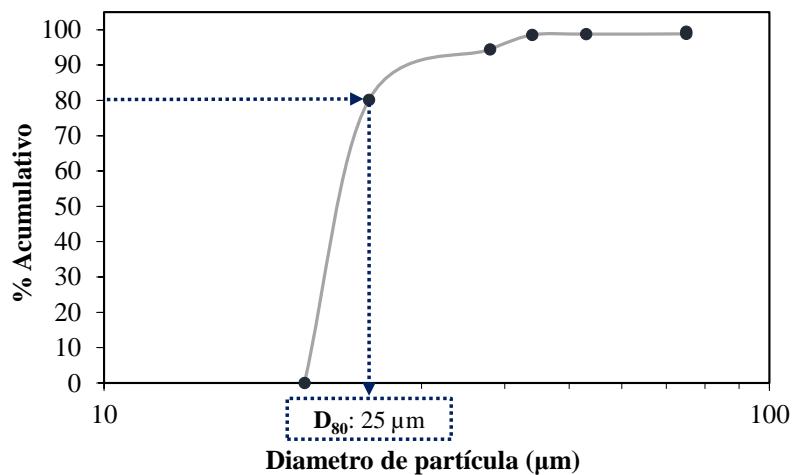


Figura 3.9. Distribución granulométrica y D_{80} de los lodos Pb-Zn.

3.1.6 Análisis de fases de plata en cada fracción granulométrica

Las Figuras 3.10 y 3.11 muestran el análisis de fases de plata de las fracciones granulométricas de 75, 63, 53, 44, 38, 25, 20 μm . Estos resultados destacan que para todo el rango de tamaños la plata se encuentra contenida en solución sólida en la fase de jarosita (Figura 3.10 a), b), c), d) y Figura 3.11 d) y g)), mientras que, para un diámetro de 38 μm además de la fase mencionada anteriormente también se encontró la estromeyerita (Figura 3.11 e). De acuerdo a los resultados de análisis químico mostrados en la Tabla 3.3, se muestra que conforme disminuye el tamaño de partícula, los contenidos de Ag se vuelven más abundantes.

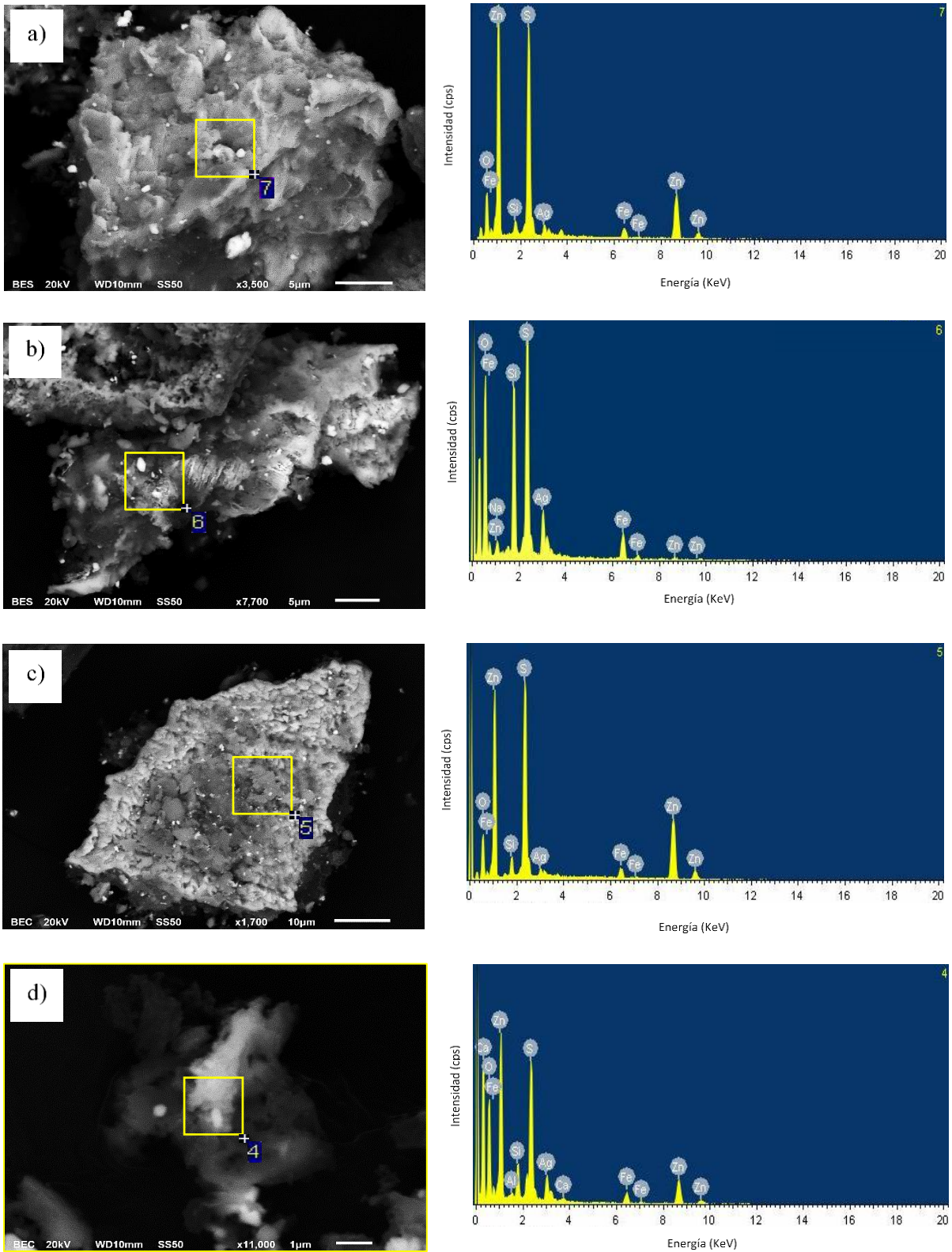


Figura 3.10 Micrografías por MEB y espectros EDS del recuadro amarillo correspondiente al análisis puntual del análisis de liberación y distribución de fases de plata de cada fracción granulométrica de los lodos Pb-Zn. a) +200; b) -200+270; c) -270+325; y d) -325+400.

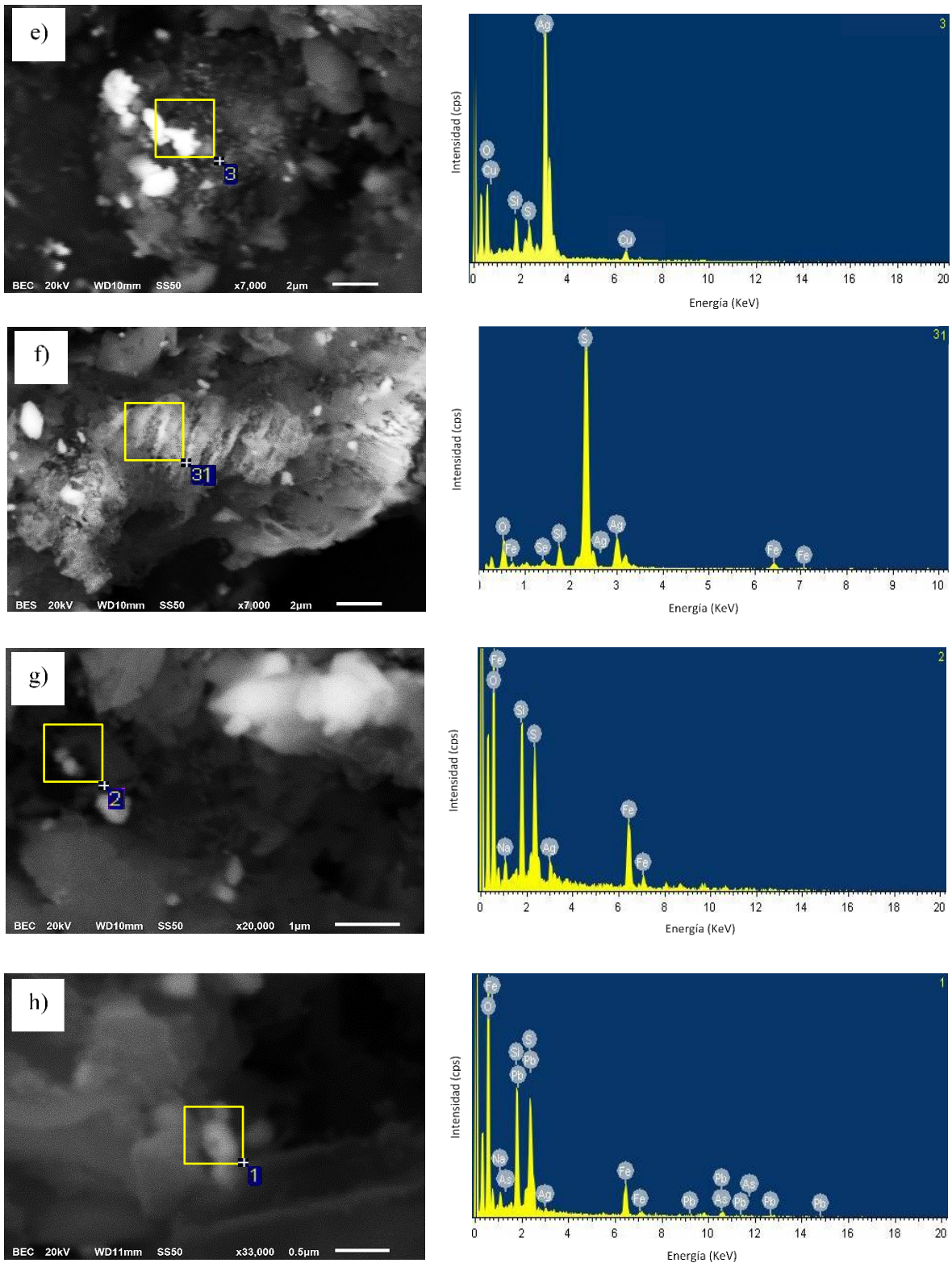


Figura 3.11 Micrografías por MEB y espectro EDS del recuadro amarillo correspondiente al análisis puntual del análisis de liberación y distribución de fases de plata de cada fracción granulométrica de los lodos Pb-Zn. e) -400+500; f) -400+500; g) -500+635; y h) -635.

3.2 Pruebas preliminares para el análisis de los parámetros de lixiviación

Para conocer la naturaleza de reacción de los lodos Pb-Zn se realizaron experimentos iniciales de lixiviación usando el sistema descrito en el apartado 2.3 y considerando las condiciones en la literatura de la Tabla 1.4.

Para fijar el valor de temperatura se consideraron los valores reportados por Caldeira y Ciminelli (1993), Örgül (1999), Örgül y Atalay (2002), Celik (2004), Oncel et al. (2005) y Chen (2008), ellos coinciden que la degradación de la tiourea y el incremento en su consumo da lugar a temperaturas $T \geq 40^{\circ}\text{C}$, por esta razón se consideró inicialmente realizar pruebas a 30°C .

Para establecer el pH de trabajo en la lixiviación de plata de los lodos Pb-Zn, se efectuaron 3 experimentos iniciales considerando valores de pH= 1.2, 1.5 y 2. En estas pruebas las condiciones fueron: $[\text{Tu}] = 0.3 \text{ mol L}^{-1}$, $\omega = 600 \text{ min}^{-1}$, $T = 30^{\circ}\text{C}$, $r_0 = 19 \mu\text{m}$ y 45 min de reacción, ya que después de este tiempo los valores de extracción de plata fueron relativamente constantes. La extracción de Ag para cada valor de pH utilizado fue de: 95.96, 93.19 y 71.69%, respectivamente. Cabe resaltar que, la concentración de tiourea se consideró relativamente alta para evitar interferencia en la evaluación del pH, este valor correspondió a 0.3 mol L^{-1} .

La Figura 3.12 muestra los resultados de las tres pruebas efectuadas, los valores obtenidos se muestran en el Apéndice III. La imagen indica que la disolución de plata en el sistema es mayor y más rápida cuando el pH disminuye.

De acuerdo con Das et al. (1996), tal como se describe en las ecuaciones 1.28 y 1.29, la presencia del ácido favorece la descomposición de la jarosita. La lixiviación de este mineral con contenidos en solución sólida de plata conlleva a percibir que, tal como mencionan estos autores, la estabilidad de compuestos que contienen jarositas depende del pH y la temperatura. Por ejemplo, considerando el rango del pH en la Figura 1.3 del apartado 1.1, la estabilidad de la jarosita disminuye conforme el pH es más ácido, por lo tanto, es más fácil descomponer la jarosita a un valor ácido de pH. Esto explica por qué se favorece la disolución de plata cuando el pH disminuye a 1.5 y 1.2, y porque en el caso de pH 2 la lixiviación de plata es menor favorecida.

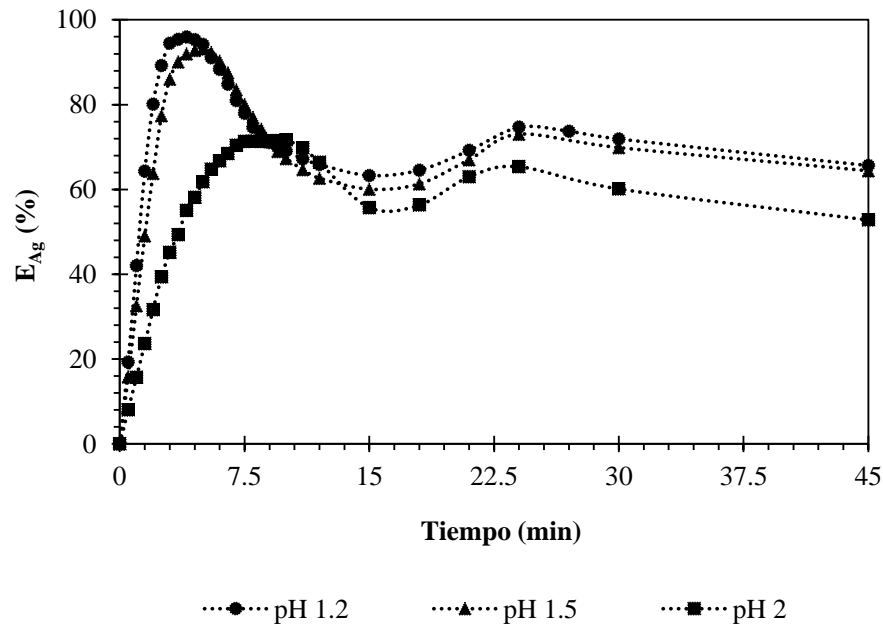


Figura 3.12 Curvas de disolución del proceso de lixiviación de los lodos Pb-Zn a pH= 1.2, 1.5 y 2 a 30°C, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$, $[\text{Tu}]= 0.3 \text{ mol L}^{-1}$, $r_o= 19 \text{ }\mu\text{m}$.

El uso de un pH ácido es afín con la disolución de plata en el compuesto complejo, por lo que al contener en la red cristalina elementos estructurales (Na, Fe, S, O) y elementos de interés (Ag, Cu, Zn, Pb), la lixiviación en medio ácido conduce a la disolución de estos metales además de la plata. Como se mencionó, la disolución de los elementos es favorecida a medida que disminuye el pH, a excepción del PbSO_4 , ya que bajo las condiciones aquí estudiadas es prácticamente insoluble, lo que promovería un producto sólido rico en PbSO_4 ($K_{ps}= 1.6 \times 10^{-8}$).

Una vez que la plata se encuentra en solución, el ion interaccionará con la tiourea para formar complejos estables (ecuaciones 1.39 – 1.42). La plata en solución está presente en mayor cantidad para pH 1.2 (95.96%) que para valores de 1.5 y 2, (93.19% y 71.69%, respectivamente). La velocidad inicial de la reacción genera tiempos de reacción de 4, 5 y 10 min a pH 1.2, 1.5 y 2, respectivamente.

Para los tres experimentos de la Figura 3.12, la curva de disolución de plata alcanza un punto máximo y posteriormente muestra una caída, para después permanecer relativamente constante. Esta disminución en la disolución de plata puede atribuirse a la degradación de la tiourea, un efecto que se asocia con la descomposición del complejo. Un pH ácido aumenta la velocidad en

la lixiviación de la plata, así como de otros metales, tales como Fe^{3+} y Cu^{2+} , los cuales compiten con la Ag para formar complejos estables con la tiourea, y además son considerados fuertes agentes oxidantes, causando inestabilidad química y acelerando la oxidación de este reactivo. Por lo tanto, la posible descomposición de la tiourea disminuiría la extracción de plata al no existir cantidad suficiente para formar los complejos solubles. Cabe mencionar que la presencia de iones tales como Pb^{2+} , Zn^{2+} y Fe^{2+} no tiene ningún efecto significativo sobre la estabilidad de la tiourea (Calla-Choque et al., 2016).

Los 3 experimentos iniciales en la evaluación del pH muestran puntos de inflexión atribuidos a la degradación de la tiourea, sin embargo, este comportamiento muestra menor evidencia cuando el medio es menos ácido. Bajo esta consideración se optó por usar un $\text{pH} = 2$ para todos los experimentos del estudio cinético. Esto conllevaría a una menor disolución de hierro y cobre, y disminuiría la interacción de iones férricos y cúpricos con la tiourea, así como la competencia de estos con la plata, favoreciendo la estabilidad de la solución y la capacidad de complejación con la plata, y por lo tanto un menor consumo de este reactivo.

De acuerdo con la ecuación 1.34, la reacción de oxidación de la tiourea a disulfuro de formamidina (DFS, por sus siglas en inglés) depende del potencial. Como se comentó, la oxidación de tiourea produce DFS, el cual se transforma a un compuesto sulfínico ($\text{NH}_2(\text{NH})\text{CSOOH}$), que a su vez irreversiblemente pasa a cianamida (CH_2N_2) y azufre elemental (S^0). Se ha reportado que para el sistema $\text{CS}(\text{NH}_2)_2/(\text{CS}(\text{NH})(\text{NH}_2))_2$, el potencial de equilibrio es de 443 mV/SHE, por lo que un aumento pequeño de potencial hacia potenciales más anódicos, provocaría la formación de $\text{NH}_2(\text{NH})\text{CSOOH}$ promoviendo así la degradación consecutiva de la tiourea al estarse formando los productos de la reacción 1.36.

La destrucción del agente lixivante crea dos efectos secundarios no deseados. El primero es que el azufre elemental (producto final de la degradación de la tiourea), formaría una película inhibidora en la superficie pasivando las partículas y causando un efecto adverso en la disolución de la plata. El segundo sería una disminución de la concentración y por lo tanto de la cantidad necesaria para formar los complejos de plata en la solución. Para evitar estas dificultades es necesario impedir la degradación de la tiourea, lo cual puede lograrse manteniendo el potencial

de solución por debajo o muy cerca del potencial reversible del par redox de Tu/FDS alrededor de 437–447 mV/SHE (Monhemius, 1995).

Si el pH de la solución disminuye se fomentaría la presencia de iones Fe^{3+} y Cu^{2+} , por lo tanto, habrá un aumento del potencial redox, afectando así la estabilidad de la tiourea (Calla-Choque et al., 2016). Este hecho puede relacionarse con los resultados obtenidos en la Figura 3.12, ya que los valores de potencial redox medidos fueron para pH 1.2= 465.6 mV/SHE, pH 1.5= 458.2 mV/SHE y pH 2= 452.7 mV/SHE, los cuales son más positivos del valor reportado para la degradación de la tiourea, confirmando así la posibilidad de la descomposición de este reactivo

De acuerdo con la literatura (Puigdomenech, 2004; Calla-Choque y Lapidus, 2020), la lixiviación ácida de jarositas para la liberación de plata es viable a temperaturas altas y pH bajos, pero a estas condiciones la presencia de iones cúpricos y férricos puede ser perjudicial. La remoción de estas especies oxidantes beneficiaría la estabilidad de la tiourea con la plata en la solución. Un medio para ello puede ser la utilización de un agente ligante selectivo para estos iones y que evite, tanto el aumento del potencial redox asociado a la descomposición de la tiourea y al ácido, como la competencia que hay entre estos iones y la plata para la formación de complejos con la tiourea. Así, el uso del oxalato ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$), que es un agente complejante y reductor, ha mejorado la estabilidad de la tiourea en la solución (Calla-Choque y Lapidus, 2020) gracias a la formación de complejos estables entre éste y los iones Fe^{3+} y Cu^{2+} (ecuaciones 1.47 – 1.51)

La gráfica de la Figura 3.13 muestra un comparativo de 3 experimentos de disolución de plata, para un pH= 2, $r_o= 19 \mu\text{m}$, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$, 5 g de muestra, $t= 45 \text{ min}$, y $[\text{Tu}]= 0.3 \text{ mol L}^{-1}$, $T= 30^\circ\text{C}$, variando la concentración de $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (0, 0.1 y 0.3 mol L^{-1}), y cuyos datos se encuentran en el Apéndice III. Es importante reiterar que, sin el uso de oxalato, se puede lixiviar la plata; sin embargo, a las condiciones aquí estudiadas el potencial aumentaría a un valor por arriba del correspondiente al del equilibrio de la oxidación de la tiourea, promoviendo de esta manera el consumo excesivo de agente lixiviante.

Para interpretar estas curvas primero se analizó las diferencias entre las curvas de 0 mol L^{-1} y 0.1 mol L^{-1} de oxalato. Se observa que la incorporación del oxalato elimina la inflexión obtenida

en la curva de los experimentos iniciales mostrados en la Figura 3.12, lo que conlleva una velocidad constante de disolución de plata a partir de la extracción máxima del metal. Este cambio demuestra que el empleo del oxalato promueve una mejora en la lixiviación de los lodos Pb-Zn, al evitar un aumento del potencial redox, el cual era de 452.7 mV/SHE, y usando 0.1 y 0.3 mol L⁻¹ los valores registrados fueron 434 mV/SHE y 408 mV/SHE, respectivamente.

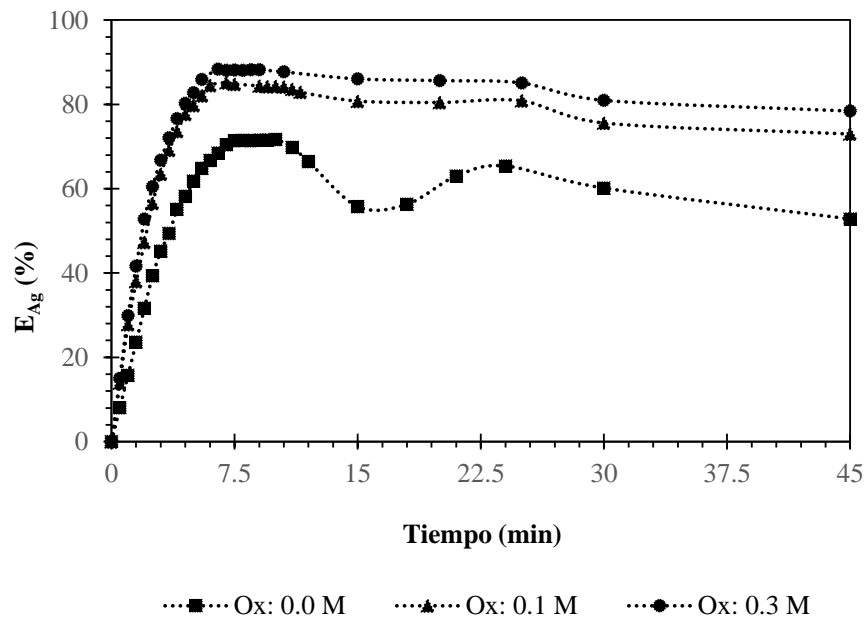


Figura 3.13. Curvas de disolución del proceso de lixiviación de los lodos Pb-Zn a [Ox]= 0, 0.1 y 0.3 mol L⁻¹, a pH= 2, 30°C, 600 min⁻¹, [Tu]= 0.3 mol L⁻¹, r₀= 19 μm.

Este comportamiento se explica mediante la observación del diagrama de distribución de especies para el sistema Fe³⁺-H₂O-C₂O₄²⁻ en la Figura 1.6. Por ejemplo, a pH= 2, que es el valor considerado en las pruebas, existen 4 posibles complejos: 4% de [Fe(C₂O₄)⁺], 7% de [Fe(C₂O₄)₃³⁻], 24% de Fe³⁺ y 65% de [Fe(C₂O₄)₂⁻], siendo esta última la especie predominante. La presencia de este complejo como una especie predominante en las condiciones de pH aquí estudiadas, garantizaría el uso de oxalato como agente ligante de los iones oxidantes producidos durante la lixiviación de los lodos Pb-Zn. Su uso: i) disminuye la competencia de estos iones por la tiourea; ii) genera un incremento en la extracción de plata, iii) disminuye la oxidación del agente lixivante; y iv) evita un consumo alto de tiourea.

Al existir una mayor estabilidad de la tiourea en la solución, la eficiencia de complejación entre plata y tiourea se incrementó desde 71.69% a 85.15% y 88.36%, para 0.1 y 0.3 mol L⁻¹ de C₂O₄²⁻ respectivamente. Otra ventaja del uso de este reactivo es la velocidad de reacción para alcanzar una extracción máxima, la cual disminuye a 7 y 6.5 min para concentraciones de 0.1 y 0.3 mol L⁻¹ de oxalato, respectivamente. El ORP de la solución permanece por debajo (408 mV/SHE y 434 mV/SHE) del requerido para la oxidación de la tiourea (437–447 mV/SHE), debido a la posible presencia de los complejos (ecuaciones 1.47 – 1.51), aprovechando también la naturaleza reductora del oxalato al estabilizar el potencial del sistema a un valor menor al de la transformación de Tu/FDS.

La segunda comparación es entre las curvas a 0.1 y 0.3 mol L⁻¹, en ellas se observa un perfil constante de disolución de plata sin puntos de inflexión, como ya se había comentado. Se observa que al disminuir la concentración de oxalato de 0.3 a 0.1 mol L⁻¹ se reduce la extracción de plata en un 3.21%. En ese sentido, trabajar con un valor ≥ 0.1 mol L⁻¹ de oxalato será adecuado, por lo que para el análisis cinético se eligió 0.2 mol L⁻¹ C₂O₄²⁻.

Para establecer la cantidad de tiourea a usar, se efectuó un comparativo entre 3 experimentos de disolución de plata. La concentración de tiourea se varió en 0, 0.1 y 0.3 mol L⁻¹, estas pruebas se efectuaron a condiciones constantes de pH= 2, r_o= 19 μ m, ω = 600 min⁻¹, 5 g de muestra, t= 30 min de reacción y [Ox]= 0.2 mol L⁻¹. Los resultados se muestran en la gráfica de la Figura 3.14, y los valores se encuentran en el Apéndice III. En las curvas donde hay presencia de tiourea se muestra un perfil constante de disolución de plata sin puntos de inflexión como en la Figura 3.12, pero sí con una ligera disminución después del porcentaje de extracción máxima. Se observa también que, al disminuir la concentración de tiourea de 0.3 a 0.1 mol L⁻¹, la obtención de plata es de 89.19% y 85.81%, respectivamente. Brooy et al. (1994), reportan que el incremento en la concentración de tiourea conlleva a su degradación, esto se puede corroborar con la curva de disolución a 0.3 mol L⁻¹, ya que a pesar de que lleva una tendencia constante, después de los 6 min muestra una ligera caída que podría significar la oxidación del reactivo. En ese sentido, se consideró usar 0.2 mol L⁻¹ de tiourea para el estudio del análisis cinético.

Cabe destacar que, en la lixiviación a condiciones similares, pero en ausencia de tiourea, no se detectó plata en ninguna de las muestras tomadas, a pesar de que el ácido sulfúrico mantiene la

condición ácida adecuada para que la plata sea disuelta de los lodos Pb-Zn. Así, sin la presencia de un agente complejante que mantenga a este elemento estable en la solución, difícilmente se podrá extraer. De esta manera, la adición de la tiourea demuestra el efecto complejante necesario para la extracción de plata.

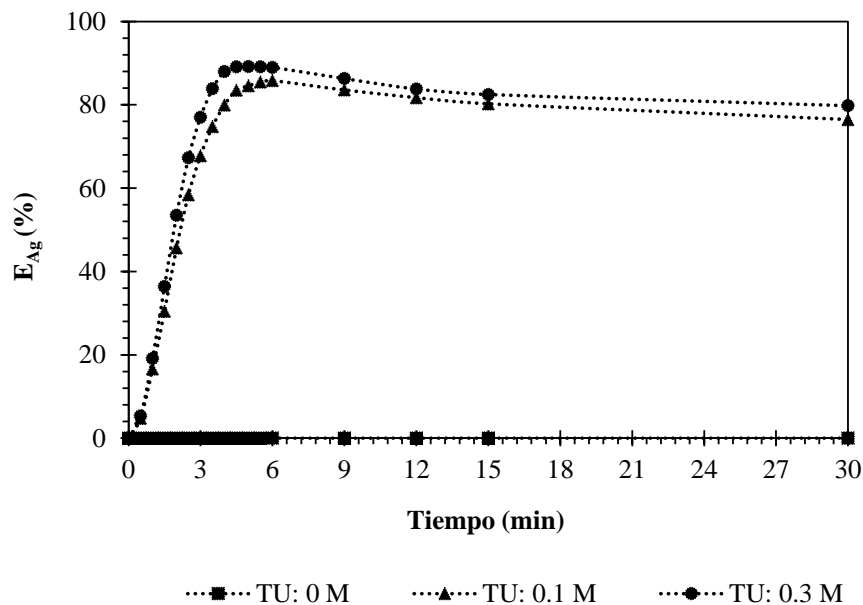


Figura 3.14 Curvas de disolución del proceso de lixiviación de los lodos Pb-Zn a $[Tu]= 0.3, 0.1$ y 0 mol L^{-1} , a $\text{pH}= 2$, $[\text{Ox}]= 0.2 \text{ M}$, 30°C , 600 min^{-1} , $r_o= 19 \mu\text{m}$.

Para establecer la cantidad de muestra a usar, se efectuó un comparativo entre 3 experimentos usando 2 g/L , 6 g/L y 10 g/L ($1, 3$ y 5 g de lodos Pb-Zn en 500 ml) empleando un tamaño de partícula $r_o= 19 \mu\text{m}$ (0.367 g L^{-1}), en una solución a $\text{pH}= 2$, $[Tu]= 0.2 \text{ mol L}^{-1}$, $[Tu]= 0.2 \text{ mol L}^{-1}$, $r_o= 19 \mu\text{m}$, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$ y $t= 30 \text{ min}$ de reacción. Los resultados se muestran en la gráfica de la Figura 3.15, y los valores se encuentran tabulados en el Apéndice III.

La Figura 3.15 muestra un ligero aumento en la extracción de plata conforme se disminuye la cantidad de lodos Pb-Zn, obteniendo 87.63 , 86.13 y 85.47% para $1, 3$ y 5 g , respectivamente. Este efecto puede estar relacionado con la relación entre los reactivos (lixiviantes complejantes en el sistema), y la cantidad de muestra, una cantidad menor de lodos Pb-Zn tendrá lugar a una mayor disposición de reactivos para la disolución de plata, dando tiempos cortos de extracción

(3, 4 y 5.5 min), mientras que, para una cantidad mayor de muestra comienza a notarse el consumo rápido en los reactivos.

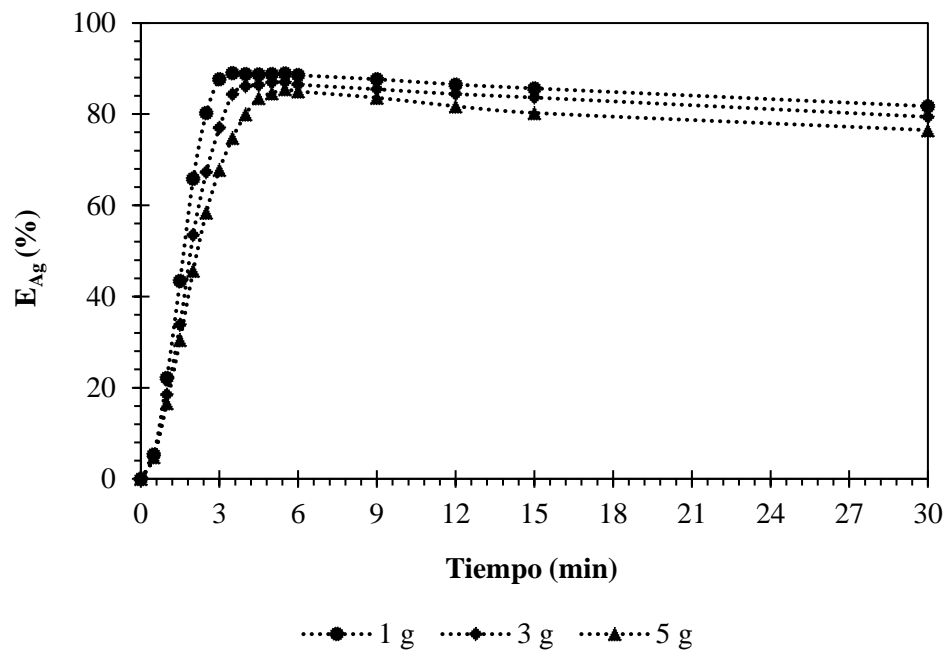


Figura 3.15 Curvas de disolución del proceso de lixiviación de los lodos Pb-Zn a $S/L= 2, 6$ y 10 ($r_o= 19 \mu\text{m}$) en una solución de $[\text{Tu}]= 0.2 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{Ox}]= 0.2 \text{ M}$, $\text{pH}= 2$, 30°C , 600 min^{-1} .

El potencial redox medido experimentalmente se mantiene por debajo del potencial redox Tu/DFS, sin embargo, a medida que aumenta la cantidad de muestra el ORP también aumenta en 428, 431 y 435 mV/SHE, este comportamiento puede estar asociado a la liberación de iones Fe^{3+} y Cu^{2+} y el consumo de Tiourea.

Con estos resultados se considera utilizar 5 g de lodos Pb-Zn ya que la extracción entre 1g y 5 g es significativamente menor y el tiempo de reacción podría favorecer un lapso adecuado para el muestreo en el estudio cinético.

Una velocidad de agitación de $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$ para esta cantidad de muestra favoreció un mezclado homogéneo para mantener los sólidos suspendidos en el reactor, pero sin generar una turbulencia excesiva.

Con el estudio de los efectos de estos parámetros se establecieron las condiciones constantes para la lixiviación de plata de los lodos Pb-Zn con H_2SO_4 -tiourea-oxalato, los cuales fueron:

$m_{\text{Pb-Zn}} = 5 \text{ g}$, $V_{\text{solución}} = 0.5 \text{ L}$, $[\text{Tu}] = 0.2 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.025 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 2$, $[\text{Ox}] = 0.2 \text{ mol L}^{-1}$, $T = 30^\circ\text{C}$, $r_o = 19 \mu\text{m}$, $\omega = 600 \text{ min}^{-1}$.

3.3 Modelo cinético del sistema

En trabajos previos usando H_2SO_4 para compuestos y condiciones similares a los estudiados en este proyecto, se ha comprobado que el modelo cinético de núcleo decreciente para partículas esféricas sin la formación de capa de productos, con reacción química como etapa controlante, describe mejor la disolución de plata en medio ácido (Reyes et al., 2016; Gonzalez-Ibarra et al., 2016; Reyes et al., 2017; Calla-Choque y Lapidus, 2021; Islas et al., 2021).

Para comprobar cuál modelo cinético describe el sistema estudiado, se realizó un experimento con las siguientes condiciones: $m_{\text{Pb-Zn}} = 5 \text{ g}$, $V_{\text{solución}} = 0.5 \text{ L}$, $[\text{Tu}] = 0.2 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.025 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0.01 \text{ M}$, $\text{pH} = 2$, $[\text{Ox}] = 0.2 \text{ mol L}^{-1}$, $T = 30^\circ\text{C}$, $r_o = 19 \mu\text{m}$ y $\omega = 600 \text{ min}^{-1}$. Para este experimento los sólidos fueron recuperados a diferentes intervalos de tiempo y tratados de acuerdo al apartado 2.2 para hacer el análisis del modelo mediante MEB-EDS.

Los resultados de las micrografías y análisis puntual de EDS en la Figura 3.16 muestran físicamente el avance de la reacción, donde una partícula de jarosita es parcialmente reaccionada, mostrando una disminución de tamaño conforme avanza el tiempo de reacción, y los iones (subproductos fluidos) difundirían hacia la solución. Cabe resaltar que en la Figura 3.16 c) se muestra una partícula de $\approx 5 \mu\text{m}$, que corresponde a una partícula de PbSO_4 , que como se mencionó anteriormente es insoluble a estas condiciones de trabajo ($K_{\text{ps}} = 1.6 \times 10^{-8}$).

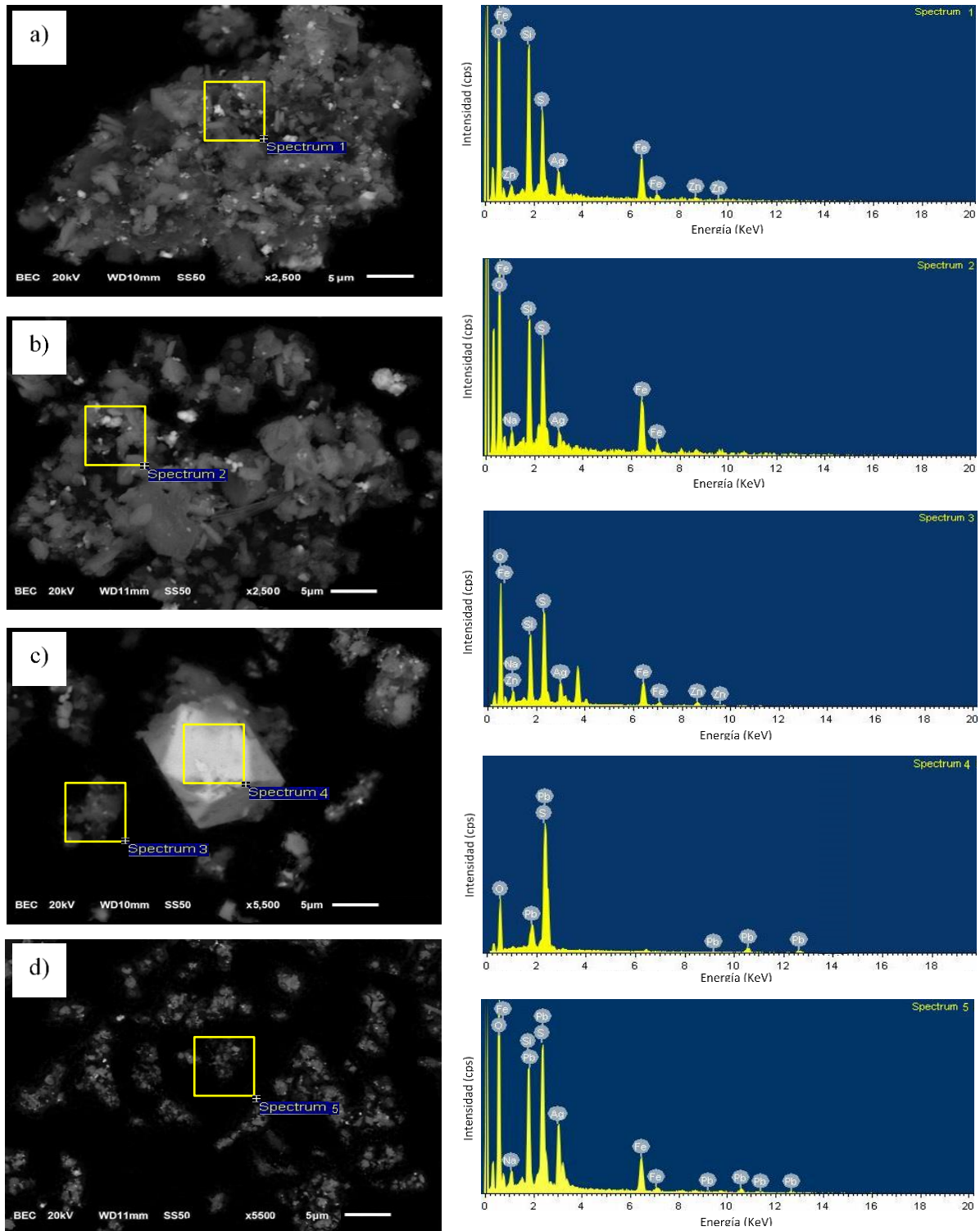


Figura 3.16 Partículas de jarosita en los lodos Pb-Zn parcialmente descompuestos a diferentes tiempos de reacción: a) 1 min; b) 3 min; c) 4 min; y d) 5 min; y análisis puntual con espectro de energía (MEB-EDS) (5 g de muestra, [Tu] = 0.2 M, [Ox] = 0.2, pH = 2, 30°C, $\omega = 600 \text{ min}^{-1}$, $r_0 = 19 \text{ }\mu\text{m}$).

3.4 Etapa controlante del sistema

Para verificar la etapa controlante de la reacción de disolución de plata se consideraron los resultados del experimento anterior (Apartado 3.3). Para ello, las muestras de alícuotas extraídas a diferentes intervalos de tiempo se trataron de acuerdo al punto 6 del apartado 2.3.3 y se analizaron por EAA para determinar la concentración de plata lixiviada, cuyos resultados en función de conversión y tiempo de reacción se muestran en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4 X_{Ag} vs. t y evaluación de las ecuaciones de control de la velocidad (5 g de muestra, $[Tu] = 0.2 \text{ mol L}^{-1}$, $[Ox] = 0.2 \text{ mol L}^{-1}$, $[H_2SO_4] = 0.025 \text{ mol L}^{-1}$, $pH = 2$, 30°C , $\omega = 600 \text{ min}^{-1}$, $r_o = 19 \mu\text{m}$).

Modelo:			Difusión a través de la película		Reacción química	Difusión a través de la capa de ceniza
Tiempo (min)	Fracción en peso X_{Ag}	Extracción de Ag $\%E_{Ag}$	Partícula esférica $X_{Ag} = k_{exp} t$	Partícula pequeña $(1-X_{Ag})^{2/3} = k_{exp} t$	Partícula esférica/Partícula pequeña $1-(1-X_{Ag})^{1/3} = k_{exp} t$	Partícula esférica $1-3(1-X_{Ag})^{2/3} + 2(1-X_{Ag}) = k_{exp} t$
0.0	0.000	0.00	0.000	0.000	0.000	0.000
0.5	0.055	4.82	0.055	0.028	0.019	0.037
1.0	0.207	18.21	0.207	0.110	0.075	0.016
1.5	0.377	33.08	0.377	0.270	0.146	0.058
2.0	0.559	49.08	0.559	0.336	0.239	0.420
2.5	0.705	61.89	0.705	0.456	0.334	0.260
3.0	0.816	71.65	0.816	0.676	0.431	0.397
3.5	0.900	79.03	0.900	0.683	0.535	0.784
4.0	0.958	84.14	0.958	0.795	0.652	0.721
4.5	0.987	86.66	0.987	0.944	0.763	0.858
5.0	0.998	87.65	0.998	0.954	0.871	0.983
5.5	1.000	87.83	1.000	1.000	1.000	1.000
6.0	0.996	87.48	0.996	0.975	0.841	0.932
9.0	0.970	85.20	0.970	0.827	0.689	0.903
12.0	0.939	82.52	0.939	0.754	0.607	0.659
15.0	0.927	81.40	0.927	0.825	0.582	0.621
30.0	0.888	77.97	0.888	0.665	0.518	0.767
R² =			0.929	0.982	0.993	0.965

Con estos resultados se construyó la gráfica de la Figura 3.17, que muestra el efecto del tiempo sobre la conversión de plata (X_{Ag}) en la reacción de los lodos Pb-Zn con H_2SO_4 -tiourea-oxalato. Se esperaba que la curva de disolución presentara una tendencia tipo “S”; es decir, la suma de las tres etapas cinéticas: período de inducción, período de conversión progresiva y zona de

estabilización o estado estacionario. En los resultados solo se perciben las dos últimas etapas, esto probablemente debido a que las condiciones de trabajo en este sistema aceleran la velocidad de reacción conduciendo a tiempos muy cortos de reacción, por lo que se asume no hay tiempo de inducción.

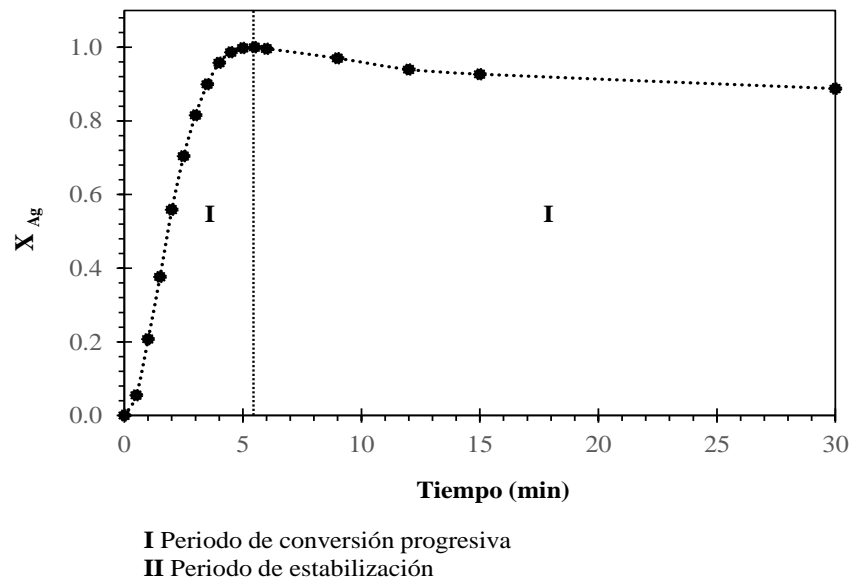


Figura 3.17 Curva de disolución de la plata en los lodos Pb–Zn a las siguientes condiciones: (5 g de muestra, $[Tu] = 0.2 \text{ mol L}^{-1}$, $[Ox] = 0.2 \text{ mol L}^{-1}$, $[H_2SO_4] = 0.025 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 2$, 30°C , $\omega =$

El inicio de la etapa del periodo de conversión progresiva, en este sistema, comienza cuando se presenta una disminución marcada en el cambio de pH, y se resalta inmediatamente con el incremento significativo de la fracción o concentración de plata. Estas características al inicio de la experimentación muestran que el sistema efectivamente carece de tiempo de inducción. Finalmente, cuando la concentración de plata no cambia, se considera que el sistema alcanza el estado estacionario, o zona de estabilización donde se asume que la reacción ha alcanzado el equilibrio.

Para determinar la etapa controlante que describe este sistema, se evaluaron las expresiones conversión-tiempo de las ecuaciones 1.79, 1.88, 1.94 y 1.104 para partículas esféricas del modelo de núcleo decreciente. Una representación de estos modelos cinéticos vs. tiempo debe ser lineal, con un coeficiente de determinación lineal igual a 1 y con una pendiente igual a k_{exp} .

Para comprobar los modelos se consideraron los datos de la Tabla 3.4, y se construyó la Figura 3.18.

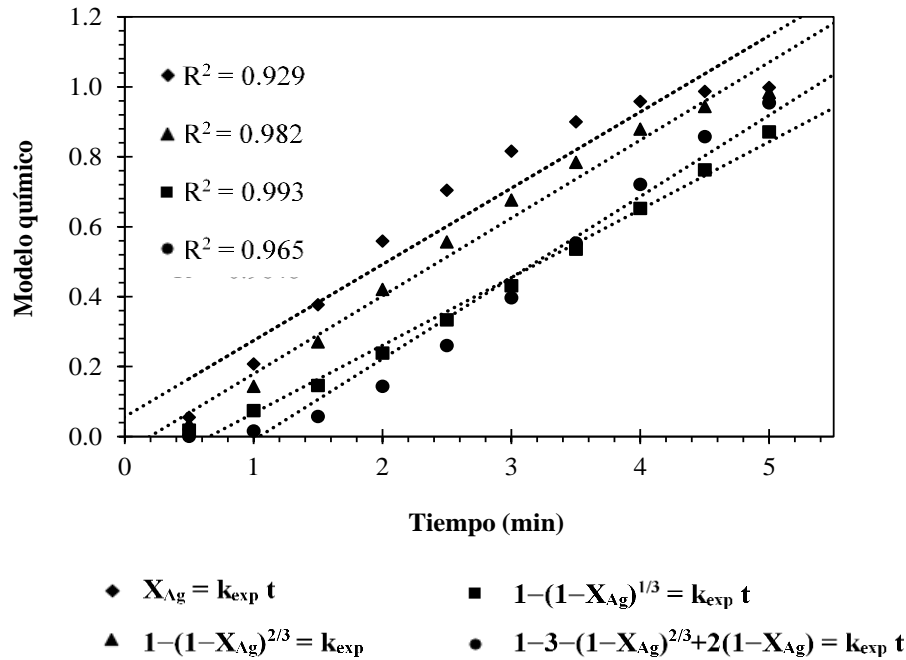


Figura 3.18 Evaluación de los modelos cinéticos correspondientes a las etapas de control (5 g de muestra, $[Tu] = 0.2 \text{ mol L}^{-1}$, $[Ox] = 0.2 \text{ mol L}^{-1}$, $[H_2SO_4] = 0.025 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 2$, 30°C , $\omega = 600 \text{ min}^{-1}$, $r_o = 19 \mu\text{m}$).

Para la Figura 3.18 y de acuerdo con los valores de R^2 , el modelo que describe mejor los resultados es control por reacción química con $R^2 = 0.993$. Esto confirma que el modelo cinético de núcleo decreciente con reacción química como etapa controlante describe satisfactoriamente el periodo de conversión progresiva. Por tanto, la lixiviación de plata contenida en los lodos Pb-Zn con H_2SO_4 -tiourea-oxalato puede describirse mediante la reacción química de la ecuación 1.94.

Cuando la reacción química es la etapa controlante, la velocidad de reacción no depende de la presencia o ausencia de la capa de subproductos sólidos, (Ballester et al., 2000). La variación de la velocidad de reacción es función del consumo de sólido (ecuación 1.65), puede describirse según la ecuación 3.1:

$$\text{velocidad de reacción de B} = -\frac{1}{S} \left(\frac{dn_B}{dt} \right) = k \prod C_{Ai}^n \quad (3.1)$$

donde n_B es el número de moles de sólido B, t es el tiempo, k es la constante de velocidad, $\prod C_{Ai}^n$ es el producto de las concentraciones de reactivos fluidos y n es el orden de reacción. Para el presente trabajo $\prod C_{Ai}^n$ se define de la siguiente manera:

$$C_{Ai}^n = [Tu]^\alpha [H_3O^+]^\beta [Ox]^\gamma \quad (3.2)$$

donde $[Tu]$ es la concentración del agente de lixiviación (tiourea), $[H_3O^+]$ es la concentración de iones H^+ (calculada a partir del pH), $[Ox]$ es la concentración de oxalato, α , β y γ corresponden a pseudo órdenes de reacción de cada reactivo.

La ecuación 3.3 se obtiene reemplazando la ecuación 3.2 y 1.91, integrando de r_0 a r_c y de 0 a t se tiene:

$$1 - \frac{r_c}{r_0} = \frac{k[Tu]^\alpha [H_3O^+]^\beta [Ox]^\gamma}{\rho_B r_0} t \quad (3.3)$$

Considerando la dificultad de obtener experimentalmente r_c en función del tiempo, la fracción del sólido que ha reaccionado se considera como (Ballester et al., 2000; Levenspiel, 2010):

$$X = \frac{\text{volumen reaccionado}}{\text{volumen inicial}} = 1 - \left(\frac{r_c}{r_0}\right)^3 \quad (3.4)$$

Finalmente:

$$1 - (1 - X)^{1/3} = \frac{k[Tu]^\alpha [H_3O^+]^\beta [Ox]^\gamma}{\rho_B r_0} t \quad (3.5)$$

Donde k_{exp} se define como la constante experimental de velocidad de reacción:

$$k_{exp} = \frac{k[Tu]^\alpha [H_3O^+]^\beta [Ox]^\gamma}{\rho_B r_0} \quad (3.6)$$

Entonces, si los experimentos de lixiviación de plata se llevan a valores constantes de r_0 , $[Tu]$, $[H_3O^+]$, $[Ox]$ y T, la conversión X se obtiene en función del tiempo, y una gráfica de $1 - (1 - X)^{1/3}$ contra t debe resultar en un comportamiento lineal y la pendiente de la recta corresponderá a k_{exp} .

3.5 Cinética química en la lixiviación de lodos Pb-Zn con H₂SO₄-Tu-Ox

Para el estudio cinético se establecieron las condiciones para valorar el efecto de: concentración de tiourea, ácido sulfúrico, oxalato de sodio, temperatura, diámetro de partícula, y velocidad de agitación; en la velocidad de reacción. A partir de los valores obtenidos en los experimentos preliminares del análisis del apartado 3.2; se eligió un rango de condiciones, valores máximos y mínimos bajo la consideración de la cinética química clásica:

1. Concentración de tiourea: el intervalo fue de 0.3 – 0.003 mol L⁻¹, considerando 0.2 mol L⁻¹ como concentración constante para todas las pruebas en la experimentación.
2. Concentración de oxalato: de 0.3 – 0.003 mol L⁻¹, y 0.2 mol L⁻¹ fue la concentración que se mantuvo constante para todas las pruebas.
3. Concentración de ácido sulfúrico: se emplearon valores entre 0.005 a 1 mol L⁻¹ y se estableció como valor constante para todas las pruebas 0.025 mol L⁻¹.
4. Temperatura: El intervalo de trabajo fue de 15 – 70°C, mientras que 30°C fue la base para la experimentación.
5. Velocidad de agitación: Se trabajó un rango de 500 – 900 min⁻¹, y como base para la experimentación se consideró 600 min⁻¹.
6. Tamaño de partícula: El tamaño comprendió diámetros de 20 – 149 μm, usando como base 38 μm para las pruebas de experimentación.

En la Tabla 3.5 se muestra la matriz de las condiciones de trabajo de todos los experimentos de lixiviación de plata, y los resultados se muestran en el Apéndice IV.

En los resultados del Apéndice IV se ve gráficamente que todos los experimentos de lixiviación de lodos Pb-Zn con el sistema tiourea-ácido sulfúrico-oxalato, se ajustan al requerimiento lineal de la expresión del modelo de núcleo decreciente con control químico representado en la ecuación (1.94) para el periodo de conversión progresiva. En la Figura 3.18, se presenta el requerimiento lineal del experimento utilizado para determinar el modelo cinético y la etapa controlante (Apartado 3.3 y 3.5).

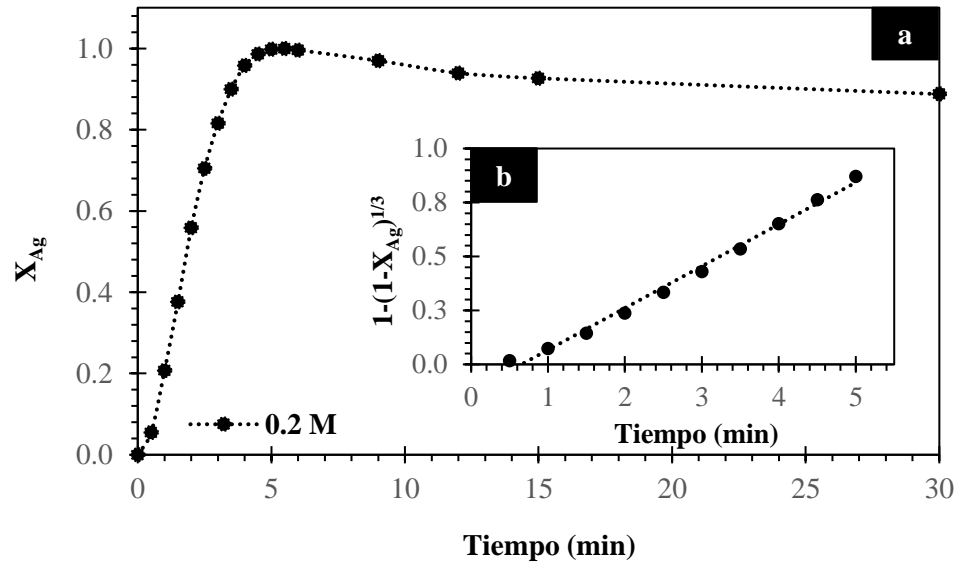


Figura 3.18 (a) Curva de descomposición. (b) modelo de núcleo decreciente con control químico (5 g de muestra, $[Tu] = 0.2 \text{ mol L}^{-1}$, $[Ox] = 0.2 \text{ mol L}^{-1}$, $[H_2SO_4] = 0.025 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 2$, 30°C , $\omega = 600 \text{ min}^{-1}$, $r_o = 19 \text{ }\mu\text{m}$).

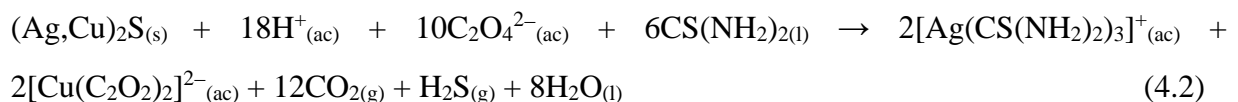
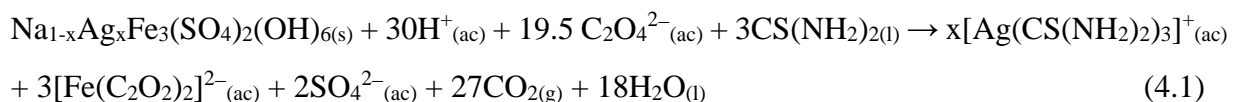
Tabla 3.5 Condiciones de trabajo de la lixiviación de Ag de los lodos Pb-Zn con H₂SO₄-tiourea-oxalato.

Efecto	[H ₂ SO ₄] (mol L ⁻¹)	pH	[H ₃ O ⁺] (mol L ⁻¹)	[Ox] (mol L ⁻¹)	[TU] (mol L ⁻¹)	T (K)	r _o (μm)	ω (min ⁻¹)
[Tu]	0.025	2.00	0.01	0.2	0.3	303.15	19	600
	0.025	2.00	0.01	0.2	0.1	303.15	19	600
	0.025	2.00	0.01	0.2	0.07	303.15	19	600
	0.025	2.00	0.01	0.2	0.05	303.15	19	600
	0.025	2.00	0.01	0.2	0.01	303.15	19	600
	0.025	2.00	0.01	0.2	0.007	303.15	19	600
	0.025	2.00	0.01	0.2	0.003	303.15	19	600
[H ₂ SO ₄]	0.005	2.52	0.003	0.2	0.2	303.15	19	600
	0.010	2.15	0.007	0.2	0.2	303.15	19	600
	0.025	2.00	0.010	0.2	0.2	303.15	19	600
	0.100	1.30	0.050	0.2	0.2	303.15	19	600
	0.250	1.00	0.100	0.2	0.2	303.15	19	600
	0.500	0.52	0.302	0.2	0.2	303.15	19	600
	1.000	0.15	0.708	0.2	0.2	303.15	19	600
[Ox]	0.025	2.00	0.01	0.3	0.2	303.15	19	600
	0.025	2.00	0.01	0.1	0.2	303.15	19	600
	0.025	2.00	0.01	0.07	0.2	303.15	19	600
	0.025	2.00	0.01	0.05	0.2	303.15	19	600
	0.025	2.00	0.01	0.01	0.2	303.15	19	600
	0.025	2.00	0.01	0.007	0.2	303.15	19	600
	0.025	2.00	0.01	0.003	0.2	303.15	19	600
T	0.025	2.13	0.007	0.2	0.2	288.15	19	600
	0.025	2.08	0.008	0.2	0.2	293.15	19	600
	0.025	2.00	0.010	0.2	0.2	303.15	19	600
	0.025	1.91	0.012	0.2	0.2	313.15	19	600
	0.025	1.87	0.013	0.2	0.2	323.15	19	600
	0.025	1.83	0.015	0.2	0.2	333.15	19	600
r _o	0.025	2.00	0.01	0.2	0.2	303.15	10	600
	0.025	2.00	0.01	0.2	0.2	303.15	12.5	600
	0.025	2.00	0.01	0.2	0.2	303.15	19	600
	0.025	2.00	0.01	0.2	0.2	303.15	22	600
	0.025	2.00	0.01	0.2	0.2	303.15	26.5	600
	0.025	2.00	0.01	0.2	0.2	303.15	31.5	600
	0.025	2.00	0.01	0.2	0.2	303.15	35.7	600
ω	0.025	2.00	0.01	0.2	0.2	303.15	19	300
	0.025	2.00	0.01	0.2	0.2	303.15	19	400
	0.025	2.00	0.01	0.2	0.2	303.15	19	500
	0.025	2.00	0.01	0.2	0.2	303.15	19	600
	0.025	2.00	0.01	0.2	0.2	303.15	19	700
	0.025	2.00	0.01	0.2	0.2	303.15	19	800
	0.025	2.00	0.01	0.2	0.2	303.15	19	900

4. Análisis cinético y optimización de la lixiviación de plata contenida en lodos Pb-Zn.

4.1 Descomposición, lixiviación y complejación de la plata en los lodos Pb-Zn con ácido sulfúrico, tiourea y oxalato

El tratamiento de los lodos Pb-Zn se puede describir mediante un proceso conjunto de dos pasos (ecuaciones 4.1 – 4.2). El primero consiste en la adición de iones hidrógeno necesarios para promover la descomposición de los minerales con contenidos de plata (jarosita y sulfuro de plata). El segundo consiste en agregar la tiourea para mantener la plata en solución vía la formación de un complejo estable, y añadir el oxalato de sodio para dar las condiciones reductoras, formando CO_2 y produciendo un complejo con iones hierro y cobre, producidos en el proceso de la descomposición de la jarosita y la estromeyerita. Estos procesos quedan descritos mediante las siguientes reacciones químicas:



La Figura 4.1 muestra esquemáticamente los pasos más importantes para la descomposición, lixiviación y complejación de la plata presente en la jarosita y en la estromeyerita. La liberación en forma iónica de elementos como plata, cobre y hierro, presentes en las asociaciones mineralógicas, son un indicador directo de la descomposición de las estructuras minerales. Este evento surge por la adición del ácido que proporciona los $[\text{H}_3\text{O}^+]$. Una vez que los metales son disueltos, el ion oxalato y la tiourea actúan sobre los cationes afines formando complejos estables en la solución, el oxalato con los iones de hierro y cobre y la tiourea con los iones de plata. Este tratamiento resulta adecuado para estabilizar la plata en la solución para el desarrollo del estudio cinético de los lodos Pb-Zn en medio ácido, los complejos formados a las condiciones de trabajo en este sistema se pueden establecer en el diagrama Eh-pH de las Figuras 1.5 y 1.6.

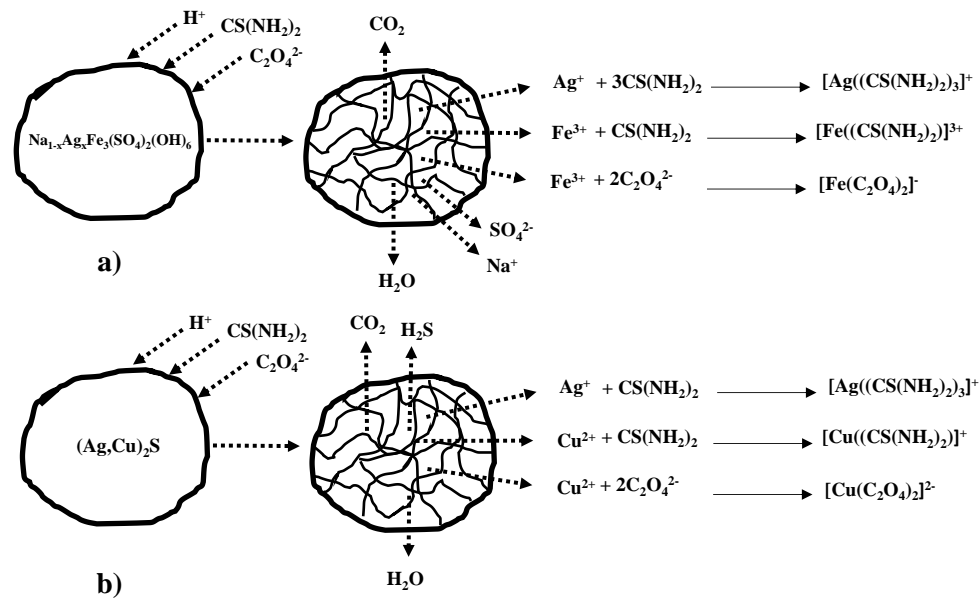


Figura 4.1 Esquema de la lixiviación de plata con ácido sulfúrico, tiourea y oxalato en las fases minerales de los lodos Pb-Zn. a) natrojarosita con plata en solución sólida; b) acantita con cobre en solución sólida (estromeyerita).

4.2 Evaluación de los efectos en la disolución de plata de los lodos Pb-Zn en medio ácido con tiourea y oxalato

Las gráficas de las Figuras 4.2 – 4.7 representan todos los resultados de los experimentos en el estudio cinético: las curvas de la fracción de plata, las líneas obtenidas después de aplicar el modelo de núcleo decreciente con control químico, las curvas de disolución, las curvas de la extracción de plata, las curvas del efecto de la extracción de plata contra las condiciones de cada una de las variables de estudio, y las curvas del efecto de la extracción de la plata contra el potencial redox experimental a 15 min de reacción de cada una de las variables de estudio.

Los experimentos mostraron un cambio de pH, principalmente al comienzo de la reacción. Esta variación se relaciona con el consumo de iones H_3O^+ que corresponde a periodos cortos de inducción; es decir, estas gráficas se distinguen especialmente por carecer de un periodo de inducción debido a la rapidez de la reacción derivada de las condiciones de trabajo. Por lo tanto, en las curvas de disolución solo es posible ver un periodo de conversión progresiva, en el cual la concentración de plata en la solución aumenta hasta un estado de estabilización, el cual indica que el proceso ha finalizado (periodo de estabilización).

a) Concentración de tiourea

En la Figura 4.2 (a) se muestran las curvas de la fracción de plata en función de la concentración de tiourea, en la Figura 4.2 (b) se presentan los ajustes correspondientes al modelo de núcleo decreciente con control químico. Ambas gráficas se obtuvieron a partir de los resultados de las curvas de la disolución de plata de la Figura 4.2 (c), y la extracción de plata se muestra en la Figura 4.2 (d).

Los resultados gráficos de la evaluación de la concentración de tiourea muestran que hay un aumento gradual en la disolución de plata, así como en la pendiente k_{exp} conforme se incrementa la concentración del agente lixivante. Esto indica que el sistema requiere suficiente cantidad de tiourea para favorecer la complejación con los iones de plata que se han liberado en la solución.

En la gráfica de la Figura 4.2 (e) se presentan los resultados de la extracción de plata cuando $X_{Ag} = 1$ en cada una de las condiciones estudiadas de esta variable. La extracción de plata se determinó con respecto al contenido total de la muestra sólida de la malla #-400+500 que corresponde a un radio de partícula de 19 μm , acotación con la cual se efectuaron todos los experimentos de lixiviación. La máxima extracción de plata de 89.19% se obtuvo utilizando la concentración más alta de tiourea (0.3 mol L^{-1}), los resultados generales se muestran en la Tabla 4.1.

Los datos de potencial redox medidos correspondientes a 15 min de reacción de la Figura 4.2 (f) y Tabla 4.1 muestran que, hay un incremento en el valor de potencial conforme se agrega más cantidad de tiourea; sin embargo, estos valores son inferiores al potencial reportado para la oxidación de la misma (443 mV/SHE).

Tabla 4.1 Resultados generales de extracción de plata y potenciales redox medidos en el efecto concentración de tiourea.

[Tu] (mol L^{-1})	0	0.003	0.007	0.01	0.05	0.07	0.1	0.3
E_{Ag} (%)	0	44.71	52.09	55.59	69.74	72.9	85.81	89.19
E_h (mV/SHE)	420	420.5	421	422.1	423.2	424	425	435

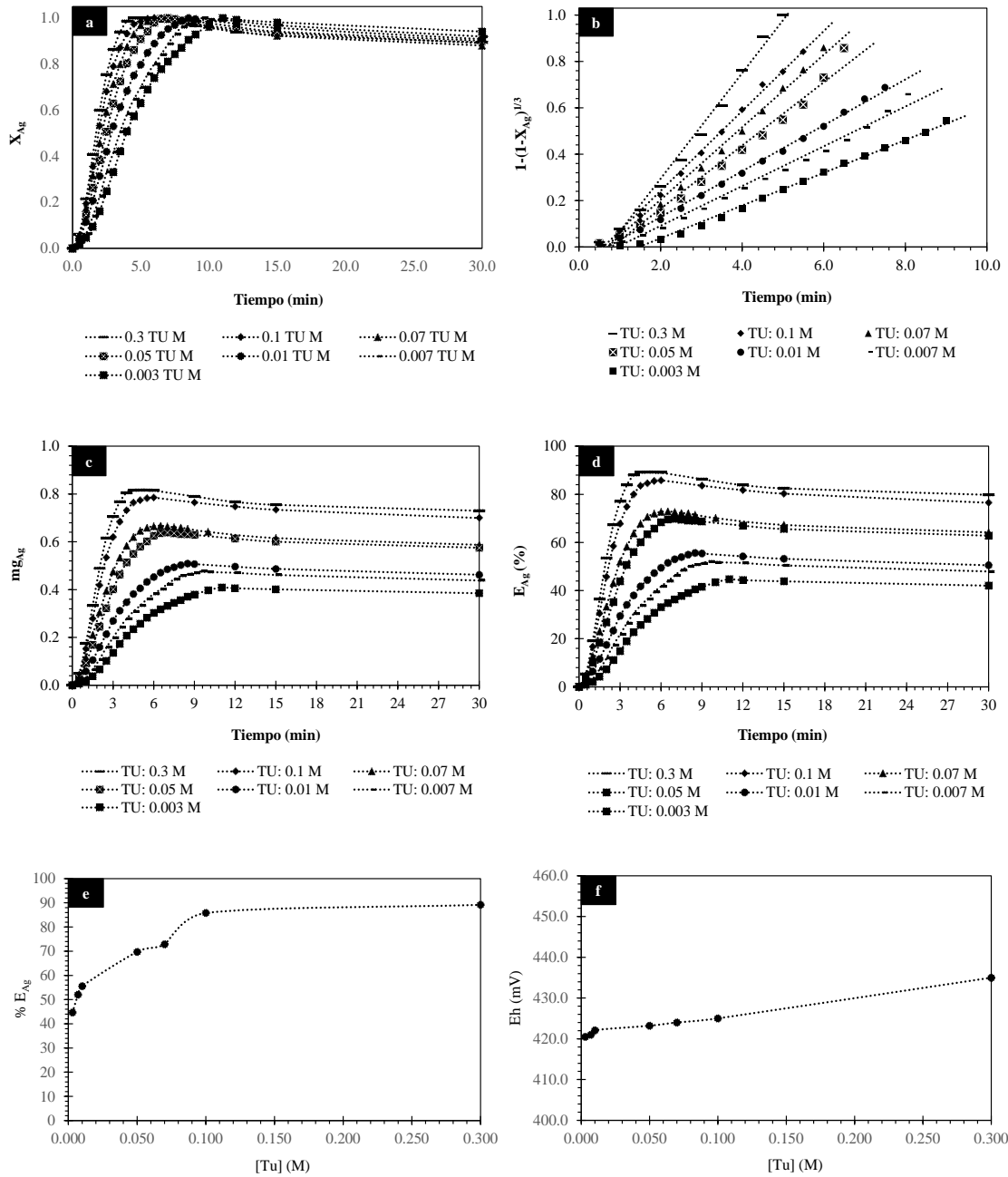


Figura 4.2 Efecto de la concentración de tiourea: 5 g de muestra, $[H_3O^+] = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$, $[Ox] = 0.2 \text{ mol L}^{-1}$, $T = 30^\circ\text{C}$, $r_o = 19 \mu\text{m}$. a) curvas de la fracción de plata; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico, $1-(1-X_{Ag})^{1/3}$; c) curvas de la disolución de plata; d) curvas de la extracción de plata; e) curvas del efecto de la extracción de plata vs el intervalo de valores de la variable de estudio; y f) curvas del efecto de la extracción de plata vs. potencial redox experimental.

b) Concentración de ácido sulfúrico

La Figura 4.3 (a) presenta las curvas de la fracción de plata correspondiente al efecto de concentración de ácido sulfúrico, la Figura 4.3 (b) muestra el ajuste de los datos con el modelo de núcleo decreciente con control químico. Ambas gráficas se obtuvieron a partir de los resultados de las curvas de la disolución de plata mostradas en la Figura 4.3 (c), y la extracción de plata se presenta en la Figura 4.3 (d).

Los resultados de la evaluación de la concentración de ácido sulfúrico muestran que existe un incremento progresivo en la disolución de plata, así como en las pendientes k_{exp} , cuando aumenta la concentración del ácido sulfúrico, esto debido a que, para iniciar y favorecer la disolución de los minerales, es necesaria una concentración elevada de H_3O^+ dando lugar a una cinética de reacción más rápida. Estos valores concuerdan con lo reportado por McNulty (2001), Puigdomenech (2004), Calla-Choque et al. (2016), Calla-Choque y Lapidus (2020 y 2021).

En la gráfica de la Figura 4.3 (e) se presentan los resultados de cada una de las condiciones a estudiar en esta variable en la extracción de plata cuando $X_{Ag} = 1$, mostrando que la máxima extracción de plata a las condiciones aquí estudiadas es 97.61% a $[H_2SO_4] = 1 \text{ mol L}^{-1}$; es decir a un $pH = 0.15$. Los resultados de la extracción de plata se presentan en la Tabla 4.2.

Es indispensable mencionar que a las condiciones de ácido sulfúrico de 0.302 y 0.708 mol L^{-1} , los valores de potenciales correspondientes (443.5 y 444 mV/SHE) superan el valor límite de degradación de tiourea (443 mV/SHE) de acuerdo a la ecuación 1.35 y 1.37, lo que estaría generando los puntos de inflexión en las curvas de disolución de plata en las gráficas a, c y d de la Figura 4.3. Los valores de potencial redox medidos correspondientes a 15 min de reacción se muestran en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2 Resultados generales de extracción de plata y potenciales redox medidos en el efecto concentración de ácido sulfúrico.

$[H_2SO_4]$ (mol L^{-1})	0.005	0.01	0.025	0.1	0.25	0.5	1
E_{Ag} (%)	83.48	88.97	91.05	93.65	95.4	96.66	97.61
E_h (mV/SHE)	418.3	420	422	435	439	443.5	444

Caldeira y Ciminelli (1993), Örgül (1999), Örgül y Atalay (2002), Celik (2004), Oncel et al., (2005) y Chen (2008), han reportado que para $\text{pH} < 1.0$, la degradación de la tiourea incrementa el consumo del agente. Cuando la concentración de H_2SO_4 es 0.302 y 0.708 mol L^{-1} , los potenciales obtenidos fueron 443.5 y 444 mV/SHE y los valores de pH resultantes medidos fueron 0.52 y 0.15, respectivamente. Estos valores de pH obtenidos son menores al pH reportado para la degradación de tiourea, por lo que habría una degradación del agente lixivante de acuerdo a la ecuación 1.35 y 1.37. Esto estaría relacionado con el comportamiento de la Figura 4.3 a) en el periodo de 10 – 20 min, donde se observa una disminución de X_{Ag} conforme el pH es más ácido. Además, los valores de potencial medidos son acordes con lo reportado para la oxidación de tiourea (443 mV/SHE).

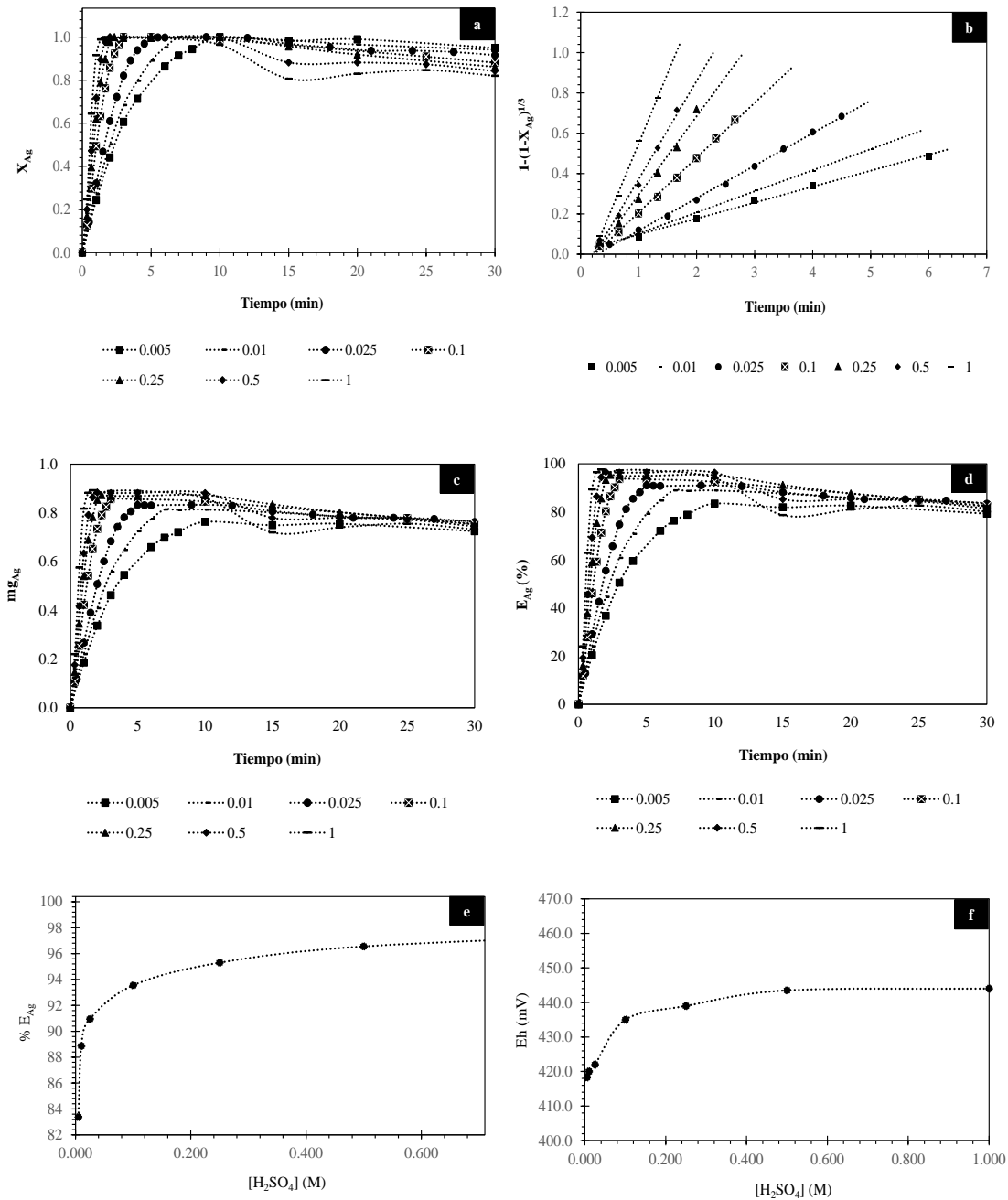


Figura 4.3 Efecto de la concentración de ácido sulfúrico: 5 g de muestra, $[Tu] = 0.2 \text{ mol L}^{-1}$, $[Ox] = 0.2 \text{ mol L}^{-1}$, $T = 30^\circ\text{C}$, $\omega = 600 \text{ min}^{-1}$, $r_0 = 19 \text{ }\mu\text{m}$. a) curvas de la fracción de plata; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico, $1-(1-X_{Ag})^{1/3}$; c) curvas de la disolución de plata; d) curvas de la extracción de plata; e) curvas del efecto de la extracción de plata vs el intervalo de valores de la variable de estudio; y f) curvas del efecto de la extracción de plata vs potencial redox experimental.

c) Concentración de oxalato

En la Figura 4.4 (a) se presentan las curvas de la fracción de plata obtenidas para el estudio del efecto de concentración de oxalato, la Figura 4.4 (b) muestra las líneas de ajuste de los datos experimentales usando el modelo de núcleo decreciente con control químico. Estas gráficas se obtuvieron a partir de los resultados de las curvas de la disolución de plata mostradas en la Figura 4.4 (c), y la extracción de plata se presenta en la Figura 4.4 (d).

Los resultados gráficos de la evaluación indican que conforme se incrementa la concentración del agente ligante, hay un aumento gradual en la disolución de plata. Esto es asociado a la complejación de los iones hierro y cobre por el oxalato, los cuales compiten con la plata para ser complejados por la tiourea.

Es importante resaltar que, para adiciones de concentración baja de oxalato, las curvas de disolución de plata muestran puntos de inflexión, lo cual se atribuye a la degradación o consumo rápido de la tiourea, debido a que la cantidad agregada aún no es suficiente para complejar los iones Fe^{3+} y Cu^{2+} presentes en la solución.

Los datos de potencial redox medidos correspondientes a 15 min de reacción, muestran que conforme se añade más cantidad de oxalato $\geq 0.1 \text{ mol L}^{-1}$, por un lado, evitaría la degradación de la tiourea dado que los valores de potencial son menores a 443 mV/SHE, y por otro, favorece la capacidad complejante de la tiourea con la plata ya que el porcentaje fue 88.36, y sin el $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ es de 71.69%. Los resultados se muestran en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3 Resultados generales de extracción de plata y potenciales redox medidos en el efecto concentración de oxalato.

[Ox] (mol L ⁻¹)	0	0.003	0.007	0.01	0.05	0.07	0.1	0.3
E _{Ag} (%)	71.69	79.46	80.36	81.19	83.81	84.17	85.15	88.36
E _h (mV/SHE)	452.7	452.2	451	450.5	446	442.8	438	435

A pesar de que existe un ligero incremento en la pendiente k_{exp} conforme aumenta la concentración de oxalato, los valores son muy similares (mostrando un comportamiento casi paralelo de las líneas de regresión), por lo que se considera que el efecto no es tan marcado como en el estudio de la concentración de tiourea y ácido sulfúrico. Esto es porque la velocidad

de reacción está directamente relacionada con la extracción de plata, y en este caso, el oxalato es un agente ligante dirigido a los iones hierro y cobre que son perjudiciales al sistema. Su presencia en la reacción impide y/o disminuye la complejación de la tiourea con estos iones, favoreciendo así la complejación con la plata.

En la gráfica de la Figura 4.4 (e) y en la Tabla 4.3 se presentan los resultados de cada una de las condiciones estudiadas en la extracción de plata cuando $X_{Ag} = 1$, mostrando que la máxima extracción está entre 0.1 y 0.3 mol L^{-1} , considerando 0.2 mol L^{-1} de oxalato como una concentración idónea para favorecer la complejación de Cu^{2+} y Fe^{3+} , y favorecer la complejación de tiourea con plata.

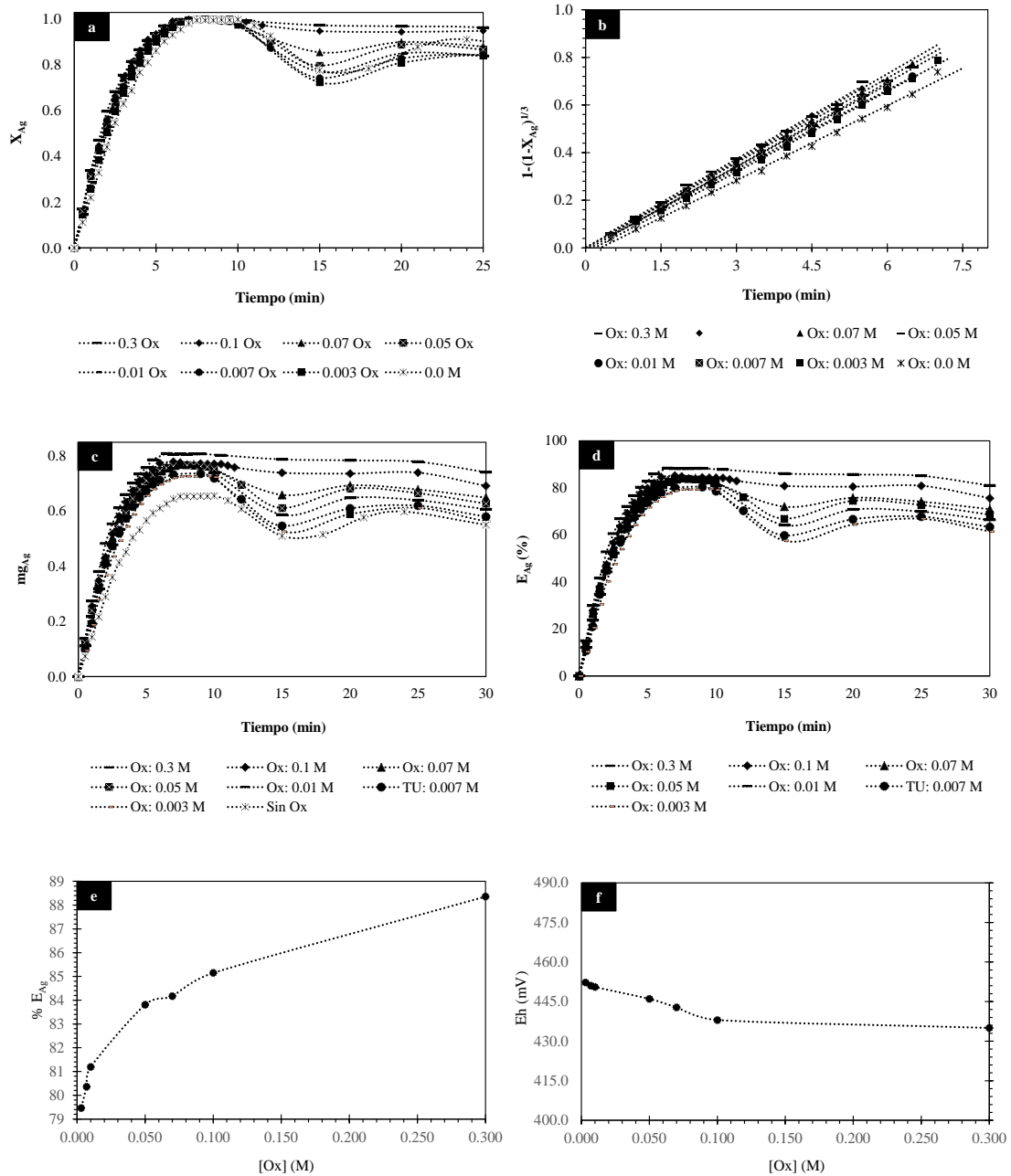


Figura 4.4 Efecto de la concentración de oxalato: 5 g de muestra, $[Tu] = 0.2 \text{ mol L}^{-1}$, $[H_3O^+] = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$, $T = 30^\circ\text{C}$, $\omega = 600 \text{ min}^{-1}$, $r_o = 19 \mu\text{m}$. a) curvas de la fracción de plata; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico, $1-(1-X_{Ag})^{1/3}$; c) curvas de la disolución de plata; d) curvas de la extracción de plata; e) curvas del efecto de la extracción de plata vs el intervalo de valores de la variable de estudio; y f) curvas del efecto de la extracción de plata vs potencial redox experimental.

d) Temperatura

En la Figura 4.5 (a) se presentan las curvas de la fracción de plata correspondientes al estudio del efecto de temperatura, la Figura 4.5 (b) exhibe las líneas de ajuste de los datos experimentales con el modelo de núcleo decreciente con control químico. Estas gráficas se obtuvieron a partir de los resultados de las curvas de la Figura 4.5 (c), y la extracción de plata se presenta en la Figura 4.5 (d).

Los resultados de la evaluación de la temperatura muestran que hay un aumento notable en la disolución de la plata conforme la temperatura aumenta. Este comportamiento es similar al observado con el pH o concentración de ácido sulfúrico; es decir, el promover la disolución de elementos contenidos en la estructura de minerales refractarios como la jarosita, requiere valores altos de temperatura y bajos de pH. Esto concuerda con lo reportado por McNulty (2001), Puigdomenech (2004), Calla-Choque et al. (2006), Calla-Choque y Lapidus (2020 y 2021). La temperatura está relacionada con la energía interior que provoca el movimiento de las partículas, esto significa que es necesaria una temperatura alta para que exista una velocidad de reacción y disolución rápida de los elementos, para así beneficiar posteriormente la complejación de la plata.

En la gráfica de la Figura 4.5 (e) y en la Tabla 4.4, se presentan los resultados de cada una de las condiciones estudiadas en la extracción de plata cuando $X_{Ag} = 1$, mostrando que, la extracción máxima de plata, a las condiciones aquí estudiadas, va de un rango de 40 – 60°C.

Tabla 4.4 Resultados generales de extracción de plata y potenciales redox medidos en el efecto temperatura.

T (°C)	15	20	30	40	50	60
E_{Ag} (%)	68.81	87.22	88.99	91.64	92.33	92.5
Eh (mV/SHE)	422	426.3	435	441	445	449

Es importante mencionar que el aumento de la temperatura en el sistema conlleva a la formación de puntos de inflexión en las curvas de disolución de plata. Esto es probablemente debido a que conforme aumenta la temperatura, el potencial de la solución aumenta de acuerdo a la ecuación 1.35 y 1.37 (Figura 4.5 (f) y Tabla 4.4).

Se ha reportado que la degradación incrementa el consumo de tiourea para pH menor a 1.0, temperatura $> 40^{\circ}\text{C}$ (Caldeira and Ciminelli, 1993; Örgül 1999; Örgül y Atalay 2002; Celik 2004; Oncel et al., 2005; Chen 2008), estos valores concuerdan con los resultados obtenidos con las condiciones de este trabajo, sin embargo, a 40°C con las condiciones de trabajo aquí estudiadas no se presenta efecto de degradación solo a temperaturas de 50 y 60°C .

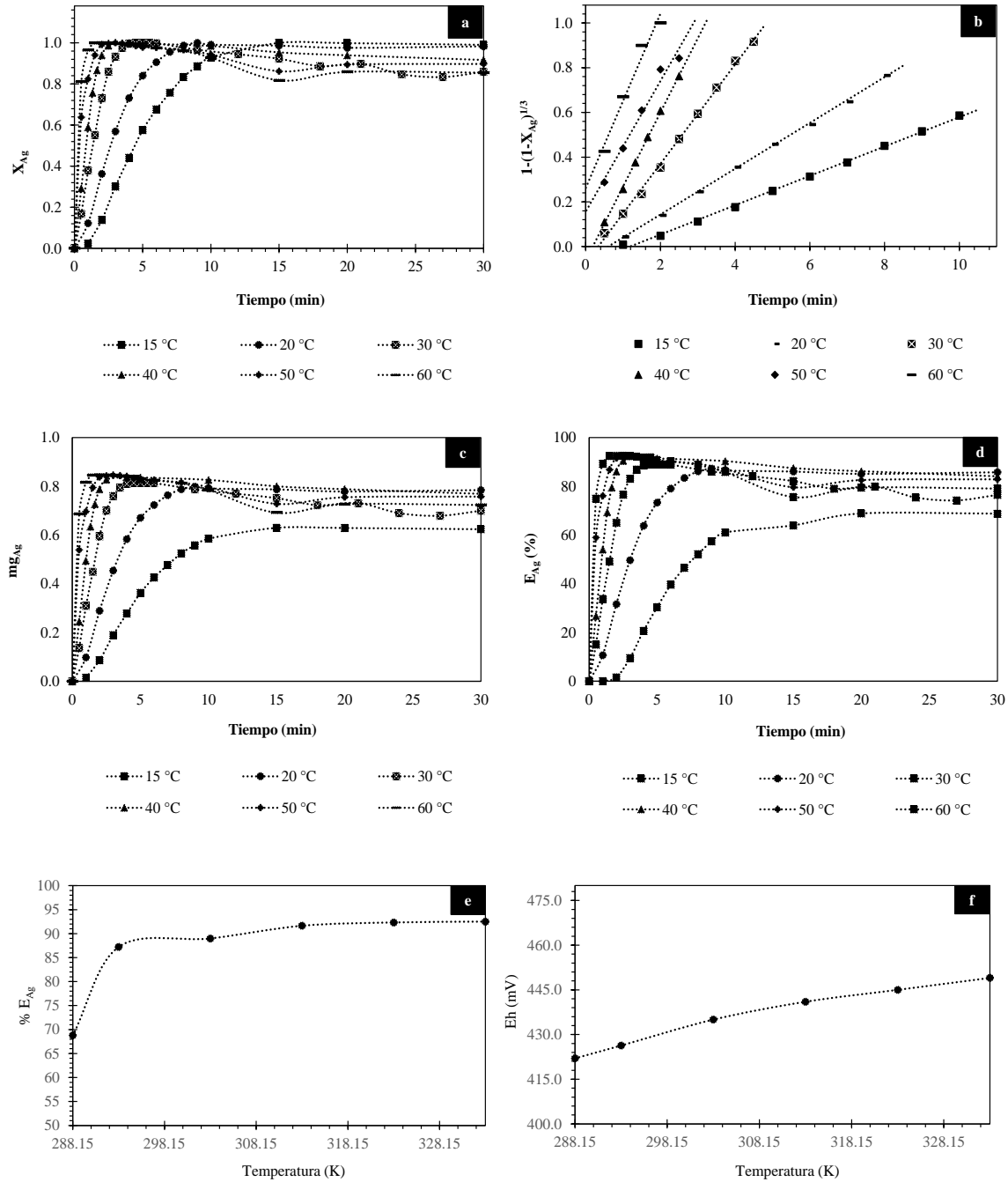


Figura 4.5 Efecto de temperatura: 5 g de muestra, $[Tu] = 0.2 \text{ mol L}^{-1}$, $[H_3O^+] = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$, $[Ox] = 0.2 \text{ mol L}^{-1}$, $\omega = 600 \text{ min}^{-1}$, $r_o = 19 \text{ }\mu\text{m}$. a) curvas de la fracción de plata; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico, $1-(1-X_{Ag})^{1/3}$; c) curvas de la disolución de plata; d) curvas de la extracción de plata; e) curvas del efecto de la extracción de plata vs el intervalo de valores de la variable de estudio; y f) curvas del efecto de la extracción de plata vs potencial redox experimental.

e) Tamaño de partícula

En la Figura 4.6 (a) se presentan las curvas de la fracción de plata recuperada en función del tamaño de partícula, la Figura 4.6 (b) muestra las líneas de ajuste después de aplicar el modelo de núcleo decreciente con control químico. Estas gráficas fueron construidas usando los resultados de las curvas de la disolución de la Figura 4.6 (c), y la extracción de plata se presenta en la Figura 4.6 (d).

Los resultados gráficos muestran que conforme hay una disminución del tamaño de partícula hay un incremento en la disolución de plata, debido al incremento del área global de contacto sólido-fluido. De la misma manera sucede con los valores de k_{exp} en el periodo de conversión progresiva, los cuales se incrementan a medida que el tamaño disminuye; sin embargo, el efecto es menos pronunciado que el observado en el cambio de temperatura, pH, concentración de tiourea y ácido sulfúrico. Por otro lado, a diferencia de los otros efectos, para este parámetro los puntos de inflexión en las curvas de disolución de plata no se observaron, a pesar de que hubo un aumento en el potencial redox (Figura 4.6 (f)). Los valores de potencial redox medidos a 15 min de reacción se muestran en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5 Resultados generales de extracción de plata y potenciales redox medidos en el efecto tamaño de partícula.

r_o (μm)	10	12.5	19	22	26.5	31.5	37.5
E_{Ag} (%)	95.46	94.92	94.03	92.81	92.3	90.82	89.71
E_h (mV/SHE)	435.4	435.3	435	435	434.8	434.5	434.2

En la gráfica de la Figura 4.6 (e) y Tabla 4.5, se presentan los resultados de cada una de las condiciones estudiadas en la extracción de plata cuando $X_{Ag} = 1$, mostrando que la máxima extracción de plata a las condiciones aquí estudiadas es a 20 μm . Esto tiene sentido debido a que hay mayor área superficial disponible para reaccionar, por lo tanto, la liberación de plata incrementa cuando el tamaño de partícula disminuye. La extracción de plata para cada tamaño de partícula se calculó de acuerdo a los contenidos de plata obtenidos por análisis químicos de cada fracción granulométrica (Tabla 3.3).

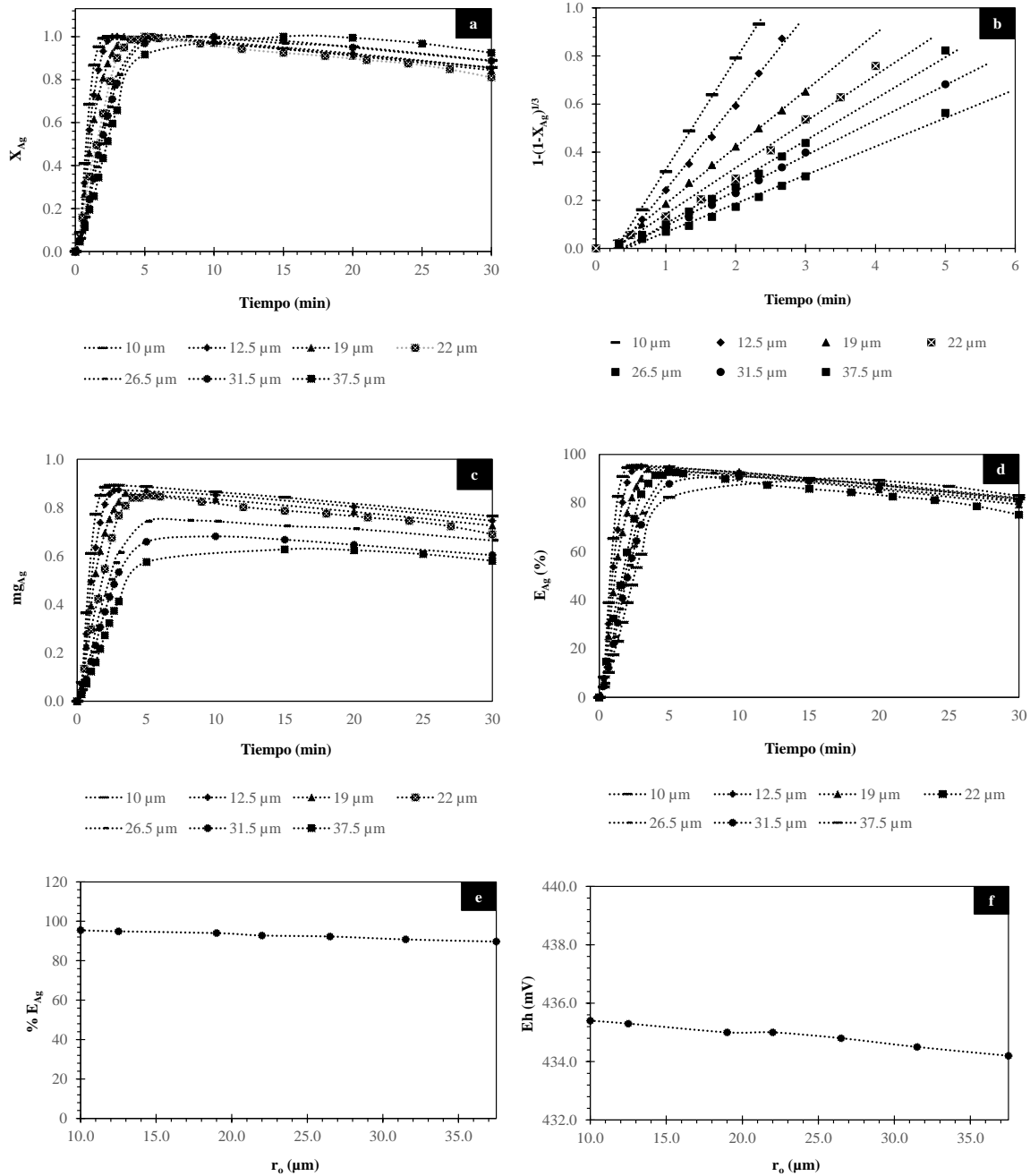


Figura 4.6 Efecto de tamaño de partícula: 5 g de muestra, $[Tu] = 0.2 \text{ mol L}^{-1}$, $[H_3O^+] = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$, $[Ox] = 0.2 \text{ M}$, $T = 30^\circ\text{C}$, $\omega = 600 \text{ min}^{-1}$. a) curvas de la fracción de plata; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico, $1-(1-X_{Ag})^{1/3}$; c) curvas de la disolución de plata; d) curvas de la extracción de plata; e) curvas del efecto de la extracción de plata vs el intervalo de valores de la variable de estudio; y f) curvas del efecto de la extracción de plata vs potencial redox experimental.

f) Velocidad de agitación

En la Figura 4.7 (a) se presentan las curvas de la fracción de plata correspondiente al estudio del efecto de la velocidad de agitación, y en la Figura 4.7 (b) se muestran las líneas de ajuste después de aplicar el modelo de núcleo decreciente con control químico. Ambas gráficas se obtuvieron a partir de los resultados de las curvas de la disolución de plata de la Figura 4.7 (c), y la extracción de plata se presenta en la Figura 4.7 (d).

Los resultados con respecto a la velocidad de agitación presentan un incremento de la disolución de la plata en función del aumento de la velocidad de agitación. No obstante, los resultados del estudio de esta variable no muestran un incremento tan marcado en la recuperación del metal, con respecto a los parámetros de temperatura, pH, concentración de tiourea y ácido sulfúrico.

En la gráfica de la Figura 4.7 (e) se presentan los resultados para cada velocidad de agitación en la extracción de plata cuando $X_{Ag} = 1$, mostrando que la máxima extracción de plata a las condiciones estudiadas es de $\omega = 900 \text{ min}^{-1}$, esto muestra que, aumentar la agitación mecánica facilita la disolución y contacto de los reactivos, garantiza homogeneidad en el transcurso de la reacción y favorece la extracción de plata. Los resultados de la extracción de plata se muestran en la Tabla 4.6.

Tabla 4.6 Resultados generales de extracción de plata y potenciales redox medidos en el efecto velocidad de agitación.

$\omega \text{ (min}^{-1}\text{)}$	300	400	500	600	700	800	900
$E_{Ag} \text{ (}\% \text{)}$	60.39	62.25	85.37	88.99	89.62	91.56	93.77
$E_h \text{ (mV/SHE)}$	434.6	434.7	434.8	435	435	435.1	435.3

Los resultados de potencial redox medido de la Figura 4.7 (f) y Tabla 4.6, muestran que no hay un cambio significativo conforme aumenta la velocidad de agitación, presentando valores adecuados para evitar la degradación de la tiourea.

La gráfica de la Figura 4.7 (b) muestra que una representación de $\left(1 - (1 - X_{Ag})\right)^{\frac{1}{3}}$ determinada a concentración de tiourea, ácido sulfúrico, oxalato, temperatura y tamaño de partícula constantes frente a t, es lineal pasando por el origen donde la pendiente es k_{exp} , para

velocidades de agitación de 500, 600, 700 y 900 min^{-1} . Este comportamiento muestra que la lixiviación de plata de los lodos Pb-Zn con Tu- H_2SO_4 -Ox es consistente con el modelo de núcleo decreciente con control químico. A velocidades de agitación de 300 y 400 min^{-1} se muestra un ligero efecto difusivo en el que la disolución de plata está controlada por el transporte de masa y depende del espesor de la capa de difusión, por eso al incrementar la agitación a 500 min^{-1} aumenta la velocidad de disolución, se logra romper la película de fluido adyacente a la superficie del sólido, razón por la cual las pendientes (k_{exp}) después de esta velocidad son relativamente constantes.

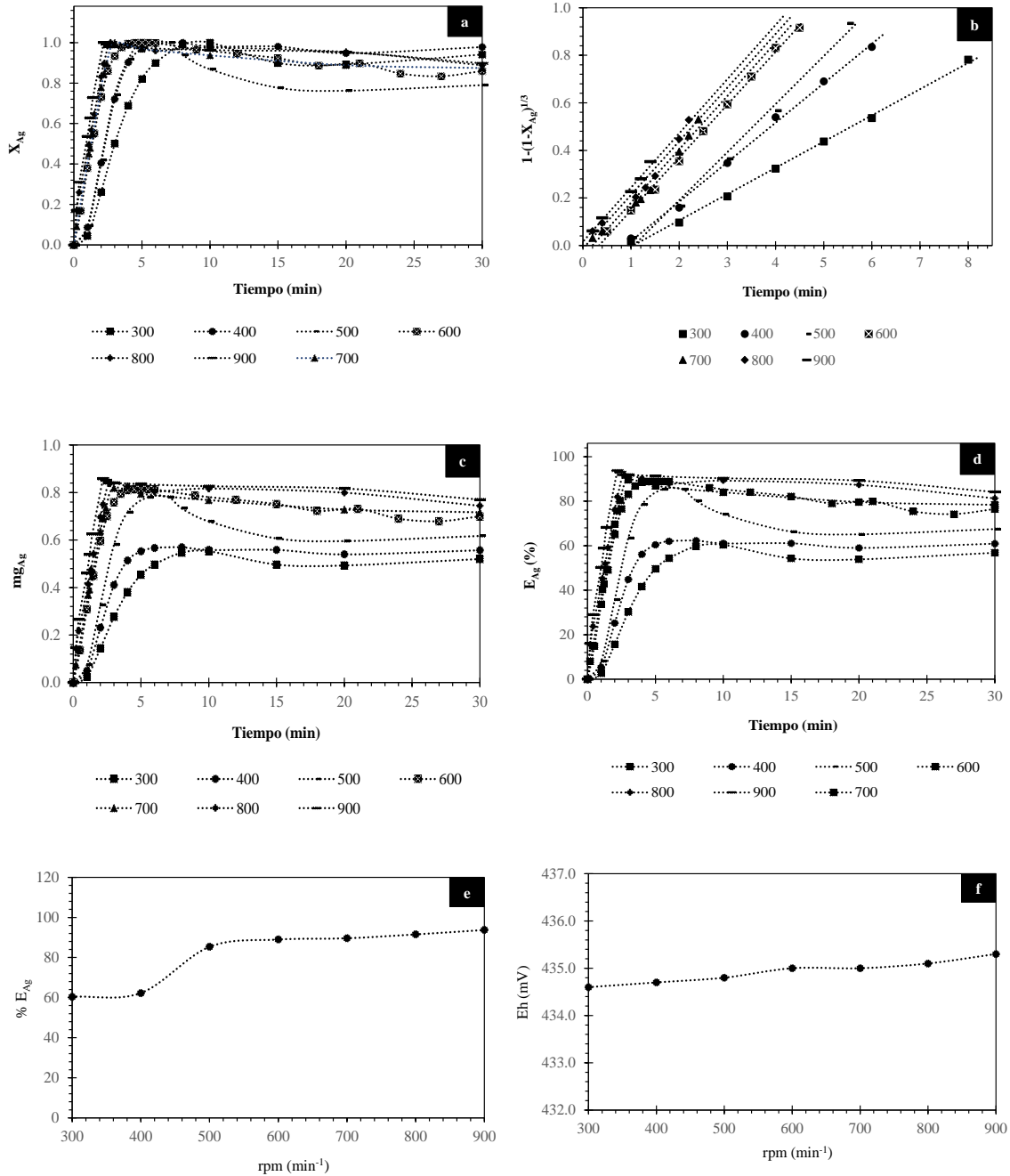


Figura 4.7 Efecto de velocidad de agitación: 5 g de muestra, [Tu] = 0.2 mol L⁻¹, [H₃O⁺] = 0.01 mol L⁻¹, [Ox] = 0.2 mol L⁻¹, T = 30°C, r_o = 19 μm. a) curvas de la fracción de plata; (b) modelo de núcleo decreciente con control químico, 1-(1-X_{Ag})^{1/3}; c) curvas de la disolución de plata; d) curvas de la extracción de plata; e) curvas del efecto de la extracción de plata vs el intervalo de valores de la variable de estudio; y f) curvas del efecto de la extracción de plata vs potencial redox experimental.

4.3 Evaluación de la dependencia de los efectos de la disolución de plata en los lodos Pb-Zn con ácido sulfúrico, tiourea y oxalato

4.3.1 Efecto de la concentración de tiourea en el periodo de conversión progresiva: Cálculo del orden de reacción α

Para determinar el orden de reacción del agente lixiviante, se analizaron los experimentos de cambio de concentración de tiourea considerando $[Ox]$, $[H_3O^+]$, T , r_0 y ω constantes. Los datos de conversión/tiempo se determinaron en un rango amplio de concentración de tiourea. Con los datos de k_{exp} de cada experimento (Tabla 4.7) fue posible calcular el pseudo orden de reacción con respecto a la tiourea.

Tabla 4.7 Dependencia de la k_{exp} con la concentración de tiourea en el periodo de conversión progresiva. Datos para obtener el orden de reacción α .

[Tu] (mol L ⁻¹)	k_{exp} (min ⁻¹)	log [Tu]	log k_{exp}
0.300	0.224	-0.523	-0.650
0.100	0.172	-1.000	-0.764
0.070	0.156	-1.155	-0.806
0.050	0.136	-1.301	-0.866
0.010	0.101	-2.000	-0.996
0.007	0.089	-2.155	-1.048
0.003	0.073	-2.523	-1.137
Orden de reacción:		0.24	

Linealizando la ecuación 3.6 se calculó el pseudo orden de reacción respecto a

la tiourea (α) como sigue:

$$\log k_{exp} = \log \frac{k[H_3O^+]^\beta [Ox]^\gamma}{\rho_B r_0} + \alpha \text{Log}[Tu] \quad (4.3)$$

Una representación gráfica de los valores de $\log k_{exp}$ vs. $\log[Tu]$ conducirá a una línea recta, cuya pendiente será el pseudo orden de reacción alfa (α) para tiourea en el período de conversión

progresiva. Con los datos de (k_{exp}) obtenidos en la evaluación del efecto concentración de tiourea se construyó la Tabla 4.7, y con estos se trazó la gráfica de la Figura 4.8.

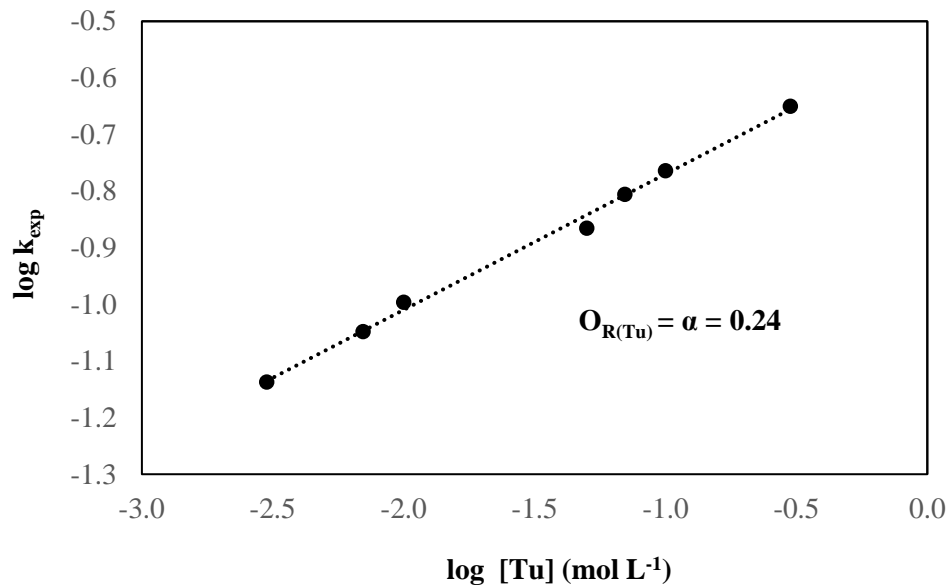


Figura 4.8 Dependencia de la k_{exp} con la concentración de tiourea para la disolución de los lodos Pb–Zn.

De acuerdo con los cálculos, la pendiente para el rango de concentraciones de tiourea estudiadas da como resultado un orden de reacción es $\alpha = 0.24$ con respecto a $[Tu]$. Este resultado muestra una dependencia de la concentración de tiourea en el proceso.

Carrillo et al. (2014), reportó que la velocidad de reacción en el proceso de disolución de plata y oro es de $O_{R(Tu)} = 1$ con respecto a la tiourea para un mineral auroargentífero sulfurado con 184.2 g ton^{-1} de Ag y 12.2 g ton^{-1} de Au, con condiciones de operación; $Fe_2(SO_4)_3/Tu$ de 1/2, potencial redox de 510 mV/SHE, $[Tu] = 6 \text{ g/L}$ para el mineral sulfurado, 700 min^{-1} , 200 g de mineral con $d_{80} = 149 \mu\text{m}$, densidad de pulpa= 30% de sólidos, pH= 1.5 ajustado con H_2SO_4 y $t = 10 \text{ h}$.

4.3.2 Efecto de la concentración de ácido sulfúrico en el periodo de conversión progresiva: Cálculo del orden de reacción β

Para obtener el orden de reacción con respecto al ácido sulfúrico, se analizaron los experimentos del cambio de concentración de ácido sulfúrico considerando la $[Ox]$, $[Tu]$, T , d_o y ω constantes. La Tabla 4.8 muestra los resultados de la constante experimental (k_{exp}) con los cuales fue posible determinar el pseudo-orden de reacción con respecto al ácido sulfúrico. El cálculo del orden de reacción para este caso es similar al descrito anteriormente en la determinación del orden de reacción de la concentración de tiourea, a partir de la expresión de la ecuación 3.6:

$$\log k_{exp} = \log \frac{k[Tu]^\alpha [Ox]^\gamma}{\rho_B r_0} + \beta \log [H_3O^+] \quad (4.4)$$

Una representación gráfica de los valores del $\log k_{exp}$ vs. $\log [H_3O^+]$ dará lugar a una línea recta donde la pendiente será el pseudo-orden de reacción con respecto a la concentración de ácido sulfúrico, en el período de conversión progresiva (Figura 4.9).

Tabla 4.8 Dependencia de la k_{exp} con $[H_2SO_4]$ en el periodo de conversión progresiva. Datos para obtener el orden de reacción β .

$[H_2SO_4]$ (mol L ⁻¹)	pH	$[H_3O^+]$ (mol L ⁻¹)	k_{exp} (min ⁻¹)	$\log [H_3O^+]$	$\log k_{exp}$ (min ⁻¹)
0.005	2.520	0.003	0.076	-2.520	-1.122
0.010	2.150	0.007	0.106	-2.150	-0.973
0.025	2.000	0.010	0.161	-2.000	-0.793
0.100	1.300	0.050	0.272	-1.300	-0.566
0.250	1.000	0.100	0.390	-1.000	-0.408
0.500	0.520	0.302	0.487	-0.520	-0.312
1.000	0.150	0.708	0.697	-0.150	-0.157

Orden de reacción: 0.40

K_w a 30°C= 13.836

De acuerdo con los resultados obtenidos en el rango de concentraciones de ácido estudiadas, las cuales generan el valor de pH experimental, el orden de reacción fue $\beta = 0.4$. Este resultado indica la dependencia de la concentración de ácido sulfúrico en el proceso hacia el medio de reacción.

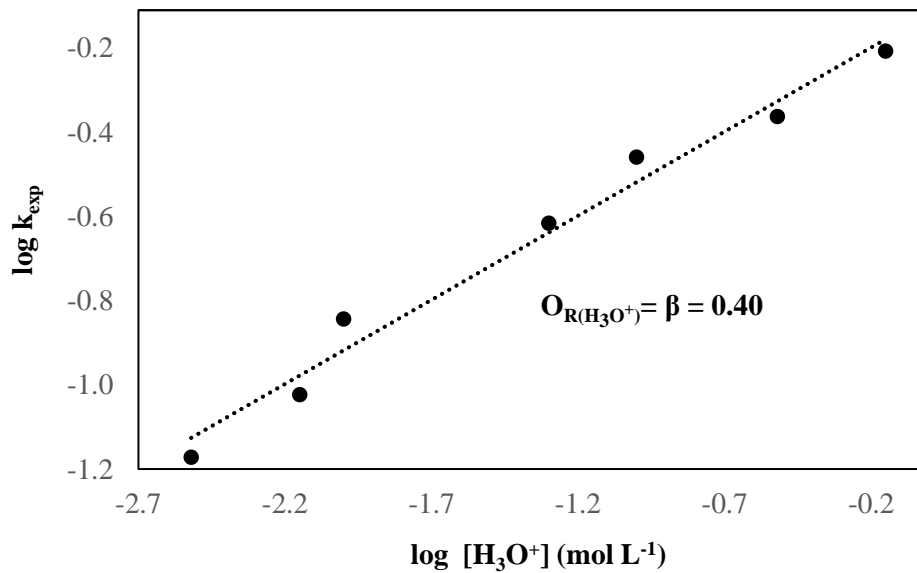


Figura 4.9 Dependencia de la k_{exp} con la concentración de ácido sulfúrico para la disolución de los lodos Pb-Zn.

4.3.3 Efecto de la concentración de oxalato de sodio en el periodo de conversión progresiva: Cálculo del orden de reacción γ

El pseudo-orden de reacción se calculó considerando el cambio en la concentración del ion oxalato, a $[Tu]$, $[H_3O^+]$, T , d_0 y ω constantes. Con los datos de la constante k_{exp} obtenidos en cada prueba se construyó la Tabla 4.9, y con estos valores se trazó la representación gráfica para determinar el pseudo-orden de reacción, en la etapa de conversión progresiva. El procedimiento es similar al descrito anteriormente en la determinación del orden de reacción de la concentración de tiourea y ácido sulfúrico, el cual considera la expresión de la ecuación 3.6.

$$\log k_{exp} = \log \frac{k[Tu]^\alpha [H_3O^+]^\beta}{\rho_B r_0} + \gamma \log [Ox] \quad (4.5)$$

Una representación gráfica de los valores de $\log k_{exp}$ vs. $\log [Ox]$ conducirá a una línea recta cuya pendiente será el pseudo-orden de reacción γ para la concentración de oxalato en el período de conversión progresiva (Figura 4.10).

Tabla 4.9 Dependencia de la k_{exp} con la concentración de oxalato en el periodo de conversión progresiva. Datos para obtener el orden de reacción γ .

[Ox] (mol L ⁻¹)	k_{exp} (min ⁻¹)	log [Ox]	log k_{exp}
0.300	0.1222	-0.52	-0.91
0.100	0.1280	-1.00	-0.89
0.070	0.1185	-1.15	-0.93
0.050	0.1175	-1.30	-0.93
0.010	0.1124	-2.00	-0.95
0.007	0.1182	-2.15	-0.93
0.003	0.1123	-2.52	-0.95
Orden de reacción:		0.02	

Los resultados en el rango de concentraciones de oxalato estudiadas muestran que el orden de reacción $\gamma = 0.02$. Este valor indica que la velocidad de reacción no depende de la concentración del oxalato. Esto es porque el papel del agente ligante no está directamente relacionado con la velocidad de reacción en la extracción de plata, su aporte es complejar a los iones cobre y hierro que se liberan a la solución, y que son perjudiciales en el consumo y degradación de la tiourea.

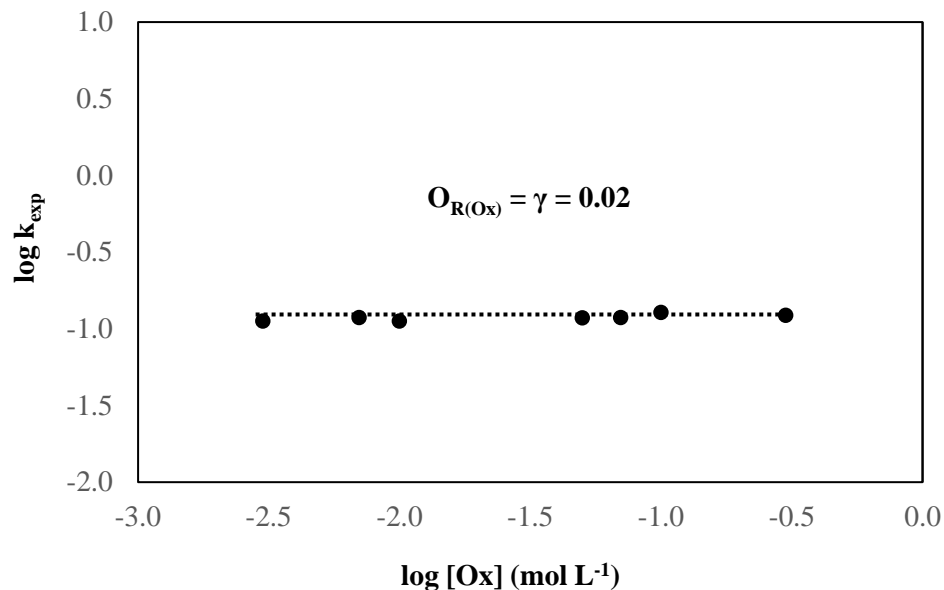


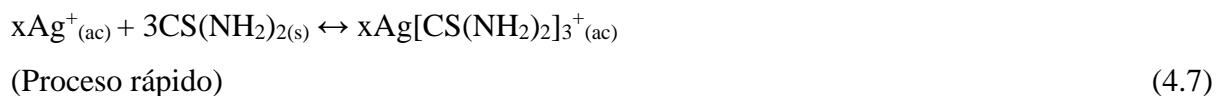
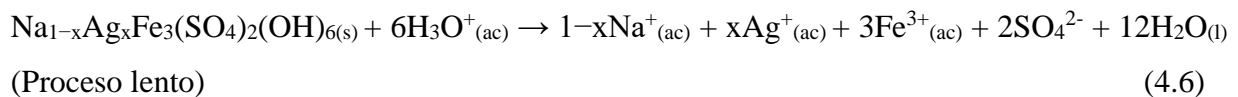
Figura 4.8 Dependencia de la k_{exp} con la concentración de oxalato para la disolución de los lodos Pb-Zn.

4.3.4 Comparación de órdenes de reacción α , β , y γ

La disminución del orden de reacción α calculado en este sistema puede estar relacionado a la cantidad de plata presente en la etapa II, dado que las curvas de disolución carecen de periodo de inducción, esto conllevaría a una relación de complejante menor $[Ag]/[C^-]$ y, por lo tanto, resultará una velocidad de complejación menor, así como una dependencia baja hacia $[C^-]$ con valores de α ligeramente menores ($\alpha=0.24$).

El orden de reacción que se obtuvo en este trabajo en el periodo de conversión progresiva para $\beta=0.4$, indica que el proceso más lento del proceso de extracción de plata es la descomposición de la jarosita, razón por la cual la dependencia hacia $[H_3O^+]$ es relativamente más alta para $\beta=0.4$ en comparación con $\alpha=0.24$ que se considera el proceso más rápido; esto se corrobora en cada experimento con el aumento del pH, mostrando el consumo de H_3O^+ durante la reacción.

La extracción de plata a partir de los compuestos jarosíticos se puede describir mediante un proceso de dos pasos: la descomposición de la jarosita por su reacción con iones H_3O^+ y la complejación de Ag^+ mediante $CS(NH_2)_2$:



4.3.5 Efecto de la temperatura en el periodo de conversión progresiva: cálculo de la energía de activación

Para determinar la energía de activación para la etapa de conversión progresiva se analizaron los experimentos a diferentes valores de temperatura considerando $[Tu]$, $[H_3O^+]$, $[Ox]$, d_o y ω constantes.

Una fuerte relación entre la temperatura y $[H_3O^+]$ vienen dada con la constante de ionización del agua (K_w), esta variación del pH en función de la temperatura indica que conforme la temperatura aumenta el pH disminuye, esto conlleva a que la concentración de $[H_3O^+]$ también

se modifique para una sola concentración nominal de H_2SO_4 . Por ello es necesario definir una constante experimental (k_{exp}^*) independiente de la concentración de $[\text{H}_3\text{O}^+]\cdot T$.

La relación de la constante de velocidad de reacción k con la temperatura viene dada por la ecuación de Arrhenius (Ballester et al., 2000; Levenspiel, 2010), al sustituir la ecuación 1.95 en 1.60:

$$k_{exp} = \frac{bk_0 C_{Ai}^n e^{-E_a/RT}}{\rho_B r_0} \quad (4.8)$$

Considerando la ecuación 3.2 en la ecuación 4.8, se obtiene:

$$k_{exp}^* = \frac{k_{exp}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^\beta} = \frac{bk_0 [Tu]^\alpha [Ox]^\gamma}{\rho_B r_0} e^{-E_a/RT} \quad (4.9)$$

Al linealizar la ecuación aplicando logaritmo natural, se obtiene una expresión lineal independiente de la variación de $[\text{H}_3\text{O}^+]$ con T :

$$\ln\left(\frac{k_{exp}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^\beta}\right) = \ln \frac{bk_0 [Tu]^\alpha [Ox]^\gamma}{\rho_B r_0} - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T}\right) \quad (4.10)$$

Por lo tanto, una representación de $\ln k_{exp}^*$; es decir $\ln k_{exp}/[H^+]^\beta$, vs. $1/T$ debe resultar en una línea recta cuya pendiente es E_a/R . Con la constante de los gases $R = 8.3144 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ es posible calcular E_a en el período de conversión progresiva. Para la correcta aplicación de la ecuación 4.10 es necesario calcular previamente el pseudo-orden de reacción β en esta etapa cinética.

Los resultados de la constante experimental k_{exp} de cada una de las pruebas del efecto de la temperatura para la etapa de conversión progresiva se resumen en la Tabla 4.10, y con estos valores se construyó la gráfica de Arrhenius (Figura 4.11).

Tabla 4.10 Dependencia de la k_{exp} con la temperatura en el periodo de conversión progresiva. Datos para obtener la energía de activación.

T (°C)	T (K)	1000/T (K ⁻¹)	k_{exp} (min ⁻¹)	k_w^*	pH	[H ⁺] (mol L ⁻¹)	Ln($k_{exp}/[H^+]^n$)
15	288.15	3.470	0.066	13.340	2.13	0.007	-0.761
20	293.15	3.411	0.102	14.163	2.08	0.008	-0.363
30	303.15	3.299	0.222	13.836	2.00	0.010	0.338
40	313.15	3.193	0.446	13.542	1.91	0.012	0.953
50	323.15	3.095	0.720	13.275	1.87	0.013	1.393
60	333.15	3.002	1.100	13.034	1.83	0.015	1.781

K_w^* : Constante de ionización del agua

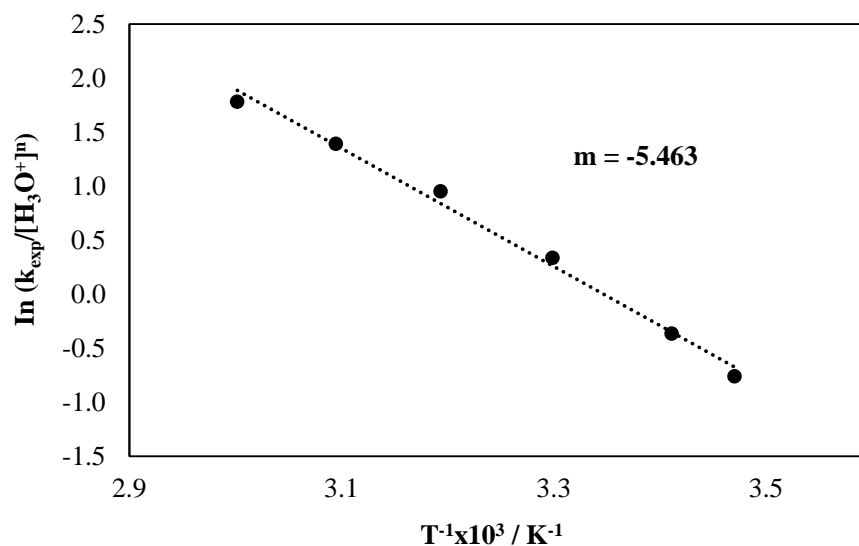


Figura 4.11 Dependencia de la k_{exp} con la temperatura para la disolución de los lodos Pb–Zn.

El valor de la pendiente (E_a/R) = -5.472 , y considerando el valor de $R = 8.3144 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ se obtuvo un valor de energía de activación $E_a = 45.417 \text{ kJ mol}^{-1}$. Este valor confirma que el proceso de disolución en medio ácido de los lodos Pb-Zn con tiourea y oxalato lo controla la etapa de reacción química.

El término K_0 o factor preexponencial es el factor de frecuencia del gráfico de Arrhenius y se define como: $\frac{bk_0[Tu]^\alpha Ox^\gamma}{\rho_B \gamma_0}$ este valor comprende el número de choques efectivos entre las

moléculas de reactivo encontrando su origen en la teoría cinética de los gases (Islas et al., 2021). Extrapolando la línea de regresión con el eje de las ordenadas en la Figura 4.11, se obtuvo el valor $K_0 = 8.71 \times 10^7$ para la disolución de lodos Pb-Zn.

El valor de energía de activación calculado en este estudio es de 45 kJ mol^{-1} similar a lo reportado por otros estudios cinéticos. Estos resultados pueden deberse a la descomposición de la estructura química de estos compuestos ya que la dependencia energética necesaria para extraer plata de la jarosita es la misma en los diferentes procesos de lixiviación (Islas et al., 2021; Calla-Choque y Lapidus, 2021).

4.3.6 Dependencia del tamaño de partícula en el periodo de conversión progresiva

Para establecer el efecto del tamaño de partícula sobre la velocidad de disolución de los lodos Pb-Zn, los experimentos se realizaron en diferentes tamaños de partícula manteniendo constante $[Tu]$, $[Ox]$, $[H_3O^+]$, T , y ω . En la Tabla 4.11 y la gráfica de la Figura 4.12, se presentan la dependencia de k_{exp} con respecto al radio inicial de la partícula r_0 . De acuerdo con la ecuación (1.95), una línea recta que resulte de graficar k_{exp} vs. r_0^{-1} y parta del origen confirmará como etapa controlante al modelo de núcleo decreciente con la reacción química.

Los resultados muestran que la constante experimental es inversamente proporcional al radio de la partícula ($k_{exp} \propto 1/r_0$), por lo que la lixiviación de plata de los lodos Pb-Zn con ácido sulfúrico, tiourea y oxalato es consistente con el modelo de núcleo decreciente con control químico.

Tabla 4.11 Dependencia de la k_{exp} con el tamaño de partícula en el periodo de conversión progresiva. Datos para comprobar el modelo cinético.

Malla	r_0 (μm)	k_{exp} (min^{-1})	$1/r_0$ (μm^{-1})	$1/r_0 \times 10^2$ (μm)	$k_{exp} \times 10^1$ (min^{-1})
-635	10.0	0.46	0.10	10.00	4.59
-500+635	12.5	0.36	0.08	8.00	3.62
-400+500	19.0	0.24	0.05	5.26	2.36
-325+400	22.0	0.19	0.05	4.55	1.93
-270+325	26.5	0.17	0.04	3.77	1.73
-230+270	31.5	0.15	0.03	3.17	1.46
200	37.5	0.12	0.03	2.67	1.19

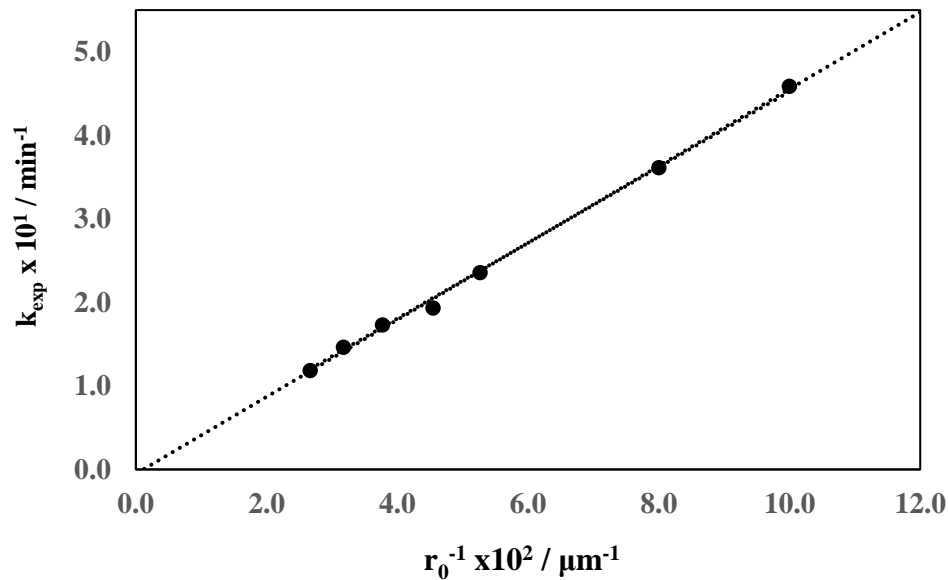


Figura 4.12 Dependencia de la k_{exp} con el tamaño de partícula para la disolución de los lodos Pb-Zn.

4.3.7 Dependencia de la velocidad de agitación en el periodo de conversión progresiva

Para descartar un efecto difusivo de las variables hidrodinámicas del sistema, garantizar la suspensión de los sólidos en la solución, y evitar el consumo innecesario de energía eléctrica, se analizaron las pruebas a d_o , $[Tu]$, $[Ox]$, $[H_3O^+]$ y temperatura constante. Una representación de k_{exp} vs. velocidad de agitación (ω) lineal con pendiente ≈ 0 indicará que no existe un efecto difusivo de materia considerable.

La Tabla 4.12 muestra los resultados de los experimentos para la evaluación de la dependencia de la constante experimental con respecto a la velocidad de agitación.

La gráfica de la Figura 4.13 presenta un comportamiento singular, hay un cambio en las pendientes permaneciendo constantes a un valor $\geq 500 \text{ min}^{-1}$. Este resultado indica que con velocidades de agitación inferiores a 500 min^{-1} , existe un ligero efecto difusivo, pero a velocidades iguales o superiores, esta restricción desaparece. Se observa que las k_{exp} después de esta velocidad son casi constantes con pendiente ≈ 0 , lo que indica que después de 500 min^{-1} la velocidad de agitación carece de efecto alguno sobre la velocidad de disolución de los lodos Pb-Zn, razón por lo cual los resultados de las pendientes k_{exp} , de ésta y de velocidades de agitación mayores tiene valores similares.

Tabla 4.12 Dependencia de la k_{exp} con la velocidad de agitación.

ω (min^{-1})	k_{exp} (min^{-1})	$k_{exp} \times 10^3$ (min^{-1})
300	0.110	1.10
400	0.166	1.66
500	0.220	2.20
600	0.222	2.22
700	0.225	2.25
800	0.226	2.26
900	0.226	2.26

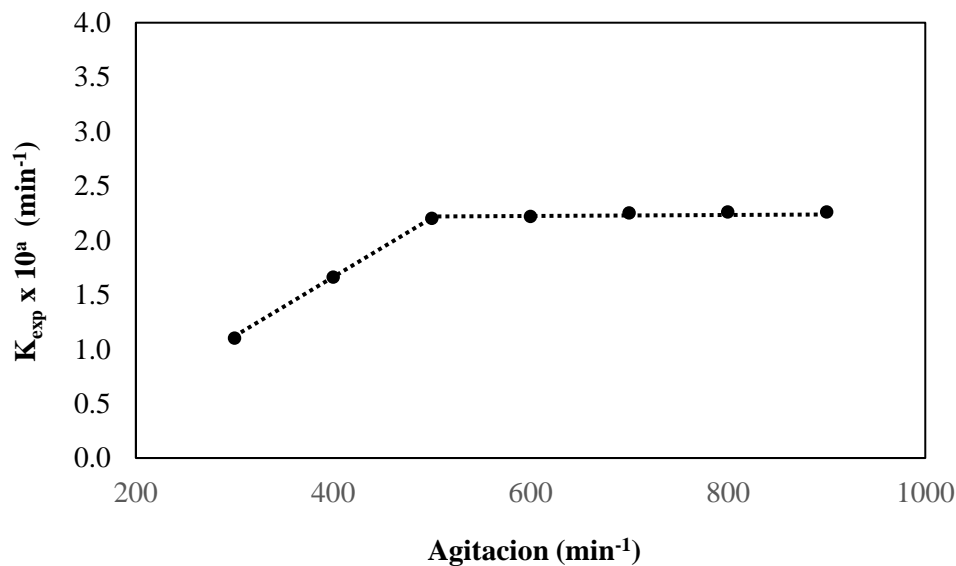


Figura 4.13 Dependencia de la k_{exp} con la velocidad de agitación.

4.4 Validación de resultados

4.4.1 Expresiones cinéticas

Cuando la energía de activación es igual o mayor a 40 kJ mol^{-1} , indica que los procesos sólido-fluido presentan un control por reacción química (Ballester et al., 2000). La E_a obtenida en este trabajo es de $45.41 \text{ kJ mol}^{-1}$, por lo tanto, al ser un valor superior a lo establecido conlleva a que el proceso está controlado por la reacción química.

Por otro lado, dado que la k_{exp} fue inversamente proporcional al radio inicial de la partícula, es lineal y pasa por el origen de acuerdo con la ecuación 1.94 y la Figura 4.12, considerando la interpretación de la dependencia energética y la disminución de tamaño conforme hay un avance de reacción de acuerdo a la Figura 3.16; se confirma que el modelo de núcleo decreciente con control químico es el que describe satisfactoriamente el proceso de lixiviación de la plata de los lodos de Pb-Zn en el sistema H_2SO_4 -tiourea-oxalato.

Con todos los parámetros cinéticos obtenidos (resumidos en la Tabla 4.13), es posible establecer una ecuación cinética general para la etapa de conversión progresiva. Por lo tanto, a partir de combinar y reordenar las ecuaciones 1.60, 1.94 en combinación con 1.95 para este caso de estudio se tiene:

$$r = 1 - (1 - X_{Ag})^{1/3} = K_0 \cdot e^{-E_a/RT} \cdot [Tu]^\alpha \cdot [H_3O^+]^\beta \cdot [Ox]^\gamma \cdot t \quad (4.11)$$

Donde r = velocidad de disolución de los lodos Pb-Zn, X_{Ag} = conversión de plata en la solución, K_0 = factor de frecuencia o pre-exponencial de Arrhenius ($\text{m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$), E_a = Energía de activación (J mol^{-1}), R = constante de los gases ideales ($8.3144 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T = temperatura (K), $[Tu]$ = concentración de tiourea (mol L^{-1}), $[H^+]$ = concentración del ácido sulfúrico (mol L^{-1}), $[Ox]$ = concentración del oxalato (mol L^{-1}); α , β y γ = orden de reacción para concentración de Tu, H_2SO_4 y Ox, respectivamente; y t = tiempo (min).

Tabla 4.13 Dependencia de la k_{exp} con la velocidad de agitación.

Parámetro cinético	E_a (kJ mol ⁻¹)	α	β	γ	$K_0 = bk_0 / \rho_B \tau_0$
Conversión progresiva	45.417	0.24	0.4	0.02	8.71×10^7

De acuerdo con los resultados obtenidos, se reitera que, debido a las condiciones de trabajo, así como los datos derivados de las curvas de disolución de todos los experimentos, la disolución de lodos Pb-Zn en medio ácido con tiourea y oxalato no presenta periodo de inducción (etapa I); sin embargo, para el periodo de conversión progresiva (etapa II), según la ecuación 4.11, la expresión cinética es la siguiente:

$$1 - (1 - X_{Ag})^{1/3} = 8.71 \times 10^7 e^{-45.417/RT} [Tu]^{0.24} [H_3O^+]^{0.40} [Ox]^{0.02} t \quad (4.12)$$

4.4.2 Modelado cinético

La Tabla 4.14 resume los resultados generales de todos los experimentos: $[H_3O^+]$, T , d_o , $[Tu]$, $[Ox]$, ω , k_{exp} , y τ ; así como las condiciones a las que se efectuaron cada uno de los experimentos de la disolución de los lodos. Teniendo en cuenta que el tiempo total del proceso (τ) de disolución de los lodos Pb-Zn se describe mediante la suma de las etapas cinéticas independientes (periodo de inducción y periodo de conversión progresiva), una nueva expresión se puede establecer con la finalidad de determinar el tiempo necesario para una conversión. Sin embargo, como no hay presencia de etapa I (periodo de inducción), entonces, el modelo cinético queda representado como sigue:

$$\tau = \frac{1 - (1 - X_{Ag})^{1/3}}{8.71 \times 10^7 [Tu]^{0.24} [H_3O^+]^{0.40} [Ox]^{0.02} e^{-45.417/RT}} \quad (4.13)$$

La Figura 4.14 considera todos los puntos experimentales de los distintos efectos estudiados de la Tabla 4.14 Parte I y continuación, con la cual se genera una gráfica de $\log \tau_{exp}$ (valores experimentales) contra $\log \tau_{modelo}$ (calculado de acuerdo con la ecuación 4.13), donde τ es el

tiempo necesario para que se consuma la partícula; es decir, el tiempo de reacción necesario para obtener una conversión $X_{Ag}=1$.

Se concluye que la expresión cinética 4.13 describe adecuadamente el proceso de lixiviación de plata de los lodos Pb-Zn con H_2SO_4 -tiourea-oxalato, ya que no existen diferencias considerables entre los datos experimentales y calculados (Figura 4.14). Las desviaciones pequeñas de los datos pueden estar relacionadas con el error experimental asociado con la determinación experimental de τ (Ballester et al., 2000).

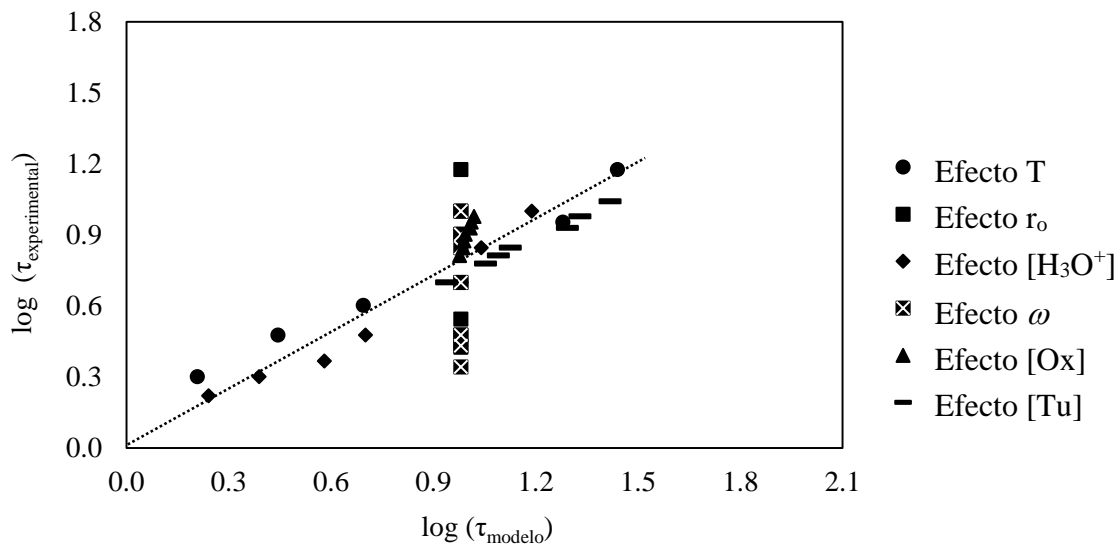


Figura 4.14 Comparación entre los valores calculados y valores experimentales para k_{exp} del periodo de conversión progresiva, medio H_2SO_4 -Tu-Ox.

Cabe mencionar que la gráfica de la Figura 4.14 muestra un comportamiento constante en $\log \tau_{\text{modelo}} = 0.87$ (Tabla 4.14, Parte I y continuación), en los efectos de velocidad de agitación y tamaño de partícula. En el caso de la velocidad de agitación este comportamiento está relacionado a que al sustituir los valores en la ecuación del modelo cinético obtenido no hay un término que incluya a la variable ω , ya que el proceso no involucra control difusional, por lo tanto, la expresión queda en términos constantes de concentración de tiourea, ácido sulfúrico, oxalato, temperatura y tamaño de partícula. Por otro lado, el tamaño de partícula se incluye en la ecuación cinética en el valor de $K_0 = \frac{bk_0}{\rho_B r_0}$, dado que este es un valor constante no se puede interactuar con el rango de tamaño de partículas estudiados, causa por la cual el valor determinado por el modelo cinético es constante.

Tabla 4.14 Condiciones de trabajo y resultados experimentales de la disolución de los lodos Pb-Zn en medio ácido con tiourea y oxalato. Parte I

Efecto	pH	[H ₃ O ⁺] (mol L ⁻¹)	[H ₂ SO ₄] (mol L ⁻¹)	[Ox] (mol L ⁻¹)	[Tu] (mol L ⁻¹)	T (K)	r _o (μm)	ω (min ⁻¹)	R ²	Eh (mV)	E _{Ag} (%)	k _{exp} (min) ⁻¹	τ _{exp} (min)	log τ _{exp}	τ _{mod} (min)	log τ _{mod}
ω	2	0.01	0.025	0.2	0.2	303.15	19	300	0.999	434.9	60.39	0.110	10.0	1.00	7.37	0.87
	2	0.01	0.025	0.2	0.2	303.15	19	400	0.998	435.0	62.25	0.166	8.0	0.90	7.37	0.87
	2	0.01	0.025	0.2	0.2	303.15	19	500	0.982	435.1	85.37	0.220	7.0	0.85	7.37	0.87
	2	0.01	0.025	0.2	0.2	303.15	19	600	0.998	435.2	88.99	0.222	5.0	0.70	7.37	0.87
	2	0.01	0.025	0.2	0.2	303.15	19	700	0.988	435.4	89.62	0.225	3.0	0.48	7.37	0.87
	2	0.01	0.025	0.2	0.2	303.15	19	800	0.981	435.5	91.56	0.226	2.7	0.43	7.37	0.87
	2	0.01	0.025	0.2	0.2	303.15	19	900	0.993	435.6	93.77	0.22	2.2	0.34	7.37	0.87
[Tu]	2	0.01	0.025	0.2	0.300	303.15	19	600	0.986	435.0	89.19	0.224	5.0	0.70	6.68	0.83
	2	0.01	0.025	0.2	0.100	303.15	19	600	0.996	425.0	85.81	0.172	6.0	0.78	8.70	0.94
	2	0.01	0.025	0.2	0.070	303.15	19	600	0.993	422.0	72.90	0.156	6.5	0.81	9.48	0.98
	2	0.01	0.025	0.2	0.050	303.15	19	600	0.983	419.5	69.74	0.136	7.0	0.85	10.3	1.01
	2	0.01	0.025	0.2	0.010	303.15	19	600	0.995	412.0	55.59	0.101	8.5	0.93	15.1	1.18
	2	0.01	0.025	0.2	0.007	303.15	19	600	0.988	410.2	52.09	0.089	9.5	0.98	16.5	1.22
	2	0.01	0.025	0.2	0.003	303.15	19	600	0.993	408.0	44.71	0.073	11.0	1.04	20.2	1.30
[H ₃ O ⁺]	2.52	0.003	0.005	0.2	0.2	303.15	19	600	0.999	418.3	83.48	0.076	10.0	1.00	11.9	1.08
	2.15	0.007	0.010	0.2	0.2	303.15	19	600	1.000	420.0	88.97	0.106	7.0	0.85	8.46	0.93
	2.00	0.010	0.025	0.2	0.2	303.15	19	600	0.999	422.0	91.05	0.161	5.0	0.70	7.37	0.87
	1.30	0.050	0.100	0.2	0.2	303.15	19	600	0.999	435.0	93.65	0.272	3.0	0.48	3.87	0.59
	1.00	0.100	0.250	0.2	0.2	303.15	19	600	0.995	439.0	95.40	0.390	2.3	0.37	2.93	0.47
	0.52	0.302	0.500	0.2	0.2	303.15	19	600	0.996	443.5	96.66	0.487	2.0	0.30	1.89	0.28
	0.15	0.708	1.000	0.2	0.2	303.15	19	600	0.999	444.0	97.61	0.697	1.7	0.22	1.34	0.13

Tabla 4.14 Continuación...

Efecto	pH	[H ₃ O ⁺] (mol L ⁻¹)	[H ₂ SO ₄] (mol L ⁻¹)	[Ox] (mol L ⁻¹)	[Tu] (mol L ⁻¹)	T (K)	r ₀ (μm)	ω (min ⁻¹)	R ²	Eh (mV)	E _{Ag} (%)	k _{exp} (min) ⁻¹	τ _{exp} (min)	Log τ _{exp}	τ _{mod} (min)	Log τ _{mod}
[Ox]	2	0.01	0.025	0.3	0.2	303.15	19	600	0.998	408.0	88.36	0.122	6.5	0.81	7.30	0.86
	2	0.01	0.025	0.1	0.2	303.15	19	600	0.994	438.0	85.15	0.128	7.0	0.85	7.48	0.87
	2	0.01	0.025	0.07	0.2	303.15	19	600	1.000	443.0	84.17	0.119	7.5	0.88	7.53	0.88
	2	0.01	0.025	0.05	0.2	303.15	19	600	0.999	446.0	83.81	0.117	8.0	0.90	7.59	0.88
	2	0.01	0.025	0.01	0.2	303.15	19	600	1.000	450.5	8.50	0.112	8.5	0.93	7.85	0.89
	2	0.01	0.025	0.007	0.2	303.15	19	600	0.997	451.0	9.00	0.118	9.0	0.95	7.91	0.90
	2	0.01	0.025	0.003	0.2	303.15	19	600	0.994	452.2	9.50	0.112	9.5	0.98	8.05	0.91
T	2.13	0.007	0.025	0.2	0.2	288.15	19	600	0.998	422.0	68.81	0.066	15.0	1.18	21.2	1.33
	2.08	0.008	0.025	0.2	0.2	293.15	19	600	0.999	426.3	87.22	0.102	9.0	0.95	14.7	1.17
	2.00	0.010	0.025	0.2	0.2	303.15	19	600	0.998	435.0	88.99	0.222	5.0	0.70	7.37	0.87
	1.91	0.012	0.025	0.2	0.2	313.15	19	600	0.935	441.0	91.64	0.446	4.0	0.60	3.81	0.58
	1.87	0.013	0.025	0.2	0.2	323.15	19	600	0.948	445.0	92.33	0.720	3.0	0.48	2.14	0.33
	1.83	0.015	0.025	0.2	0.2	333.15	19	600	0.932	449.0	92.50	1.100	2.0	0.30	1.24	0.09
r ₀	2	0.01	0.025	0.2	0.2	303.15	10	600	1.000	435.4	95.46	0.459	2.7	0.42	7.37	0.87
	2	0.01	0.025	0.2	0.2	303.15	12.5	600	0.998	435.3	94.92	0.362	3.0	0.48	7.37	0.87
	2	0.01	0.025	0.2	0.2	303.15	19	600	1.000	435.1	94.03	0.242	3.5	0.54	7.37	0.87
	2	0.01	0.025	0.2	0.2	303.15	22	600	0.998	435.0	92.81	0.222	5.0	0.70	7.37	0.87
	2	0.01	0.025	0.2	0.2	303.15	26.5	600	0.997	434.8	92.30	0.173	8.0	0.90	7.37	0.87
	2	0.01	0.025	0.2	0.2	303.15	31.5	600	0.998	434.5	90.82	0.146	10.0	1.00	7.37	0.87
	2	0.01	0.025	0.2	0.2	303.15	35.7	600	0.996	434.2	89.71	0.119	15.0	1.18	7.37	0.87

4.4.3 Estudio comparativo de la disolución de plata en medio ácido de los lodos Pb–Zn con tiourea y oxalato

La Tabla 1.5 muestra los resultados obtenidos de varios estudios cinéticos de jarositas industriales y sintéticas, los medios de reacción, parámetros cinéticos, y el resultado de la aplicación de la evaluación de los modelos idealizados.

La principal diferencia entre los compuestos reportados está en la sustitución de la posición D^+ por diferentes cationes monovalentes (Ag^+ , H_3O^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+). La mayoría de los estudios reportan parámetros cinéticos para jarositas sintéticas, sin embargo, Salinas (2001), González-Ibarra et al. (2016) y Calla-Choque y Lapidus, (2021) reportaron para jarositas industriales.

La lixiviación de plata está limitada por la liberación de plata de la red cristalina del compuesto jarosítico, por lo tanto, los datos de k_{exp} son independientes del compuesto estudiado y dependiente de los reactivos utilizados. A pesar que son muy pocos los estudios realizados en medio ácido, la diferencia contra medios de reacción alcalinos con respecto a la velocidad de reacción (k_{exp}), son marcadas. La reacción es más lenta con el uso de $Ca(OH)_2$ posiblemente debido a la saturación de la superficie de partículas debido a la precipitación de $CaCO_3$, lo que limita la difusión de reactivos y productos aumentando la dependencia de reactivos. Los valores de k_{exp} obtenidos en $NaOH$, se encuentran dentro del mismo orden de magnitud, lo que indica que el proceso de lixiviación ocurre con velocidades de reacción similares independientemente del compuesto estudiado. El valor de k_{exp} obtenido en este trabajo es de un orden de magnitud mayor que los reportados en los medios ácidos esta diferencia puede estar relacionada a las condiciones de $[Tu]$, $[Ox]$, $[H_2SO_4]$, r_0 , y T empleadas, así como por la constante de disociación ácida (HCl $K_a = -7$ vs H_2SO_4 $K_a = -3$), razón por la cual la dependencia de HCl es mayor.

Calla-Choque y Lapidus (2021) no describe valores de orden de reacción hacia $[Tu]$, $[Ox]$ y $[H_3O^+]$ para un sistema similar al de este estudio, sin embargo, el valor comparado de energía de activación es muy similar $E_a = 45 \text{ kJ mol}^{-1}$ vs 44 kJ mol^{-1} .

La mayoría de los estudios de jarositas industriales emplearon el modelo cinético de núcleo decreciente para partículas esféricas y control por reacción química.

4.5 Diseño de experimentos.

El diseño estadístico de experimentos es una técnica encaminada a planear pruebas experimentales para obtener datos apropiados, analizar los valores mediante métodos estadísticos con el objetivo de generar conclusiones verídicas, objetivas y significativas al proceso de estudio.

Una de las ventajas de esta técnica es que, con un mínimo de experimentos, se proporciona cuáles variables y/o relación entre sí muestran un efecto importante en el proceso estudiado; asimismo, ofrece un modelo sencillo de regresión que combina las diferentes variables independientes y sus interacciones con la finalidad de predecir valores esperados en la variable de respuesta.

En el enfoque estadístico para diseñar, analizar y optimizar un proceso, debe tenerse cuidado en la elección de los factores y sus niveles, la variable de respuesta, el tipo de diseño experimental y el análisis de los datos.

Los resultados experimentales y modelado cinético muestran que existen diversos factores que afectan la velocidad de lixiviación, como es el caso del pH (concentración y generador de H^+/OH^-), concentración de tiourea (reactivo importante para la complejación de plata) y temperatura (indicador del grado de movimiento o energía cinética de las partículas del sistema).

4.5.1 Optimización de las condiciones de lixiviación.

Existen diversos factores que afectan la lixiviación de los lodos Pb-Zn. Estudios de sólidos similares han demostrado que la temperatura y el pH son factores que tienen mayor influencia en el proceso de lixiviación (Cruells 2000; Salinas et al., 2001; Patiño et al., 2003; Roca et al., 2006; Reyes et al., 2016; Reyes et al., 2017; Calla-Choque y Lapidus, 2021; Islas et al., 2022). Bajo esta consideración, aunado a los resultados preliminares y los obtenidos en el análisis cinético, se consideró que la temperatura, concentración de tiourea y concentración de ácido sulfúrico, son los factores que muestran un mayor efecto significativo para la extracción de plata en el proceso de lixiviación de los lodos Pb-Zn.

Para las pruebas de lixiviación de los lodos Pb-Zn con Tu-H₂SO₄-Ox se usaron 5 g de mineral de la malla #-400+500 ($r_o = 19 \mu\text{m}$), $[\text{Ox}] = 0.2 \text{ mol L}^{-1}$, $\omega = 600 \text{ min}^{-1}$ y 5 min de reacción. El tiempo de reacción se estableció de acuerdo al análisis de los resultados experimentales del estudio cinético, bajo la consideración de lograr una reacción completa $X_{\text{Ag}} = 1$. Los valores de $[\text{Ox}]$, r_o y ω se seleccionaron desde las pruebas preliminares para el desarrollo del análisis cinético.

Un diseño experimental de Box-Behnken considerando tres variables independientes fue empleado: concentración de tiourea, concentración de ácido, y temperatura ($[\text{Tu}]$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ y T); mientras que la variable dependiente o de respuesta seleccionada fue la extracción total de plata (E_{Ag}). Se siguió la metodología de superficie de respuesta (MRS por sus siglas en inglés) para evaluar el efecto de las variables ya estudiadas, así como sus interacciones sobre la variable de respuesta y establecer de esa forma las condiciones óptimas del proceso para la máxima extracción de plata.

Con ayuda del software estadístico Statgraphics Centurion XV se planteó un tratamiento estadístico considerando los niveles bajos, medios y altos de las tres variables independientes presentes en la Tabla 4.10. De acuerdo a la ecuación 1.107, $k = 3$ (número de factores) y $C_0 = 8$ (número de puntos centrales), obteniéndose un diseño experimental de 20 ensayos. La Tabla 4.15 muestra el diseño experimental planteado en orden aleatorio de ejecución, proporcionado por el programa estadístico.

En la Tabla 4.16 se muestra el análisis de varianza para la variable de respuesta, y como se observa, la tiourea, el ácido sulfúrico y la temperatura muestran un efecto estadísticamente significativo sobre la extracción de plata. Para estos factores, el valor-P es menor que el nivel de significación de la prueba ($\delta = 0.05$). Cuando existen interacciones con un valor-P mayor a $\delta = 0.05$ es importante revisar el valor del coeficiente, si el valor es pequeño comparado con los otros coeficientes de la expresión puede eliminarse del modelo matemático siempre y cuando el interés sea discriminar variables, sin embargo, mantener esas interacciones en el modelo matemático describirá mejor el sistema de estudio.

Tabla 4.15 Diseño experimental de Box-Behnken para la optimización de la extracción de plata en la lixiviación de lodos Pb-Zn en el sistema H₂SO₄-tiourea-oxalato.

Experimento	T (°C)	[H ₂ SO ₄] (mol L ⁻¹)	[Tu] (mol L ⁻¹)	E _{Ag} (%)
1	45	0.005	0.3	86.27
2	45	1	0.003	77.59
3	45	0.1	0.1515	88.66
4	45	0.1	0.1515	88.81
5	30	0.1	0.003	52.20
6	45	0.1	0.1515	89.08
7	30	1	0.1515	78.53
8	45	1	0.3	98.83
9	45	0.1	0.1515	89.44
10	60	0.1	0.3	96.63
11	45	0.005	0.003	56.87
12	30	0.1	0.3	80.05
13	45	0.1	0.1515	89.81
14	45	0.1	0.1515	88.60
15	60	1	0.1515	94.32
16	60	0.005	0.1515	81.44
17	45	0.1	0.1515	89.02
18	30	0.005	0.1515	64.63
19	60	0.1	0.003	71.61
20	45	0.1	0.1515	88.87

T: Temperatura; [H₂SO₄]: Concentración de ácido sulfúrico; [Tu]: Concentración de tiourea; E_{Ag}: Extracción de plata

Tabla 4.16 Análisis de varianza para la extracción de plata en la lixiviación de lodos Pb-Zn en el sistema H₂SO₄-tiourea-oxalato.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A: T (°C)	588.074	1	588.074	690.72	0.0000
B: [Tu] (mol L ⁻¹)	450.9	1	450.9	529.6	0.0000
C: [H ₂ SO ₄] (mol L ⁻¹)	1339.29	1	1339.29	1573.05	0.0000
AA	226.366	1	226.366	265.88	0.0000
AB	0.2601	1	0.2601	0.31	0.5926
AC	2.00223	1	2.00223	2.35	0.1562
BB	23.5431	1	23.5431	27.65	0.0004
BC	16.6464	1	16.6464	19.55	0.0013
CC	216.189	1	216.189	253.92	0.0000
Error total	8.51396	10	0.851396		
Total (corr.)	3023.04	19			

Gl: Grados de libertad

El modelo matemático generado para la recuperación de minerales a partir del diseño experimental se muestra en la ecuación (4.14).

$$E_{Ag}(\%) = -12.4141 + 3.4153T - 4.42231[H_2SO_4] + 180.435[Tu] - 0.031275T^2 + 0.014346T[H_2SO_4] - 0.317621T[Tu] - 1.6161[H_2SO_4]^2 + 11.5927[H_2SO_4][Tu] - 311.845[Tu]^2 \quad (4.14)$$

El coeficiente de determinación (R^2) es 0.997184, lo que significa que el modelo matemático puede explicar el 99.7184% de la variabilidad de la extracción de plata (E_{Ag}). El coeficiente de determinación ajustado por grados de libertad (R^2_{adj}), es más adecuado para comparar el modelo matemático con otros modelos aplicados a procesos de lixiviación de plata, en este caso R^2_{adj} es 0.994649.

La desviación estándar de los residuos que representa el error estándar del estimado es de 0.922711, lo que indica una baja dispersión de la diferencia entre los valores estimados y experimentales. El error medio absoluto (MAE) de 0.531875 es el valor promedio de los residuos, los que se muestran en la Figura 4.15. Se observa una distribución aleatoria y simétrica de los residuos, lo que corrobora la linealidad del modelo matemático. El estadístico de Durbin-Watson (DW) prueba los residuos para determinar si hay alguna correlación significativa basada en el orden en que se presentan los datos en el archivo, dado que el valor $-P = 0.531875 > 0.05$, sugiere que no hay autocorrelación serial en los residuos y, por lo tanto, la serie de datos es independiente.

La gráfica de la Figura 4.16 muestra la significación estadística sobre la variable de respuesta, representando en piezas separadas las interacciones de cada uno de los factores: ácido sulfúrico, tiourea y temperatura. En este caso, se evaluó la significación estadística de cada efecto comparando su cuadrado medio contra un error experimental estimado, del cual resultan 7 efectos con un valor $-P < 0.05$, indicando que son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95%. De acuerdo con el análisis en piezas separadas de cada uno de los factores, su verificación mediante la significancia estadística comparado los valores de cuadrado medio contra un estimado del error experimental, se presenta que la principal influencia en la optimización de la extracción de plata, es la concentración de tiourea, posteriormente la temperatura y finalmente la concentración de ácido sulfúrico.

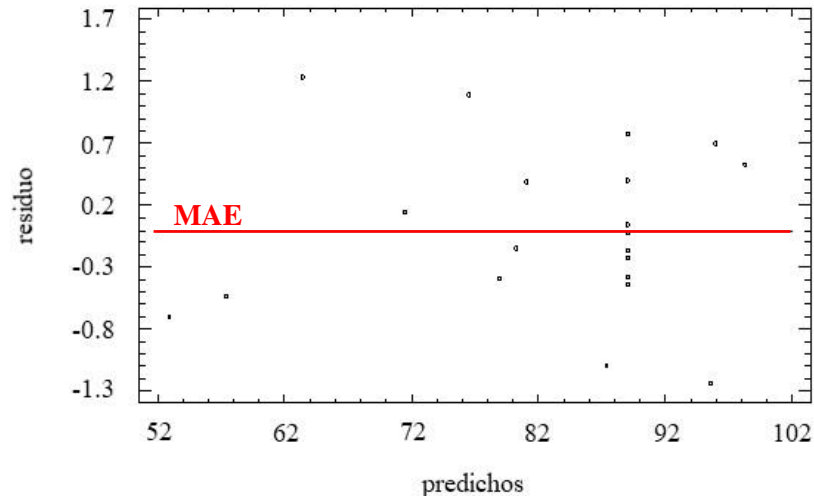


Figura 4.15. Gráfica de efectos de los residuos para la de la extracción de plata en la lixiviación de lodos Pb-Zn en el H₂SO₄-tiourea-oxalato.

Otras estimaciones importantes son el coeficiente de segundo orden de los factores (AA, BB y CC) y la interacción entre el ácido sulfúrico y tiourea (BC). Por otro lado, la relación de temperatura y tiourea (AC), así como la temperatura con el ácido sulfúrico (AB), presentan un valor-P de 0.5926 y 0.1562 respectivamente. Esto significa que estas últimas dos interacciones no tienen un efecto estadísticamente significativo por lo que pueden ser eliminados del modelo estadístico, sin embargo, para este estudio se consideró mantener estas interacciones, los valores se pueden corroborar en la Tabla 4.16.

La Figura 4.17 muestra el gráfico de los efectos principales sobre la variable de respuesta. Se observa que la concentración de tiourea y la temperatura afectan directamente a la variable de respuesta; es decir, conforme hay un aumento en los valores de estos factores existe un incremento en la extracción de plata, hasta alcanzar un punto de valor óptimo.

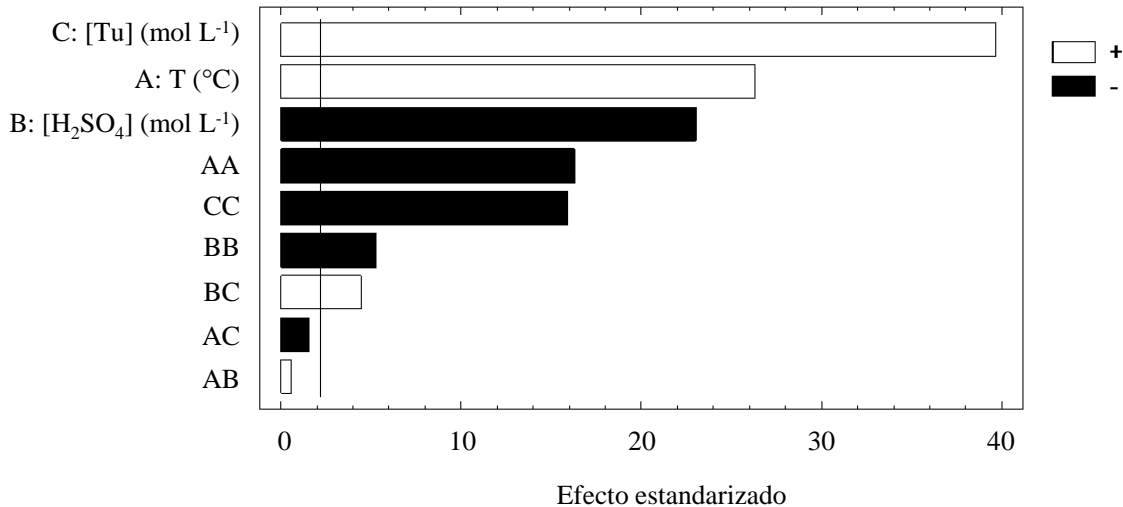


Figura 4.16 Gráfica de efectos principales para la de la extracción de plata en la lixiviación de lodos Pb–Zn en el sistema ácido sulfúrico–tiourea–oxalato.

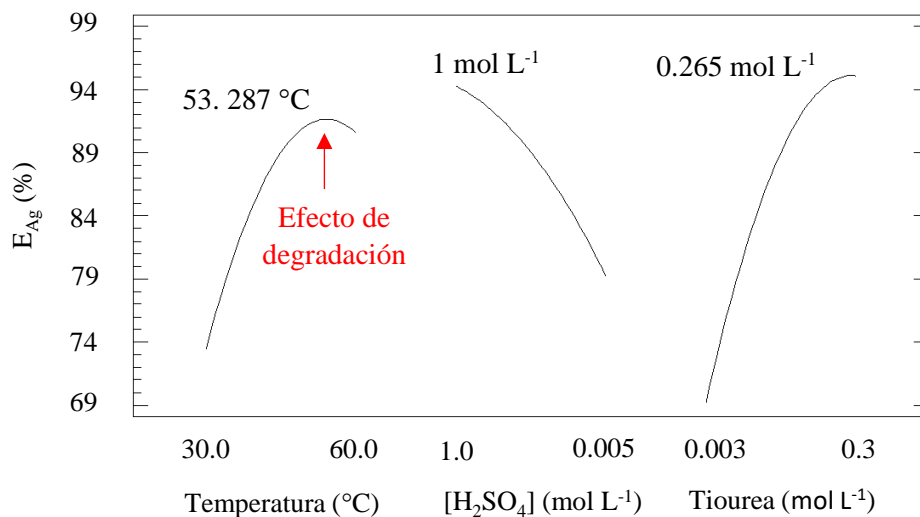


Figura 4.17 Gráfica de efectos principales para la de la extracción de plata en la lixiviación de lodos Pb–Zn en el sistema H₂SO₄-tiourea-oxalato.

El ácido sulfúrico tiene un comportamiento distinto, conforme los valores de concentración disminuyen, es decir, a un pH más alcalino, la variable de respuesta disminuye, resultando una concentración alta de ácido sulfúrico como el valor óptimo para la extracción de plata. La concentración de ácido sulfúrico parece, estadísticamente, afectar el proceso de lixiviación. Este comportamiento tiene sentido desde un punto de vista químico-físico, lo que puede estar relacionado con el hecho de que para concentraciones mayores de H₂SO₄, por acción de los

iones H_3O^+ hay un ataque químico tanto en la superficie como en el interior de la estructura de los minerales dando lugar a la liberación de la plata contenida en solución sólida.

Por otro lado, la temperatura es otro factor que muestra un efecto significativo en la extracción de plata, esto se debe a que conforme aumenta su valor, se incrementa el número de moléculas con una energía igual o mayor que la energía de activación con lo que aumenta la velocidad de la reacción. La dependencia de pH y la temperatura en la extracción de plata se puede corroborar con lo reportado por Patiño (2003); González-Ibarra et al. (2016); Calla-Choque y Lapidus 2021; Islas et al. (2021), donde la disolución de la plata se favorece a valores altos de la temperatura y bajos pH.

Finalmente, la tiourea también afecta el proceso de lixiviación, esta conducta esta aunada al hecho de que, al incrementar su concentración, se permite la formación de un complejo con los iones de plata, mantenerla en forma soluble y poder extraer selectivamente la plata, conforme haya más presencia de este reactivo, habrá más capacidad complejante.

La Figura 4.18 muestra las superficies de respuesta para la extracción de plata a partir de los factores estudiados en el diseño de experimentos.

En estas gráficas (Figura 4.18) se observa que la extracción de plata aumenta a medida que la concentración de ácido sulfúrico, concentración de tiourea y temperatura aumentan. Sin embargo, cuando la temperatura alcanza un valor de 60°C , la variable de respuesta es afectada, mostrando una extracción de plata de 71.61% (para mayor visualización ver Figura 4.17). Autores como Chen et al. (2008), Oncel et al. (2005), Örgül y Atalay (2002), y Zheng et al. (2006); reportan que los valores de temperatura y pH que favorecen la degradación de la tiourea son de $T \geq 40^\circ\text{C}$ y a $\text{pH} \leq 1$. Sin embargo, a las condiciones de trabajo aquí estudiadas, la degradación de la tiourea se presenta a un valor de temperatura de 60°C , razón por la cual hay extracción baja de Ag.

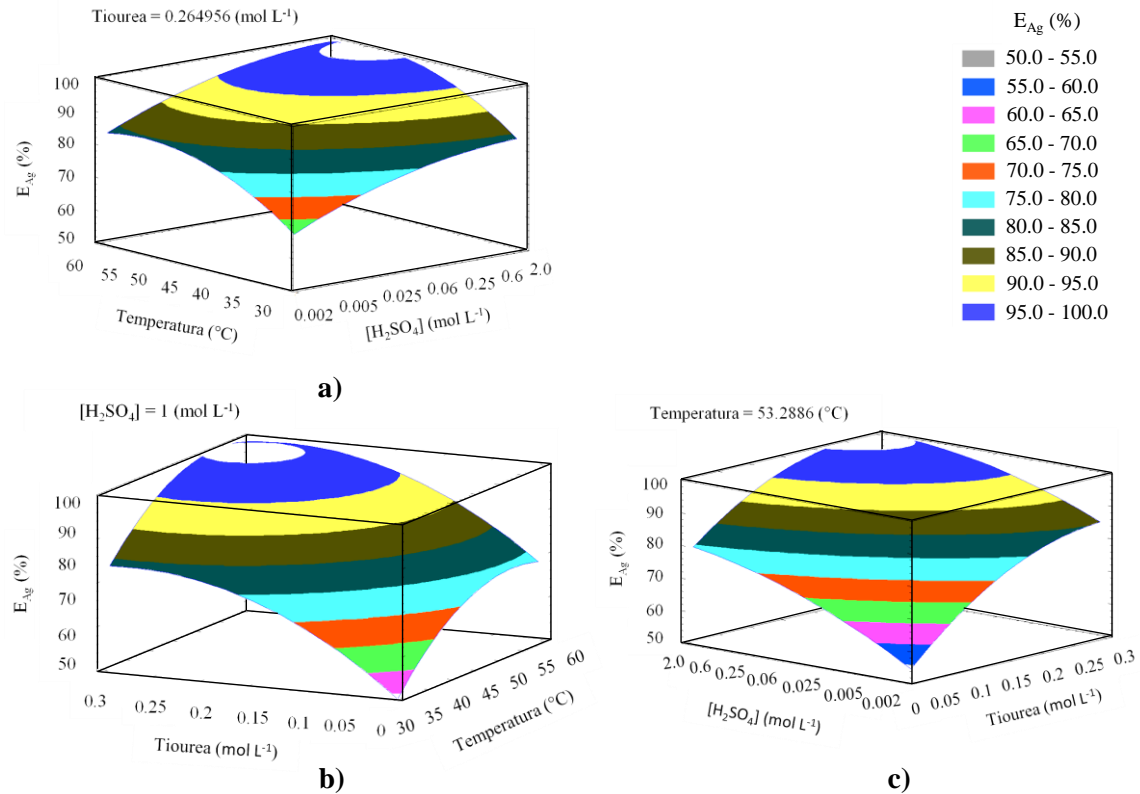


Figura 4.18 Gráfica de efectos para la extracción de plata en la lixiviación de lodos Pb–Zn en el sistema ácido sulfúrico–tiourea–oxalato. a) Efecto de concentración de tiourea; b) efecto de pH; y c) efecto de la temperatura.

Los valores óptimos de los factores evaluados para generar una variable de respuesta del 100% obtenidos mediante los BBD se presentan en la Tabla 4.17.

Tabla 4.17 Condiciones óptimas para la variable de respuesta en la extracción de plata.

Factor	Bajo	Alto	Condiciones óptimas
Temperatura (°C)	30	60	53.2868
Concentración de ácido sulfúrico (mol L ⁻¹)	1	0.005	1.0
Concentración de tiourea (mol L ⁻¹)	0.003	0.3	0.264956
Valor óptimo de E_{Ag} (%)			100%

4.5.2 Validación de los valores óptimos de lixiviación de plata de los lodos Pb-Zn

Para corroborar las condiciones óptimas estimadas con el diseño experimental Box-Behnken, se efectuaron 2 pruebas de lixiviación de plata de los lodos Pb-Zn, resultando una extracción de plata de 99.76 y 99.98%. Los resultados de la mejor extracción se muestran en la Tabla 4.18.

Tabla 4.18 Lixiviación de la plata de los lodos Pb-Zn con H₂SO₄-Ox-Tu con las condiciones óptimas: [Tu] = 0.265 mol L⁻¹, H₂SO₄= 1 mol L⁻¹, T = 53.2868°C, 5 g lodos Pb-Zn, [Ox] = 0.2 mol L⁻¹, r_o = 19 μm, ω= 600 min⁻¹, ORP= 440 mV/SHE y 5 min de reacción.

Tiempo (min)	Fracción en peso X _{Ag}	Modelo 1-(1-X _{Ag}) ^{1/3}	Extracción de Ag (%)
0.0	0.000	0.000	0.00
0.5	0.348	0.133	34.81
1.0	0.630	0.282	62.95
2.0	0.786	0.402	78.59
2.5	0.885	0.514	88.48
3.0	0.930	0.587	92.95
3.5	0.962	0.664	96.17
4.0	0.978	0.718	97.75
4.5	0.992	0.797	99.15
5.0	0.999	0.918	99.92
6.0	1.000	1.000	99.98
8.0	0.999	0.894	99.86
10.0	0.963	0.667	96.27
15.0	0.899	0.535	89.92
20.0	0.855	0.475	85.53
30.0	0.922	0.573	92.21
k_{exp} (min⁻¹) =		0.302	
R² =		0.993	

Acorde a las condiciones de trabajo y los resultados de la cinética química, los experimentos de [H₂SO₄]= 1, 0.5 mol L⁻¹, T= 50, 60°C, [Ox]= 0.1, 0.007 y 0.003 mol L⁻¹, presentan un potencial redox ≥ 443 mV/SHE que es el potencial de oxidación de la tiourea. Dos de las condiciones óptimas producen este efecto, sin embargo, en todos los experimentos de la cinética química en los que hay degradación de tiourea, este comportamiento se manifiesta entre 10 – 15 min de reacción, algo que no se pudo notar en los experimentos de optimización ya que estos se efectuaron a 5 min de reacción. Es precisamente por eso que en la gráfica de la Figura 4.19 hay un punto de inflexión en la curva de extracción a 15 min de reacción; sin embargo, se muestran que la extracción de plata obtenida es del 99.98%, con una velocidad de reacción (k_{exp}) de 0.3 min⁻¹.

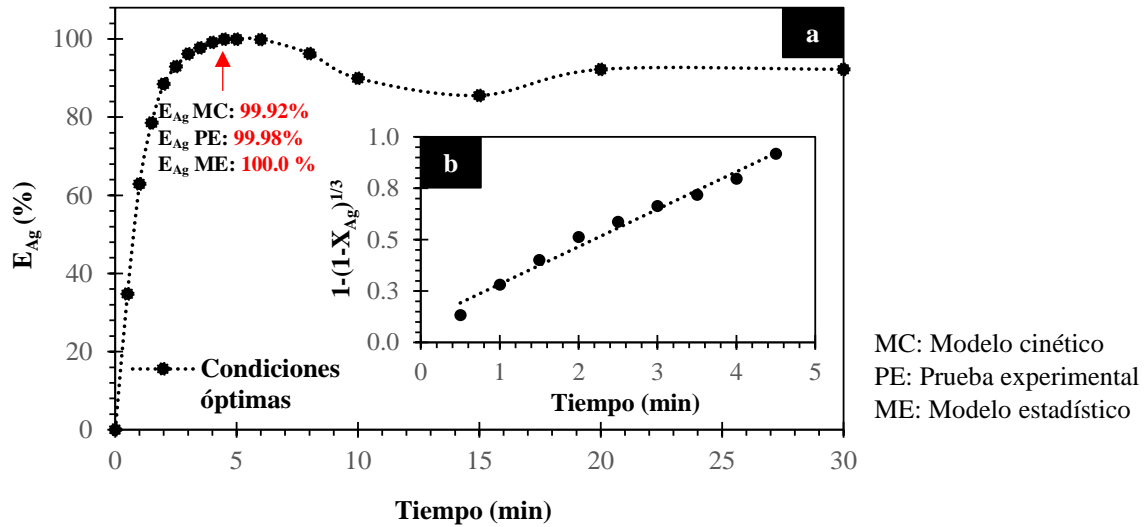


Figura 4.19 Gráfica de la lixiviación de Ag de lodos Pb-Zn con H₂SO₄-tiourea-oxalato, condiciones óptimas.

Para validar los resultados del modelo estadístico y el modelo cinético, se realizó una estimación con los valores óptimos obtenidos por Statgraphics Centurion XV sobre la ecuación 4.15 obtenida en el estudio cinético. Esta expresión es el resultado de despejar X_{Ag} de la ecuación 4.13.

$$X_{Ag} = - \left\{ - \left(\tau \times K_0 \times [TU]^{n_{Tu}} [H_3O^+]^{n_{H_3O^+}} [Ox]^{n_{Ox}} \times e^{\frac{-E_a}{RT}} \right) + 1 \right\}^3 + 1 \quad (4.15)$$

Al sustituir los datos de las condiciones óptimas, así como parámetros cinéticos presentados en la Tabla 4.19, se obtiene $X_{Ag} = 0.9999$. Este valor se extrapoló en los valores de la Tabla 4.18 resultando una extracción de plata con el modelo cinético de 99.92%. Con este resultado se concluye que tanto el modelo estadístico y cinético (ecuación 4.13 y 4.14), describe satisfactoriamente el proceso de lixiviación de plata en los lodos Pb-Zn con el sistema Tiourea-H₂SO₄-Oxalato ya que no existe diferencia considerable entre los datos estadísticos y cinéticos.

Tabla 4.19 Condiciones óptimas para una extracción del 100% de acuerdo a los resultados de DBB.

Variables	Valor	Unidades
τ	5	min
K_0	5.23×10^6	(factor: $0.06 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$)
$[TU]$	0.26	mol L^{-1}
n_{Tu}	0.24	
$[H_2SO_4]$	1.0	mol L^{-1}
$[H_3O^+]$	0.708	mol L^{-1}
pH	0.15	
$n_{H_3O^+}$	0.4	
$[Ox]$	0.2	mol L^{-1}
n_{Ox}	0.02	
E_a	45417	J/mol
R	8.3144	J/mol K
T	326.4386	K
X_{Ag}	0.9999	
%E_{Ag} modelo cinético:	99.92	%
%E_{Ag} prueba experimental:	99.98	%
%E_{Ag} modelo estadístico por DBB:	100.00	%

Conclusiones.

En el presente estudio se generó un modelo cinético y un modelo estadístico experimental para una extracción de plata de 99.92 y 100%, respectivamente, a través de la evaluación de los efectos de diferentes variables en el sistema H_2SO_4 -Tiourea-Oxalato en los concentrados de lodos Pb-Zn de la planta de IMMSA, mostrando que la reacción de descomposición de las especies mineralógicas de plata resultó ser la etapa más lenta y por lo tanto el mecanismo que controla el proceso de lixiviación de plata, además, se confirma que el modelo de núcleo decreciente con control químico es el que describe satisfactoriamente el proceso. Se observó un efecto positivo en la extracción de plata al aumentar la concentración de ácido sulfúrico, concentración de tiourea y aumento en la temperatura, pero a temperaturas por encima de 326.44 K se produjo un efecto perjudicial atribuido a la degradación de la tiourea, las otras variables experimentales tuvieron no presentaron un efecto significativo solo un ligero aumento en la extracción de plata en el rango de estudio.

En el análisis cinético, la velocidad de lixiviación y los parámetros calculados (k_{exp} , α , β y E_a) fueron relativamente similares a lo reportado en la literatura, las pequeñas diferencias entre los presentes resultados y otros estudios cinéticos de la lixiviación de plata pueden estar asociadas con el uso de diferentes condiciones experimentales, sólidos y/o reactivos. El modelo cinético y el modelo estadístico fue consistente con los valores obtenidos experimentalmente, permitiendo la optimización de la lixiviación de plata de los lodos Pb-Zn.

Referencias.

Abkhoshk, E., Jorjani, E., Al-Harashseh, M. S., Rashchi, F., and Naazeri, M. (2014). Review of the hydrometallurgical processing of non-sulfide zinc ores. *Hydrometallurgy*, 149, 153–167. doi:10.1016/j.hydromet.2014.08.001

Alfaro, P., Moctezuma, C., and Castro, S. (2000). Improvements in the Leaching Circuit of IMMSA's Zinc Plant in San Luis Potosí, México. *Lead-Zinc*, 251–260. doi:10.1002/9781118805558.ch14

Aragón, A. (2021). Técnicas de caracterización y procedimientos empleados en la minería aplicada al beneficio de minerales. México: Ibukku.

Ballester, A., Verdeja, L.F., Sancho, J. *Metalurgia Extractiva Fundamentos* vol. 1. 1st ed. Madrid: Síntesis; 2000.

Basciano, L.C. (2008). *Cristal chemistry of the jarosite group of minerals*. Kingston, Ontario, Canada. Queen's university.

Bennetto., H. P. (1984). *Microbial fuel cells.*, in *Life chemistry reports* 2 (4), pp. 363– 453

Bilston, D.W.; La Brooy, S.R.; Woodcock, J.T. (1984) Gold and silver leaching from an oxidized gold ore with thiourea under controlled conditions. In: VMC: Division of Mineral Chemistry EXT VMC: Division of Mineral Chemistry Murdoch Univ., WA Mining and Metallurgy, Melbourne. November, editor/s. *Symposium on Extractive Metallurgy*; Melbourne, Vic. 51–60. <http://hdl.handle.net/102.100.100/281546?index=1>

Box, G. E. P. and Behnken D. W. (1960). Some New Three Level Designs for the Study of Quantitative Variables. *Technometrics*,

Boyanov, B., Peltekov, A., and Petkova, V. (2014). Thermal behavior of zinc sulfide concentrates with different iron content at oxidative roasting. *Thermochimica Acta*, 586, 9–16. doi:10.1016/j.tca.2014.04.005

- Brooy, S. R., Linge, H. G., and Walker, G. S. (1994). Review of gold extraction from ores. *Minerals Engineering*, 7(10), 1213–1241. doi:10.1016/0892–6875(94)90114–7
- Calla–Choque, D., and Lapidus, G. T. (2020). Acid decomposition and silver leaching with thiourea and oxalate from an industrial jarosite sample. *Hydrometallurgy*, 105289. doi:10.1016/j.hydromet.2021.105565
- Calla–Choque, D., and Lapidus, G. T. (2021). Jarosite dissolution kinetics in the presence of acidic thiourea and oxalate media. *Hydrometallurgy*, 105565. doi:10.1016/j.hydromet.2020.105289
- Calla–Choque, D., Nava–Alonso, F., and Fuentes–Aceituno, J. C. (2016). Acid decomposition and thiourea leaching of silver from hazardous jarosite residues: Effect of some cations on the stability of the thiourea system. *Journal of Hazardous Materials*, 317, 440–448. doi:10.1016/j.jhazmat.2016.05.085
- Carrillo, M., Delgado, J., and Córdoba, E. (2014). Lixiviación con tiourea de dos minerales auroargentíferos santandereanos. *Revista Colombiana De Materiales*, (5), 319–324. Recuperado a partir de <https://revistas.udea.edu.co/index.php/materiales/article/view/19478>
- Castro, S. A. (2004). Optimización del proceso de recuperación de plata y oro en la flotación de los lodos ácidos de plomo–plata en refinerías electrolíticas de zinc (tesis de maestría en Ingeniería de Minerales). UASLP.
- Celik, H. (2004). Extraction of gold and silver from a Turkish gold ore through thiourea leaching. *Mining, Metallurgy and Exploration*, 21(3), 144–148. doi:10.1007/bf03403316
- Chai, W., and Liebman, M. (2005). Effect of Different Cooking Methods on Vegetable Oxalate Content. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(8), 3027–3030. doi:10.1021/jf048128d
- Chen, C. K., Lung, T. N., and Wan, C. C. (1980). A study of the leaching of gold and silver by acidothioureation. *Hydrometallurgy*, 5(2–3), 207–212. doi:10.1016/0304–386x(80)90039–0

Chen, X. (2008). Associated Sulfide Minerals in Thiosulfate Leaching of Gold: Problems and Solutions (thesis of degree of Doctor of Philosophy). Queen's University, Canada.

Chen, T. T., and Dutrizac, J. E. (2004). Mineralogical changes occurring during the fluid-bed roasting of zinc sulfide concentrates. *JOM*, 56(12), 46–51. doi:10.1007/s11837-004-0235-y

Caldeira, C.L., Ciminelli, S.T. (1993). Thiourea leaching of a refractory gold ore. Proceeding of the XVIII. Int. Min. Proc. Cong., Sydney, vol. 5. The Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Parkville, Australia, pp. 1123 – 1128.

Çopur, M., Özmetin, C., Özmetin, E., and Kocakerim, M. M. (2004). Optimization study of the leaching of roasted zinc sulphide concentrate with sulphuric acid solutions. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 43(8), 1007–1014. doi:10.1016/j.cep.2003.10.001

Cruells, M., Roca, A., Patiño, F., Salinas, E., and Rivera, I. (2000). Cyanidation kinetics of argentinean jarosite in alkaline media. *Hydrometallurgy*, 55(2), 153–163. doi:10.1016/s0304-386x(99)00072-9

Das, G. K., Acharya, S., Anand, S., and Das, R. P. (1996). Jarosites: A Review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 16(3), 185–210. doi:10.1080/08827509708914135

Deng, T. ., Liao, M. ., Wang, M. ., Chen, Y. –W., and Belzile, N. (2001). Enhancement of gold extraction from biooxidation residues using an acidic sodium sulphite–thiourea system. *Minerals Engineering*, 14(2), 263–268. doi:10.1016/s0892-6875(00)00181-3

Deschênes, G., and Ghali, E. (1988). Leaching of gold from a chalcopyrite concentrate by thiourea. *Hydrometallurgy*, 20(2), 179–202. doi:10.1016/0304-386x(88)90051-5

Drouet, C., Pass, K. L., Baron, D., Draucker, S., and Navrotsky, A. (2004). Thermochemistry of jarosite–alunite and natrojarosite–natroalunite solid solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(10), 2197–2205. doi:10.1016/j.gca.2003.12.001

- Espiari, S., Rashchi, F., and Sadrnezhad, S. K. (2006). Hydrometallurgical treatment of tailings with high zinc content. *Hydrometallurgy*, 82(1–2), 54–62. doi:10.1016/j.hydromet.2006.01.005
- Ferreira, S. L. (2007). Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods. *Analytica Chimica Acta*.
- Gonzalez–Ibarra, A.A., Nava–Alonso, F., Uribe–Salas, A., Castillo–Ventureno, E.N. (2016). Descomposition kinetics of industrial jarosite in alkaline media for the recovery of precious metals by cyanidation. *Can Metall Q*; 55, 448–454.
- Groenewald, T. (1976). The dissolution of gold in acidic solutions of thiourea. *Hydrometallurgy*, 1(3), 277–290. doi:10.1016/0304–386x(76)90004–9
- Groenwald T. (1977). Potential applications of thiourea in the processing of gold. *Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy* 1977;77:217e23.
- Han, H., Sun, W., Hu, Y., Jia, B., and Tang, H. (2014). Anglesite and silver recovery from jarosite residues through roasting and sulfidization–flotation in zinc hydrometallurgy. *Journal of Hazardous Materials*, 278, 49–54. doi:10.1016/j.jhazmat.2014.05.091
- Hefter, G., Tromans, A., May, P. M., and Königsberger, E. (2018). Solubility of Sodium Oxalate in Concentrated Electrolyte Solutions. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 63(3), 542–552. doi:10.1021/acs.jced.7b00690
- Islas, H., Flores, M.U., Juárez, J.C., Reyes, M., Blanco, A., Gutiérrez, E.J., Aguilar, J., Nolasco, M.C., Rodríguez, I., Reyes, I.A. (2021). Silver leaching from jarosite-type compounds using cyanide and non-cyanide lixiviants: A kinetic approach, *Minerals Engineering*, Volume 174, 107250, ISSN 0892-6875, <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107250>.
- Jambor, J. L.; Nomenclature of the alunite supergroup, *The Canadian Mineralogist* 1999, 37, 1323-134.
- Juarez, C. M., and Dutra, A. J. B. (2000). Gold electrowinning from thiourea solutions. *Minerals Engineering*, 13(10–11), 1083–1096. doi:10.1016/s0892–6875(00)00092–3

- Kasaini, H., Kasongo, K., Naude, N., and Katabua, J. (2008). Enhanced leachability of gold and silver in cyanide media: Effect of alkaline pre-treatment of jarosite minerals. *Minerals Engineering*, 21(15), 1075–1082. doi:10.1016/j.mineng.2007.12.005
- Lenchev, A., and Dutrizac, J. E. (1984). The Behaviour of Silver During the Roasting of Zinc Concentrates. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 23(3), 287–293. doi:10.1179/cm.1984.23.3.287
- Levespiel, O., (2010). Ingeniería de las reacciones químicas, Third edition. Barcelona. Reverté.
- Li, J., and Miller, J. D. (2006). A Review of gold leaching in acid thiourea solutions. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 27(3), 177–214. doi:10.1080/08827500500339315
- López, C. (2003). Lixiviación de plata a partir de concentrados sulfurados con tiourea electro-oxidada (tesis de Maestría en Ingeniería Química) UAM–I, México, D.F
- Luna, R. M., and Lapidus, G. T. (2000). Cyanidation kinetics of silver sulfide. *Hydrometallurgy*, 56(2), 171–188. doi:10.1016/s0304-386x(00)00072-4
- Mandarino, J. A. (1999). Fleischer's Glossary of Mineral Species 1999. The Mineralogical Record, Inc. Tucson. 225
- McNulty T. (2001). Cyanide substitutes. *Mining Magazine*, 184(5): 256–61.
- Mine Action. (2000). Cyanide alternatives: alternatives for cyanide in the gold mining industry. Reno: Great Basin Mine Watch.
- Monhemius, A. J., and Ball, S. P. (1995). Leaching of Dominican gold ores in iodide-catalysed thiocyanate solutions. *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy*; 104:C117–24.
- Oncel, M. (2005). Leaching of silver from solid waste using ultrasound assisted thiourea method. *Ultrasonics Sonochemistry*, 12(3), 237–242. doi:10.1016/j.ultsonch.2003.10.007

Örgül, S., and Atalay, Ü. (2002). Reaction chemistry of gold leaching in thiourea solution for a Turkish gold ore. *Hydrometallurgy*, 67(1–3), 71–77. doi:10.1016/s0304–386x(02)00136–6

Örgül, S., 1999. Gold extraction from Kaymaz gold ore by thiourea leaching. MSc thesis, METU, Ankara, Turkey.

Patiño, F., Cruells, M., Roca, A., Salinas, E., and Pérez, M. (2003). Kinetics of alkaline decomposition and cyanidation of argentinian ammonium jarosite in lime medium. *Hydrometallurgy*, 70(1–3), 153–161. doi:10.1016/s0304–386x(03)00074–4

Poisot, M. E. (2006). Estudio de la naturaleza de la electrodeposición de metales preciosos en función de la composición de soluciones complejas de tiourea (tesis de maestría en Ingeniería Química). Universidad Autónoma Metropolitana, Iztapalapa, México.

Preisler, P. W., and Berger, L. (1947). Oxidation–Reduction Potentials of Thiol–Dithio Systems: Thiourea–Formamidine Disulfide1. *Journal of the American Chemical Society*, 69(2), 322–325. doi:10.1021/ja01194a048

Puigdomenech, I., (2004). Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms (MEDUSA). Inorganic Chemistry, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden.

Pyper R. A., and Hendrix J. L., (1981a). Extraction of gold from a Carli–Type ore using thiourea. In *Gold and Silver: Leaching, Recovery and Economics*, (W. J. Schlitt, W. C. Larson, and J. B. Hiskey, Eds.), New York: *American Institute of Mining and Metallurgy Engineers*, pp. 93–108.

Raghavan, R., Mohanan, P., and Patnaik, S. (1998). Innovative processing technique to produce zinc concentrate from zinc leach residue with simultaneous recovery of lead and silver. *Hydrometallurgy*, 48(2), 225–237. doi:10.1016/s0304–386x(97)00082–0

Rastas, J., Järvinen, A., Hintikka, V., and Leppinen, J. (1989). Recovery of lead, silver and gold in the zinc process and possibility of non–waste technology in zinc production. In *Non–waste technology* (Vol. 2, pp. 235–252). VTT Technical Research Centre of Finland. VTT Symposium No. 103.

Reyes, I. A., Mireles, I., Patiño, F., Pandiyan, T., Flores, M. U., Palacios, E. G., Reyes, M. (2016). A study on the dissolution rates of K–Cr(VI) –jarosites: kinetic analysis and implications. *Geochemical Transactions*, 17(1). doi.org/10.1186/s12932-016-0035-7

Reyes, I. A., Patiño, F., Flores, M. U., Pandiyan, T., Cruz, R., Gutiérrez, E. J., Flores, V. H. (2017). Dissolution rates of jarosite–type compounds in H₂SO₄ medium: A kinetic analysis and its importance on the recovery of metal values from hydrometallurgical wastes. *Hydrometallurgy*, 167, 16–29. doi:10.1016/j.hydromet.2016.10.025

Roca, A., Cruells, M., Patiño, F., Rivera, I., and Plata, M. (2006). Kinetic model for the cyanidation of silver ammonium jarosite in NaOH medium. *Hydrometallurgy*, 81(1), 15–23. doi:10.1016/j.hydromet.2005.09.004

Roca, A., Patiño, F., Viñals, J., and Núñez, C. (1993). Alkaline decomposition–cyanidation kinetics of argentojarosite. *Hydrometallurgy*, 33(3), 341–357. doi:10.1016/0304–386x(93)90071–k

Baylón, R.A., and Flores C.S. (2009). La influencia de la velocidad de agitación en la lixiviación dinámica de minerales alterados. *Revista Del Instituto De Investigación De La Facultad De Ingeniería Geológica, Minera, Metalúrgica Y Geográfica*, 12(24), 133–140. <https://doi.org/10.15381/iigeo.v12i24.391>

Rosato L.I., Stanley R.W., Bérubé M., M., Blais, M., Leroux, G. and Shink, D. (1990). Precious metal recovery from zinc plant residue by tiourea leaching, in Lead–Zinc '90. *Minerals, Metals and Society: Warrendale*, 109–120.

Sajjad, M., and Kim, K. S. (2016). Extraction of extracellular polymeric substances from activated sludge using sodium oxalate. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 13(7), 1697–1706. doi:10.1007/s13762–016–1004–5

Salinas, E., Roca, A., Cruells, M., Patiño, F., and Córdoba, D. (2001). Characterization and alkaline decomposition–cyanidation kinetics of industrial ammonium jarosite in NaOH media. *Hydrometallurgy*, 60(3), 237–246.

Sánchez, R. C. (2016). Estudio de la evolución de fases minerales durante la secuencia de tostación–lixiviación de Zinc y su efecto en la flotación de plata y plomo (tesis de maestría en Ingeniería de Minerales). UASLP.

Sandberg, R. G., and Huiatt, J. L. (1986). Ferric Chloride, Thiourea and Brine Leach Recovery of Ag, Au and Pb from Complex Sulfides. *JOM*, 38(6), 18–22. doi:10.1007/bf03257810

Sandré, A. –L., and Gaunand, A. (2012). Influence of semi–batch operation on the precipitation of natrojarosite particles from sulfate solutions. *Journal of Crystal Growth*, 342(1), 50–56. doi:10.1016/j.jcrysgro.2011.03.064

Schulze, R. G. (1984). New Aspects in Thiourea Leaching of Precious Metals. *JOM*, 36(6), 62–65. doi:10.1007/bf03338478

Scott, K.M. (2000) Nomenclature of the alunite supergroup: discussion. *The Canadian Mineralogist*, 38, 1295_1297.

Silver institute and metals focus. (Abril 2021). Major funding companies of the silver institute. *world silver survey*, 1, 84.

Smith, D.K., Roberts, A.C., Bayliss, P. and Liebau, F. (1998) A systematic approach to general and structure-type formulas for minerals and other inorganic phases. *American Mineralogist*, 83, 126-132.

Trung, Z. H., Kukurugya, F., Takacova, Z., Orac, D., Laubertova, M., Miskufova, A., and Havlik, T. (2011). Acidic leaching both of zinc and iron from basic oxygen furnace sludge. *Journal of Hazardous Materials*, 192(3), 1100–1107. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.06.016

Varcárcel, M. y Gómez, A. (1988). Técnicas analíticas de separación, Barcelona, Reverté, ISBN 84–291–7984–4.

Vázquez, E. E. (2013). Caracterización de especies de Ag y Pb de lodos de planta electrolítica de zinc y su recuperación con iones Cl^- (tesis de maestría en Ingeniería de Minerales). UASLP.

Vázquez, G. L. (2015). Recuperación de metales base y preciosos de minerales complejos (tesis para obtener el grado de Maestría en Ciencias). Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa. México.

Viñals, J. (1995). Characterization and cyanidation of Rio Tinto gossan ores. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 34(2), 115–122. doi:10.1016/0008–4433(94)00022–c

Viñals, J., Roca, A., Cruells, M., and Núñez, C. (1991). Recovery of gold and silver from plumbojarosite–containing hematite tailings by alkaline pretreatment and cyanidation. EMC '91: Non–Ferrous Metallurgy–Present and Future, 11–17. doi:10.1007/978–94–011–3684–6_2

Zheng, S., Wang, Y., and Chai, L. (2006). Research status and prospect of gold leaching in alkaline thiourea solution. *Minerals Engineering*, 19(13), 1301–1306. doi:10.1016/j.mineng.2005.12.009

Apéndice I. Procedimiento de ataque de muestra para análisis químico

Para el análisis químico de Ag, Zn, Fe, Cu y Pb, se pesó 1 g de muestra de lodos Pb–Zn, se agregó a un vaso de precipitado para mezclarse con 20 mL de agua desionizada ultra pura con una resistividad de $\approx 18.0 \text{ M}\Omega \text{ cm}$, posteriormente se agregaron 20 mL de agua regia. La muestra se colocó sobre una placa de cerámica para ser sometida a calentamiento ($50\text{--}60^\circ\text{C}$), para evitar cualquier ebullición y pérdidas de muestra se tapó con un vidrio de reloj, se mantuvo bajo la campana de extracción hasta que se disolvieran los sólidos completamente. Se dejó enfriar y la solución se filtró en un matraz volumétrico de 100 mL, el cual se aforó con agua destilada. Se elaboraron disoluciones 1:10, 1:100 y 1:1000 para su análisis químico por EEA.

Apéndice II. Procedimiento para la determinación de la densidad aparente

El procedimiento consistió en determinar los pesos siguientes:

1. Picnómetro vacío limpio y seco;
2. Picnómetro con agua desionizada;
3. Picnómetro con la muestra; y
4. Picnómetro con la muestra y agua.

Los datos resultantes se ingresan a la siguiente expresión y se obtiene la densidad aparente:

$$\text{Densidad Aparente} = \frac{(3-1)}{(2-1)-(4-3)} \quad (\text{A.1})$$

Se efectuaron 3 pruebas, los resultados se muestran en la Tabla II.1.

Tabla II.1. Resultados de la determinación de la densidad aparente de los lodos Pb–Zn.

Datos:	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3
1 Peso del picnómetro vacío limpio y seco	21.399	21.399	21.399
2 Peso del picnómetro con agua desionizada	48.810	48.810	48.810
3 Peso del picnómetro con la muestra	26.401	26.399	26.399
4 Peso del picnómetro con la muestra y agua	52.090	52.066	52.056
Densidad aparente:	2.904	2.866	2.851
Promedio:	2.874 g cm⁻³		

Apéndice III. Resultados preliminares de la lixiviación de plata

a) Efecto de pH inicial

Tabla III.1. Resultados de la experimentación de la lixiviación de los lodos Pb–Zn a distintos valores de pH, [Tu]= 0.2 M, 5 g de muestra, 30°C, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$ y $r_0= 19 \text{ }\mu\text{m}$.

pH = 1.2			pH = 1.5			pH = 2.0		
Tiempo t	Fracción en peso X_{Ag}	Extracción de Ag %E _{Ag}	Tiempo t	Fracción en peso X_{Ag}	Extracción de Ag %E _{Ag}	Tiempo t	Fracción en peso X_{Ag}	Extracción de Ag %E _{Ag}
0	0.000	0.00	0	0.000	0.00	0	0.000	0.00
0.5	0.201	19.32	0.5	0.170	15.82	0.5	0.112	8.03
1	0.438	42.05	1	0.349	32.53	1	0.220	15.74
1.5	0.671	64.34	1.5	0.526	49.03	1.5	0.330	23.63
2	0.835	80.11	2	0.685	63.80	2	0.442	31.68
2.5	0.930	89.21	2.5	0.830	77.38	2.5	0.549	39.35
3	0.984	94.47	3	0.923	86.03	3	0.631	45.21
3.5	0.994	95.37	3.5	0.966	90.04	3.5	0.688	49.35
4	1.000	95.96	4	0.987	91.97	4	0.768	55.09
4.5	0.994	95.36	4.5	0.996	92.82	4.5	0.811	58.16
5	0.982	94.20	5	1.000	93.19	5	0.862	61.82
5.5	0.949	91.02	5.5	0.991	92.32	5.5	0.904	64.81
6	0.920	88.31	6	0.969	90.30	6	0.931	66.74
6.5	0.884	84.80	6.5	0.939	87.47	6.5	0.955	68.48
7	0.844	80.95	7	0.896	83.51	7	0.982	70.41
7.5	0.813	77.97	7.5	0.859	80.01	7.5	0.996	71.37
8	0.778	74.65	8	0.826	76.94	8	0.996	71.43
8.5	0.756	72.51	8.5	0.797	74.26	8.5	0.996	71.37
9	0.741	71.09	9	0.765	71.26	9	0.998	71.51
9.5	0.729	69.97	9.5	0.740	68.97	9.5	0.997	71.50
10	0.720	69.12	10	0.722	67.31	10	1.000	71.69
11	0.700	67.20	11	0.694	64.68	11	0.974	69.80
12	0.687	65.90	12	0.673	62.67	12	0.927	66.42
15	0.660	63.31	15	0.645	60.07	15	0.777	55.72
18	0.673	64.56	18	0.658	61.32	18	0.785	56.31
21	0.721	69.22	21	0.719	67.02	21	0.879	62.98
24	0.778	74.69	24	0.784	73.05	24	0.912	65.39
27	0.769	73.77	30	0.750	69.89	30	0.839	60.14
30	0.749	71.92	45	0.691	64.42	45	0.737	52.82
45	0.684	65.67						
$k_{exp} (\text{min}^{-1}) = 0.262$			$k_{exp} (\text{min}^{-1}) = 0.206$			$k_{exp} (\text{min}^{-1}) = 0.102$		
Potencial redox (mV/SHE) = 465.6			Potencial redox (mV/SHE) = 458.2			Potencial redox (mV/SHE) = 452.7		
$R^2 = 0.994$			$R^2 = 0.995$			$R^2 = 0.987$		

b) Efecto de concentración de oxalato de sodio inicial

Tabla III.2 Resultados de la experimentación de la lixiviación de los lodos Pb–Zn a distintos valores de [Ox], pH= 2, [Tu]= 0.2 M, 5 g de muestra, 30°C, $\omega= 600 \text{ min}^{-1}$ y $r_0= 19 \text{ }\mu\text{m}$.

[Ox] = 0 M			[Ox] = 0.1 M			[Ox] = 0.3 M		
Tiempo t	Fracción en peso X_{Ag}	Extracción de Ag %E_{Ag}	Tiempo t	Fracción en peso X_{Ag}	Extracción de Ag %E_{Ag}	Tiempo t	Fracción en peso X_{Ag}	Extracción de Ag %E_{Ag}
0	0.000	0.00	0	0.000	0.00	0	0.000	0.00
0.5	0.112	8.03	0.5	0.164	13.92	0.5	0.170	14.99
1	0.220	15.74	1	0.327	27.80	1	0.338	29.90
1.5	0.330	23.63	1.5	0.446	38.01	1.5	0.471	41.61
2	0.442	31.68	2	0.555	47.26	2	0.597	52.79
2.5	0.549	39.35	2.5	0.664	56.56	2.5	0.685	60.49
3	0.631	45.21	3	0.745	63.48	3	0.756	66.81
3.5	0.688	49.35	3.5	0.812	69.16	3.5	0.816	72.10
4	0.768	55.09	4	0.865	73.62	4	0.867	76.64
4.5	0.811	58.16	4.5	0.913	77.71	4.5	0.909	80.28
5	0.862	61.82	5	0.937	79.76	5	0.937	82.77
5.5	0.904	64.81	5.5	0.964	82.05	5.5	0.972	85.91
6	0.931	66.74	6	0.993	84.53	6.5	1.000	88.36
6.5	0.955	68.48	7	1.000	85.15	7	0.997	88.11
7	0.982	70.41	7.5	0.996	84.83	7.5	0.998	88.16
7.5	0.996	71.37	9	0.991	84.39	8	0.997	88.07
8	0.996	71.43	9.5	0.989	84.23	8.5	0.999	88.23
8.5	0.996	71.37	10	0.990	84.29	8.5	0.999	88.23
9	0.998	71.51	10.5	0.989	84.20	10.5	0.993	87.73
9.5	0.997	71.50	11	0.982	83.61	15	0.974	86.07
10	1.000	71.69	11.5	0.974	82.90	20	0.970	85.67
11	0.974	69.80	15	0.949	80.78	11	0.963	85.11
12	0.927	66.42	20	0.945	80.46	30	0.917	80.98
15	0.777	55.72	25	0.950	80.86			
18	0.785	56.31	30	0.888	75.59			
21	0.879	62.98						
24	0.912	65.39						
30	0.839	60.14						
45	0.737	52.82						
$k_{\text{exp}} (\text{min}^{-1}) =$		0.102	$k_{\text{exp}} (\text{min}^{-1}) =$		0.128	$k_{\text{exp}} (\text{min}^{-1}) =$		0.122
Potencial redox (mV/SHE) =		452.7	Potencial redox (mV/SHE) =		434	Potencial redox (mV/SHE) =		408
$R^2 =$		0.987	$R^2 =$		0.994	$R^2 =$		0.998

c) Efecto de concentración de tiourea inicial

Tabla III.3 Resultados de la experimentación de la lixiviación de los lodos Pb–Zn a distintos valores de [Tu], pH= 2, [Ox]= 0.2 M, 5 g de muestra, 30°C, 600 min⁻¹ y r_o= 19 µm.

[Tu] = 0 M			[Tu] = 0.1 M			[Tu] = 0.3 M		
Tiempo t	Fracción en peso X _{Ag}	Extracción de Ag %E _{Ag}	Tiempo t	Fracción en peso X _{Ag}	Extracción de Ag %E _{Ag}	Tiempo t	Fracción en peso X _{Ag}	Extracción de Ag %E _{Ag}
0	0.0000	0.00	0	0.0000	0.00	0	0.0000	0.00
0.5	0.0000	0.00	0.5	0.0562	4.82	0.5	0.0603	5.38
1	0.0000	0.00	1	0.1938	16.63	1	0.2144	19.12
1.5	0.0000	0.00	1.5	0.3554	30.50	1.5	0.4083	36.42
2	0.0000	0.00	2	0.5325	45.69	2	0.5996	53.48
2.5	0.0000	0.00	2.5	0.6808	58.42	2.5	0.7544	67.28
3	0.0000	0.00	3	0.7899	67.78	3	0.8635	77.01
3.5	0.0000	0.00	3.5	0.8713	74.77	3.5	0.9403	83.86
4	0.0000	0.00	4	0.9320	79.98	4	0.9866	87.99
4.5	0.0000	0.00	4.5	0.9731	83.50	4.5	0.9991	89.11
5	0.0000	0.00	5	0.9855	84.56	5	1.0000	89.19
5.5	0.0000	0.00	5.5	0.9961	85.47	5.5	0.9996	89.15
6	0.0000	0.00	6	1.0000	85.81	6	0.9980	89.01
9	0.0000	0.00	9	0.9739	83.57	9	0.9676	86.30
12	0.0000	0.00	12	0.9062	77.76	12	0.8970	80.00
15	0.0000	0.00	15	0.8452	72.53	15	0.8289	73.92
30	0.0000	0.00	30	0.8169	70.10	30	0.8013	71.47
k_{exp} (min⁻¹) =	0.000		k_{exp} (min⁻¹) =	0.172		k_{exp} (min⁻¹) =	0.224	
Potencial redox (mV/SHE) =	420		Potencial redox (mV/SHE) =	425		Potencial redox (mV/SHE) =	435	
R² =	0.000		R² =	0.996		R² =	0.986	

d) Efecto de cantidad de muestra

Tabla III.4 Resultados de la experimentación de la lixiviación de los lodos Pb–Zn a distintos valores de **cantidad de muestra** (S/L): 2, 6 y 10 (1, 3 y 5 g en 500 ml, $r_o = 19 \mu\text{m}$), $[\text{Tu}] = 0.2 \text{ M}$ $\text{pH} = 2$, $[\text{Ox}] = 0.2 \text{ M}$, 5 g de muestra, 30°C , 600 min^{-1} .

1 g			3 g			5 g		
Tiempo t	Fracción en peso X_{Ag}	Extracción de Ag $\%E_{\text{Ag}}$	Tiempo t	Fracción en peso X_{Ag}	Extracción de Ag $\%E_{\text{Ag}}$	Tiempo t	Fracción en peso X_{Ag}	Extracción de Ag $\%E_{\text{Ag}}$
0	0.0000	0.00	0	0.0000	0.00	0	0.0000	0.00
0.5	0.0611	5.36	0.5	0.0611	5.36	0.5	0.0574	4.95
1	0.2530	22.17	1	0.2530	22.17	1	0.2146	18.48
1.5	0.4955	43.42	1.5	0.4955	43.42	1.5	0.3926	33.81
2	0.7507	65.78	2	0.7507	65.78	2	0.6209	53.48
2.5	0.9152	80.20	2.5	0.9152	80.20	2.5	0.7811	67.28
3	1.0000	87.63	3	1.0000	87.63	3	0.8942	77.01
3.5	1.0152	88.97	3.5	1.0152	88.97	3.5	0.9792	84.34
4	1.0129	88.76	4	1.0129	88.76	4	1.0000	86.13
4.5	1.0121	88.69	4.5	1.0121	88.69	4.5	1.0029	86.38
5	1.0127	88.75	5	1.0127	88.75	5	1.0097	86.97
5.5	1.0146	88.91	5.5	1.0146	88.91	5.5	1.0100	86.99
6	1.0102	88.53	6	1.0102	88.53	6	1.0041	86.48
9	1.0001	87.64	9	1.0001	87.64	9	0.9924	85.47
12	0.9869	86.49	12	0.9869	86.49	12	0.9799	84.40
15	0.9773	85.65	15	0.9773	85.65	15	0.9712	83.65
30	0.9325	81.72	30	0.9325	81.72	30	0.9220	79.41
$k_{\text{exp}} (\text{min}^{-1}) =$		0.272	$k_{\text{exp}} (\text{min}^{-1}) =$		0.233	$k_{\text{exp}} (\text{min}^{-1}) =$		0.177
Potencial redox (mV/SHE) =		428	Potencial redox (mV/SHE) =		431	Potencial redox (mV/SHE) =		435
$R^2 =$		0.968	$R^2 =$		0.970	$R^2 =$		0.994

Apéndice IV. Resultados de la lixiviación de plata para la cinética química

Efecto concentración de tiourea: lodos Pb–Zn = 5 g, $[H_3O^+] = 0.01$ M, $[Ox] = 0.2$ M, $T = 30^\circ C$, $r_o = 19 \mu m$ (malla No. 400), $\omega = 600 \text{ min}^{-1}$.

Tabla IV.1 Efecto concentración de tiourea 0.3 M.

Tiempo t	Fracción en peso X_{Ag}	Modelo $1-(1-X_{Ag})^{1/3}$	Extracción de Ag $\%E_{Ag}$
0.0	0.000	0.000	0.00
0.5	0.060	0.021	5.38
1.0	0.214	0.077	19.12
1.5	0.408	0.160	36.42
2.0	0.600	0.263	53.48
2.5	0.754	0.374	67.28
3.0	0.864	0.485	77.01
3.5	0.940	0.609	83.86
4.0	0.987	0.763	87.99
4.5	0.999	0.905	89.11
5.0	1.000	1.000	89.19
5.5	1.000	0.928	89.15
6.0	0.998	0.875	89.01
9.0	0.968	0.681	86.30
12.0	0.897	0.531	80.00
15.0	0.829	0.445	73.92
30.0	0.801	0.417	71.47

$k_{exp} \text{ (min}^{-1}\text{)} = 0.2238$
 $R^2 = 0.9856$

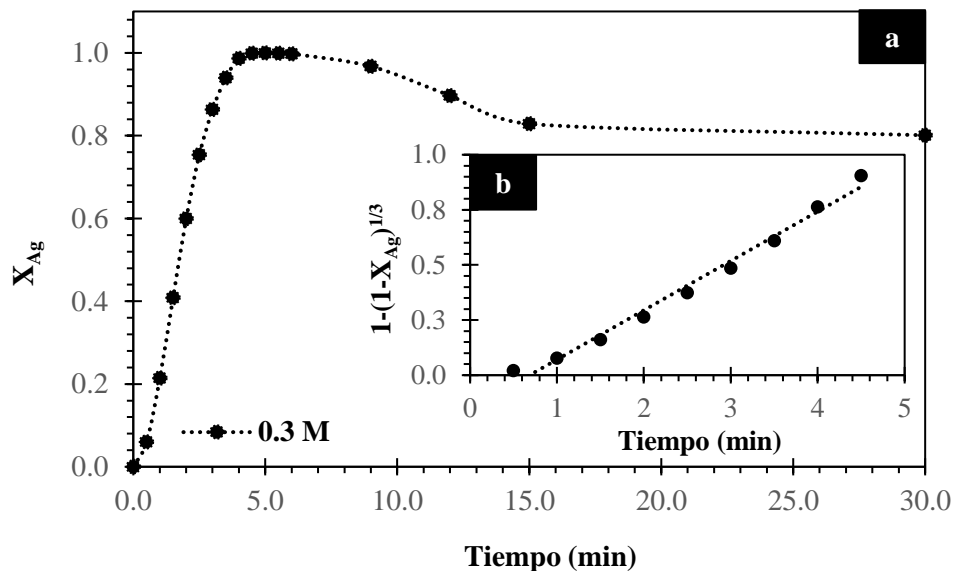


Figura IV.1 (a) Curva de descomposición, efecto concentración de tiourea: 0.3 M; modelo de núcleo decreciente con control químico.

Tabla IV.2 Efecto concentración de tiourea 0.1 M.

Tiempo t	Fración en peso X_{Ag}	Modelo $1-(1-X_{Ag})^{1/3}$	Extracción de Ag % E_{Ag}
0.0	0.000	0.000	0.00
0.5	0.056	0.019	4.82
1.0	0.194	0.069	16.63
1.5	0.355	0.136	30.50
2.0	0.532	0.224	45.69
2.5	0.681	0.317	58.42
3.0	0.790	0.406	67.78
3.5	0.871	0.495	74.77
4.0	0.932	0.592	79.98
4.5	0.973	0.700	83.50
5.0	0.985	0.756	84.56
5.5	0.996	0.842	85.47
6.0	1.000	1.000	85.81
9.0	0.974	0.703	83.57
12.0	0.906	0.546	77.76
15.0	0.845	0.463	72.53
30.0	0.817	0.432	70.10

$k_{exp} \text{ (min}^{-1}\text{)} =$	0.1722
$R^2 =$	0.9963

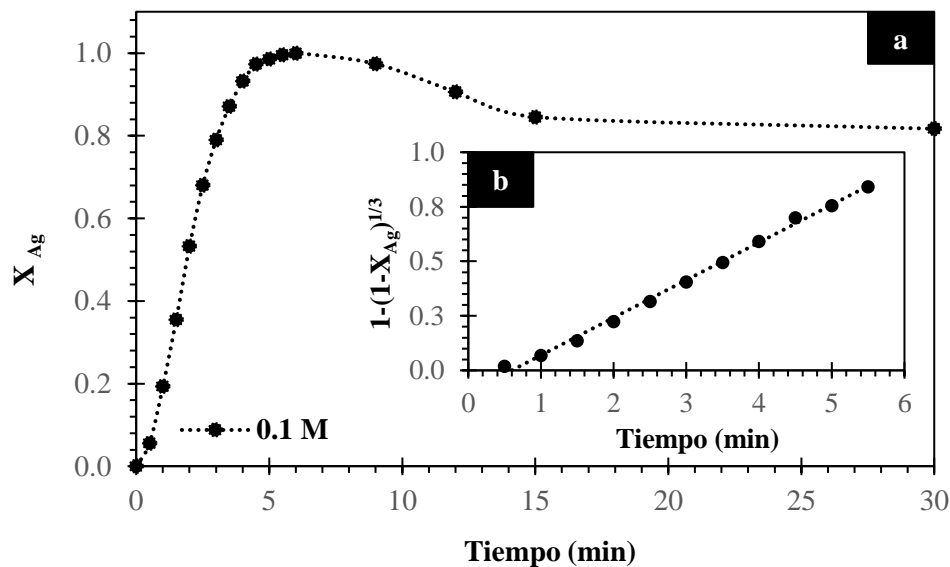

Figura IV.2 (a) Curva de descomposición, efecto concentración de tiourea: 0.1 M; modelo de núcleo decreciente con control químico.

Tabla IV.3 Efecto concentración de tiourea 0.07 M.

Tiempo t	Fracción en peso X_{Ag}	Modelo $1-(1-X_{Ag})^{1/3}$	Extracción de Ag %E _{Ag}
0.0	0.000	0.000	0.00
0.5	0.053	0.018	3.88
1.0	0.175	0.062	12.75
1.5	0.316	0.119	23.03
2.0	0.457	0.184	33.32
2.5	0.592	0.258	43.14
3.0	0.714	0.341	52.02
3.5	0.800	0.415	58.29
4.0	0.875	0.500	63.76
4.5	0.930	0.587	67.77
5.0	0.969	0.685	70.63
5.5	0.987	0.765	71.95
6.0	0.997	0.860	72.70
6.5	1.000	1.000	72.90
7.0	0.996	0.838	72.59
7.5	0.990	0.787	72.19
8.0	0.989	0.777	72.09
8.5	0.981	0.732	71.50
10.0	0.962	0.663	70.11
15.0	0.875	0.500	63.80
30.0	0.843	0.461	61.46

$k_{exp} \text{ (min}^{-1}\text{)} = 0.1563$
 $R^2 = 0.9930$

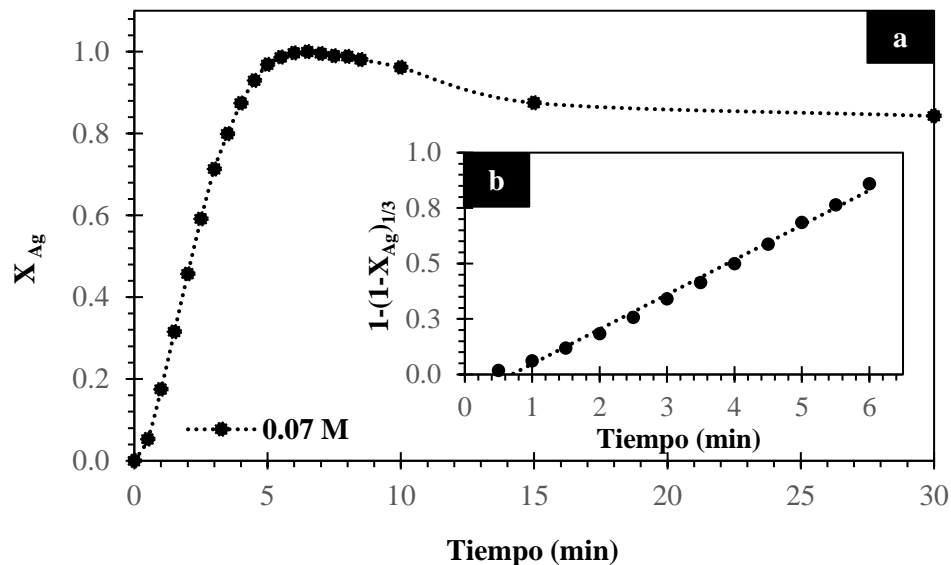

Figura IV.3 (a) Curva de descomposición, efecto concentración de tiourea: 0.07 M; modelo de núcleo decreciente con control químico.

Tabla IV.4 Efecto concentración de tiourea 0.05 M.

Tiempo t	Fracción en peso X_{Ag}	Modelo $1-(1-X_{Ag})^{1/3}$	Extracción de Ag %E _{Ag}
0.0	0.000	0.000	0.00
0.5	0.048	0.016	3.34
1.0	0.145	0.051	10.09
1.5	0.263	0.097	18.32
2.0	0.383	0.149	26.74
2.5	0.505	0.209	35.23
3.0	0.628	0.281	43.82
3.5	0.726	0.350	50.61
4.0	0.804	0.419	56.05
4.5	0.861	0.482	60.04
5.0	0.908	0.549	63.33
5.5	0.943	0.614	65.74
6.0	0.980	0.730	68.37
6.5	0.997	0.857	69.54
7.0	1.000	1.000	69.74
7.5	0.996	0.837	69.44
8.0	0.990	0.785	69.05
8.5	0.989	0.775	68.95
9.0	0.975	0.708	68.01
12.0	0.931	0.589	64.90
15.0	0.887	0.517	61.86
30.0	0.858	0.478	59.84

$k_{exp} \text{ (min}^{-1}\text{)} = 0.1363$
 $R^2 = 0.9835$

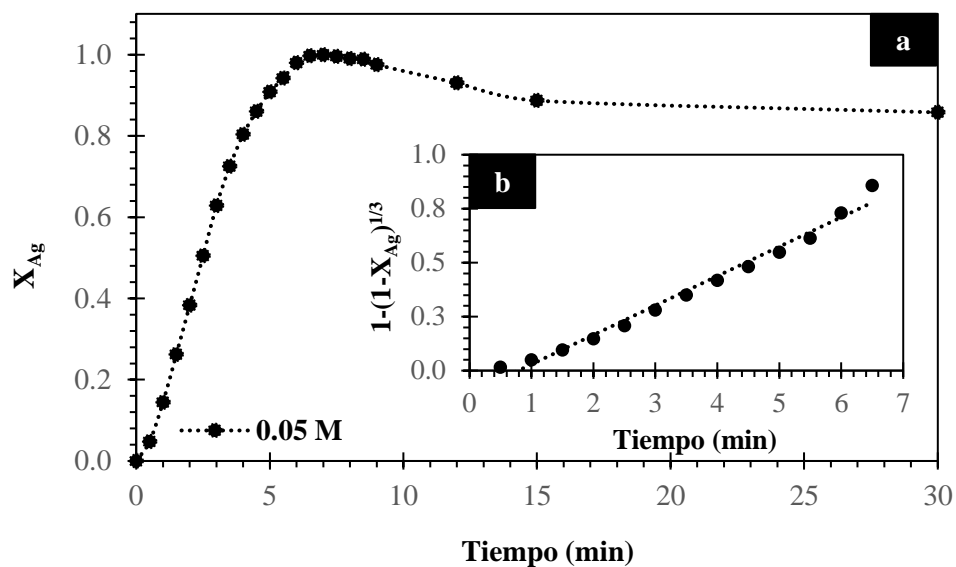

Figura IV.4 (a) Curva de descomposición, efecto concentración de tiourea: 0.05 M; modelo de núcleo decreciente con control químico.

Tabla IV.5 Efecto concentración de tiourea 0.01 M.

Tiempo t	Fracción en peso X_{Ag}	Modelo $1-(1-X_{Ag})^{1/3}$	Extracción de Ag % E_{Ag}
0.0	0.000	0.000	0.00
0.5	0.044	0.015	2.42
1.0	0.115	0.040	6.37
1.5	0.207	0.074	11.52
2.0	0.314	0.118	17.43
2.5	0.420	0.166	23.33
3.0	0.530	0.222	29.44
3.5	0.613	0.271	34.06
4.0	0.683	0.318	37.98
4.5	0.751	0.370	41.72
5.0	0.797	0.412	44.31
5.5	0.849	0.468	47.21
6.0	0.889	0.520	49.44
6.5	0.926	0.581	51.50
7.0	0.953	0.639	52.97
7.5	0.970	0.688	53.90
8.0	0.987	0.768	54.89
8.5	1.000	1.000	55.59
9.0	0.993	0.806	55.18
12.0	0.944	0.617	52.46
15.0	0.902	0.539	50.14
30.0	0.867	0.490	48.20

$k_{exp} \text{ (min}^{-1}\text{)} = 0.1008$
 $R^2 = 0.9953$

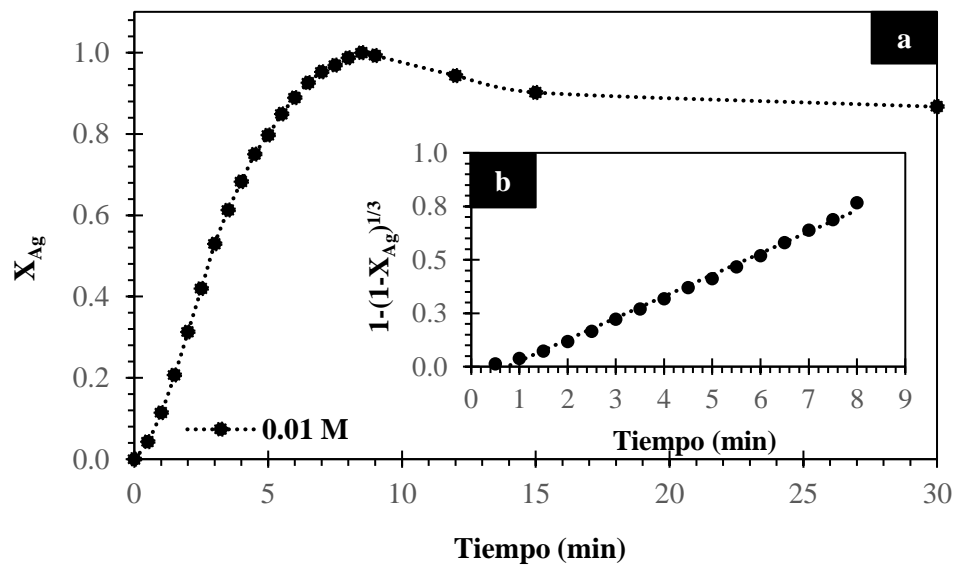

Figura IV.5 (a) Curva de descomposición, efecto concentración de tiourea: 0.01 M; modelo de núcleo decreciente con control químico.

Tabla IV.6 Efecto concentración de tiourea 0.007 M.

Tiempo t	Fración en peso X_{Ag}	Modelo $1-(1-X_{Ag})^{1/3}$	Extracción de Ag %E _{Ag}
0.0	0.000	0.000	0.00
0.5	0.026	0.009	1.34
1.0	0.063	0.021	3.28
1.5	0.140	0.049	7.28
2.0	0.226	0.082	11.79
2.5	0.331	0.125	17.25
3.0	0.417	0.165	21.71
3.5	0.507	0.210	26.41
4.0	0.584	0.253	30.40
4.5	0.648	0.294	33.73
5.0	0.699	0.330	36.42
5.5	0.756	0.375	39.36
6.0	0.800	0.416	41.69
6.5	0.842	0.459	43.85
7.0	0.887	0.517	46.22
7.5	0.929	0.586	48.40
8.0	0.960	0.658	50.01
8.5	0.974	0.703	50.72
9.0	0.985	0.753	51.30
9.5	1.000	1.000	52.09
10.0	0.993	0.811	51.73
12.0	0.966	0.675	50.30
15.0	0.929	0.585	48.38
30.0	0.891	0.523	46.43

$k_{exp} \text{ (min}^{-1}\text{)} =$	0.0895
$R^2 =$	0.9879

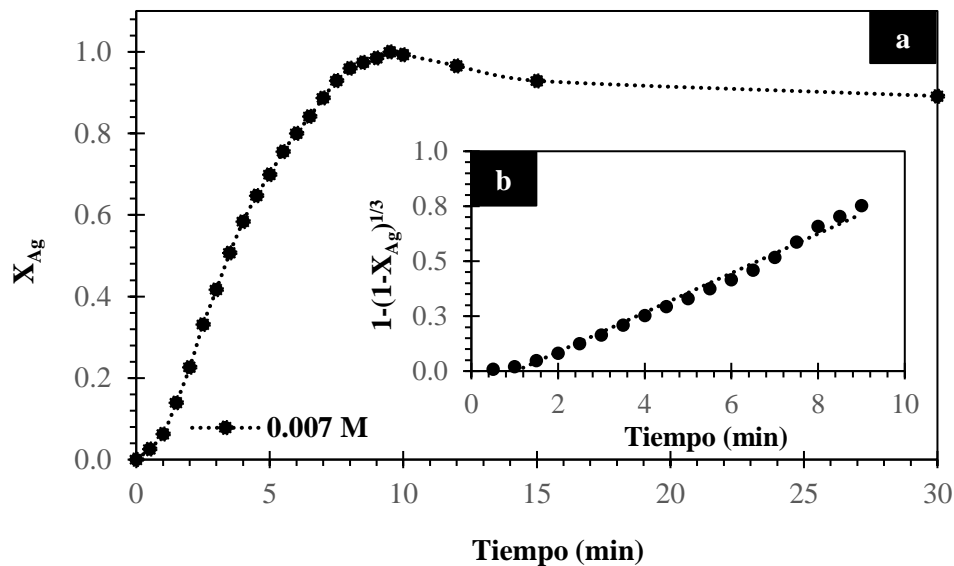
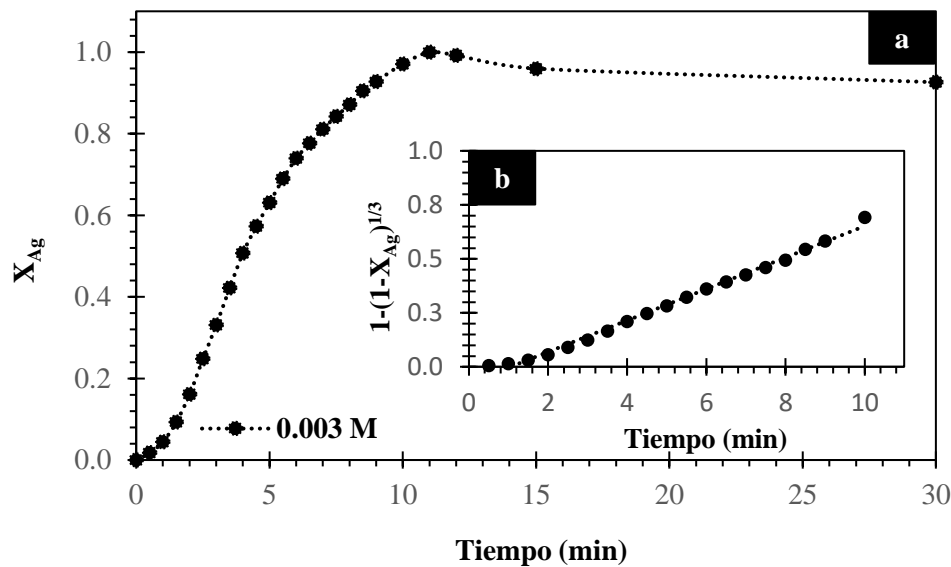

Figura IV.6 (a) Curva de descomposición, efecto concentración de tiourea: 0.007 M; modelo de núcleo decreciente con control químico.

Tabla IV.7 Efecto concentración de tiourea 0.003 M.

Tiempo t	Fracción en peso X_{Ag}	Modelo $1-(1-X_{Ag})^{1/3}$	Extracción de Ag %E _{Ag}
0.0	0.000	0.000	0.00
0.5	0.018	0.006	0.81
1.0	0.045	0.015	2.01
1.5	0.093	0.032	4.18
2.0	0.162	0.057	7.22
2.5	0.248	0.091	11.11
3.0	0.331	0.126	14.82
3.5	0.422	0.167	18.86
4.0	0.507	0.210	22.69
4.5	0.573	0.247	25.63
5.0	0.631	0.283	28.21
5.5	0.690	0.323	30.83
6.0	0.740	0.362	33.07
6.5	0.777	0.394	34.74
7.0	0.811	0.427	36.28
7.5	0.843	0.460	37.69
8.0	0.872	0.495	38.97
8.5	0.906	0.545	40.49
9.0	0.928	0.584	41.49
10.0	0.971	0.693	43.42
11.0	1.000	1.000	44.71
12.0	0.992	0.804	44.37
15.0	0.960	0.657	42.91
30.0	0.926	0.581	41.41

$k_{exp} \text{ (min}^{-1}\text{)} = 0.0729$
 $R^2 = 0.9933$


Figura IV.7 (a) Curva de descomposición, efecto concentración de tiourea: 0.003 M; modelo de núcleo decreciente con control químico.

Efecto concentración de ácido sulfúrico: lodos Pb–Zn = 5 g, [Tu] = 0.2 M, [Ox] = 0.2 M, T = 30°C, $r_o = 19 \mu\text{m}$ (malla No. 400), $\omega = 600 \text{ min}^{-1}$.

Tabla IV.8 Efecto concentración de ácido sulfúrico 0.7 M.

Tiempo t	Fración en peso X_{Ag}	Modelo $1-(1-X_{Ag})^{1/3}$	Extracción de Ag %E _{Ag}
0.00	0.000	0.000	0.00
0.33	0.247	0.090	24.1
0.66	0.645	0.292	63.0
1.00	0.916	0.561	89.4
1.33	0.989	0.777	96.5
1.66	1.000	1.000	97.6
2.00	0.985	0.755	96.2
3.00	0.997	0.849	97.3
5.00	0.997	0.854	97.3
10.00	0.964	0.670	94.1
15.00	0.806	0.421	78.7
20.00	0.830	0.446	81.0
25.00	0.847	0.465	82.6
30.00	0.820	0.436	80.1

$k_{\text{exp}} \text{ (min}^{-1}\text{)} =$	0.697
$R^2 =$	0.999

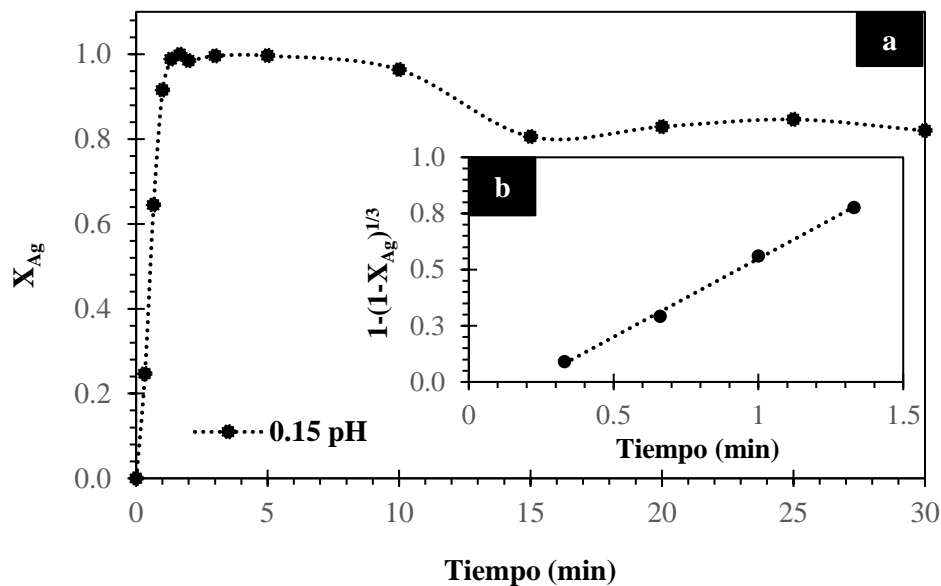


Figura IV.8 (a) Curva de descomposición, efecto concentración de ácido sulfúrico: 0.7 M; modelo de núcleo decreciente con control químico.

Tabla IV.9 Efecto concentración de ácido sulfúrico 0.3 M.

Tiempo t	Fracción en peso X_{Ag}	Modelo $1-(1-X_{Ag})^{1/3}$	Extracción de Ag $\%E_{Ag}$
0.00	0.000	0.000	0.00
0.33	0.199	0.071	19.28
0.66	0.472	0.192	45.64
1.00	0.717	0.344	69.34
1.33	0.895	0.528	86.47
1.66	0.977	0.715	94.43
2.00	1.000	1.000	96.66
3.00	0.997	0.851	96.34
5.00	0.997	0.861	96.39
10.00	0.997	0.851	96.34
15.00	0.882	0.509	85.25
20.00	0.882	0.509	85.25
25.00	0.873	0.498	84.39
30.00	0.842	0.460	81.40
$k_{exp} \text{ (min}^{-1}\text{)} =$		0.487	
$R^2 =$		0.996	

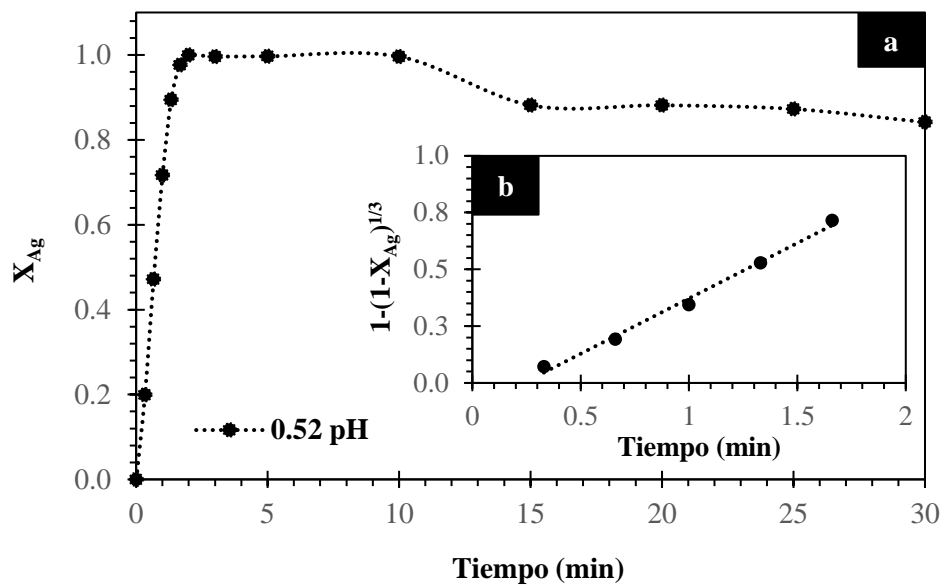


Figura IV.9 (a) Curva de descomposición, efecto concentración de ácido sulfúrico: 0.3 M; modelo de núcleo decreciente con control químico.

Tabla IV.10 Efecto concentración de ácido sulfúrico 0.1 M.

Tiempo t	Fracción en peso X_{Ag}	Modelo $1-(1-X_{Ag})^{1/3}$	Extracción de Ag %E _{Ag}
0.00	0.000	0.000	0.00
0.33	0.168	0.060	16.07
0.66	0.396	0.155	37.77
1.00	0.619	0.275	59.07
1.33	0.790	0.406	75.41
1.66	0.897	0.531	85.57
2.00	0.978	0.719	93.29
2.33	1.000	1.000	95.40
3.00	0.996	0.841	95.02
5.00	0.996	0.840	95.01
10.00	0.999	0.914	95.34
15.00	0.957	0.648	91.25
20.00	0.919	0.567	87.67
30.00	0.862	0.483	82.25

$k_{exp} \text{ (min}^{-1}\text{)} =$	0.390
$R^2 =$	0.995

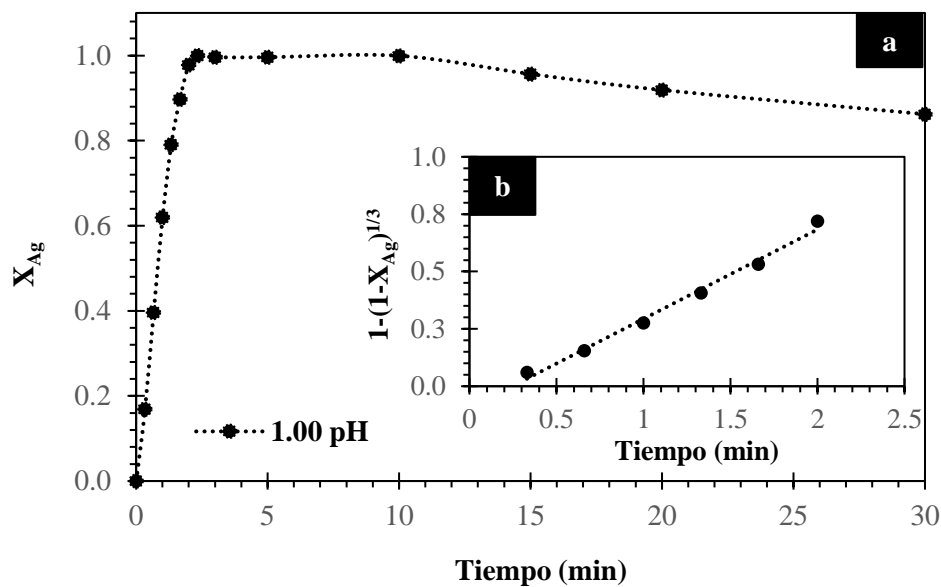

Figura IV.10 (a) Curva de descomposición, efecto concentración de ácido sulfúrico: 0.1 M; modelo de núcleo decreciente con control químico.

Tabla IV.11 Efecto concentración de ácido sulfúrico 0.05 M.

Tiempo t	Fracción en peso X_{Ag}	Modelo $1-(1-X_{Ag})^{1/3}$	Extracción de Ag %E _{Ag}
0.00	0.000	0.000	0.00
0.33	0.126	0.044	11.78
0.66	0.297	0.111	27.80
1.00	0.494	0.203	46.23
1.33	0.633	0.284	59.32
1.66	0.761	0.380	71.31
2.00	0.858	0.478	80.31
2.33	0.923	0.575	86.47
2.66	0.963	0.667	90.20
3.00	1.000	1.000	93.65
5.00	0.999	0.909	93.58
10.00	0.988	0.772	92.54
25.00	0.909	0.551	85.17
30.00	0.881	0.509	82.53

$k_{exp} \text{ (min}^{-1}\text{)} =$	0.272
$R^2 =$	0.999

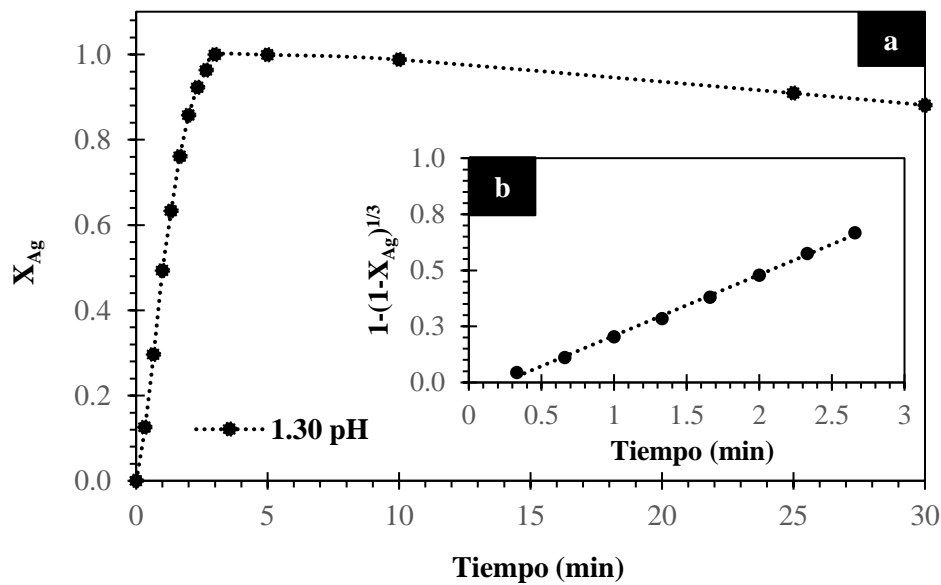

Figura IV.11 (a) Curva de descomposición, efecto concentración de ácido sulfúrico: 0.05 M; modelo de núcleo decreciente con control químico.

Tabla IV.12 Efecto concentración de ácido sulfúrico 0.01 M.

Tiempo t	Fracción en peso X_{Ag}	Modelo $1-(1-X_{Ag})^{1/3}$	Extracción de Ag %E _{Ag}
0.0	0.000	0.000	0.00
0.5	0.141	0.049	12.82
1.0	0.320	0.121	29.14
1.5	0.468	0.190	42.62
2.0	0.610	0.269	55.56
2.5	0.722	0.347	65.76
3.0	0.821	0.436	74.74
3.5	0.892	0.523	81.19
4.0	0.939	0.606	85.50
4.5	0.969	0.684	88.18
5.0	1.000	1.000	91.05
5.5	0.998	0.875	90.87
6.0	0.998	0.865	90.83
9.0	1.000	0.948	91.04
12.0	0.996	0.837	90.65
15.0	0.968	0.684	88.17
18.0	0.953	0.638	86.75
21.0	0.937	0.602	85.30
24.0	0.937	0.602	85.29
27.0	0.931	0.589	84.73
30.0	0.916	0.562	83.40

$k_{exp} \text{ (min}^{-1}\text{)} =$	0.161
$R^2 =$	0.999

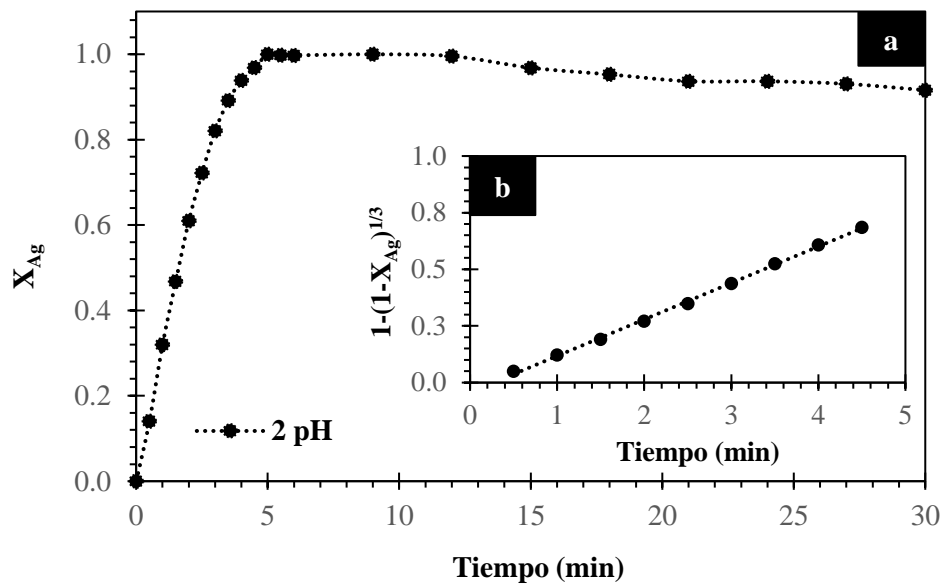

Figura IV.12 (a) Curva de descomposición, efecto concentración de ácido sulfúrico: 0.01 M; modelo de núcleo decreciente con control químico.

Tabla IV.13 Efecto concentración de ácido sulfúrico 0.007 M.

Tiempo t	Fracción en peso X_{Ag}	Modelo $1-(1-X_{Ag})^{1/3}$	Extracción de Ag %E _{Ag}
0	0.000	0.000	0.00
1	0.100	0.100	24.10
2	0.207	0.207	44.68
3	0.319	0.319	60.87
4	0.412	0.412	70.84
5	0.521	0.521	79.21
6	0.637	0.637	84.73
7	1.000	1.000	88.97
8	0.868	0.868	88.76
10	0.919	0.919	88.92
15	0.754	0.754	87.65
20	0.675	0.675	85.90
30	0.611	0.611	83.72

$k_{exp} \text{ (min}^{-1}\text{)} =$	0.106
$R^2 =$	1.000

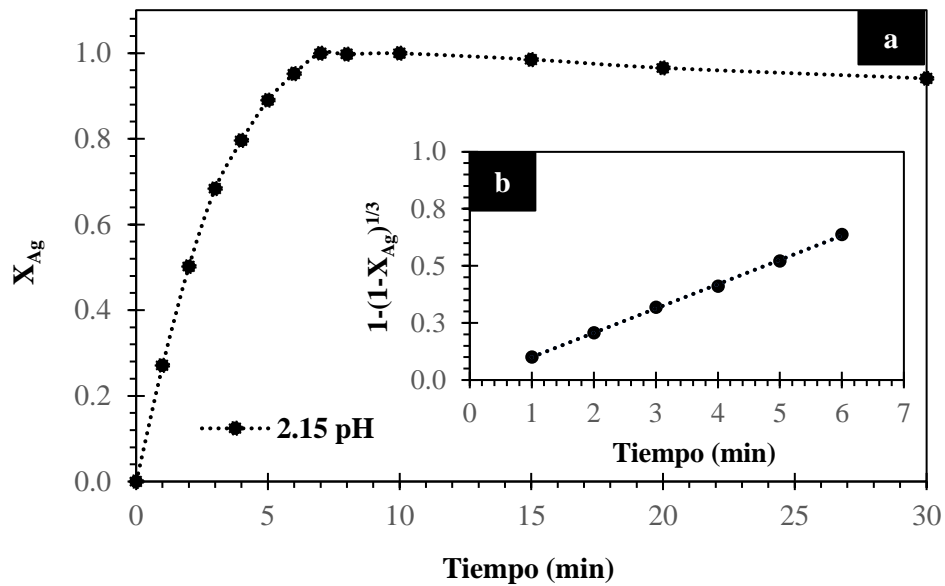


Figura IV.13 (a) Curva de descomposición, efecto concentración de ácido sulfúrico: 0.007 M; modelo de núcleo decreciente con control químico.

Tabla IV.14 Efecto concentración de ácido sulfúrico 0.003 M.

Tiempo t	Fracción en peso X_{Ag}	Modelo $1-(1-X_{Ag})^{1/3}$	Extracción de Ag %E _{Ag}
0	0.000	0.000	0.00
1	0.244	0.089	20.35
2	0.441	0.176	36.80
3	0.606	0.267	50.55
4	0.714	0.341	59.58
6	0.864	0.486	72.12
7	0.914	0.559	76.32
8	0.945	0.619	78.85
10	1.000	1.000	83.48
15	0.982	0.736	81.95
20	0.989	0.781	82.60
30	0.949	0.630	79.26

$k_{exp} \text{ (min}^{-1}\text{)} =$	0.076
$R^2 =$	0.999

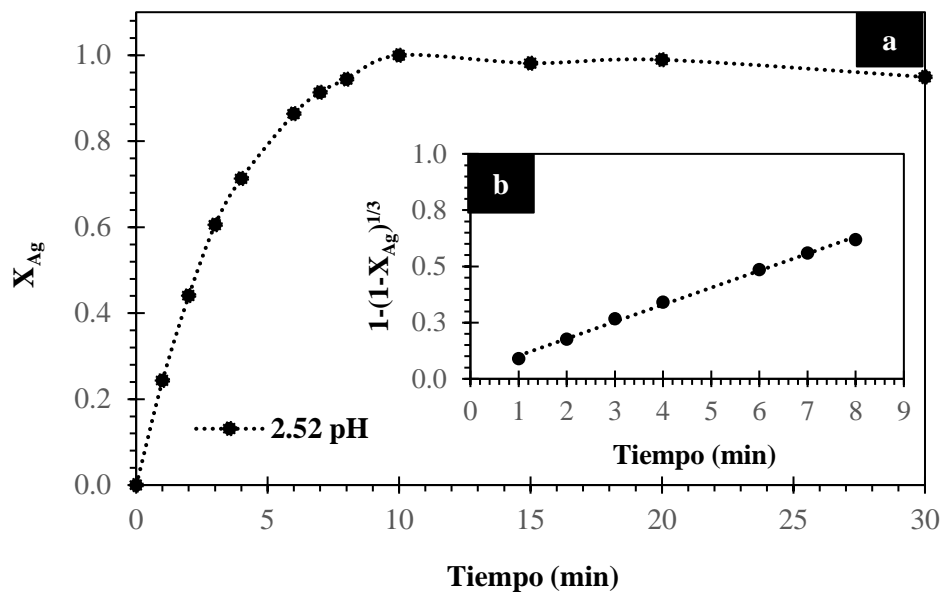


Figura IV.14 (a) Curva de descomposición, efecto concentración de ácido sulfúrico: 0.003 M; modelo de núcleo decreciente con control químico.

Efecto concentración de oxalato: lodos Pb–Zn = 5 g, [Tu] = 0.2 M, [H₃O⁺] = 0.01 M, T = 30°C, r_o = 19 μm (malla No. 400), ω = 600 min⁻¹.

Tabla IV.15 Efecto concentración de oxalato 0.007 M.

Tiempo t	Fracción en peso X _{Ag}	Modelo 1-(1-X _{Ag}) ^{1/3}	Extracción de Ag %E _{Ag}
0.0	0.000	0.000	0.00
0.5	0.133	0.047	10.71
1.0	0.262	0.096	21.07
1.5	0.432	0.172	34.71
2.0	0.558	0.238	44.82
2.5	0.648	0.294	52.06
3.0	0.707	0.336	56.80
3.5	0.780	0.397	62.71
4.0	0.838	0.455	67.36
4.5	0.882	0.510	70.89
5.0	0.917	0.563	73.66
5.5	0.948	0.628	76.22
6.0	0.969	0.687	77.90
7.0	0.996	0.843	80.05
9.0	1.000	1.000	80.36
10.0	0.978	0.719	78.58
12.0	0.875	0.499	70.28
15.0	0.743	0.365	59.74
20.0	0.829	0.445	66.62
25.0	0.843	0.460	67.74
30.0	0.788	0.404	63.35

k_{exp} (min⁻¹) = 0.1182
R² = 0.9973

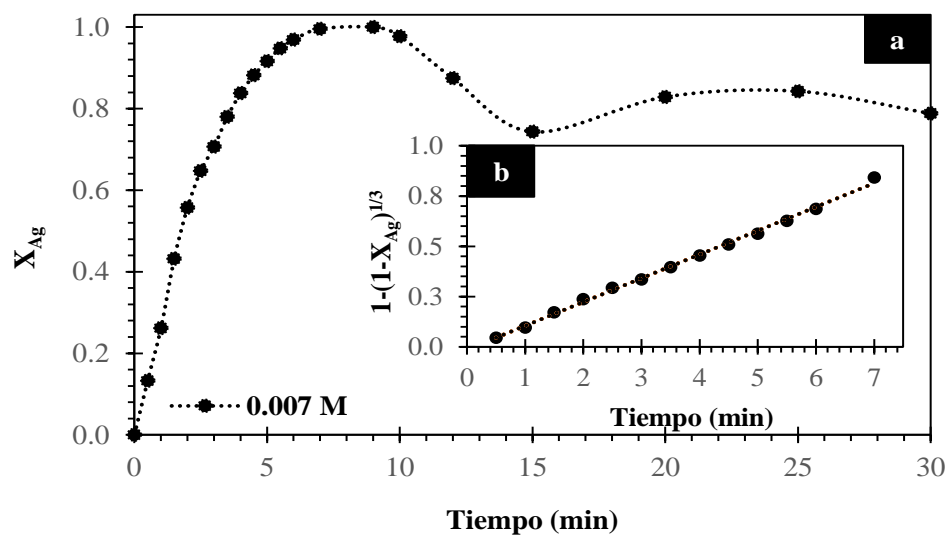


Figura IV.15 (a) Curva de descomposición, efecto concentración de oxalato: 0.007 M; modelo de núcleo decreciente con control químico.

Tabla IV.16 Efecto concentración de oxalato 0.3 M.

Tiempo t	Fracción en peso X_{Ag}	Modelo $1-(1-X_{Ag})^{1/3}$	Extracción de Ag %E _{Ag}
0.0	0.000	0.000	0.00
0.5	0.170	0.060	14.99
1.0	0.338	0.129	29.90
1.5	0.471	0.191	41.61
2.0	0.597	0.262	52.79
2.5	0.685	0.319	60.49
3.0	0.756	0.375	66.81
3.5	0.816	0.431	72.10
4.0	0.867	0.490	76.64
4.5	0.909	0.549	80.28
5.0	0.937	0.602	82.77
5.5	0.972	0.697	85.91
6.5	1.000	1.000	88.36
7.0	0.997	0.859	88.11
7.5	0.998	0.868	88.16
8.0	0.997	0.851	88.07
8.5	0.999	0.886	88.23
9.0	0.999	0.888	88.23
10.5	0.993	0.808	87.73
15.0	0.974	0.704	86.07
20.0	0.970	0.688	85.67
25.0	0.963	0.668	85.11
30.0	0.917	0.563	80.98

$k_{exp} \text{ (min}^{-1}\text{)} = 0.1222$
 $R^2 = 0.9982$

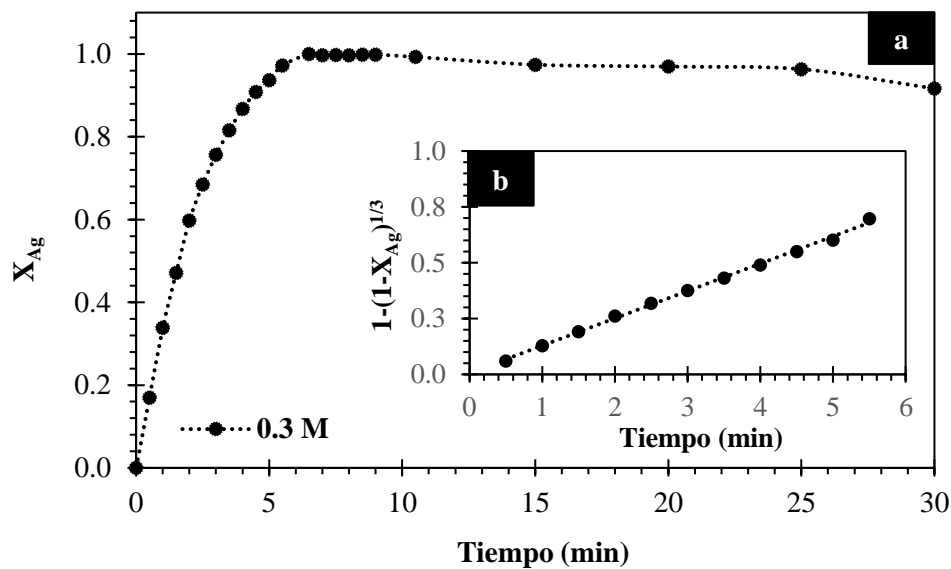

Figura IV.16 (a) Curva de descomposición, efecto concentración de oxalato: 0.3 M; modelo de núcleo decreciente con control químico.

Tabla IV.17 Efecto concentración de oxalato 0.1 M.

Tiempo t	Fración en peso X_{Ag}	Modelo $1-(1-X_{Ag})^{1/3}$	Extracción de Ag $\%E_{Ag}$
0.0	0.000	0.000	0.00
0.5	0.164	0.058	13.92
1.0	0.327	0.123	27.80
1.5	0.446	0.179	38.01
2.0	0.555	0.237	47.26
2.5	0.664	0.305	56.56
3.0	0.745	0.366	63.48
3.5	0.812	0.427	69.16
4.0	0.865	0.486	73.62
4.5	0.913	0.556	77.71
5.0	0.937	0.602	79.76
5.5	0.964	0.669	82.05
6.0	0.993	0.806	84.53
7.0	1.000	1.000	85.15
7.5	0.996	0.844	84.83
9.0	0.991	0.793	84.39
9.5	0.989	0.779	84.23
10.0	0.990	0.784	84.29
10.5	0.989	0.776	84.20
11.0	0.982	0.738	83.61
11.5	0.974	0.702	82.90
15.0	0.949	0.628	80.78
20.0	0.945	0.620	80.46
25.0	0.950	0.631	80.86
30.0	0.888	0.518	75.59

$k_{exp} (\text{min}^{-1}) = 0.1280$
 $R^2 = 0.9941$

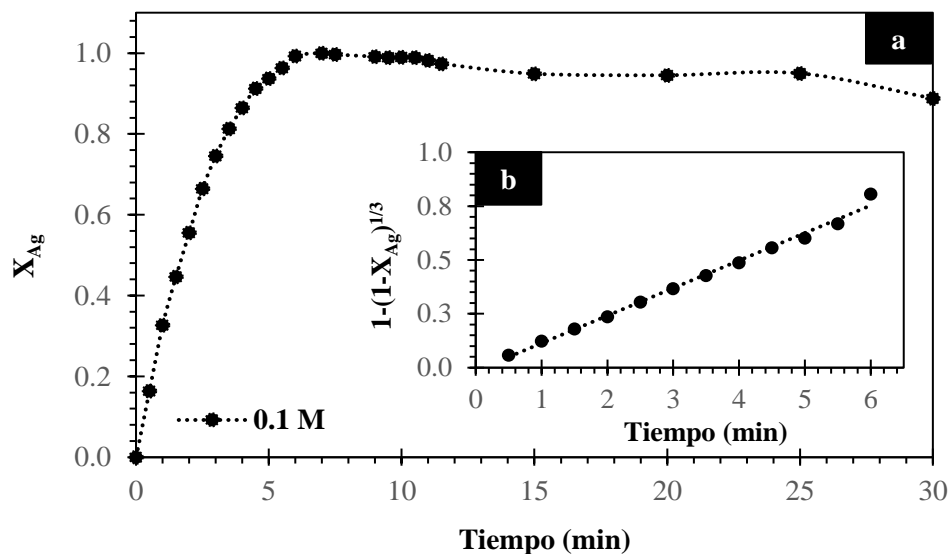

Figura IV.17 (a) Curva de descomposición, efecto concentración de oxalato: 0.1 M; modelo de núcleo decreciente con control químico.

Tabla IV.18 Efecto concentración de oxalato 0.07 M.

Tiempo t	Fracción en peso X_{Ag}	Modelo $1-(1-X_{Ag})^{1/3}$	Extracción de Ag %E _{Ag}
0.0	0.000	0.000	0.00
0.5	0.159	0.056	13.39
1.0	0.318	0.120	26.75
1.5	0.445	0.178	37.50
2.0	0.563	0.241	47.36
2.5	0.653	0.297	54.95
3.0	0.743	0.364	62.53
3.5	0.802	0.417	67.51
4.0	0.855	0.475	71.99
4.5	0.900	0.536	75.74
5.0	0.931	0.589	78.34
5.5	0.959	0.655	80.73
6.0	0.975	0.707	82.05
6.5	0.988	0.774	83.20
7.5	1.000	1.000	84.17
8.0	0.998	0.873	84.00
8.5	0.999	0.899	84.08
9.0	0.996	0.843	83.84
9.5	0.994	0.816	83.65
10.0	0.975	0.710	82.11
15.0	0.855	0.475	72.00
20.0	0.900	0.536	75.77
25.0	0.881	0.508	74.13
30.0	0.843	0.460	70.93

$k_{exp} \text{ (min}^{-1}\text{)} = 0.1185$
 $R^2 = 0.9998$

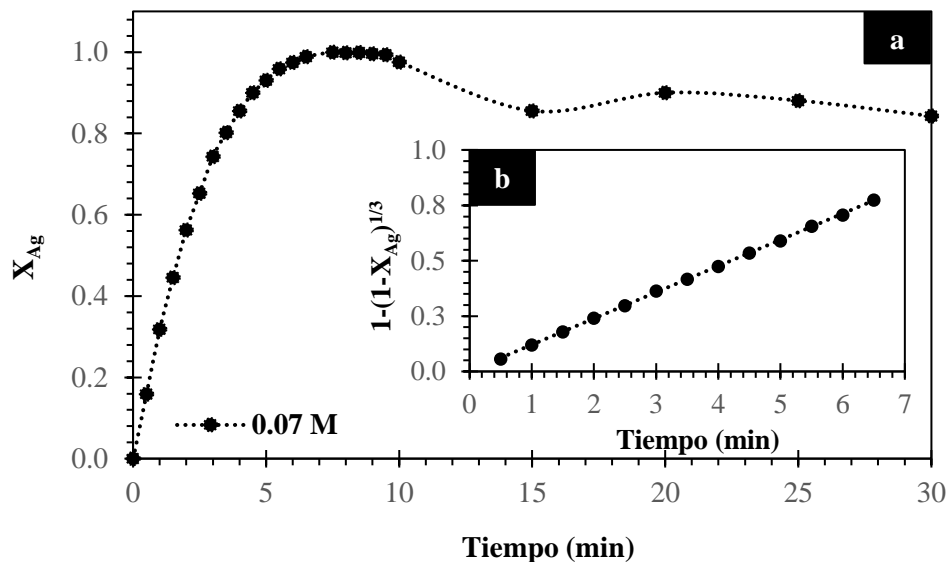

Figura IV.18 (a) Curva de descomposición, efecto concentración de oxalato: 0.07 M; modelo de núcleo decreciente con control químico.

Tabla IV.19 Efecto concentración de oxalato 0.05 M.

Tiempo t	Fración en peso X_{Ag}	Modelo $1-(1-X_{Ag})^{1/3}$	Extracción de Ag $\%E_{Ag}$
0.0	0.000	0.000	0.00
0.5	0.160	0.056	13.39
1.0	0.313	0.118	26.23
1.5	0.432	0.172	36.19
2.0	0.535	0.225	44.82
2.5	0.615	0.273	51.56
3.0	0.695	0.327	58.26
3.5	0.773	0.390	64.77
4.0	0.841	0.459	70.52
4.5	0.885	0.514	74.20
5.0	0.926	0.580	77.62
5.5	0.954	0.641	79.93
6.0	0.974	0.702	81.60
6.5	0.986	0.758	82.63
7.0	0.996	0.844	83.50
8.0	1.000	1.000	83.81
8.5	0.998	0.865	83.61
9.0	0.996	0.837	83.45
9.5	0.992	0.801	83.15
10.0	0.983	0.742	82.37
12.0	0.906	0.546	75.95
15.0	0.797	0.412	66.81
20.0	0.889	0.519	74.47
25.0	0.867	0.489	72.66
30.0	0.818	0.433	68.53

$k_{exp} \text{ (min}^{-1}\text{)} = 0.1175$
 $R^2 = 0.9989$

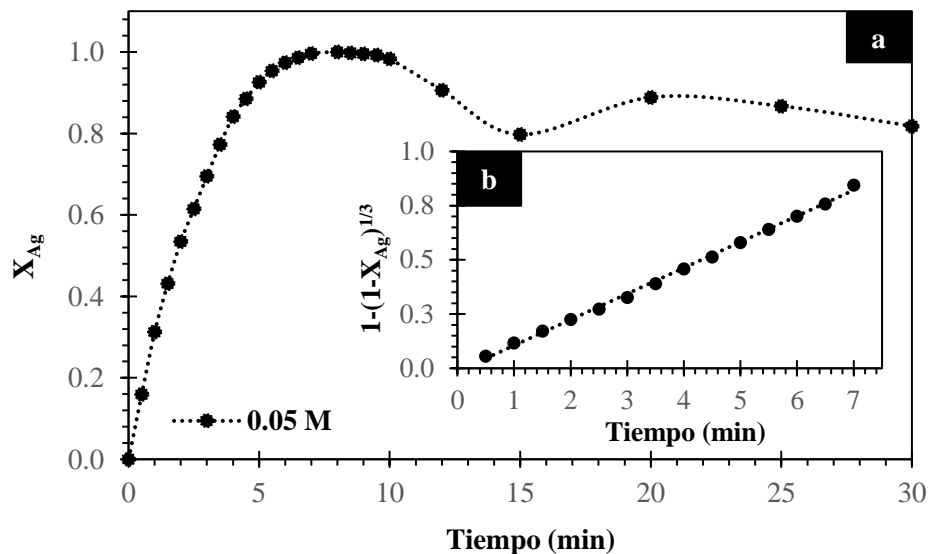

Figura IV.19 (a) Curva de descomposición, efecto concentración de oxalato: 0.05 M; modelo de núcleo decreciente con control químico.

Tabla IV.20 Efecto concentración de oxalato 0.01 M.

Tiempo t	Fración en peso X_{Ag}	Modelo $1-(1-X_{Ag})^{1/3}$	Extracción de Ag %E _{Ag}
0.0	0.000	0.000	0.00
0.5	0.145	0.051	12.10
1.0	0.285	0.106	23.70
1.5	0.418	0.165	34.78
2.0	0.531	0.223	44.21
2.5	0.628	0.281	52.21
3.0	0.702	0.332	58.36
3.5	0.762	0.380	63.37
4.0	0.817	0.432	67.97
4.5	0.869	0.492	72.29
5.0	0.907	0.546	75.43
5.5	0.942	0.612	78.33
6.0	0.963	0.668	80.15
6.5	0.978	0.720	81.36
7.0	0.990	0.788	82.40
7.5	0.996	0.843	82.87
8.5	1.000	1.000	83.19
10.0	0.971	0.693	80.79
15.0	0.771	0.388	64.13
20.0	0.851	0.470	70.80
25.0	0.840	0.457	69.90
30.0	0.797	0.412	66.32

$k_{exp} \text{ (min}^{-1}\text{)} =$	0.1124
$R^2 =$	0.9995

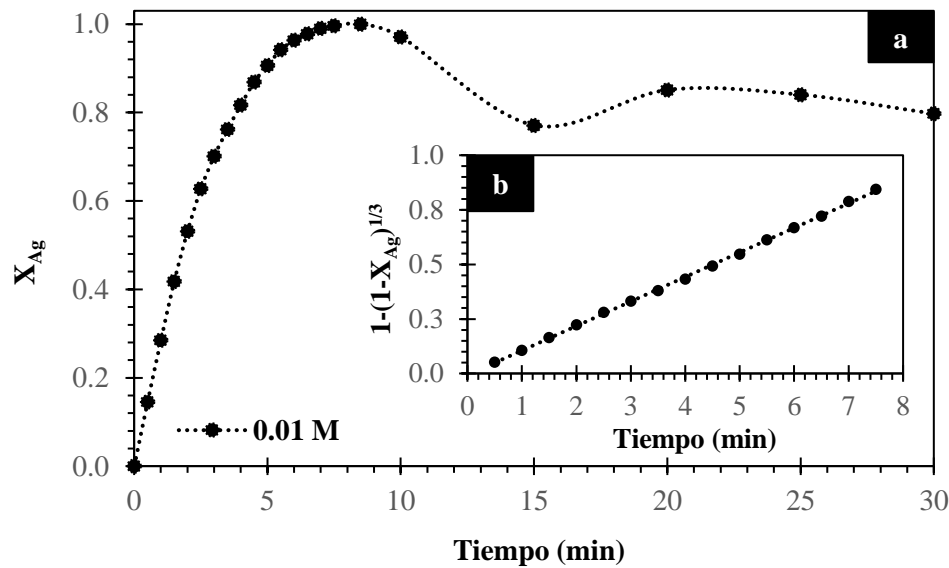
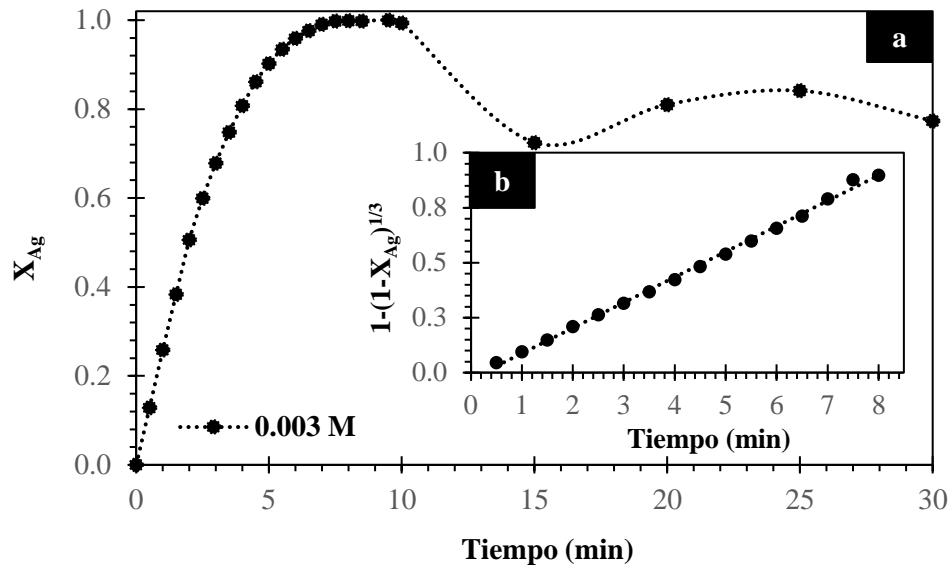

Figura IV.20 (a) Curva de descomposición, efecto concentración de oxalato: 0.01 M; modelo de núcleo decreciente con control químico.

Tabla IV.21 Efecto concentración de oxalato 0.003 M.

Tiempo t	Fracción en peso X_{Ag}	Modelo $1-(1-X_{Ag})^{1/3}$	Extracción de Ag % E_{Ag}
0.0	0.000	0.000	0.00
0.5	0.129	0.045	10.22
1.0	0.259	0.095	20.54
1.5	0.383	0.149	30.47
2.0	0.506	0.209	40.19
2.5	0.599	0.263	47.60
3.0	0.679	0.315	53.92
3.5	0.748	0.368	59.42
4.0	0.808	0.423	64.18
4.5	0.861	0.482	68.44
5.0	0.902	0.540	71.70
5.5	0.935	0.598	74.29
6.0	0.959	0.656	76.23
6.5	0.976	0.712	77.56
7.0	0.991	0.790	78.72
7.5	0.998	0.877	79.31
8.0	0.999	0.897	79.37
8.5	0.998	0.874	79.30
9.5	1.000	1.000	79.46
10.0	0.994	0.817	78.98
15.0	0.724	0.349	57.55
20.0	0.810	0.425	64.37
25.0	0.841	0.458	66.84
30.0	0.773	0.390	61.45

$k_{exp} \text{ (min}^{-1}\text{)} = 0.1123$
 $R^2 = 0.9941$


Figura IV.21 (a) Curva de descomposición, efecto concentración de oxalato: 0.003 M; modelo de núcleo decreciente con control químico.

Efecto temperatura: lodos Pb–Zn = 5 g, [Tu] = 0.2 M, [H₃O⁺] = 0.01 M, [Ox] = 0.2 M, r₀ = 19 μm (malla No. 400), ω = 600 min⁻¹.

Tabla IV.22 Efecto temperatura 15°C.

Tiempo t	Fracción en peso X _{Ag}	Modelo 1-(1-X _{Ag}) ^{1/3}	Extracción de Ag %E _{Ag}
0.0	0.000	0.000	0.00
1.0	0.023	0.008	1.61
3.0	0.138	0.048	9.48
4.0	0.301	0.112	20.68
5.0	0.441	0.176	30.36
6.0	0.576	0.249	39.61
7.0	0.676	0.313	46.53
8.0	0.757	0.376	52.11
9.0	0.834	0.451	57.39
10.0	0.887	0.516	61.01
15.0	0.929	0.586	63.94
20.0	1.000	1.000	68.81
30.0	0.999	0.898	68.74

k_{exp} (min⁻¹) = 0.0657
R² = 0.9981

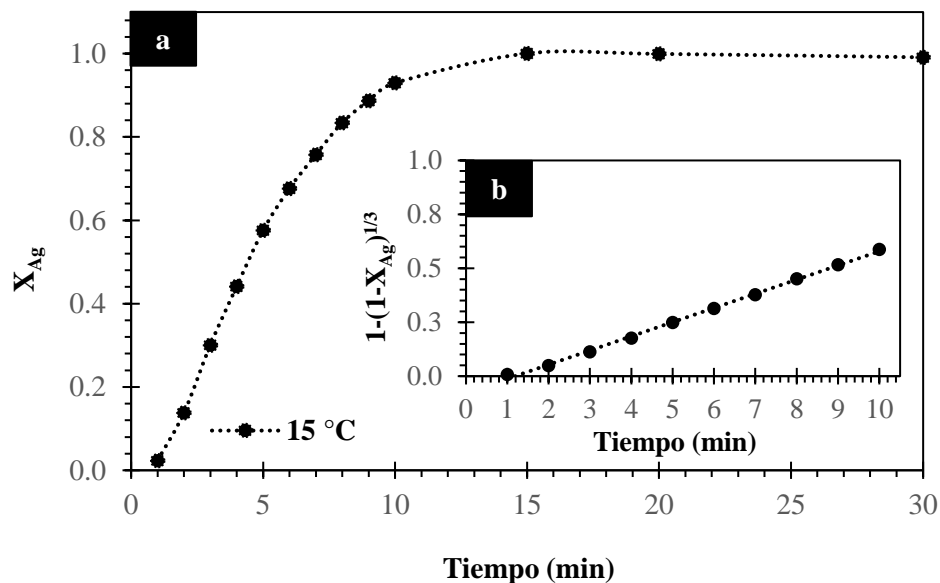


Figura IV.22 (a) Curva de descomposición, efecto temperatura: 15°C; modelo de núcleo decreciente con control químico.

Tabla IV.23 Efecto temperatura 20°C.

Tiempo t	Fracción en peso X_{Ag}	Modelo $1-(1-X_{Ag})^{1/3}$	Extracción de Ag %E _{Ag}
0	0.000	0.000	0.00
1	0.123	0.043	10.71
2	0.362	0.139	31.61
4	0.569	0.245	49.63
5	0.731	0.354	63.76
6	0.840	0.457	73.27
7	0.906	0.545	79.01
8	0.956	0.647	83.38
9	0.987	0.765	86.09
10	1.000	1.000	87.22
15	0.991	0.792	86.43
20	0.986	0.760	86.01
30	0.976	0.710	85.08

$k_{exp} \text{ (min}^{-1}\text{)} =$	0.1024
$R^2 =$	0.9993

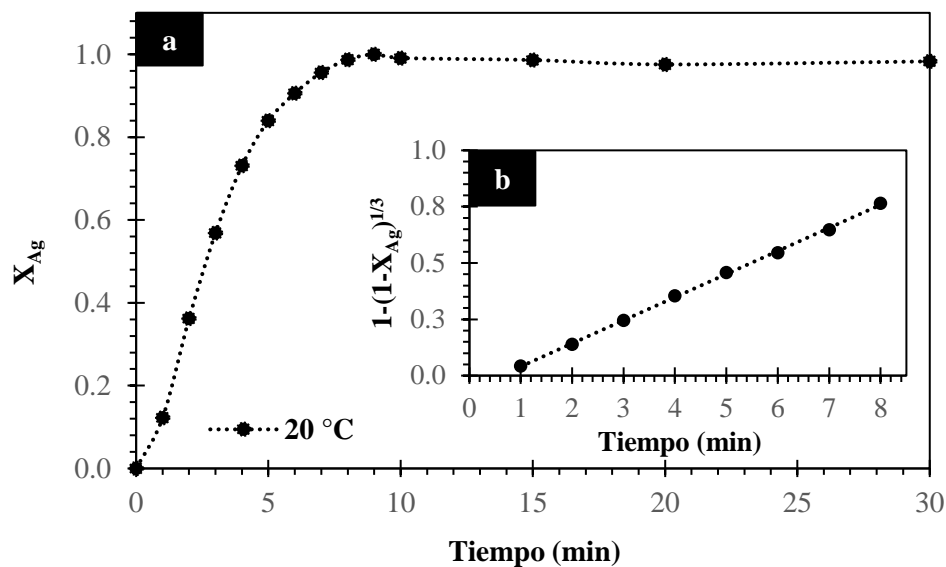

Figura IV.23 (a) Curva de descomposición, efecto temperatura: 20°C; modelo de núcleo decreciente con control químico.

Tabla IV.24 Efecto temperatura 30°C.

Tiempo t	Fracción en peso X_{Ag}	Modelo $1-(1-X_{Ag})^{1/3}$	Extracción de Ag %E _{Ag}
0.0	0.000	0.000	0.00
0.5	0.168	0.060	14.97
1.0	0.379	0.147	33.77
1.5	0.552	0.235	49.13
2.0	0.731	0.354	65.03
2.5	0.860	0.481	76.56
3.0	0.933	0.594	83.02
3.5	0.976	0.711	86.84
4.0	0.995	0.831	88.56
4.5	0.999	0.915	88.94
5.0	1.000	1.000	88.99
5.5	0.999	0.915	88.94
6.0	0.999	0.887	88.86
9.0	0.967	0.679	86.04
12.0	0.945	0.619	84.08
15.0	0.923	0.574	82.12
18.0	0.887	0.517	78.96
21.0	0.898	0.532	79.89
24.0	0.847	0.465	75.38
27.0	0.834	0.450	74.21
30.0	0.859	0.480	76.47

$k_{exp} \text{ (min}^{-1}\text{)} = 0.2222$
 $R^2 = 0.9976$

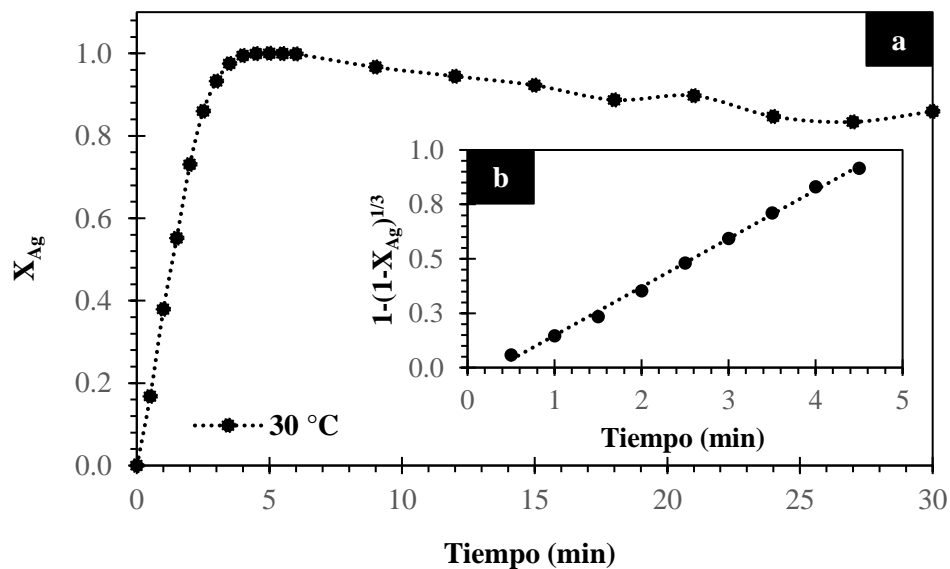

Figura IV.24 (a) Curva de descomposición, efecto temperatura: 30°C; modelo de núcleo decreciente con control químico.

Tabla IV.25 Efecto temperatura 40°C.

Tiempo t	Fracción en peso X_{Ag}	Modelo $1-(1-X_{Ag})^{1/3}$	Extracción de Ag $\%E_{Ag}$
0.0	0.000	0.000	0.00
0.5	0.292	0.109	26.78
1.0	0.590	0.257	54.03
1.3	0.757	0.376	69.34
1.7	0.867	0.489	79.43
2.0	0.939	0.607	86.07
2.5	0.987	0.762	90.40
4.0	1.000	1.000	91.64
5.0	0.997	0.852	91.34
10.0	0.985	0.754	90.27
15.0	0.954	0.642	87.42
20.0	0.940	0.608	86.12
30.0	0.917	0.564	84.04

$k_{exp} \text{ (min}^{-1}\text{)} =$	0.4465
$R^2 =$	0.9354

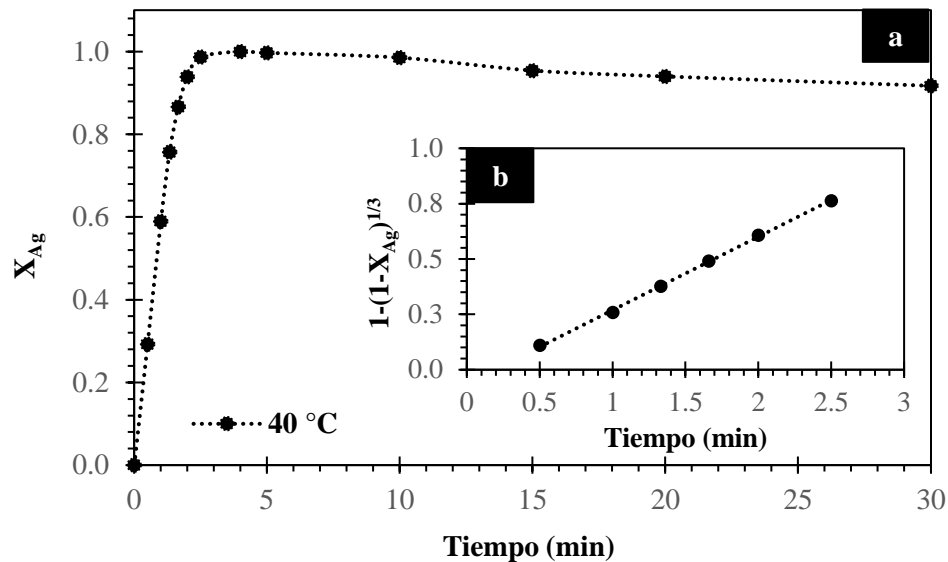

Figura IV.25 (a) Curva de descomposición, efecto temperatura: 40°C; modelo de núcleo decreciente con control químico.

Tabla IV.26 Efecto temperatura 50°C.

Tiempo t	Fracción en peso X_{Ag}	Modelo $1-(1-X_{Ag})^{1/3}$	Extracción de Ag %E _{Ag}
0.0	0.000	0.000	0.00
0.5	0.638	0.287	58.91
1.0	0.824	0.439	76.07
1.5	0.940	0.609	86.81
2.0	0.991	0.792	91.50
2.5	0.996	0.843	91.97
3.0	1.000	1.000	92.33
3.5	0.998	0.867	92.11
4.0	0.994	0.822	91.80
4.5	0.985	0.754	90.96
5.0	0.978	0.719	90.29
6.0	0.977	0.715	90.20
8.0	0.966	0.675	89.16
10.0	0.943	0.615	87.06
15.0	0.862	0.483	79.56
20.0	0.894	0.526	82.52
30.0	0.897	0.531	82.83

$k_{exp} \text{ (min}^{-1}\text{)} =$	0.7197
$R^2 =$	0.9476

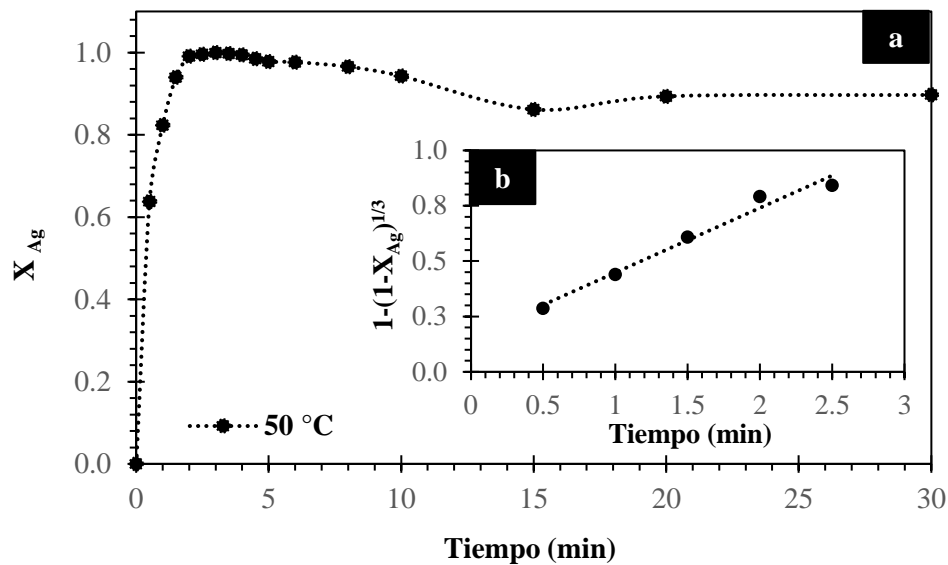
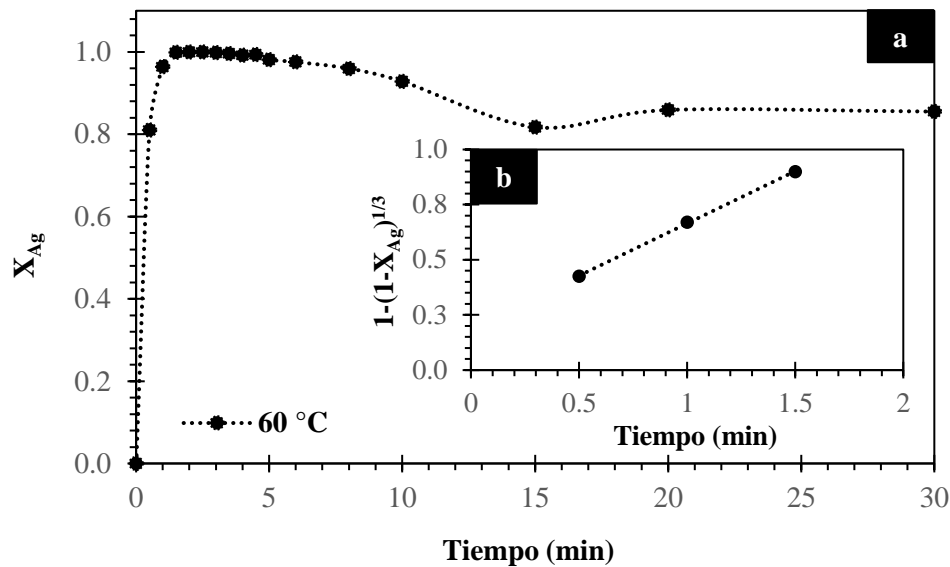

Figura IV.26 (a) Curva de descomposición, efecto temperatura: 50°C; modelo de núcleo decreciente con control químico.

Tabla IV.27 Efecto temperatura 60°C.

Tiempo t	Fracción en peso X_{Ag}	Modelo $1-(1-X_{Ag})^{1/3}$	Extracción de Ag %E _{Ag}
0.0	0.000	0.000	0.00
0.5	0.810	0.426	74.97
1.0	0.964	0.670	89.18
1.5	0.999	0.899	92.41
2.0	1.000	1.000	92.50
2.5	1.000	0.922	92.46
3.0	0.998	0.876	92.33
3.5	0.996	0.838	92.11
4.0	0.992	0.804	91.80
4.5	0.993	0.813	91.86
5.0	0.981	0.735	90.73
6.0	0.976	0.710	90.20
8.0	0.960	0.657	88.74
10.0	0.928	0.585	85.84
15.0	0.817	0.433	75.58
20.0	0.859	0.480	79.42
30.0	0.855	0.475	79.07

$k_{exp} \text{ (min}^{-1}\text{)} = 1.1001$
 $R^2 = 0.9318$



Efecto tamaño de partícula: lodos Pb–Zn = 5 g, [Tu] = 0.2 M, [H₃O⁺] = 0.01 M, [Ox] = 0.2 M, T = 30°C, $\omega = 600 \text{ min}^{-1}$.

Tabla IV.28 Efecto tamaño de partícula $r_0 = 35.7 \mu\text{m}$.

Tiempo t	Fracción en peso X_{Ag}	Modelo $1-(1-X_{Ag})^{1/3}$	Extracción de Ag % E_{Ag}
0.0	0.000	0.000	0.00
0.3	0.047	0.016	4.20
0.7	0.115	0.040	10.29
1.0	0.195	0.070	17.46
1.3	0.256	0.094	23.00
1.7	0.344	0.131	30.86
2.0	0.434	0.173	38.97
2.3	0.514	0.214	46.07
2.7	0.595	0.260	53.40
3.0	0.657	0.300	58.93
5.0	0.917	0.563	82.23
15.0	1.000	1.000	89.71
20.0	0.994	0.819	89.18
25.0	0.968	0.683	86.86
30.0	0.925	0.578	82.97
$k_{exp} \text{ (min}^{-1}\text{)} =$		0.0657	
$R^2 =$		0.9981	

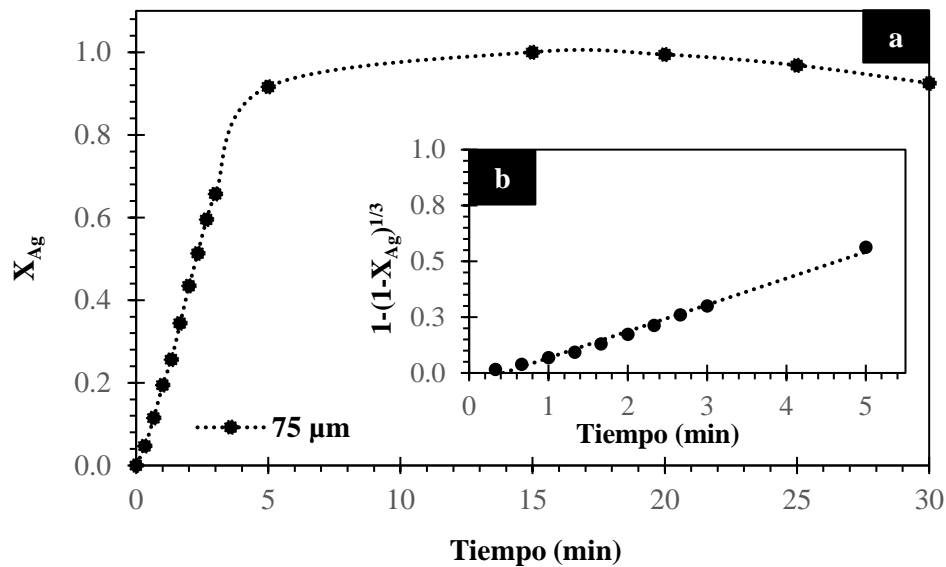


Figura IV.28 (a) Curva de descomposición, efecto tamaño de partícula: $r_0 = 35.7 \mu\text{m}$; modelo de núcleo decreciente con control químico.

Tabla IV.29 Efecto tamaño de partícula $r_0 = 31.5 \mu\text{m}$.

Tiempo t	Fración en peso X_{Ag}	Modelo $1-(1-X_{Ag})^{1/3}$	Extracción de Ag $\%E_{Ag}$
0.00	0.000	0.000	0.00
0.33	0.050	0.017	4.57
0.66	0.134	0.047	12.16
1.00	0.242	0.088	21.93
1.33	0.338	0.128	30.67
1.66	0.449	0.180	40.80
2.00	0.543	0.230	49.28
2.33	0.631	0.283	57.33
2.66	0.709	0.337	64.40
3.00	0.783	0.399	71.07
5.00	0.968	0.682	87.90
10.00	1.000	1.000	90.82
15.00	0.980	0.730	89.04
20.00	0.949	0.630	86.23
30.00	0.887	0.516	80.52
$k_{exp} (\text{min}^{-1}) =$		0.1463	
$R^2 =$		0.9985	

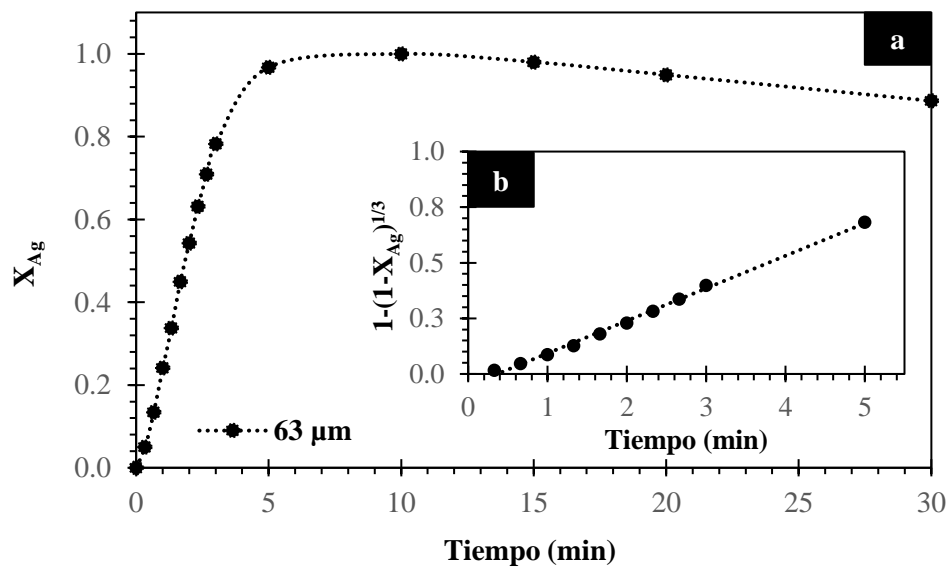


Figura IV.29 (a) Curva de descomposición, efecto tamaño de partícula: $r_0 = 31.5 \mu\text{m}$; modelo de núcleo decreciente con control químico.

Tabla IV.30 Efecto tamaño de partícula $r_0 = 26.5 \mu\text{m}$.

Tiempo t	Fracción en peso X_{Ag}	Modelo $1-(1-X_{Ag})^{1/3}$	Extracción de Ag $\%E_{Ag}$
0.00	0.000	0.000	0.00
0.3	0.062	0.021	5.75
0.7	0.161	0.057	14.81
1.0	0.270	0.100	24.95
1.3	0.394	0.154	36.35
1.7	0.500	0.206	46.11
2.0	0.589	0.256	54.32
2.3	0.673	0.311	62.11
2.7	0.764	0.382	70.52
3.0	0.823	0.438	75.93
5.0	0.994	0.823	91.79
8.0	1.000	1.000	92.30
10.0	0.995	0.830	91.85
15.0	0.969	0.686	89.46
20.0	0.953	0.639	87.96
30.0	0.889	0.519	82.05
$k_{exp} (\text{min}^{-1}) =$		0.1730	
$R^2 =$		0.9966	

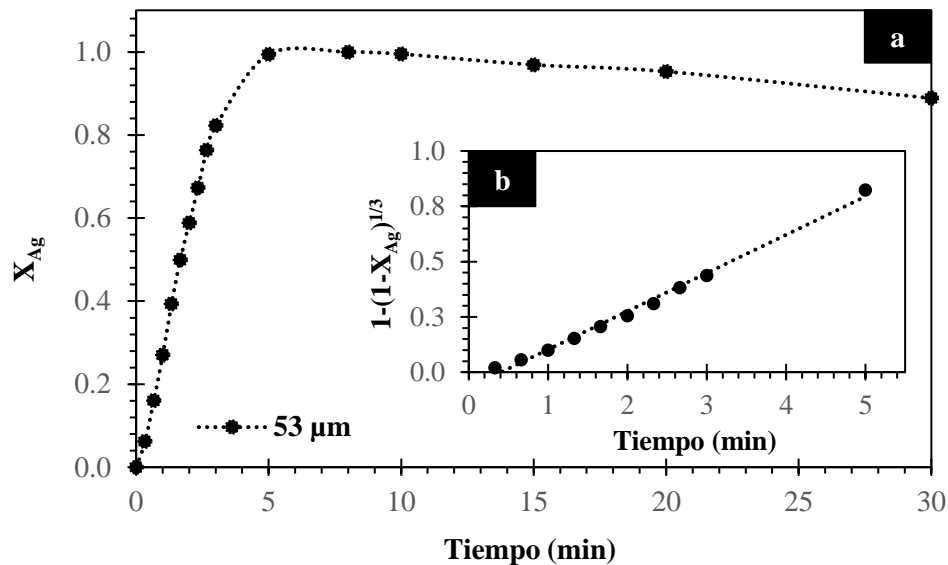

Figura IV.30 (a) Curva de descomposición, efecto tamaño de partícula: $r_0 = 26.5 \mu\text{m}$; modelo de núcleo decreciente con control químico.

Tabla IV.31 Efecto tamaño de partícula $r_0 = 22 \mu\text{m}$.

Tiempo t	Fracción en peso X_{Ag}	Modelo $1-(1-X_{Ag})^{1/3}$	Extracción de Ag $\%E_{Ag}$
0.00	0.000	0.000	0.00
0.33	0.071	0.024	6.69
0.66	0.268	0.099	25.18
1.00	0.459	0.185	43.15
1.33	0.615	0.272	57.81
1.66	0.722	0.347	67.87
2.00	0.808	0.423	75.98
2.33	0.875	0.499	82.24
2.66	0.923	0.574	86.75
3.00	0.958	0.652	90.07
3.50	1.000	1.000	94.03
5.00	0.991	0.793	93.20
10.00	0.970	0.691	91.25
20.00	0.910	0.552	85.61
30.00	0.844	0.461	79.34
$k_{exp} (\text{min}^{-1}) =$		0.2356	
$R^2 =$		0.9997	

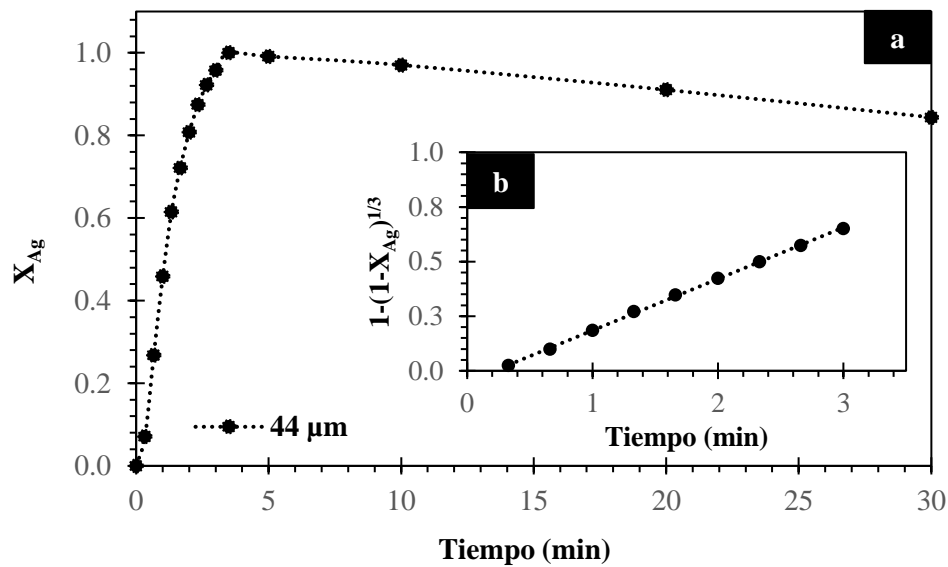

Figura IV.31 (a) Curva de descomposición, efecto tamaño de partícula: $r_0 = 22 \mu\text{m}$; modelo de núcleo decreciente con control químico.

Tabla IV.32 Efecto tamaño de partícula $r_0 = 19 \mu\text{m}$.

Tiempo t	Fracción en peso X_{Ag}	Modelo $1-(1-X_{Ag})^{1/3}$	Extracción de Ag $\%E_{Ag}$
0.00	0.000	0.000	0.00
0.5	0.158	0.056	14.63
1.0	0.348	0.133	32.31
1.5	0.496	0.204	46.03
2.0	0.642	0.290	59.63
2.5	0.793	0.408	73.58
3.0	0.901	0.537	83.59
3.5	0.949	0.629	88.06
4.0	0.986	0.759	91.50
4.5	0.987	0.762	91.56
5.0	1.000	1.000	92.81
5.5	0.998	0.872	92.61
6.0	0.992	0.803	92.10
9.0	0.968	0.684	89.88
12.0	0.942	0.613	87.45
15.0	0.924	0.577	85.78
18.0	0.910	0.552	84.44
21.0	0.891	0.522	82.68
24.0	0.875	0.500	81.22
27.0	0.848	0.466	78.68
30.0	0.810	0.425	75.16

$k_{exp} \text{ (min}^{-1}\text{)} = 0.1933$
 $R^2 = 0.9872$

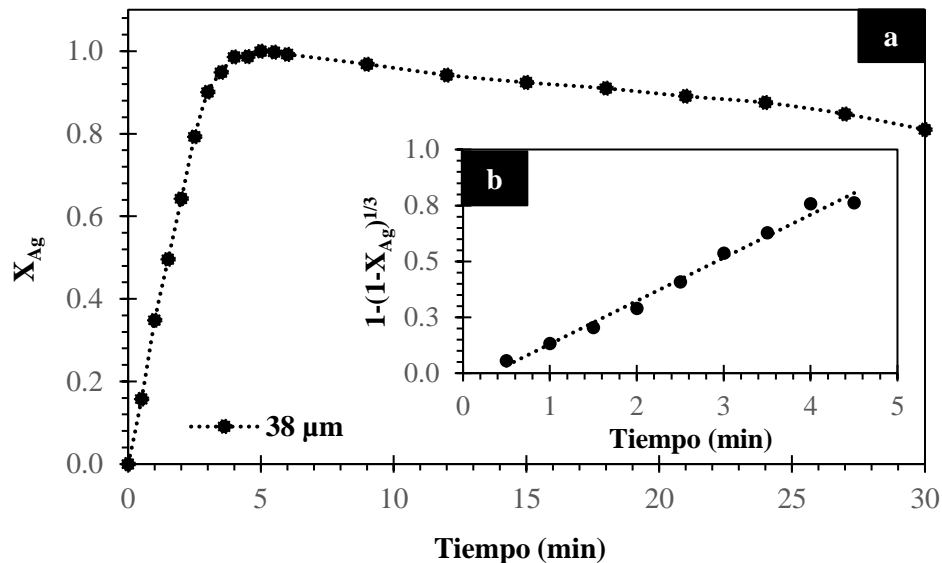

Figura IV.32 (a) Curva de descomposición, efecto tamaño de partícula: $r_0 = 19 \mu\text{m}$; modelo de núcleo decreciente con control químico.

Tabla IV.33 Efecto tamaño de partícula $r_0= 12.5 \mu\text{m}$.

Tiempo t	Fracción en peso X_{Ag}	Modelo $1-(1-X_{Ag})^{1/3}$	Extracción de Ag $\%E_{Ag}$
0.00	0.000	0.000	0.00
0.33	0.079	0.027	7.46
0.66	0.319	0.120	30.26
1.00	0.565	0.242	53.64
1.33	0.727	0.351	69.00
1.66	0.845	0.463	80.22
2.00	0.932	0.592	88.48
2.33	0.980	0.728	93.01
2.66	0.998	0.873	94.73
3.00	1.000	1.000	94.92
5.00	0.994	0.821	94.38
10.00	0.977	0.714	92.70
20.00	0.921	0.571	87.42
30.00	0.854	0.474	81.09
$k_{exp} (\text{min}^{-1}) =$		0.3616	
$R^2 =$		0.9982	

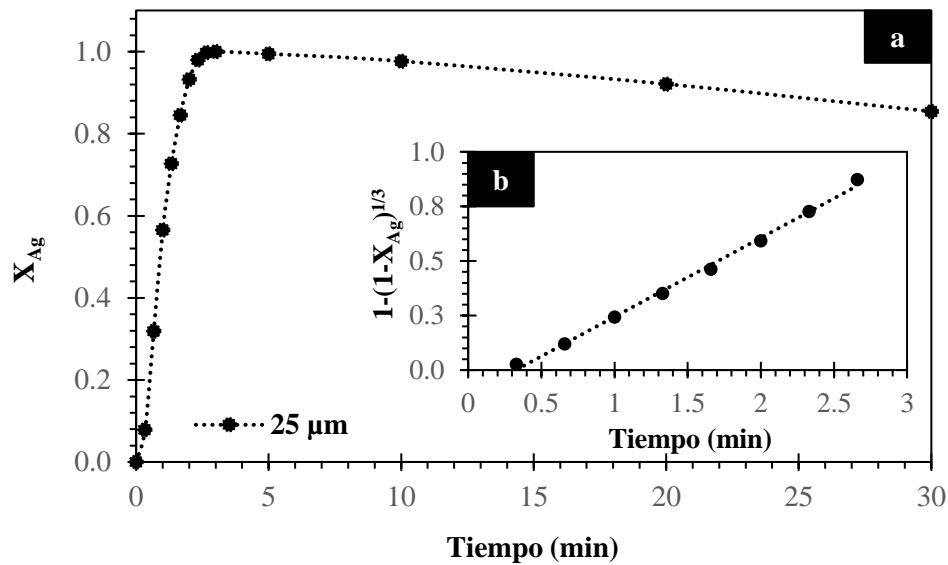
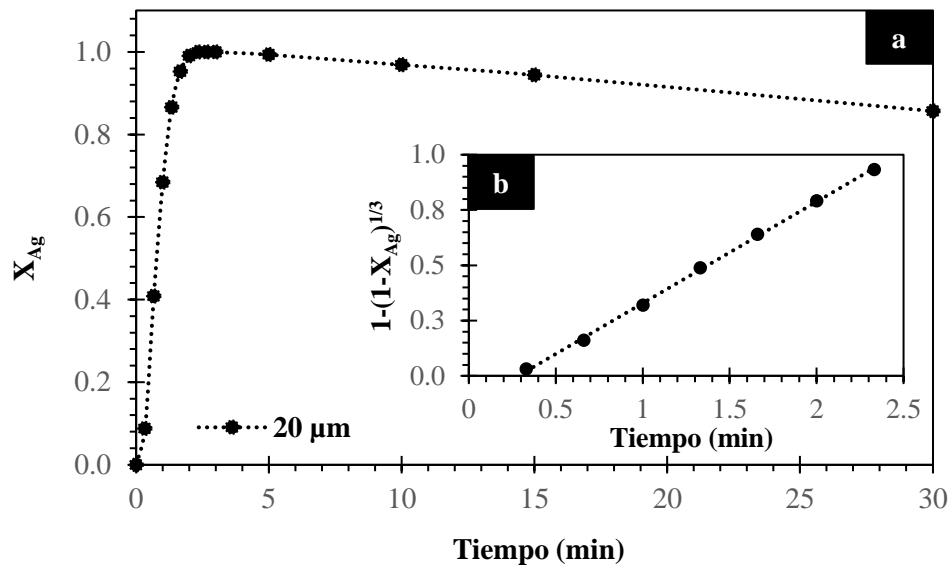

Figura IV.33 (a) Curva de descomposición, efecto tamaño de partícula: $r_0= 12.5 \mu\text{m}$; modelo de núcleo decreciente con control químico.

Tabla IV.34 Efecto tamaño de partícula $r_0= 10 \mu\text{m}$.

Tiempo t	Fracción en peso X_{Ag}	Modelo $1-(1-X_{Ag})^{1/3}$	Extracción de Ag $\%E_{Ag}$
0.00	0.000	0.000	0.00
0.33	0.088	0.030	8.39
0.66	0.409	0.161	39.02
1.00	0.685	0.319	65.35
1.33	0.866	0.488	82.65
1.66	0.953	0.639	90.96
2.00	0.991	0.791	94.59
2.33	1.000	0.932	95.43
2.66	1.000	1.000	95.46
3.00	0.999	0.920	95.41
5.00	0.993	0.812	94.82
10.00	0.969	0.685	92.47
15.00	0.944	0.618	90.12
30.00	0.857	0.477	81.78
$k_{exp} (\text{min}^{-1}) =$		0.4589	
$R^2 =$		0.9996	


Figura IV.34 (a) Curva de descomposición, efecto tamaño de partícula: $r_0= 10 \mu\text{m}$; modelo de núcleo decreciente con control químico.

Efecto velocidad de agitación: lodos Pb–Zn = 5 g, [Tu] = 0.2 M, [H₃O⁺] = 0.01 M, [Ox] = 0.2 M, T = 30°C, r_o = 19 μm (malla No. 400).

Tabla IV.35 Efecto velocidad de agitación 300 min⁻¹.

Tiempo t	Fracción en peso X _{Ag}	Modelo 1-(1-X _{Ag}) ^{1/3}	Extracción de Ag %E _{Ag}
0.0	0.000	0.000	0.00
1.0	0.044	0.015	2.68
2.0	0.262	0.096	15.82
3.0	0.501	0.207	30.23
4.0	0.690	0.323	41.64
5.0	0.822	0.437	49.62
6.0	0.900	0.536	54.35
8.0	0.990	0.781	59.76
10.0	1.000	1.000	60.39
15.0	0.899	0.534	54.30
20.0	0.892	0.524	53.87
30.0	0.941	0.611	56.84
k_{exp} (min⁻¹) =		0.1104	
R² =		0.9990	

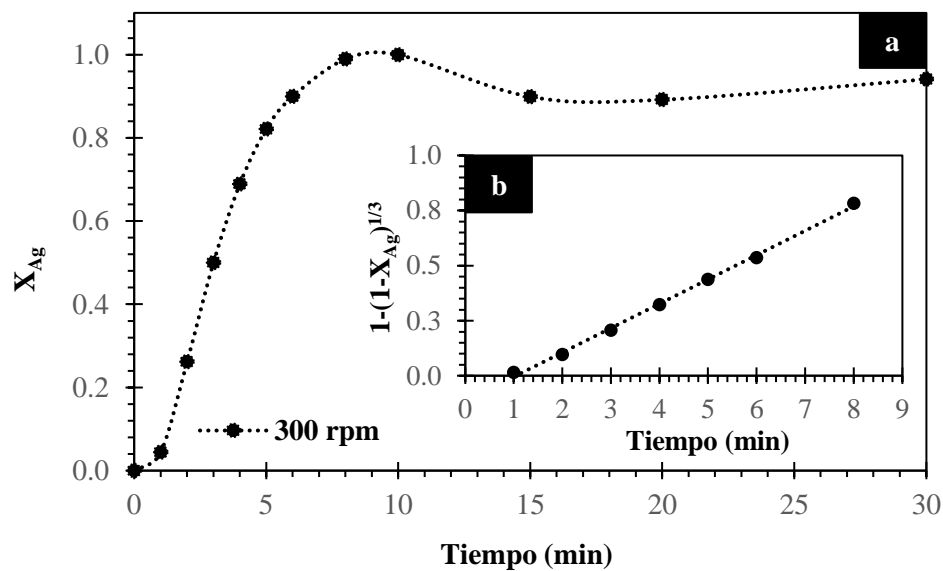


Figura IV.35 (a) Curva de descomposición, efecto tamaño velocidad de agitación: 300 min⁻¹; modelo de núcleo decreciente con control químico.

Tabla IV.36 Efecto velocidad de agitación 400 min⁻¹.

Tiempo t	Fracción en peso X _{Ag}	Modelo 1-(1-X _{Ag}) ^{1/3}	Extracción de Ag %E _{Ag}
0	0.000	0.000	0.00
1	0.086	0.030	5.36
2	0.405	0.159	25.23
3	0.721	0.346	44.88
4	0.902	0.539	56.17
5	0.970	0.690	60.40
6	0.995	0.835	61.97
8	1.000	1.000	62.25
10	0.980	0.730	61.02
15	0.981	0.731	61.05
20	0.948	0.626	58.99
30	0.978	0.721	60.89

k_{exp} (min⁻¹) =	0.1661
R² =	0.9984

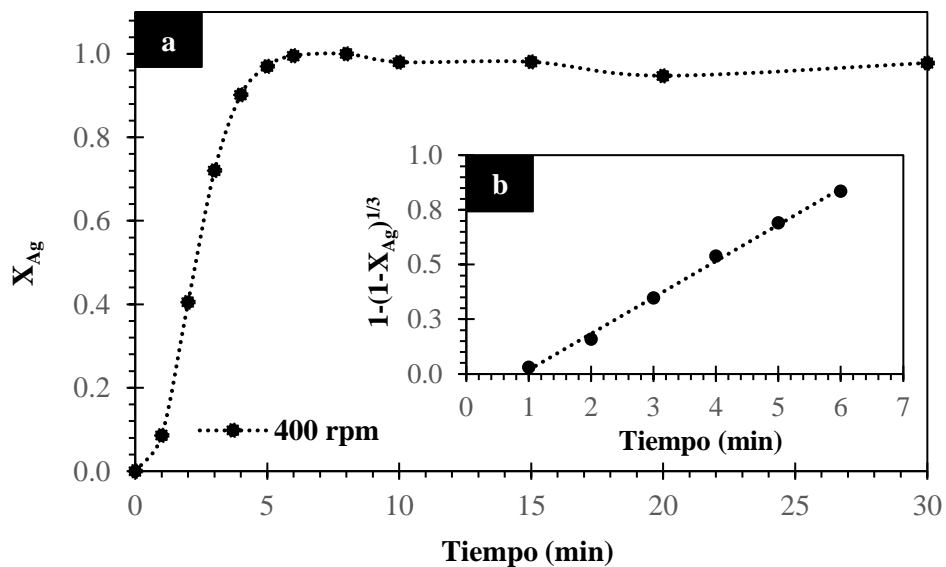

Figura IV.36 (a) Curva de descomposición, efecto tamaño velocidad de agitación: 400 min⁻¹; modelo de núcleo decreciente con control químico.

Tabla IV.37 Efecto velocidad de agitación 500 min⁻¹.

Tiempo t	Fracción en peso X _{Ag}	Modelo 1-(1-X _{Ag}) ^{1/3}	Extracción de Ag %E _{Ag}
0.0	0.000	0.000	0.00
1.0	0.094	0.032	8.03
2.0	0.419	0.165	35.75
3.0	0.743	0.364	63.45
4.0	0.919	0.567	78.43
5.0	1.000	0.934	85.34
7.0	1.000	1.000	85.37
8.0	0.939	0.606	80.16
10.0	0.869	0.491	74.14
15.0	0.777	0.394	66.33
20.0	0.763	0.381	65.09
30.0	0.790	0.406	67.46

k_{exp} (min⁻¹) =	0.2204
R² =	0.9824

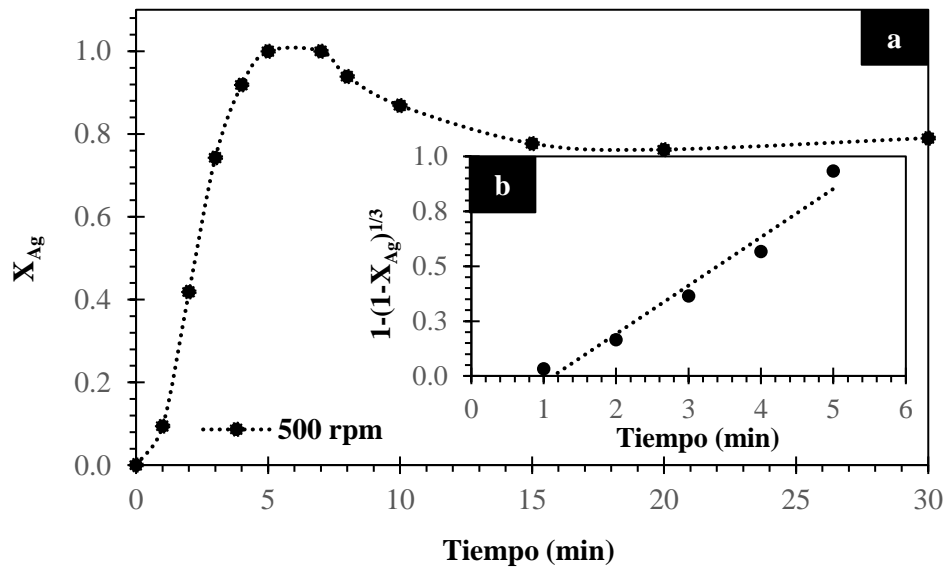


Figura IV.37 (a) Curva de descomposición, efecto tamaño velocidad de agitación: 500 min⁻¹; modelo de núcleo decreciente con control químico.

Tabla IV.38 Efecto velocidad de agitación 600 min^{-1} .

Tiempo t	Fracción en peso X_{Ag}	Modelo $1-(1-X_{Ag})^{1/3}$	Extracción de Ag $\%E_{Ag}$
0.0	0.000	0.000	0.00
0.5	0.168	0.060	14.97
1.0	0.379	0.147	33.77
1.5	0.552	0.235	49.13
2.0	0.731	0.354	65.03
2.5	0.860	0.481	76.56
3.0	0.933	0.594	83.02
3.5	0.976	0.711	86.84
4.0	0.995	0.831	88.56
4.5	0.999	0.915	88.94
5.0	1.000	1.000	88.99
5.5	0.999	0.915	88.94
6.0	0.999	0.887	88.86
9.0	0.967	0.679	86.04
12.0	0.945	0.619	84.08
15.0	0.923	0.574	82.12
18.0	0.887	0.517	78.96
21.0	0.898	0.532	79.89
24.0	0.847	0.465	75.38
27.0	0.834	0.450	74.21
30.0	0.859	0.480	76.47
$k_{exp} \text{ (min}^{-1}\text{)} =$		0.2222	
$R^2 =$		0.9976	

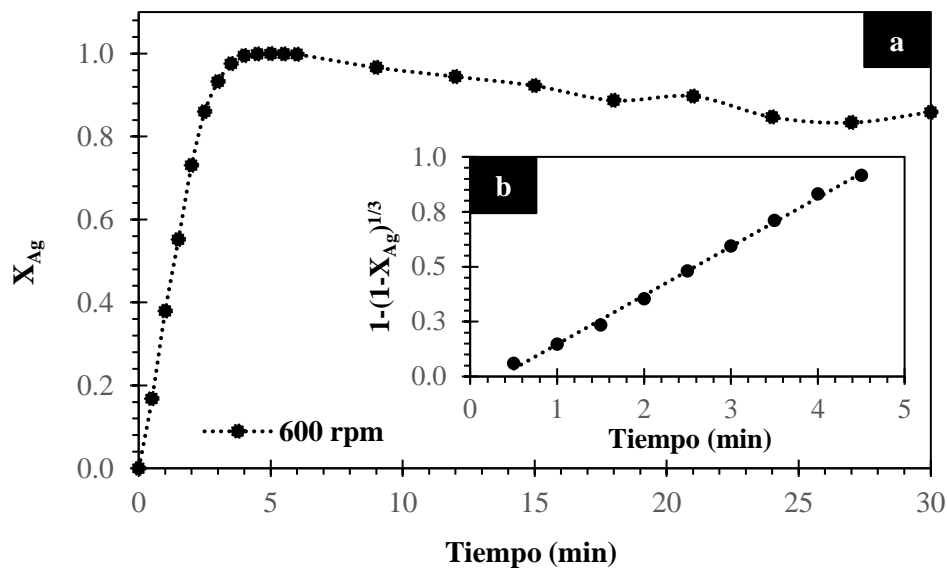

Figura IV.38 (a) Curva de descomposición, efecto tamaño velocidad de agitación: 600 min^{-1} ; modelo de núcleo decreciente con control químico.

Tabla IV.39 Efecto velocidad de agitación 700 min⁻¹.

Tiempo t	Fracción en peso X _{Ag}	Modelo 1-(1-X _{Ag}) ^{1/3}	Extracción de Ag %E _{Ag}
0.0	0.000	0.000	0.00
0.2	0.091	0.031	8.19
0.4	0.169	0.060	15.16
1.1	0.451	0.181	40.37
1.2	0.479	0.195	42.88
1.4	0.549	0.233	49.18
2.0	0.778	0.395	69.73
2.2	0.844	0.462	75.66
2.4	0.896	0.530	80.33
3.0	1.000	1.000	89.62
5.0	0.970	0.688	86.90
10.0	0.937	0.603	83.99
20.0	0.889	0.519	79.63
30.0	0.875	0.499	78.37

k_{exp} (min⁻¹) =	0.2246
R² =	0.9884

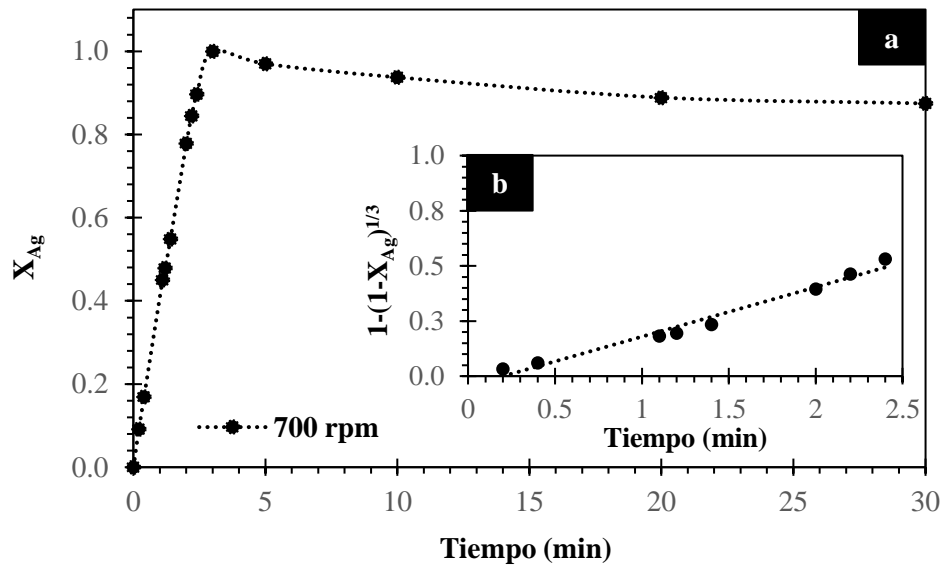

Figura IV.39 (a) Curva de descomposición, efecto tamaño velocidad de agitación: 700 min⁻¹; modelo de núcleo decreciente con control químico.

Tabla IV.40 Efecto velocidad de agitación 800 min⁻¹.

Tiempo t	Fracción en peso X _{Ag}	Modelo 1-(1-X _{Ag}) ^{1/3}	Extracción de Ag %E _{Ag}
0.0	0.000	0.000	0.00
0.2	0.170	0.060	15.53
0.4	0.260	0.095	23.76
1.1	0.495	0.204	45.30
1.3	0.567	0.243	51.89
1.5	0.646	0.293	59.15
2.0	0.832	0.448	76.15
2.2	0.895	0.528	81.96
2.7	1.000	1.000	91.56
4.0	0.986	0.759	90.29
6.0	0.960	0.657	87.87
10.0	0.975	0.706	89.24
20.0	0.954	0.641	87.32
30.0	0.888	0.518	81.31

k_{exp} (min⁻¹) =	0.2256
R² =	0.9811

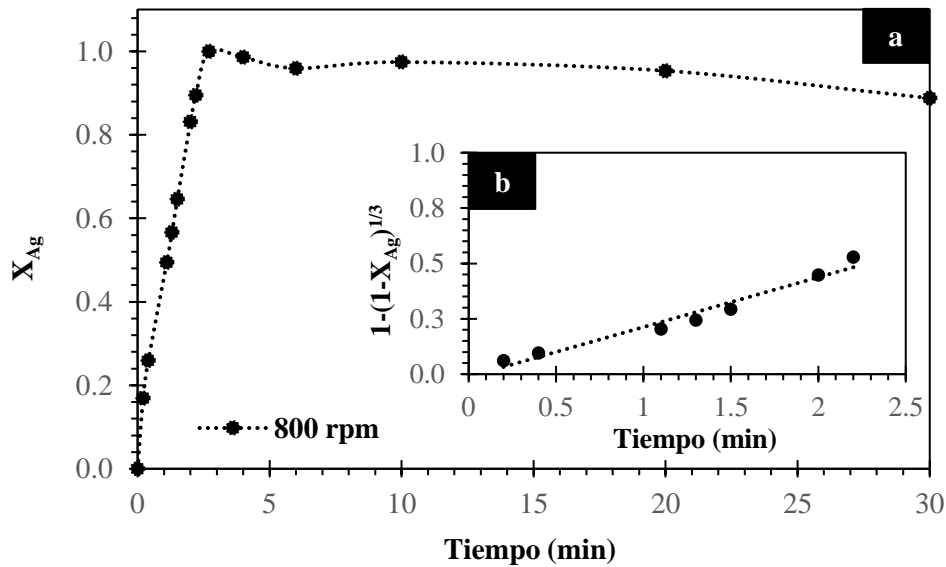
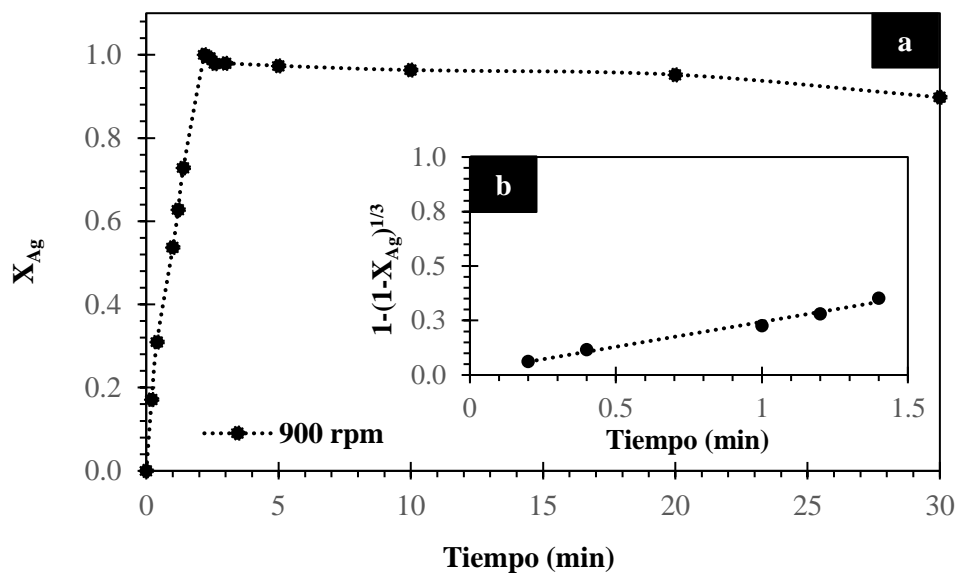


Figura IV.40 (a) Curva de descomposición, efecto tamaño velocidad de agitación: 800 min⁻¹; modelo de núcleo decreciente con control químico.

Tabla IV.41 Efecto velocidad de agitación 900 min^{-1} .

Tiempo t	Fracción en peso X_{Ag}	Modelo $1-(1-X_{Ag})^{1/3}$	Extracción de Ag $\%E_{Ag}$
0.0	0.000	0.000	0.00
0.2	0.171	0.061	16.07
0.4	0.309	0.116	29.01
1.0	0.537	0.226	50.34
1.2	0.627	0.280	58.82
1.4	0.728	0.352	68.26
2.2	1.000	1.000	93.77
2.4	0.992	0.803	93.05
2.6	0.979	0.724	91.80
3.0	0.980	0.727	91.86
5.0	0.973	0.702	91.28
10.0	0.963	0.667	90.31
20.0	0.952	0.637	89.27
30.0	0.898	0.532	84.17

$k_{exp} (\text{min}^{-1}) =$	0.2279
$R^2 =$	0.9932


Figura IV.41 (a) Curva de descomposición, efecto tamaño velocidad de agitación: 900 min^{-1} ; modelo de núcleo decreciente con control químico.