



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
UNIDAD PROFESIONAL INTERDISCIPLINARIA DE INGENIERÍA
CAMPUS ZACATECAS

“LIXIVIACIÓN DE ACANTITA Y CONCENTRADO DE
HIERRO EN SOLUCIONES ÁCIDAS DE TIOUREA CON
PERÓXIDO DE HIDRÓGENO COMO ALTERNATIVA AL
PROCESO DE CIANURACIÓN”

Tesis Individual

Que para obtener el título de Ingeniera Ambiental

Presenta:

Monserrat Luna Palacios

Asesores del proyecto:

Directora de tesis: M. en C. Mónica Judith Chávez Soto

Co-director de tesis: Dr. Roberto Zárate Gutiérrez



Zacatecas, Zac., Junio 2018



Zacatecas, Zac., a 13 de Marzo del 2018

A la C. Pasante:	Boleta	Carrera	Generación
Monserrat Luna Palacios	2013670184	AM	2012-2017

Mediante el presente se hace de su conocimiento que este Departamento acepta que la M. en C. Mónica Judith Chávez Soto, sea **Directora Interna** en el tema que propone usted desarrollar como prueba escrita de la opción **Tesis Individual**, con el título y contenido siguiente:

"LIXIVIACIÓN DE ACANTITA Y CONCENTRADO DE HIERRO EN SOLUCIONES ÁCIDAS DE TIOUREA CON PERÓXIDO DE HIDRÓGENO COMO ALTERNATIVA AL PROCESO DE CIANURACIÓN".

- I. Introducción
- II. Antecedentes
- III. Justificación
- IV. Objetivos
- V. Metodología
- VI. Resultados y discusión
- VII. Conclusiones
- VIII. Recomendaciones
- IX. Bibliografía

Se concede un plazo máximo de un año, a partir de esta fecha, para presentarlo a revisión por el Jurado asignado.

DRA. KAROL KARLA GARCÍA AGUIRRE
Presidenta de la Academia de
Bioingeniería

M. en C. MÓNICA JUDITH CHÁVEZ SOTO
Directora Interna de Tesis
Ced. Prof. 7436548

M. en M. BRISA RICO LUNA
Jefa del Departamento de Evaluación y
Seguimiento Académico

M. A. E. MARIO CÉSAR ORDOÑEZ GUTIÉRREZ
Subdirector Académico



Zacatecas, Zac., a 13 de Marzo del 2018

A la C. Pasante:
Montserrat Luna Palacios

Boleta
2013670184

Carrera
AM

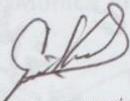
Generación
2012-2017

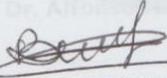
Mediante el presente se hace de su conocimiento que este Departamento acepta que el Dr. Roberto Zárate Gutiérrez, sea **Director Externo** en el tema que propone usted desarrollar como prueba escrita de la opción **Tesis Individual**, con el título y contenido siguiente:

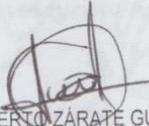
"LIXIVIACIÓN DE ACANTITA Y CONCENTRADO DE HIERRO EN SOLUCIONES ÁCIDAS DE TIOUREA CON PERÓXIDO DE HIDRÓGENO COMO ALTERNATIVA AL PROCESO DE CIANURACIÓN".

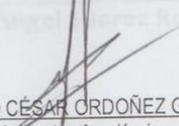
- I. Introducción
- II. Antecedentes
- III. Justificación
- IV. Objetivos
- V. Metodología
- VI. Resultados y discusión
- VII. Conclusiones
- VIII. Recomendaciones
- IX. Bibliografía

Se concede un plazo máximo de un año, a partir de esta fecha, para presentarlo a revisión por el Jurado asignado.


DRA. KAROL KARLA GARCÍA AGUIRRE
Presidenta de la Academia de
Bioingeniería


M en M. BRISA RICO LUNA
Jefa del Departamento de Evaluación y
Seguimiento Académico


Dr. ROBERTO ZÁRATE GUTIÉRREZ
Director Externo de Tesis
Ced. Prof. 0020078


M. A. E. MARIO CÉSAR ORDOÑEZ GUTIÉRREZ
Subdirector Académico



Zacatecas, Zac., a 21 de Junio del 2018

Al C. Pasante: **Boleta: Carrera: Generación:**
Montserrat Luna Palacios 2013670184 AM 2012-2017
PRESENTE

Los suscritos tenemos el agrado de informar a usted, que habiendo procedido a revisar el borrador de la tesis individual que presenta con fines de titulación denominada:

“LIXIVIACIÓN DE ACANTITA Y CONCENTRADO DE HIERRO EN SOLUCIONES ÁCIDAS DE TIOUREA CON PERÓXIDO DE HIDRÓGENO COMO ALTERNATIVA AL PROCESO DE CIANURACIÓN”.

Encontramos que el citado Trabajo de **Tesis Individual**, reúne los requisitos para **autorizar** la impresión y proceder a la presentación del Examen Profesional debiendo tomar en consideración las indicaciones y correcciones que al respecto se hicieron.

M. en C. Mónica Judith Chávez Soto

M. en C. Miguel Mauricio Aguilera Flores

Dr. Alfonso Nájera Bastida

Dr. Miguel Ángel Suarez Rosales

M. en C. Roberto Zárate Gutiérrez

Autorización de uso de obra

AGRADECIMIENTOS

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
Presente

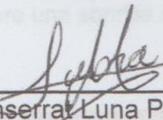
Bajo protesta de decir verdad la que suscribe **Montserrat Luna Palacios**, manifiesto ser autora y titular de los derechos morales y patrimoniales de la obra titulada "**Lixiviación de acantita y concentrado de hierro en soluciones ácidas de tiourea con peróxido de hidrógeno como alternativa al proceso de cianuración**", en adelante "La Tesis" y de la cual se adjunta copia, por lo que por medio del presente y con fundamento en el artículo 27 fracción II, inciso b) de la Ley Federal del Derecho de Autor, otorgo a el **Instituto Politécnico Nacional**, en adelante "El IPN", autorización no exclusiva para comunicar y exhibir públicamente total o parcialmente en medios digitales "La Tesis" por un periodo **indefinido** contado a partir de la fecha de la presente autorización, dicho periodo se renovará automáticamente en caso de no dar aviso expreso a "El IPN" de su terminación.

En virtud de lo anterior, "El IPN" deberá reconocer en todo momento mi calidad de autor de "La Tesis".

Adicionalmente, y en mi calidad de autor y titular de los derechos morales y patrimoniales de "La Tesis", manifiesto que la misma es original y que la presente autorización no contraviene ninguna otorgada por el suscrito respecto de "La Tesis", por lo que deslindo de toda responsabilidad a "El IPN" en caso de que el contenido de "La Tesis" o la autorización concedida afecte o viole derechos autorales, industriales, secretos industriales, convenios o contratos de confidencialidad o en general cualquier derecho de propiedad intelectual de terceros y asumo las consecuencias legales y económicas de cualquier demanda o reclamación que puedan derivarse del caso.

México, D. F., 27 de Junio de 2018.

Atentamente



Montserrat Luna Palacios



AGRADECIMIENTOS

Primeramente agradezco a mis *papás*, por todo su esfuerzo, apoyo y amor que me han brindado en el transcurso de mi vida y a lo largo de mi carrera, porque sin ellos nada de esto sería posible. ¡Muchas muchas muchas gracias por todo!

A toda mi familia, a mis hermanos, especialmente a mi hermana *Polet*, pues con ella recorrí esta etapa de universidad, gracias por su complicidad y comprensión.

Un agradecimiento especial a la Maestra Mónica Judith Chávez Soto, que desde el principio de mi carrera me adoptó y me apoyó en todo momento, hasta en los más difíciles, por su comprensión y cariño, por confiar en mí y por ser más que una maestra, una amiga, muchas gracias.

Al Dr. Roberto Zárate Gutiérrez por la confianza en la realización de este trabajo, por todo su apoyo y su paciencia, por sus pláticas y por animarme a seguir adelante, muchas gracias.

A todos los maestros que me ayudaron en mi formación durante todo el transcurso de la carrera, por sus enseñanzas y consejos, y por ser una guía en este camino, especialmente a la maestra Mónica, al maestro Mauricio y a la maestra Vero Ávila, por ampliar mi panorama de lo que es ser un ingeniero ambiental y por alentarnos a nunca rendirse.

A la IBT Fátima Sánchez, por las facilidades y el apoyo brindados dentro del laboratorio, por las pláticas, las risas y la compañía durante todo el trabajo experimental.

A la Dra. Laura Silvia González Valdez, Coordinadora de la Central de Instrumentación del CIIDIR-IPN Unidad Durango, por el apoyo en la realización de este proyecto.

A mis amigas Gina, Rosa y Mich, por su apoyo y por siempre estar ahí en las buenas y en las malas, por todas las noches de desvelo juntas y todos los momentos de desestrés; a Luis, Diego, y especialmente a Emmanuel por estar siempre conmigo, apoyarme en las malas y en las peores, por decirme siempre si se puede y ayudarme a seguir. Muchas gracias a todos, los quiero mucho.

A todos mis amigos y compañeros, que juntos recorrimos esta bonita etapa, por hacer los días más amenos y por tener siempre una sonrisa a pesar de todo el estrés. Gracias.



DEDICATORIA

A mis padres, pues sin ellos esto no hubiera sido posible.



RESUMEN

El estudio desarrollado se realizó con finalidad de evaluar la recuperación de plata de un mineral puro y un concentrado de pirrotita, mediante un método alternativo al uso de cianuro de sodio como agente lixivante, analizando la viabilidad de usar la tiourea en sustitución para la recuperación de este metal, debido al carácter tóxico que el cianuro presenta y a los problemas de manejo y desecho que se derivan de su uso.

En este trabajo se realizó el proceso de lixiviación a dos minerales, el primero fue la acantita (Ag_2S) y el segundo fue un concentrado de pirrotita (Fe_7S_8), con la finalidad de obtener la recuperación de plata (Ag) a través de medios ácidos utilizando tiourea como agente complejante y peróxido de hidrógeno (H_2O_2) como agente oxidante, con concentraciones de 0.2 M y 0.05 M respectivamente.

Para la lixiviación de la acantita se realizaron cuatro experimentos, en los cuales la variable fue la concentración de sólidos del mineral (0.2, 0.4, 0.6 y 0.8 mg/L), obteniendo como resultado una mayor extracción de plata soluble a una concentración de 0.4 g/L de mineral, con un 6.5% de recuperación.

En el caso del concentrado de pirrotita, como primera parte se realizaron dos tratamientos con la finalidad de disolver parte del hierro presente en el concentrado, dejando una mayor superficie expuesta, la cual facilitaría dejar disponible la plata contenida en la pirrotita. El primer tratamiento se realizó en una solución de 1.87 M de ácido sulfúrico (H_2SO_4) y 2.13 M de peróxido de hidrógeno. El segundo se realizó en una solución de citrato de sodio ($\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) 1 M y 2.13 M de peróxido de hidrógeno. La mayor disolución de hierro se presentó en el segundo tratamiento ($\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ - H_2O_2), con una recuperación del 57.3%.

La segunda parte consistió en realizar una lixiviación al residuo mineral producto de los dos tratamientos para la recuperación de plata soluble. Se compararon los



resultados con los obtenidos a una corrida realizada a una muestra del concentrado de pirrotita sin haber recibido un tratamiento.

Para realizar la lixiviación, las condiciones de experimentación fueron iguales a las empleadas para la acantita y de los tres experimentos realizados la mayor extracción de plata soluble se presentó para el concentrado de pirrotita tratado con ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno, con un porcentaje del 32%.

Las experimentaciones realizadas dan muestra de que es factible realizar procesos análogos a la extracción con cianuro, encontrando a la tiourea como una alternativa para la recuperación de plata.



ABSTRACT

The study was carried out with the purpose of evaluate the silver recovery of a pure mineral and a pyrrhotite concentrate, by an alternative method to the use of sodium cyanide as a leaching agent, analyzing the viability to use thiourea in replacement for the recovery of this metal.

In this work the process of leaching to two minerals was carried out, the first was the acanthite and the second was a pyrrhotite concentrate, with the purpose of obtaining the recovery of silver through acidic solutions using thiourea as a complexing agent and hydrogen peroxide as an oxidizing agent, with concentrations of 0.2M and 0.05M respectively.

Four experiments were carried out for the leaching of the acanthite. The variable was the concentration of mineral solids (0.2, 0.4, 0.6 and 0.8 mg / L), obtaining as a result a greater extraction of soluble silver at a concentration of 0.4 g / L of mineral, with a 6.5% recovery.

The leaching of the pyrrhotite was carried out in two stages. The first stage, two treatments were performed with the purpose of dissolving part of the iron present in the concentrate, leaving a greater exposed surface, which would facilitate the availability of the silver contained in the pyrrhotite. The first treatment was done with a 1.87 M solution of sulfuric acid and 2.13 M of hydrogen peroxide. The second treatment was done with a solution of sodium citrate 1 M and 2.13 M hydrogen peroxide. The highest iron dissolution occurred in the second treatment, with a recovery of 57.3%.

The second stage consists of leaching residues of the product of the two treatments in order to quantify the recovery of soluble silver. These results were compared with those obtained with the experimentation performed on a sample without pretreatment.



The highest extraction of soluble silver was obtained for the pyrrhotite treated with sulfuric acid and hydrogen peroxide, giving an extraction of 32%.

It should be mentioned that the experimental runs were carried out under the same leaching conditions used for the acanthite.



ÍNDICE

RESUMEN	I
ABSTRACT	III
SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS.....	V
I. ANTECEDENTES.....	1
1.1 Minería en México.....	1
1.2 Impacto de la minería en el medio ambiente	3
1.3 Etapas de la actividad minera	4
1.4 Proceso de lixiviación.....	6
1.5 Procesos de recuperación de plata.....	6
1.5.1 Acantita.....	6
1.5.2 Cianuro	6
1.5.3 Tiourea.....	9
1.6 Análisis cuantitativo por el método de Espectrofotometría de Absorción Atómica (EAA)	15
1.6.1 Fundamento.....	15
1.7 Legislación aplicable al sector minero.....	15
1.8 Minería sustentable.....	17
II. JUSTIFICACIÓN.....	19
III. OBJETIVOS	20
Objetivo general.....	20
Objetivos específicos	20
IV. METODOLOGÍA.....	21
4.1 Lixiviación de mineral de plata	21
4.1.1 Condiciones de operación de la lixiviación con tiourea.....	21



4.2 Lixiviación de pirrotita.....	23
4.2.1 Recuperación de plata del concentrado de pirrotita.....	24
4.3 Análisis cuantitativo por el método de Espectrofotometría de Absorción Atómica (EAA)	26
4.4 Análisis termodinámico	26
V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	27
5.1 Lixiviación de mineral de plata	27
5.2 Lixiviación de pirrotita.....	33
5.2.1 Recuperación de plata del concentrado de pirrotita	40
VI. CONCLUSIONES.....	45
VII. RECOMENDACIONES	46
VIII. BIBLIOGRAFÍA.....	47
GLOSARIO.....	50
IX. ANEXOS	51



ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.- Diseño experimental para la lixiviación con tiourea.	22
Tabla 2.- Composición del concentrado de pirrotita proveniente de Capstone Gold.	23
Tabla 3.- Diseño experimental para la lixiviación de pirrotita.	24
Tabla 4.- Diseño experimental para la recuperación de plata.	25
Tabla 5.- Valores de pH y temperatura de la lixiviación de mineral con tiourea....	27
Tabla 6.- Resultados de la concentración de plata en la lixiviación con tiourea....	28
Tabla 7.- Resultados obtenidos en la lixiviación de pirrotita con ácido sulfúrico...	34
Tabla 8.- Resultados obtenidos en la lixiviación de pirrotita con citrato de sodio..	34
Tabla 9.- Resultados del proceso de recuperación de plata del experimento 1....	40
Tabla 10.- Resultados del proceso de recuperación de plata del experimento 2.	41
Tabla 11.- Resultados del proceso de recuperación de plata del experimento 3..	42
Tabla 12.- Valores registrados de pH y temperatura durante la lixiviación de acantita para recuperación de plata.....	51
Tabla 13.- Concentraciones de Cu y Fe en los tratamientos de pirrotita con ácido sulfúrico y citrato de sodio.	53
Tabla 14.- Constantes de formación de especies de plata a 25°C, con H ⁺ , e ⁻ , Ag ⁺ , HS ⁻ y Tu.....	54
Tabla 15.- Constantes de formación de especies de hierro a 25°C, con H ⁺ , e ⁻ , Fe ²⁺ y HS ⁻	55
Tabla 16.- Constantes de formación de especies de hierro a 25°C, H ⁺ , e ⁻ , Fe ²⁺ , HS ⁻ y cit ³⁻	56



ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.- Regiones mineralizadas de México.....	1
Figura 2.- Diagrama del proceso de recuperación de plata.....	5
Figura 3.- Esquema experimental de la lixiviación para la extracción de plata.....	22
Figura 4.- Diagrama general del procedimiento experimental para la pirrotita.	26
Figura 5.- Resultados de la concentración de plata obtenida en cada proceso de lixiviación (Condiciones: solución de 0.2 M de tiourea y 0.05 M de H ₂ O ₂ , durante 6 horas).....	29
Figura 6.- Porcentajes de recuperación de plata en cada proceso de lixiviación de acantita.....	29
Figura 7.- Pasivación de la plata por efecto del peróxido de hidrógeno. A) Formación del complejo plata-tiourea; B) Formación de óxido de plata en la superficie del mineral.	31
Figura 8.- Diagrama de predominancia E _{SHE} -pH para el sistema Ag-Tu-S. (Concentraciones: 0.2 M de tiourea y 0.05 M de peróxido de hidrógeno).	32
Figura 9.- Diagrama de predominancia E _{SHE} -pH para el sistema Ag-S, considerando sólo la concentración de peróxido de hidrógeno 0.05 M.	33
Figura 10.- Porcentaje de recuperación de cobre (P1=tratamiento con ácido sulfúrico 1.87 M y peróxido de hidrógeno 2.13 M; P2=tratamiento con citrato de sodio 1 M y peróxido de hidrógeno 2.13 M).....	35
Figura 11.- Porcentaje de recuperación de hierro (P1=tratamiento con ácido sulfúrico 1.87 M y peróxido de hidrógeno 2.13 M; P2=tratamiento con citrato de sodio 1 M y peróxido de hidrógeno 2.13 M).....	36
Figura 12.- Diagrama de predominancia E _{SHE} -pH para el sistema Fe-H ₂ SO ₄ a temperatura ambiente (Concentraciones: 0.730 M de Fe ²⁺ y 1.87 M de H ₂ SO ₄). .	37



Figura 13.- Gráfico de potencial ORP-Tiempo para la disolución de hierro (P1 = tratamiento 1). (Condiciones: 1.87 M de ácido sulfúrico y 2.13 M de peróxido de hidrógeno). 38

Figura 14.- Diagrama de predominancia E_{SHE} -pH para el sistema Fe-Cit-S- H_2O a temperatura ambiente. (Condiciones: solución de citrato de sodio 1 M y peróxido de hidrógeno 2.13 M). 39

Figura 15.- Gráfico de potencial ORP-Tiempo para la disolución de hierro. (P2 = pretratamiento 2) (Condiciones: 1 M de citrato de sodio y 2.13 M de peróxido de hidrógeno). 39

Figura 16.- Porcentaje de recuperación de plata en los distintos procesos de lixiviación en solución de 0.2 M de tiourea y 0.05 M de H_2O_2 , durante 6 horas (SP=muestra sin tratamiento; P1=tratamiento con ácido sulfúrico 1.87 M y peróxido de hidrógeno 2.13 M; P2=tratamiento con citrato de sodio 1 M y peróxido de hidrógeno 2.13 M). 43

Figura 17.- Gráfico de potencial ORP-Tiempo para la disolución de plata. SP = muestra sin tratar; P1 = tratamiento 1 (1.87 M de H_2SO_4 y 2.13 M de H_2O_2); P2 = tratamiento 2 (1 M de citrato de sodio y 2.13 M de H_2O_2). (Condiciones: solución 0.2 M de tiourea y 0.05 M de H_2O_2)..... 44



SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

%	Porcentaje
°C	Grados Celsius
Ag	Plata
Ag ₂ S	Acantita
AMD	Drenaje Ácido de Mina
Au	Oro
BaSO ₄	Barita
CaF ₂	Fluorita
CAMIMEX	Cámara Minera de México
CS(NH ₂) ₂	Tiourea
Cu	Cobre
EAA	Espectrofotometría de Absorción Atómica
EIA	Evaluación de Impacto Ambiental
FADS	Disulfuro de formamidina
Fe	Hierro
Fe ₇ S ₈	Pirrotita
FeS ₂	Pirita
g/L	Gramos por litro
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrógeno
HNO ₃	Ácido nítrico
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
HCN	Ácido cianhídrico
IP	Informe Preventivo
L	Litro
LGEEPA	Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente



M	Molaridad
MIA	Manifestación de Impacto Ambiental
min	minutos
mL	Mililitros
mV	Milivolt
$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	Citrato de sodio
NaCN	Cianuro de sodio
ONU	Organización de las Naciones Unidas
pH	Potencial de hidrógeno
Pb	Plomo
PIB	Producto Interno Bruto
rpm	Revoluciones por minuto
S	Azufre
Tu	Ión tiourea
Zn	Zinc

I. ANTECEDENTES

1.1 Minería en México

La minería se puede definir como el conjunto de técnicas y actividades que están relacionadas con el descubrimiento y la explotación de yacimientos minerales. En la práctica, este término incluye las operaciones a cielo abierto y mina subterránea, y operaciones combinadas que incluyen a su vez el tratamiento y la transformación bajo tierra o en la superficie. Esta actividad es una de las más antiguas que ha realizado la humanidad, la cual consiste en obtener de manera selectiva minerales y otros materiales a partir de la corteza terrestre (Ministerio de Minas y Energía, 2013).

La explotación de minerales en México es una de las actividades que se ha llevado a cabo desde la época pre-colonial. Uno de los rasgos más notorios del país es la riqueza de sus recursos minerales metálicos (oro, plata, plomo, cobre, zinc, hierro) y no metálicos (azufre, barita, fluorita), debido a la gran complejidad y diversidad geológica que se presenta a lo largo de todo el territorio nacional (Figura 1).





Debido a lo anterior, la minería se convirtió en una de las actividades económicas de mayor tradición histórica desde la época prehispánica. El papel que la minería ha desempeñado ha sido muy importante en la estructuración y organización socioeconómica del país, ya que constituyó uno de los motores fundamentales de la colonización del territorio y del patrón de asentamientos conformados durante el periodo colonial a tal grado que varias capitales de las entidades federativas surgieron gracias al florecimiento de esta actividad, por ejemplo Guanajuato y Zacatecas (Salazar, 2010). En la actualidad, el sector minero-metalúrgico contribuye con el 4% del Producto Interno Bruto (PIB) nacional, según datos de la Secretaría de Economía (2018).

La República Mexicana destaca por la diversidad de sus yacimientos minerales metálicos de oro (Au), plata (Ag), plomo (Pb), cobre (Cu), hierro (Fe) y zinc (Zn), y no metálicos como azufre (S), barita ($BaSO_4$) y fluorita (CaF_2) (Silva, 2010 ; Delgado Ramos, 2010), posicionándose en el año 2015 en el primer lugar de producción de plata a nivel mundial, seguido de países como Perú, China, Rusia y Australia (The Silver Institute, 2017).

Por entidad federativa, según la Cámara Minera de México (CAMIMEX), la posición a nivel nacional por el valor de producción es en primer, segundo y tercer lugar Sonora, Zacatecas y Chihuahua respectivamente, y específicamente de la producción de plata, Zacatecas ocupa el primer lugar con un 45.2% de la producción total, seguido de Chihuahua (17%) y Durango (11.7%) (CAMIMEX, 2015 ; INEGI, 2015).

Por su importancia, mantener el dinamismo de esta actividad asesorando a pequeñas y medianas empresas en las etapas de exploración, explotación y comercialización de minerales es planteado en el Plan Nacional de Desarrollo dentro del eje IV denominado “México Próspero” (Gobierno Federal 2013-2018).

Como ya se ha mencionado, la minería se ha practicado desde hace varios siglos, y es por ello que la mayoría de los depósitos minerales ricos en plata se han ido agotando, quedando así yacimientos de plata de baja ley, que además presentan el



inconveniente de estar asociados con minerales refractarios, los cuales propician el aumento en el consumo de reactivos en el proceso de recuperación de dicho metal.

Debido a esto resulta importante la investigación de alternativas en el proceso de lixiviación que permitan la recuperación de plata de manera más eficiente, así como considerar otras posibles fuentes de este metal, como lo es la pirrotita, un mineral considerado ganga sulfurosa (residuo) que resulta del proceso de flotación, al cual no se le da un tratamiento posterior y puede ser una opción para la obtención de metales de valor.

1.2 Impacto de la minería en el medio ambiente

Si bien la minería ha sido parte fundamental en el desarrollo de la sociedad, los impactos que ha tenido no son del todo favorables. Los cambios físicos, químicos y biológicos que se dan en el ambiente a menudo resultan como consecuencia del minado, y entre éstos se encuentran la perturbación de la superficie, subsidencia geológica, contaminación de agua, aire y suelo, consumo de recursos y un cambio radical en la vocación natural del uso del suelo.

A continuación se describen de manera general los efectos que tienen las actividades de explotación de minerales sobre el ambiente (Minería, situación actual, s.f.).

- *Agua.* Si la minería no se realiza con buenas prácticas y tomando las medidas para prevenir o mitigar su incidencia en el recurso hídrico, podrían ocurrir cambios en la calidad fisicoquímica y biológica, como la afectación de la dinámica de cuerpos de agua superficial o subterráneos.
- *Aire.* Aumento de material particulado (polvo), además del incremento de los niveles de ruido. Esto se origina principalmente en la adecuación y construcción de vías de acceso, extracción y transporte de mineral.



- *Suelo.* Se produce la degradación y pérdida del suelo, generación de escombros, desestabilización de pendientes, hundimientos y contaminación. Estos impactos son derivados de la preparación y adecuación de terrenos para las actividades propias del proyecto, también ocurre por la eliminación de la cobertura vegetal, disposición de escombros y residuos sólidos y líquidos, o por las excavaciones ya sean superficiales o profundas.
- *Flora.* Eliminación y pérdida de la cobertura vegetal, ya que se ve afectada por las actividades que implican el movimiento de tierras o la adecuación/construcción de vías de acceso y de campamento e infraestructura.
- *Fauna.* Se ve afectada por el incremento del ruido ocasionando desplazamientos por la alteración y disminución del hábitat, además la disminución o pérdida de cobertura vegetal reduce las posibilidades de tener alimento para aquellos herbívoros, además se intensifica el aumento en la mortandad a causa del incremento en el tráfico vehicular.
- *Paisaje.* Se presenta una alteración en la armonía y la dinámica del paisaje, tanto natural como cultural, ocasionado por la infraestructura del proyecto y sus operaciones.

1.3 Etapas de la actividad minera

Las etapas que involucran las operaciones de una mina son las siguientes:

- *Prospección.* Consiste en obtener información del lugar donde se pretende realizar actividades de explotación minera.
- *Exploración.* En esta etapa se obtiene la información geológica a detalle para determinar si es viable realizar la explotación.

- *Desarrollo y preparación.* Se inician los trabajos de acuerdo con el método de explotación. En esta etapa se genera la infraestructura para el minado, transporte y procesamiento del mineral, así como las áreas requeridas.
- *Explotación.* Se mina y se extrae el mineral desde frentes de trabajo y se transporta a las plantas de beneficio.
- *Beneficio.* Se realiza la preparación, tratamiento, fundición de primera mano y refinación de productos minerales.

Es en esta etapa donde se realiza la reducción de tamaño por métodos físicos para liberar las partículas metálicas. Posterior a esto, se lleva a cabo un aumento de la concentración de los metales por métodos fisicoquímicos, incluyéndose procesos de flotación y lixiviación.

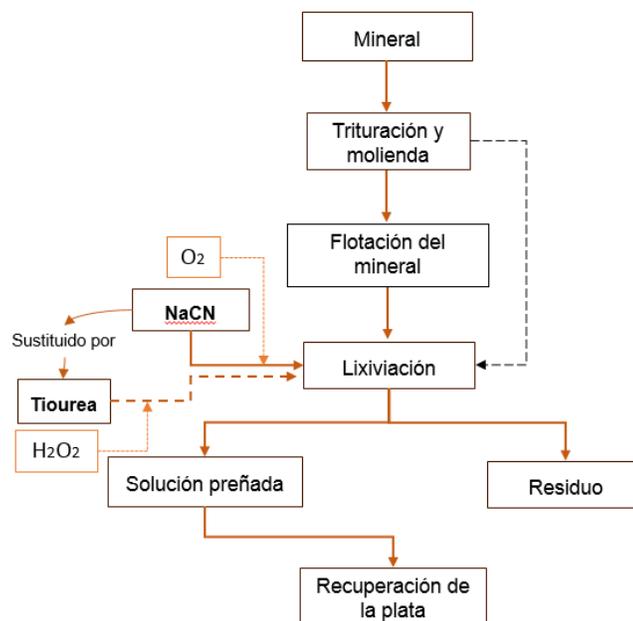


Figura 2.- Diagrama del proceso de recuperación de plata.
(Fuente: elaboración propia)

- *Remediación y cierre.* Se retira maquinaria, equipo e instalaciones, iniciando la fase de restauración.



- *Retiro (post-cierre)*. Monitoreo de las medidas de seguridad industrial y remediación ambiental.

1.4 Proceso de lixiviación

El proceso de lixiviación es una etapa fundamental en un proceso hidrometalúrgico que involucra la disolución de un metal o mineral en una solución donde la reacción principal incluye dos etapas: 1) permite separar al metal del mineral (reacción de oxidación) y 2) el objetivo es mantener al metal en disolución (reacción de complejación).

Actualmente el proceso de lixiviación es muy usado y tiene tendencia de mayores aplicaciones, por ser más económico, y en general, menos contaminante que en el caso de obtener los metales por medio de la fundición.

1.5 Procesos de recuperación de plata

1.5.1 Acantita

La acantita (Ag_2S) es la modificación a baja temperatura del sulfuro de plata; todos los especímenes de sulfuro de plata naturales a temperatura ambiente son acantita.

La mayoría de la plata en la actualidad se obtiene de concentrados de Pb-Zn y es extraída por métodos pirometalúrgicos o por cianuración, sin embargo, se requiere un potencial alto de oxidación para atacar a los sulfuros minerales, favoreciendo la formación del ión sulfato, el cual precipita a los iones de plata (Zárate Gutiérrez, Lapidus, & Morales, 2010).

1.5.2 Cianuro

En general el término cianuro es designado a toda una familia de compuestos químicos inorgánicos que se caracterizan por la presencia de un átomo de carbono enlazado a un átomo de nitrógeno mediante un triple enlace (Internacional Cyanide Management Code, s.f.). La sal de cianuro es resultado de la combinación del ácido cianhídrico con diversos compuestos, y para el proceso de lixiviación la sal de



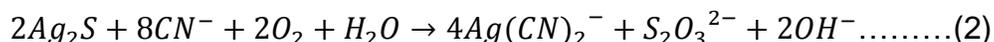
cianuro que se usa convencionalmente es el cianuro de sodio (NaCN), el cual es un polvo cristalino blanco, higroscópico, su peso molecular es de 49.01 g/mol, con una densidad de 1.6 g/cm³ y solubilidad en agua de 600 g/L a 20°C.

El proceso de cianuración se ha empleado con éxito desde finales del siglo XIX en la obtención de oro y plata y dado que el nivel de solubilidad del ion cianuro con la plata es sumamente elevado, este compuesto es eficiente en la extracción de los metales preciosos en su estado nativo (Santamaría, Torres, Parra, & Ortíz, 2013).

La reacción general entre la plata metálica y el cianuro se muestra a continuación:



Las reacciones de las fases sulfuradas de plata son de naturaleza distinta debido a que el agente oxidante actúa sobre el azufre:



Las condiciones de operación establecen que la solución lixivante deberá mantenerse a un valor de pH entre 9 y 11, con adiciones de cal o sosa, con el objeto de evitar la formación de ácido cianhídrico (HCN). La lixiviación se efectúa en un periodo de entre 24 a 72 horas a temperatura ambiente (Açma, Arslan, & Wuth, 1993).

A pesar de ser un agente lixivante muy eficiente, este proceso tiene inconvenientes importantes como lo es la *baja velocidad de lixiviación*, debido a las mismas condiciones de operación dictadas por la toxicidad del cianuro, en las cuales no es posible utilizar agentes oxidantes más fuertes como el Fe³⁺, Cu²⁺ y H₂O₂.

Es importante mencionar que el oxígeno no tiene la capacidad necesaria para atacar la estructura cristalina que tiene la plata en los minerales refractarios debido a su baja solubilidad en agua, por lo que la cianuración resulta incosteable para el uso directo con minerales de este tipo. También en minerales con elevados porcentajes de óxidos y carbonatos, la cianuración tiene poca eficiencia al descomponerse el ion cianuro en presencia de éstos y formar complejos solubles con metales base.



La elevada toxicidad del cianuro ocasiona problemas operacionales, con severas restricciones ambientales y elevados costos en el tratamiento de la solución lixivante para poder descargar directamente los desechos al ambiente (Aguilar Farrera, 2010).

1.5.2.1 Efecto del cianuro en el ambiente

El cianuro entra en contacto con el aire, agua y suelo debido a algunos procesos naturales y actividades industriales (galvanoplastia, metalurgia, curtido de cuero, etc.), además de combinarse con la mayoría de los metales de interés en la minería, reacciona de forma efectiva con otros compuestos químicos, produciendo de esta manera una amplia gama de compuestos cianurados tóxicos. Por otra parte, debido a que el cianuro se forma a base de carbón, reacciona de forma efectiva con otra materia a base de carbón, incluyendo organismos vivos (ATSDR, s.f.).

En el aire, el cianuro se encuentra principalmente como cianuro gaseoso, mientras que una pequeña cantidad se encuentra como finas partículas de polvo.

El compuesto de cianuro utilizado en los sitios mineros es el cianuro de sodio (NaCN); este sólido blanco se disuelve en agua y genera el ión sodio (Na^+) y el ión cianuro (CN^-). Parte del CN^- se convierte en cianuro de hidrógeno (HCN), que es un gas incoloro altamente tóxico con leve olor a almendras y amargo. Las cantidades relativas de estas especies son controladas por el pH de la solución. A pH de entre 9 y 9.5 o superior, la forma predominante es el CN^- , mientras que a medida que el pH disminuye, predomina la especie HCN . A un pH de 7 el 99.5% del cianuro existe en la forma de HCN , por lo que a valores menores de pH 7 todo el cianuro disuelto se encuentra en forma de HCN .

Las sales de NaCN al ser muy solubles en agua además de formar cianuro de sodio, pueden reaccionar con los metales presentes en el agua o en los minerales, formando cianuros simples o complejos de acuerdo a la concentración de los metales, y de esta forma se pueden movilizar metales que son tóxicos para los seres vivos (como el cadmio, cromo, plomo, mercurio, arsénico).



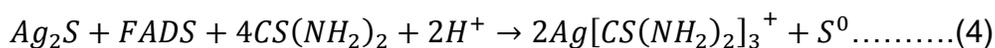
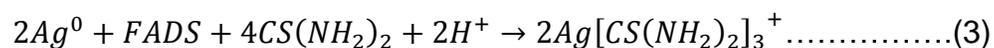
Debido a lo anterior, en las últimas décadas el uso del cianuro ha sido restringido por su carácter tóxico. Por esta razón se han investigado agentes lixiviantes diferentes al cianuro con el fin de utilizarlos como alternativas en los procesos de recuperación de metales de valor como la plata. Entre dichas alternativas destaca la tiourea como agente lixiviante, la cual tiene el potencial para superar las limitaciones que presenta el uso del cianuro (Carrillo, Delgado, & Córdoba, 2013).

1.5.3 Tiourea

La tiourea ($CS(NH_2)_2$) es un compuesto orgánico que ha sido propuesto como una alternativa al uso de cianuro para el tratamiento de minerales sulfurosos debido a su capacidad para disolver oro y plata (Domic Mihovilovic, 2001).

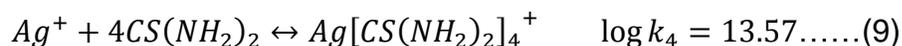
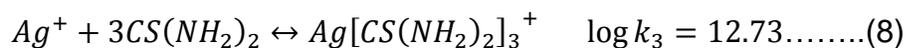
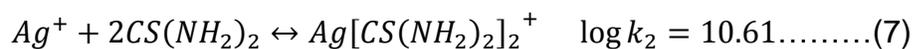
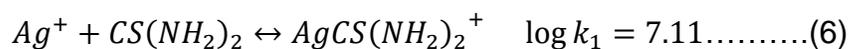
La lixiviación con tiourea se lleva a cabo en medio ácido (pH entre 1 y 3), lo que hace posible el empleo de agentes oxidantes fuertes (Fe^{3+} y Cu^{2+}). Los agentes oxidantes que se utilizan son el ión férrico, peróxido de hidrógeno, disulfuro de formamidina (FADS), oxígeno disuelto, ozono y permanganato de potasio. Teniendo en cuenta los agentes oxidantes y la solución en general, la cinética de lixiviación depende de la concentración de la tiourea y del agente oxidante (Carrillo, Delgado, & Córdoba, 2013).

Se han obtenido niveles elevados de extracción de metales preciosos por soluciones de tiourea, utilizando los diferentes agentes oxidantes. La plata normalmente se encuentra en menas sulfurosas, dispersa como sulfuros y sulfosales de plata (acantita y pirargirita) y se lixivia en presencia de tiourea y peróxido de hidrógeno. La reacción general de la plata metálica y la tiourea y de la fase sulfurada de la plata se muestra a continuación (Gregorio Vázquez, 2015):





Las reacciones de complejación de plata se presentan a continuación (Lapidus Lavine, 1993):



La tiourea es un agente complejante selectivo del oro y la plata. Este proceso disminuye los productos contaminantes debido a que la tiourea es un compuesto orgánico totalmente degradable, se puede re-utilizar y se pueden emplear agentes oxidantes más fuertes debido a que se realiza la experimentación a pH ácidos. Sin embargo, la principal desventaja radica en la degradación irreversible (alto consumo de materia prima); también, debido a las limitaciones de solubilidad de los metales preciosos, es necesario emplear una cantidad elevada de solución (Castillo Jiménez, 2014).

El consumo de tiourea por complejación con los metales cianicidas (Pb, Cu, Zn y Fe) es bajo, comparado con el propio cianuro. Por esta razón, cabe la posibilidad de recircular y regenerar la solución lixivante, ya que los otros metales, productos de las reacciones secundarias, no la contaminan. Las soluciones de tiourea al presentar menor toxicidad que el cianuro, los problemas de desecho y/o manejo son menores (Gregorio Vázquez, 2015).

Fueron los investigadores rusos I. N. Plaksin y M. A. Kosukhova quienes en 1940 publicaron y patentaron por primera vez el uso de la tiourea para disolver oro y plata (Domic Mihovilovic, 2001). A partir de estos estudios posteriormente se fueron realizando otras investigaciones en donde se analiza el comportamiento de la tiourea en diferentes condiciones de proceso. Groenwald (1976) evaluó el potencial de la tiourea para lixiviar oro utilizando diferentes agentes oxidantes (Fe^{3+} , peróxido de hidrógeno y disulfuro de formamidina), obteniendo que la extracción de oro con tiourea ocurre en un periodo de 8 horas.



Açma, Arslan y Wuth (1993) estudiaron la lixiviación con tiourea para la extracción de plata de un mineral refractario. Realizaron una oxidación preliminar del mineral en una solución de ácido sulfúrico a un pH de 1 y temperatura de 80°C, aplicando 10⁶ Pa de presión de oxígeno en un periodo de 2 horas. Después se realizó la lixiviación con tiourea (15 Kg/m³) a 45°C durante 2 horas, obteniendo un máximo de recuperación de plata del 98%.

Chen, Lung y Wan (1980), evaluaron tanto la extracción de oro como plata mediante la lixiviación con tiourea empleando el método de disco rotatorio en solución ácida. En este estudio las condiciones en las que realizó fueron: tiourea 1%, ácido sulfúrico 0.5% y distintas concentraciones de ión férrico, además se realizó la comparación con cianuro de sodio 0.5% y óxido de calcio 0.05%, concluyendo que la lixiviación de oro y plata es 12 y 10 veces más rápida, respectivamente usando tiourea en lugar de cianuro, considerando a la tiourea un método prometedor para recuperar estos metales.

Por su parte, Örgül y Atalay (2002), al evaluar un mineral de oro de Kaymaz, Turquía, lograron obtener en 6 horas de lixiviación con tiourea el 85.8% de extracción de oro, manteniendo un pH de 1.35 y con un consumo de tiourea de 16.04 kg/ton, empleando al sulfato férrico como agente oxidante.

Carrillo *et al.*, (2013) en su investigación evaluaron la eficiencia del proceso de lixiviación de tiourea en comparación con la cianuración, de dos muestras de minerales auroargentíferos de naturaleza oxidada y sulfurada, para la recuperación de oro. Ellos encontraron como condiciones adecuadas para disolver la mayor cantidad de oro con tiourea, una relación molar de sulfato férrico (como agente oxidante) y tiourea de $\frac{1}{2}$ ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{Tu}$), con potencial redox de 510 mV/SHE y una concentración de tiourea para el mineral oxidado y sulfurado de 2g/L y 6g/L, respectivamente, logrando recuperaciones de hasta el 96% de oro en un tiempo de 10 horas, contrario al 46% de oro recuperado mediante la lixiviación con cianuro durante 35 horas.



Estos autores concuerdan en que se obtienen altas extracciones en periodos de tiempo más cortos que el cianuro (24-72 h), pero se continúa indagando en las condiciones de operación óptimas para recuperación de plata.

1.5.4 Pirrotita: alternativa en la recuperación de metales de valor

La pirita, pirrotita y arsenopirita son los minerales de sulfuro más comunes, los cuales tienen en común la presencia de hierro (Fe) en su composición, y a menudo representan una impureza que impide la recuperación de componentes valiosos (Antonijevic, Dimitrijevic, & Jankovic, 1997). La presencia de estos dos últimos minerales provoca un aumento en el consumo de cianuro en el proceso de recuperación de oro y plata por lo que disminuye la acción de disolución de estos metales (Parga & Carrillo, 1996).

Para el caso de la pirrotita (también llamada pirrotina) es un mineral del grupo II (sulfuros), según la clasificación de Strunz, también es llamada pirita magnética porque su color es similar a la de pirita y es débilmente magnética (Cornelis & Cornelius, 1996). La pirrotita una vez que es separada de los metales sulfurados de interés, no es procesada pues se considera como un residuo el cual se dispone en estanques de relaves o es devuelta a la mina. Sin embargo, los estanques de relaves que la contienen son los principales contribuyentes del drenaje ácido de mina (AMD por sus siglas en inglés acid mine drainage) debido a la rápida oxidación por la presencia de agua. Estos drenajes ácidos son uno de los principales impactos ambientales generados por la actividad minera, y se generan a partir de la oxidación de sulfuros metálicos (especialmente los de hierro), en presencia del oxígeno atmosférico y del agua.

Cuando el AMD es generado, llega a contaminar cuerpos de agua superficiales o subterráneos ya que presenta valores de pH bajos (entre 1.5 y 6), lo que aporta gran cantidad de acidez por la formación de ácido sulfúrico, además, aumenta la concentración de metales pesados como el cobre, plomo y arsénico, que son solubles en medios con valores de pH bajos. Adicionalmente, el AMD genera



sedimentos de color rojo-naranja debido a precipitados de hierro y de sulfatos que ocupan las zonas donde los peces realizan el desove, introduciéndose entre sus branquias y cubriendo los detritos que sirven como su alimento. La vegetación terrestre también se ve afectada por los drenajes ácidos de mina, pues la acidez y la concentración de iones como los de sulfatos y cloruros impiden que tenga un crecimiento normal (Chaparro Leal, 2015).

La industria minera al reconocer los efectos que los AMD producen, ha comenzado a promover la prevención, el control y el tratamiento de los mismos, sin embargo, esto provoca el incremento de los costos debido a los grandes volúmenes que tienen que ser tratados y a las regulaciones ambientales cada vez más estrictas impuestas sobre la eliminación de residuos sólidos y efluentes de la explotación minera (Dropper & Shang, 1995).

La normatividad en materia ambiental no contempla límites máximos permisibles en cuanto a las altas concentraciones de hierro presentes en los estanques de relaves o presas de jales; sin embargo la NOM-141-SEMARNAT-2003 (que establece el procedimiento para caracterizar los jales, así como las especificaciones y criterios para la caracterización y preparación del sitio, proyecto, construcción, operación y postoperación de presas de jales) considera que se prevenga la formación del drenaje ácido del jal, o en su defecto, se tomen medidas para el tratamiento del mismo.

Sobre esta problemática se ha planteado como una opción el tratamiento de concentrados de pirrotita mediante procesos hidrometalúrgicos, en el intento de evitar su eliminación y contribución a los AMD. La pirrotita puede ser lixiviada por ácidos para producir óxidos de hierro y azufre elemental, mientras que los sulfuros metálicos valiosos que se encuentren presentes como inclusiones minerales sólidas (como Ni y Cu), pueden ser extraídas y disueltas, o ser separadas como un concentrado de sulfuro metálico.

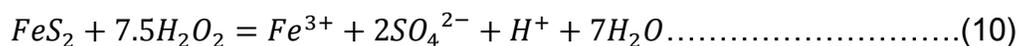
Existen varios estudios en los cuales se evalúa la disolución del hierro de la pirrotita y de la pirita en medios ácidos. Dropper y Shang (1995) investigaron la disolución



de hierro de la pirrotita en solución de ácido nítrico caliente, para la recuperación de níquel y cobre. Este estudio se realizó mediante dos procedimientos a los que se les denominó lixiviación convencional y lixiviación controlada, y en ambos casos se evaluó la temperatura, el contenido de sólidos, la concentración del ácido nítrico y el tamaño de partícula. En la lixiviación convencional, se tiene un exceso de ácido nítrico con una concentración total de 4M, para la lixiviación controlada se realiza la adición del ácido de manera gradual. En esta investigación se reporta que la temperatura es un factor crítico para la cinética de lixiviación de la pirrotita, encontrando que 75°C es la temperatura mínima requerida para que se desencadene la reacción de disolución y se dé una rápida velocidad de lixiviación.

Antonijevic, Dimitrijevic y Jankovic (1997) evaluaron la cinética de lixiviación de la pirita con peróxido de hidrógeno y ácido sulfúrico. En su estudio analizaron distintos parámetros para determinar cómo influyen en la velocidad de lixiviación de la pirita. Los parámetros evaluados fueron la velocidad de agitación, la temperatura, el tamaño de partícula y la concentración tanto de ácido como de peróxido. Bajo las condiciones a las cuales llevaron a cabo la experimentación encontraron que la velocidad de lixiviación se veía afectada negativamente por la velocidad de agitación y por concentraciones altas de ácido sulfúrico. Por el contrario, determinaron que la lixiviación de la pirita se favorece si se lleva a cabo a temperaturas altas y una alta concentración de iones H⁺ (0.7-1 M).

La reacción de disolución de pirita con peróxido de hidrógeno en soluciones ácidas se presenta a continuación:



Si las condiciones son altamente ácidas la disolución se caracteriza por la siguiente reacción:





1.6 Análisis cuantitativo por el método de Espectrofotometría de Absorción Atómica (EAA)

La Absorción Atómica es una técnica capaz de detectar y determinar elementos como metales pesados en muy bajas cantidades, por lo que es un método utilizado en la industria minera para analizar y cuantificar la cantidad de los metales de interés. Además, es empleada en el análisis de agua, análisis de suelos, bioquímica, toxicología, medicina, industria farmacéutica, alimenticia, petroquímica, etc. Debido a lo anterior mediante esta técnica fueron cuantificadas las concentraciones de plata y hierro presentes en las muestras utilizadas.

1.6.1 Fundamento

El método de absorción atómica se basa en hacer pasar un haz de luz monocromática de una frecuencia tal que puede ser absorbida por el analito que se encuentra presente en forma de vapor atómico. La medida de la intensidad luminosa antes y después de su paso por el vapor atómico permite determinar el porcentaje de absorción (NOM-117-SSA1-1994).

La cantidad de absorción aumenta con la concentración de los átomos en el medio absorbente, es decir, la medida de la absorción aumenta con la concentración del elemento en la muestra, ya sea que esté en su condición original o sujeta a pretratamiento.

1.7 Legislación aplicable al sector minero

Dentro del marco normativo que rige a las actividades mineras se encuentran las siguientes (Sistema de Administración Minera, SIAM, 2013):

- Ley Minera.
- Reglamento de la Ley Minera.
- Manual de Servicios al Público en Materia Minera.
- Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente (LGEEPA).



- NOM-120-SEMARNAT-2011, Que establece las especificaciones de protección ambiental para las actividades de exploración minera directa, en zonas agrícolas, ganaderas o eriales y en zonas con climas secos y templados en donde se desarrolle vegetación de matorral xerófilo, bosque tropical caducifolio, bosques de coníferas o encinos.
- NOM-023-STPS-2012, Minas subterráneas y minas a cielo abierto - Condiciones de seguridad y salud en el trabajo.
- NOM-141-SEMARNAT-2003, Que establece el procedimiento para caracterizar los jales, así como las especificaciones y criterios para la caracterización y preparación del sitio, proyecto, construcción, operación y postoperación de presas de jales.
- NOM-155-SEMARNAT-2007, Que establece los requisitos de protección ambiental para los sistemas de lixiviación de minerales de oro y plata.

De manera general, la Ley Minera contiene las disposiciones a las que deberán sujetarse las actividades de exploración, explotación y beneficios de los minerales, y por su parte, el Reglamento de la Ley Minera regula el otorgamiento y la administración de las concesiones mineras, y la forma en que se ejercerán y cumplirán los derechos y obligaciones que de ellas deriven.

La LGEEPA establece en su artículo 28 las actividades que requieren solicitar ante la SEMARNAT (Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales) la Evaluación del Impacto Ambiental (EIA). Dicha evaluación se refiere al procedimiento a través del cual la Secretaría establece las condiciones a que se sujetará la realización de obras y actividades que puedan causar desequilibrio ecológico o rebasar los límites y condiciones establecidos en las disposiciones aplicables para proteger el ambiente y preservar y restaurar los ecosistemas, a fin de evitar o reducir al mínimo sus efectos negativos sobre el medio ambiente. Esta evaluación, por lo tanto, debe realizarla quienes realicen actividades de exploración, explotación y beneficio de minerales y sustancias.



En la etapa de prospección mencionada en las etapas de la actividad minera, se debe preparar el Informe Preventivo (IP) dentro de la EIA, ya que las actividades a realizar se encuentran dentro del artículo 28 de la LGEEPA. Pero si no se encuentran dentro de lo que indica el artículo 31, en lugar de presentar una IP se deberá realizar una Manifestación de Impacto Ambiental (MIA), que es un estudio más minucioso y detallado que el IP.

Por la naturaleza de la actividad minera se requiere que además se presente un Plan de Manejo de Residuos Peligrosos por los residuos que de esta industria se generen. Un residuo peligroso se define como aquel que presenta al menos una de las siguientes características: corrosividad, reactividad, explosividad, toxicidad, inflamabilidad, biológico-infecciosa. Si el residuo se encuentra en alguno de los cinco listados que maneja la NOM-052-SEMARNAT-2005, se considera como peligroso. Con base en ello, el cianuro, utilizado en el proceso de lixiviación, se encuentra en el Listado 3 de dicha norma, lo que por consiguiente obliga a que se presente un Plan de Manejo. Por otro lado, el cianuro de sodio se encuentra dentro del primer listado de actividades altamente riesgosas, dentro del inciso C), sustancias en estado sólido, en la cantidad de reporte a partir de 1 Kg.

1.8 Minería sustentable

Los bienes materiales de la sociedad actual están fabricados mayormente con productos minerales, los cuales son base para el desarrollo económico y social, pero esto implica un impacto ambiental. Al depender de este sector se debe encontrar un equilibrio entre tres aspectos: economía, medio ambiente y sociedad, para tener un desarrollo sustentable, el cual según el Informe Brundtland de la Comisión Mundial del Ambiente y Desarrollo presentado en 1987 para la Organización de las Naciones Unidas (ONU), se define como “lograr las necesidades del presente sin comprometer las posibilidades de las generaciones futuras para lograr sus propias necesidades”. En México, se define como desarrollo sustentable a “el proceso evaluable mediante criterios e indicadores del carácter ambiental, económico y social que tiende a mejorar la calidad de vida y la



productividad de las personas, que se funda en medidas apropiadas de preservación del equilibrio ecológico, protección del ambiente y aprovechamiento de recursos naturales, de manera que no se comprometa la satisfacción de las necesidades de las generaciones futuras” (Artículo 3° de la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente).

La sustentabilidad de la industria minera no es considerar prohibir esta actividad, pero es importante que se base en los tres aspectos antes mencionados, considerándolos por separado, pero integrándolos para una solución sustentable. Además, otro aspecto que juega un papel importante para lograr este desarrollo son sin lugar a dudas las políticas gubernamentales (Richards, 2002), las cuales además de establecerse y adaptarse de acuerdo a las condiciones del lugar donde se desarrollen, es indispensable que se cumplan para alcanzar la sustentabilidad. Dentro del Plan Nacional de Desarrollo se tiene claro que el deterioro ambiental se ha intensificado, ocasionando que la sociedad reconozca que la “conservación del capital natural y sus bienes y servicios ambientales son un elemento clave para el desarrollo de los países y el nivel de bienestar de la población”. Debido a que el costo económico del agotamiento y la degradación del ambiente afecta directamente el crecimiento y desarrollo económicos, dentro de las estrategias se propone la implementación de políticas que fomenten el cuidado del medio ambiente en el país.

Con el presente proyecto, se plantea aportar información que promueva alcanzar la sustentabilidad en la industria minera, en el ámbito de los avances tecnológicos, al implementar dentro de los métodos hidrometalúrgicos, procesos menos contaminantes al ambiente.



II. JUSTIFICACIÓN

El proceso de lixiviación con cianuro es el método más ampliamente utilizado para la obtención de oro y plata desde hace más de un siglo, debido al alto porcentaje de recuperación por el alto grado de complejación, su bajo costo y sencilla manipulación en el proceso. Sin embargo, a pesar de su extenso uso, el empleo del cianuro trae consigo efectos negativos al ambiente y a la salud por su carácter tóxico, como la contaminación de aguas superficiales y subterráneas, movilización de metales pesados, muerte a la fauna acuática y daño celular a organismos, y problemas de manejo y desecho. Por esta razón se han establecido restricciones ambientales que limitan o prohíben el uso del cianuro para la recuperación de metales preciosos.

Debido a lo anterior se han buscado alternativas al empleo del cianuro para que éstas sean menos agresivas con el ambiente y que proyecten altos porcentajes de recuperación de metales preciosos. Entre estas alternativas se encuentra el uso de tiourea, el cual es un compuesto orgánico de fácil degradación, que además de proveer de altas extracciones de metales, es selectivo, y la velocidad de reacción es mayor a la que presenta la cianuración.

En este sentido, en el presente trabajo se estudia la capacidad de disolución de plata de un mineral puro (acantita) y de un concentrado de hierro (pirrotita con cierto porcentaje de plata), en medios ácidos utilizando tiourea como agente complejante y peróxido de hidrógeno como agente oxidante.



III. OBJETIVOS

Objetivo general

Obtener un proceso alternativo a nivel laboratorio de recuperación de plata utilizando tiourea como agente complejante y peróxido de hidrógeno como agente oxidante a partir de un mineral puro y un concentrado de hierro con valores de plata.

Objetivos específicos

- Encontrar las mejores condiciones experimentales de recuperación de plata en soluciones ácidas.
- Estudiar diferentes procesos de tratamiento para obtener la liberación del mineral valor a partir de una mena sulfurosa de hierro.
- Realizar la modelación termodinámica de las condiciones experimentales durante el proceso de lixiviación.



IV. METODOLOGÍA

En esta sección se describen los procedimientos experimentales realizados.

4.1 Lixiviación de mineral de plata

El mineral utilizado para el desarrollo experimental es Acantita (Ag_2S), proveniente de la Mina Rayas (Guanajuato).

Los reactivos empleados fueron:

- ácido nítrico concentrado (HNO_3),
- ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) y
- tiourea, todos de grado reactivo.

Para la experimentación se utilizó agua desionizada, con el objetivo de evitar la interferencia de iones en las reacciones del proceso de lixiviación.

El proceso de lixiviación se llevó a cabo en un reactor de vidrio marca Pyrex con capacidad de 1 L, adicionando un agitador magnético y utilizando una parrilla con agitación a una velocidad de 700 rpm. La variable a evaluar en la experimentación fue el contenido de sólidos, siendo en cada experimento de 0.2, 0.4, 0.6 y 0.8 g/L. El mineral fue tamizado, pasando por la malla de 149 μm .

4.1.1 Condiciones de operación de la lixiviación con tiourea

Se realizaron las soluciones con tiourea a una concentración de 0.2 M, ajustando el pH a 2 con la adición de H_2SO_4 0.1 N. Como agente oxidante se utilizó el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) a una concentración de 0.05 M. El volumen total de la solución fue de 0.5 L, el cual fue vertido en el reactor de 1L como se muestra en la Figura 3.



Figura 3.- Esquema experimental de la lixiviación para la extracción de plata.

Se tomaron muestras de 2.5 mL en intervalos de tiempo de 0, 20, 40, 60, 90, 120, 150, 180, 240, 300 y 360 minutos. El número total de muestras fueron 44 como se muestra en la Tabla 1. Hubo necesidad de detener la agitación en cada toma para evitar extraer sólidos al momento de la extraer la muestra. Las concentraciones de operación para el agente complejante y el agente oxidante se tomaron de Gregorio Vázquez (2015).

Tabla 1.- Diseño experimental para la lixiviación con tiourea.

Número de experimento	Concentración de sólidos (g/L)	Tiempo (minutos)	Concentración	
			Tiourea	H ₂ O ₂
1	0.2	0, 20, 40, 60, 90, 120, 150, 180, 240, 300 y 360	0.2 M	0.05 M
2	0.4	0, 20, 40, 60, 90, 120, 150, 180, 240, 300 y 360		
3	0.6	0, 20, 40, 60, 90, 120, 150, 180, 240, 300 y 360		
4	0.8	0, 20, 40, 60, 90, 120, 150, 180, 240, 300 y 360		

Durante el proceso de lixiviación con tiourea, en la toma de cada muestra se realizaron las mediciones de pH y temperatura en el reactor para cada experimento.



A cada muestra se le añadieron 2.5 mL de ácido nítrico (HNO_3), para evitar la precipitación de la plata antes de su análisis. Cada muestra fue analizada mediante Espectrofotometría de Absorción Atómica (marca Perkin Elmer Modelo Analyst 700), para cuantificar la concentración de Ag disuelta.

4.2 Lixiviación de pirrotita

El concentrado de pirrotita utilizado proviene de la empresa minera Capstone Gold, Unidad Cozamín localizada en la ciudad de Zacatecas, Zac., y la composición del concentrado se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2.- Composición del concentrado de pirrotita proveniente de Capstone Gold.

Metal	% de composición
Cu	2.335
Pb	0.096
Zn	2.141
Fe	41.240
Metal	g/t
Ag	135

(Datos proporcionados por la unidad minera)

Los experimentos de lixiviación se llevaron a cabo en reactores de vidrio marca Pyrex con capacidad de 1 L, adicionando un agitador magnético y utilizando una parrilla con agitación a una velocidad de 700 rpm.

La lixiviación de la pirrotita se realizó mediante dos tipos de experimentación, con el objetivo de evaluar las condiciones a las que se disuelve en mayor cantidad el hierro:

- *Primer experimento.* Se preparó una solución con una concentración de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) de 1.87 M y de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) de 2.13 M con un volumen total de la solución de 1 L. La cantidad de pirrotita adicionada fue de 100g.
- *Segundo experimento* se preparó una solución con una concentración de citrato de sodio 1 M ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) (concentración obtenida de Gregorio



Vázquez (2015)), manteniendo la misma concentración de H_2O_2 de 2.13 M, para un volumen total de solución de 1 L, a un pH de 3. La cantidad de pirrotita añadida también fue de 100 g.

Para ambos experimentos el tiempo total de lixiviación fue de 5 horas, con tiempos de muestreo de 0, 30, 60, 120, 180, 240 y 300 minutos, con un total de 14 muestras como se muestra en la Tabla 3.

Tabla 3.- Diseño experimental para la lixiviación de pirrotita.

Número de experimento	Concentración de sólidos (g/L)	Tiempo (minutos)	Concentración	
1	100	0, 30, 60, 120, 180, 240 y 300	H ₂ O ₂ 2.13 M	H ₂ SO ₄ 1.87 M
2	100	0, 30, 60, 120, 180, 240 y 300		Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ 1.00 M

Durante el proceso de lixiviación de la pirrotita, en la toma de cada muestra se realizaron mediciones de pH, temperatura y potencial de óxido-reducción (ORP) en el reactor para cada experimento.

Finalizado cada experimento se procedió a filtrar la solución restante utilizando una bomba de vacío y papel filtro Whatman 42 (2.5 μ m), dejándolos secar a temperatura ambiente durante 24 horas, y transcurrido este tiempo se pesaron para obtener la cantidad del residuo mineral obtenido después del proceso de lixiviación y del cual será recuperada la plata.

4.2.1 Recuperación de plata del concentrado de pirrotita

Una vez recuperado el residuo mineral obtenido de la lixiviación de la pirrotita, se realizó la lixiviación con tiourea para extraer plata contenida en el concentrado.

Se realizaron tres experimentos de lixiviación en reactores de vidrio marca Pyrex con capacidad de 1 L, adicionando un agitador magnético y utilizando una parrilla



con agitación a una velocidad de 700 rpm, las condiciones de operación para cada uno de ellos fueron:

1. Se preparó una solución con una concentración de 0.2 M de tiourea y 0.05 M de H_2O_2 , en un volumen total de 0.5 L.
2. Se realizó una segunda adición de peróxido de hidrógeno de 4 mL a la mitad de cada experimento. El tiempo de lixiviación fue de 6 horas, con muestreos al tiempo 0, 30, 60, 120, 180, 240, 300 y 360.

En el primer experimento de lixiviación se añadió el residuo sólido del tratamiento con H_2SO_4 . En el segundo se añadió el residuo del tratamiento con $Na_3C_6H_5O_7$, y en el tercer caso se añadieron 100 g del concentrado de pirrotita sin ningún tratamiento preliminar (Figura 4), con un total de 24 muestras como se muestra en la Tabla 4.

Durante el proceso de recuperación de plata, en la toma de cada muestra se realizaron mediciones de pH, temperatura y potencial de óxido-reducción (ORP) en el reactor para cada experimento.

Tabla 4.- Diseño experimental para la recuperación de plata.

Número de experimento	Condiciones	Tiempo (minutos)	Concentración	
			H_2O_2	Tiourea
1	H_2SO_4 Residuo sólido	0, 30, 60, 120, 180, 240, 300 y 360	0.05 M	0.2 M
2	$Na_3C_6H_5O_7$ Residuo sólido	0, 30, 60, 120, 180, 240, 300 y 360		
3	100 g Pirrotita sin tratamiento	0, 30, 60, 120, 180, 240, 300 y 360		

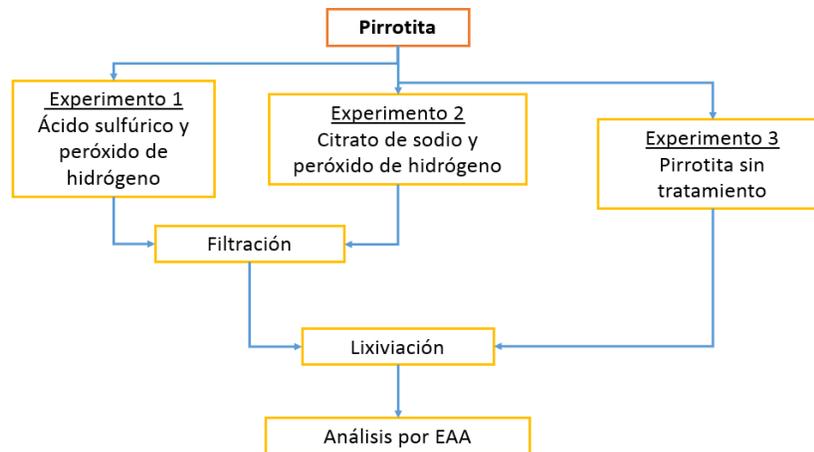


Figura 4.- Diagrama general del procedimiento experimental para la pirrotita.

4.3 Análisis cuantitativo por el método de Espectrofotometría de Absorción Atómica (EAA)

Las muestras (82 en total) se analizaron en el Espectrofotómetro de Absorción Atómica (marca Perkin Elmer Modelo Analyst 700) de la Central de Instrumentación (CI) ubicada en el Centro Interdisciplinario de Investigación para el Desarrollo Integral Regional, unidad Durango (CIIDIR Durango), está conformada por los laboratorios de microbiología y de fisicoquímica y acreditado por la Entidad Mexicana de Acreditación (EMA) No. de acreditación A-0553-050/14.

4.4 Análisis termodinámico

La información termodinámica del proceso proporciona las condiciones teóricas a las que se obtienen las diferentes especies químicas y complejos presentes en la solución lixivante durante el proceso. El análisis termodinámico fue realizado en el Software HydraMedusa (software libre). Este programa utiliza un algoritmo reportado por Eriksson (1979) en Puigdomenech (2010), en el cual el equilibrio de todos los componentes es considerado y la energía libre de Gibbs es minimizada. Los resultados se muestran en Diagramas de Pourbaix (también llamados diagramas de Potencial-pH).



V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se describen los resultados obtenidos, se analizan y discuten los datos producto de la investigación.

5.1 Lixiviación de mineral de plata

Durante el proceso de lixiviación con tiourea de la Acantita (Ag_2S), se tomaron las lecturas de pH y temperatura al inicio y final de cada tratamiento, y los datos se presentan en la Tabla 5.

Tabla 5.- Valores de pH y temperatura de la lixiviación de mineral con tiourea.

	Experimento 1 (0.2 g/L)		Experimento 2 (0.4 g/L)		Experimento 3 (0.6 g/L)		Experimento 4 (0.8 g/L)	
	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
pH	3.43	2.32	4.27	2.38	4.45	2.42	3.23	2.38
T (°C)	17.50	17.30	18.00	15.90	15.80	15.00	17.50	17.00

Cabe señalar que en los experimentos posteriores además de medir el pH y la temperatura, también se realizó la medición del potencial óxido reducción (ORP), esto debido a que en un inicio no se contaba con el electrodo correspondiente.

La variación entre el pH inicial y final se encuentra entre 0.85 y 2.03, esto debido a la descomposición del peróxido de hidrógeno, y la situación que prevalece en todos los experimentos es una disminución conforme avanza el proceso. Los valores de pH obtenidos fueron utilizados para la elaboración de los diagramas de Pourbaix en el análisis termodinámico.

Para el caso de la temperatura se presentaron condiciones de disminución, los resultados presentan variaciones entre 0.20 y 2.1 grados celsius, datos que pudieran descartar reacciones exotérmicas durante el proceso.



Las muestras obtenidas en cada tiempo de muestreo fueron analizadas por espectrofotometría de absorción atómica para determinar la concentración de plata presente en cada una de ellas, resultados que se presentan en la Tabla 6.

Tabla 6.- Resultados de la concentración de plata en la lixiviación con tiourea.

t (min)	Experimento 1 (0.2 g/L)	Experimento 2 (0.4 g/L)	Experimento 3 (0.6 g/L)	Experimento 4 (0.8 g/L)
	Concentración (mg)			
0	0.00	1.16	0.68	1.12
20	3.08	8.16	6.12	5.48
40	7.00	13.04	10.08	6.12
60	8.44	16.16	12.96	9.04
90	9.80	18.32	15.84	9.68
120	11.72	22.96	15.16	8.16
150	6.76	19.24	17.96	8.84
180	6.08	19.00	16.48	12.48
240	8.32	18.60	15.92	9.00
300	7.40	20.36	16.84	12.36
360	8.16	22.28	18.72	15.88

De los resultados obtenidos, puede observarse que las concentraciones más altas de lixiviación de plata fueron las del experimento 2, lo que indica que no hay, para este caso, una correlación que indique que un aumento en la concentración de sólidos incrementa directamente un aumento en la recuperación de plata lixiviada.

Para una mejor visualización del comportamiento de la plata recuperada en la lixiviación durante la experimentación, se presentan los resultados en la Figura 5.

Los resultados de la concentración de plata obtenida en cada experimento de lixiviación, fueron convertidos a porcentaje de extracción (ver Anexo III) como se muestra en la Figura 6.

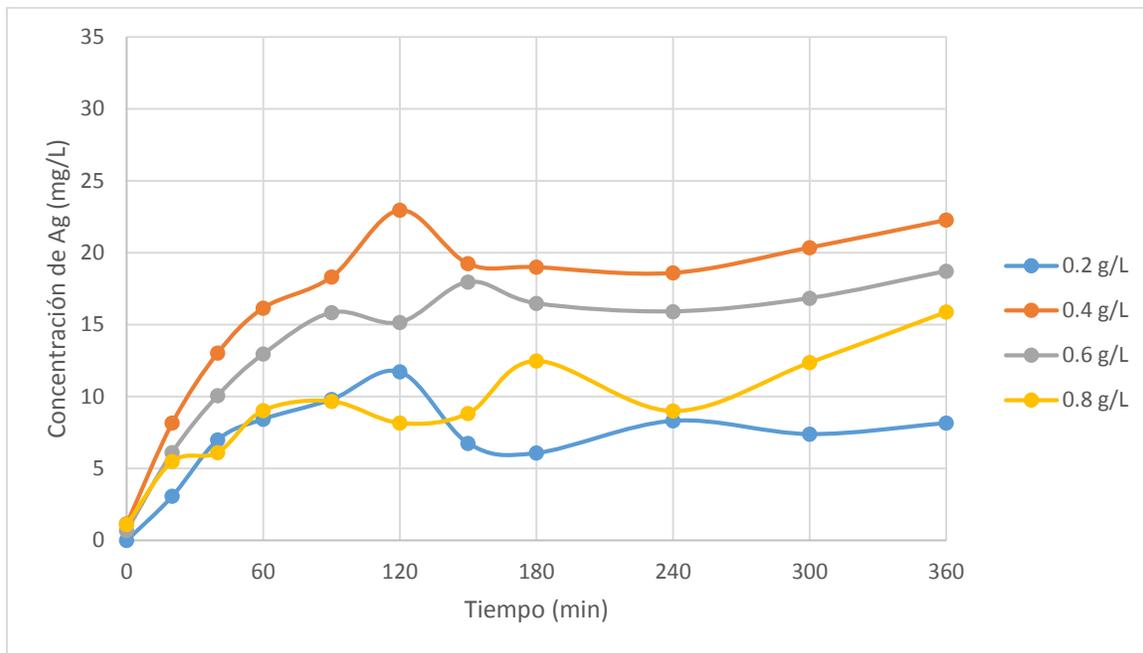


Figura 5.- Resultados de la concentración de plata obtenida en cada proceso de lixiviación (Condiciones: solución de 0.2 M de tiourea y 0.05 M de H_2O_2 , durante 6 horas).

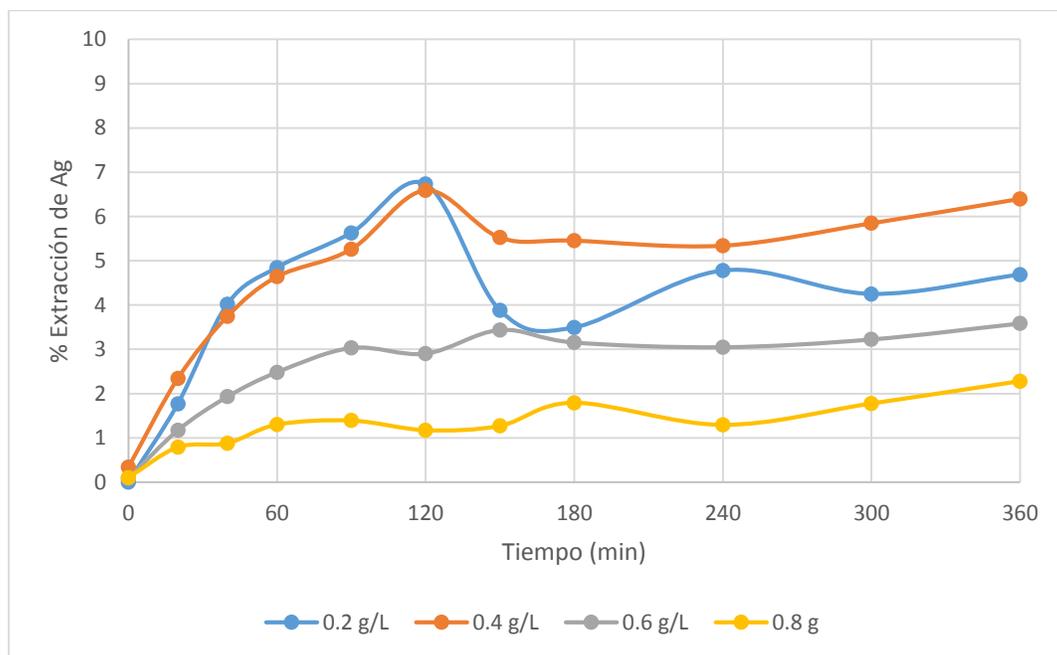


Figura 6.- Porcentajes de recuperación de plata en cada proceso de lixiviación de acantita.



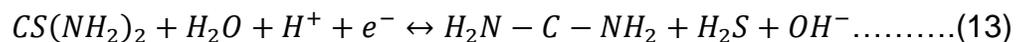
En la Figura 6 se observa claramente que la mayor cantidad de plata soluble fue recuperada en la lixiviación de acantita con relación de sólidos de 0.4 g/L, con un porcentaje máximo alcanzado de 6.5%, y la menor recuperación se registró en el experimento 4 con una concentración de 0.8 g/L de acantita.

Gregorio Vázquez (2015), realizó la lixiviación de plata de distintos concentrados con contenido de plomo, zinc y cobre en las mismas condiciones de operación, obteniendo recuperaciones del 12%, siendo recuperaciones bajas las cuales se atribuyeron al gran contenido de plomo, el cual pudo haber evitado la liberación de la plata al momento de lixiviarla con la tiourea.

Açma *et. al.*, (1993) obtuvieron 98% de recuperación de plata al lixiviar con tiourea un mineral refractario, realizando una oxidación preliminar del mineral.

Las bajas recuperaciones para el caso de la acantita pueden atribuirse a que al tener una concentración mayor del mineral la tiourea se encuentra limitada para poder complejar a los iones de plata (Ag^+), puesto que éstos se encuentran en mayor cantidad. Por otro lado, la tiourea también reacciona con el peróxido de hidrógeno, el cual oxida parcialmente la tiourea formando disulfuro de formamidina, que finalmente actúa también como agente oxidante para la plata, pero debido a esta reacción la tiourea disponible disminuye o se consume totalmente.

La tiourea y el disulfuro de formamidina se degradan según las siguientes reacciones (Castillo Jiménez, 2014):



Otra situación que pudo haberse presentado es la pasivación de la plata en forma de Ag_2O (óxido de plata) y para explicar este fenómeno se presenta la Figura 7.

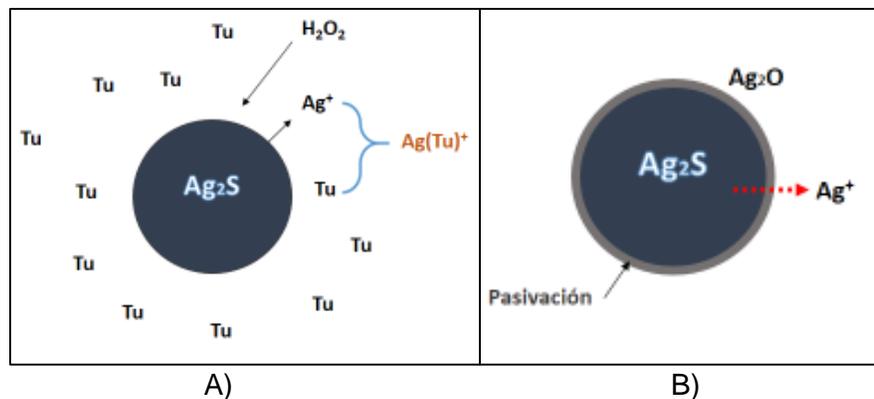


Figura 7.- Pasivación de la plata por efecto del peróxido de hidrógeno. A) Formación del complejo plata-tiourea; B) Formación de óxido de plata en la superficie del mineral.
(Fuente: elaboración propia)

El peróxido de hidrógeno tiene el objetivo de oxidar el mineral (acantita en este caso), para que la tiourea pueda complejar a los iones Ag^+ que han sido oxidados (A). Sin embargo, si se tiene una concentración alta de peróxido de hidrógeno se propiciará la formación de una capa de Ag_2O en la superficie de la partícula del mineral (B), lo que evitará el contacto entre los iones de plata con los de tiourea de la solución, disminuyendo así la formación del complejo soluble. Esto podría comprobarse si se realiza un análisis del mineral residual mediante Difracción de Rayos X o Microscopía Electrónica de Barrido, equipos con los que no se cuenta en la Unidad Académica.

Mediante la información termodinámica obtenida del programa HydraMedusa (software libre) se realizaron los diagramas de predominancia (o Diagramas de Pourbaix), los cuales muestran las condiciones en las que se forman las distintas especies sólidas y complejos solubles. Para la elaboración de estos diagramas se requirieron los valores de pH y del potencial de óxido-reducción, así como de las concentraciones de los compuestos involucrados en los experimentos. En la Figura 8 se presenta el diagrama para el sistema Ag-Tu-S , que corresponde al proceso de lixiviación de **acantita**, llevado a cabo a temperatura ambiente (25°C).

$H_2O_2 [_{TOT}] = 0.05 \text{ mM}$

$Ag^+ [_{TOT}] = 1.0 \text{ mM}$

$Tu [_{TOT}] = 200.00 \text{ mM}$

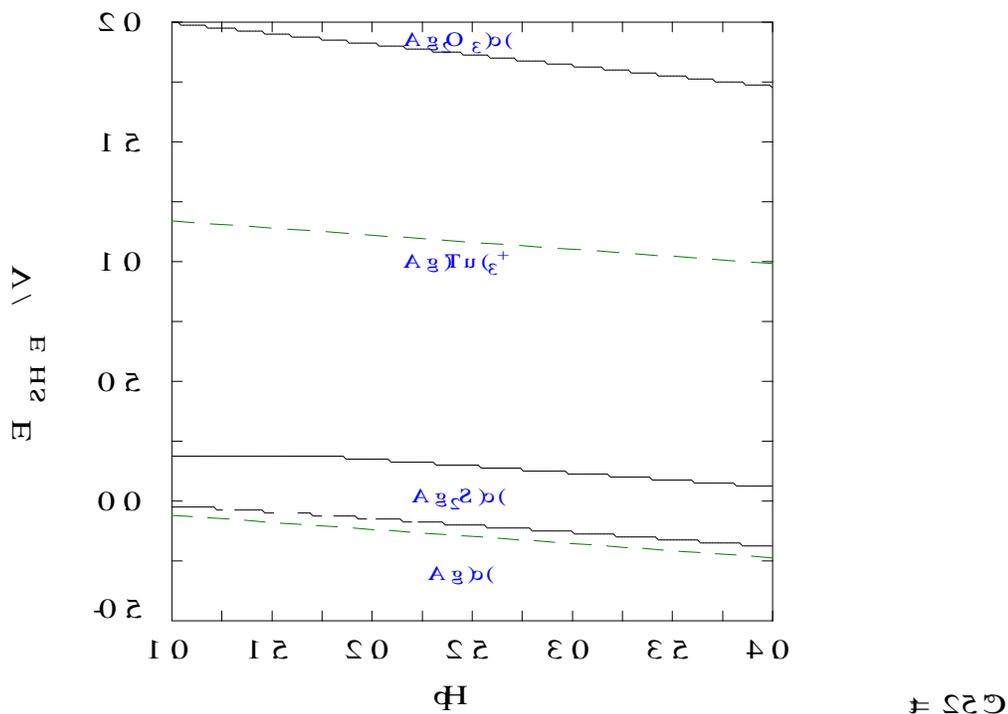


Figura 8.- Diagrama de predominancia E_{SHE} -pH para el sistema Ag-Tu-S. (Concentraciones: 0.2 M de tiourea y 0.05 M de peróxido de hidrógeno).

Como se puede observar en la Figura 8 se presentan cuatro especies químicas de plata, pero sólo una de ellas es un complejo soluble con la tiourea. Se observa que este complejo Ag-Tu se forma en el intervalo de pH considerado, que es de 1 a 4, y entre 0.25 y 2.00 V, por encima y por debajo de esta región las especies que se encuentran son fases sólidas. El compuesto Ag_2O_3 , se forma en un potencial superior a 1.5 V, por lo que a potenciales de oxidación mayores se propiciará la precipitación de los iones de plata por efecto del peróxido de hidrógeno.

En la Figura 9 se muestran las especies que se forman en ausencia de la tiourea, en las mismas condiciones de lixiviación.

$[H_2O_2]_{TOT} = 0.81 \text{ mM}$

$[Ag^+]_{TOT} = 1.81 \text{ mM}$

$[U]_{TOT} = 0.00$

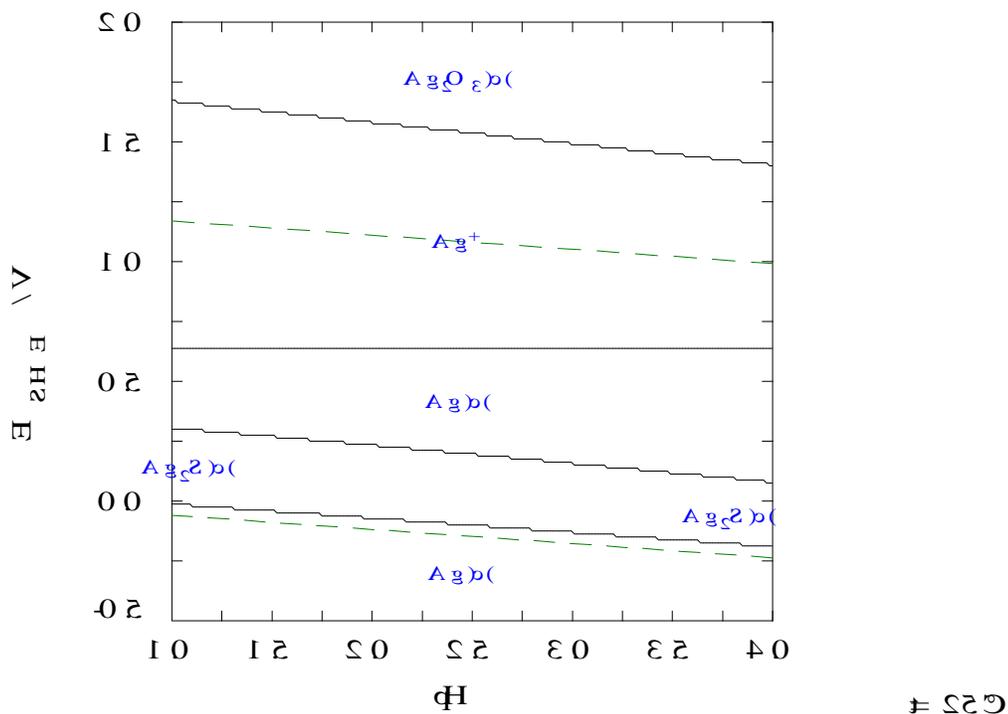


Figura 9.- Diagrama de predominancia E_{SHE} -pH para el sistema Ag-S, considerando sólo la concentración de peróxido de hidrógeno 0.05 M.

Como puede observarse en la Figura 9, los iones de plata se forman dentro del rango de pH de 1 a 4 y entre el intervalo de potencial de óxido-reducción de 0.62-1.75 V. Además se observa que el resto de las especies sólidas formadas son las mismas observadas en presencia de tiourea. En este diagrama se observa la presencia de Ag^+ , este ión soluble puede precipitarse como Ag_2O .

5.2 Lixiviación de pirrotita

Para el caso del concentrado de pirrotita, se aplicaron dos tipos de experimentación con el objetivo de disolver la mayor cantidad de hierro y que la plata presente se encontrara lo más libre posible al momento de someterla a la lixiviación para su recuperación.



En la Tabla 7, se muestran los resultados obtenidos durante la experimentación con respecto a las mediciones de pH, temperatura y ORP, así como también se presentan los porcentajes de recuperación de Cu y Fe (ver Anexo IV y V) en las lixiviaciones de la pirrotita sometidas a tratamiento. Es importante mencionar que los valores de ORP que se presentan están referenciados al electrodo de hidrógeno.

Tabla 7.- Resultados obtenidos en la lixiviación de pirrotita con ácido sulfúrico.

t (min)	Primer experimento $H_2SO_4 + H_2O_2$				
	pH	T (°C)	ORP (mV)	% recuperación Cu	% recuperación Fe
0	<0	39.0	824.5	0.001	0.0004
30	<0	41.0	664.0	2.85	24.95
60	<0	33.9	658.3	4.58	36.74
120	<0	27.5	652.1	4.75	37.37
180	<0	24.9	631.2	4.99	36.89
240	<0	24.0	629.7	5.33	39.57
300	<0	23.5	629.6	5.27	38.85

Debido a las condiciones extremadamente ácidas, la lectura de pH indicaba valores negativos, por lo que el pH en la Tabla 7 se registró como menor a 0.

Tabla 8.- Resultados obtenidos en la lixiviación de pirrotita con citrato de sodio.

t (min)	Segundo experimento $Na_3C_6H_5O_7 + H_2O_2$				
	pH	T (°C)	ORP (mV)	% recuperación Cu	% recuperación Fe
0	3.07	34.0	629.6	0.027	0.009
30	3.05	34.4	635.7	3.060	1.220
60	3.03	40.8	602.5	8.350	3.510
120	3.25	35.9	147.1	0.009	35.640
180	3.27	30.0	154.2	0.002	39.140
240	3.29	26.6	152.9	0.0006	42.740
300	3.29	26.6	153.9	0.003	57.340

Es de notarse un aumento en la temperatura (Tabla 7 y 8) durante los procesos, lo que indica que se presentó una reacción exotérmica probablemente debido a la descomposición del peróxido de hidrógeno, ya que en este proceso ocurre la liberación de calor.

Para el caso del tratamiento con citrato de sodio, el aumento en la temperatura parece favorecer la disolución de hierro, pues se obtuvo una recuperación máxima del 57.34 %.

En la Figura 10 se presenta el comportamiento de la disolución del cobre durante el proceso en donde se observa que el punto máximo de recuperación se da en el tratamiento con citrato de sodio.

El citrato de sodio ha sido utilizado para complejar el plomo, pero el análisis termodinámico demuestra que también resulta efectivo al complejar el hierro que puede estar en forma cristalina como pirrotita y/o marmatita, sin embargo para el tratamiento con ácido sulfúrico se obtiene una extracción de cobre constante.

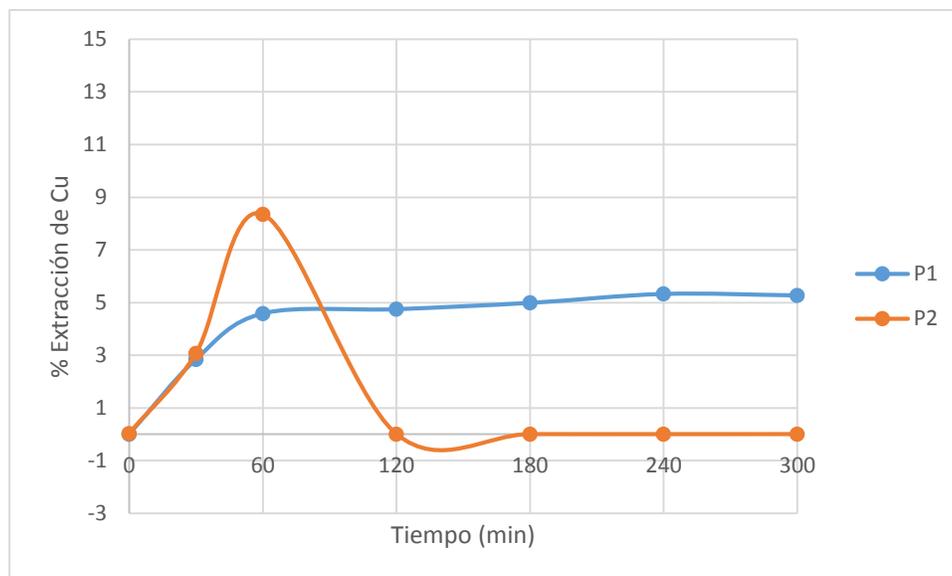


Figura 10.- Porcentaje de recuperación de cobre (P1=tratamiento con ácido sulfúrico 1.87 M y peróxido de hidrógeno 2.13 M; P2=tratamiento con citrato de sodio 1 M y peróxido de hidrógeno 2.13 M).

En la Figura 11 se observa que la máxima disolución de hierro se presentó al igual que con el cobre, en el tratamiento con citrato de sodio, con una recuperación máxima cercana al 60%. De continuar el experimento el comportamiento aparente a seguir es de continuar disolviendo hierro.

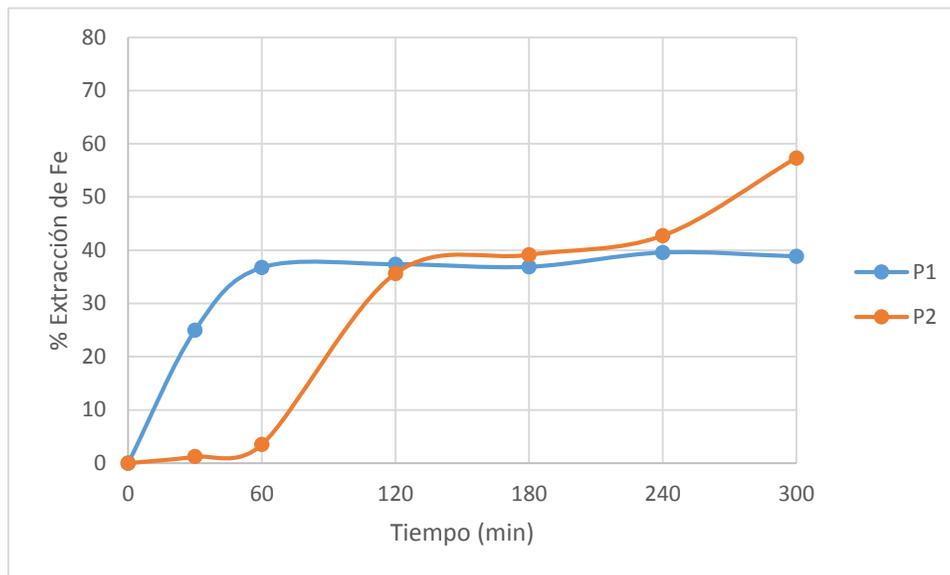


Figura 11.- Porcentaje de recuperación de hierro (P1=tratamiento con ácido sulfúrico 1.87 M y peróxido de hidrógeno 2.13 M; P2=tratamiento con citrato de sodio 1 M y peróxido de hidrógeno 2.13 M).

Dropper y Shang (1995) evaluaron la disolución de hierro presente en la pirrotita mediante una solución de ácido nítrico caliente, y lograron disolver el 60% del hierro. Para el tratamiento con ácido sulfúrico se obtuvo una recuperación máxima del 38% de hierro, que es menor a la reportada utilizando ácido nítrico, sin embargo podría extraerse mayor cantidad de hierro si se eleva la temperatura del proceso para favorecer su disolución.

En la Figura 12 se presenta el diagrama de predominancia para las condiciones del tratamiento con ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno, donde se observa que se forman diversos compuestos de hierro tanto soluble como sólido entre el intervalo de potencial de -1 a 2 V y un rango de pH de 0 a 5. Sin embargo, dadas las condiciones ácidas del medio acuoso donde se realizó la disolución de hierro, las especies de hierro o compuestos formados de interés son los presentes a un pH de 0. Arriba de un potencial de -0.5 V se tienen tres especies solubles Fe^{2+} , FeHSO_4^+ y FeHSO_4^{2+} .

$[Fe^{2+}]_{TOT} = 0.730 M$

$[H_2SO_4]_{TOT} = 1.87 M$

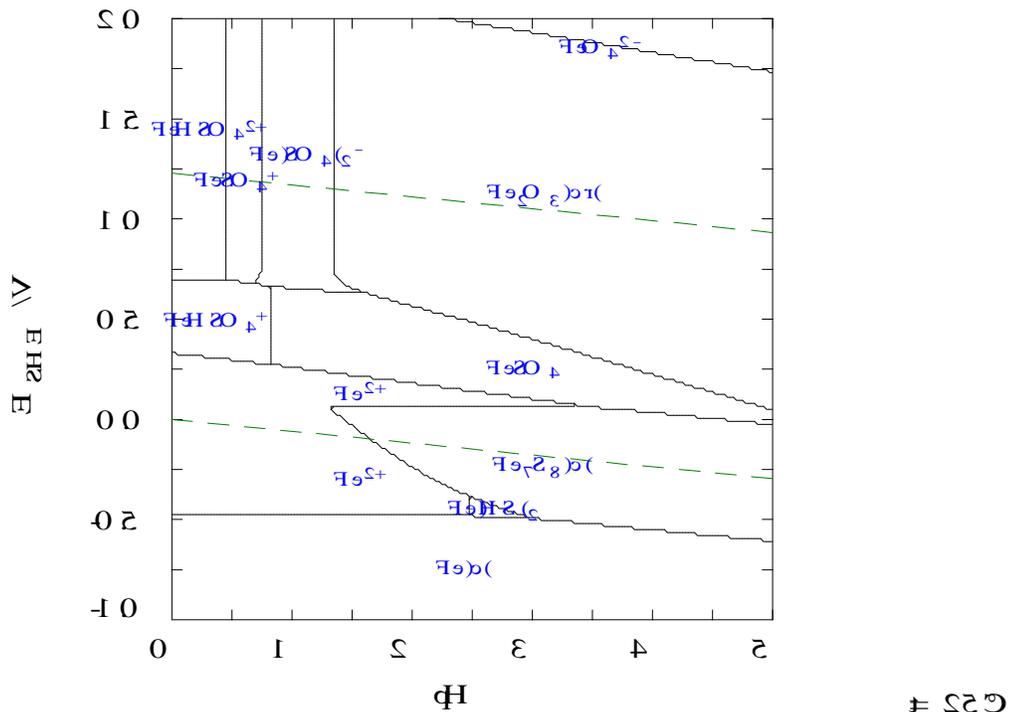


Figura 12.- Diagrama de predominancia E_{SHE} -pH para el sistema $Fe-H_2SO_4$ a temperatura ambiente (Concentraciones: 0.730 M de Fe^{2+} y 1.87 M de H_2SO_4).

Durante la disolución de hierro de manera experimental se realizó la medición del potencial ORP y del pH para monitorear las condiciones en las que se estaba dando la disolución del hierro.

En la Figura 13 se graficaron los valores de potencial contra el tiempo para determinar si la disolución se encuentra dentro de las condiciones que se muestran en el Diagrama de predominancia de la Figura 12.

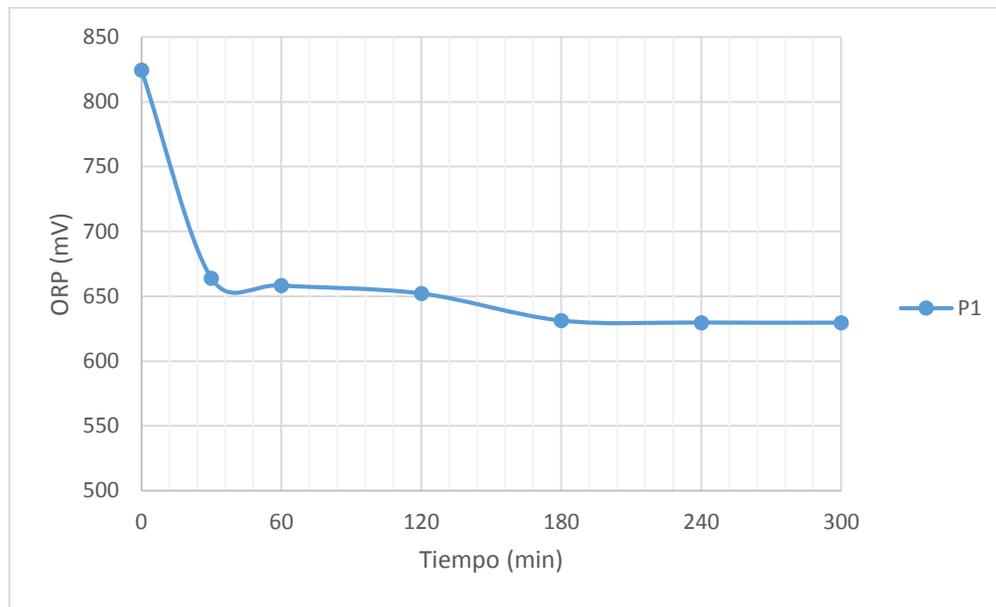


Figura 13.- Gráfico de potencial ORP-Tiempo para la disolución de hierro (P1 = tratamiento 1). (Condiciones: 1.87 M de ácido sulfúrico y 2.13 M de peróxido de hidrógeno).

Considerando el potencial ORP al cual se llevó a cabo la experimentación y comparando con el diagrama de la Figura 12, los complejos formados son FeHSO_4^+ y FeHSO_4^{2+} .

El diagrama de Pourbaix obtenido de las condiciones del proceso para el tratamiento con citrato de sodio se muestra en la Figura 14 y se observa la formación de una gran variedad de complejos solubles de hierro ($\text{Fe}_2(\text{cit})_2(\text{OH})_2^{2-}$, $\text{Fe}(\text{cit})^-$, $\text{Fe}(\text{Hcit})$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{cit})^+$, $\text{Fe}(\text{Hcit})(\text{cit})^{3-}$). Para comparar este diagrama con las condiciones experimentales de ORP y pH se muestra la Figura 15.

$[H_2O_2]_{TOT} = 1.23 M$

$[Na_2C_2O_4]_{TOT} = 0.083 M$

$[Fe^{3+}]_{TOT} = 1.00 M$

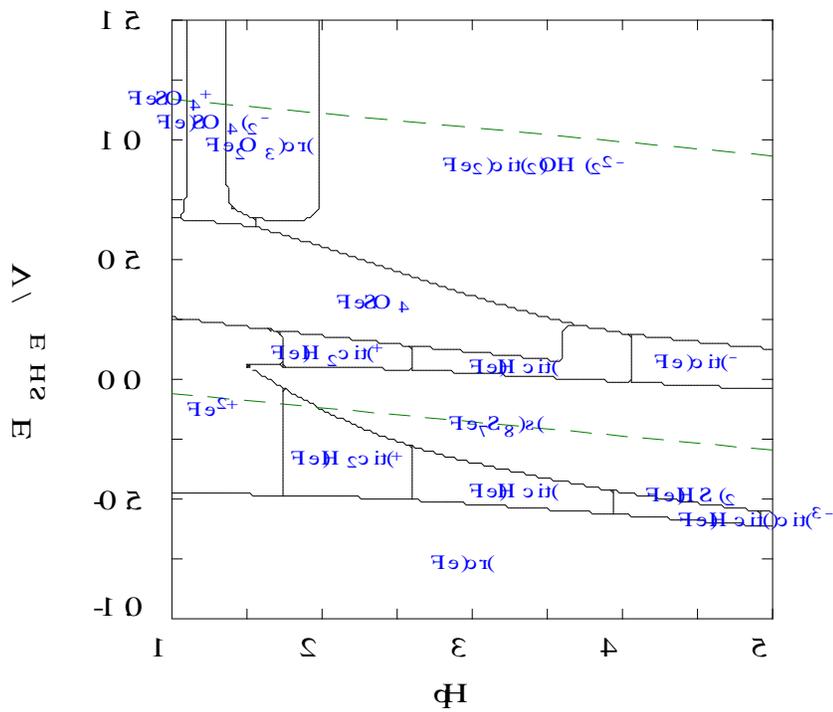


Figura 14.- Diagrama de predominancia E_{SHE} -pH para el sistema Fe-Cit-S- H_2O a temperatura ambiente. (Condiciones: solución de citrato de sodio 1 M y peróxido de hidrógeno 2.13 M).

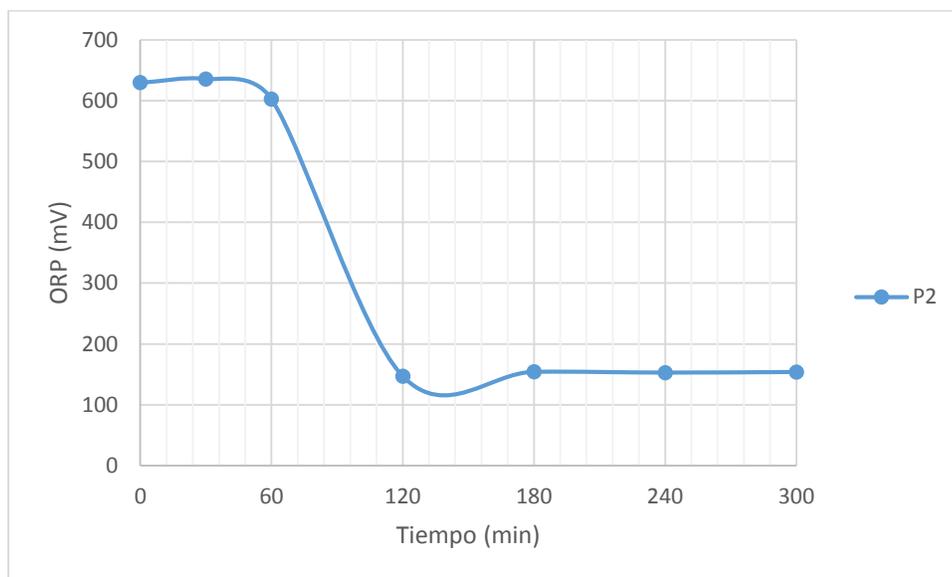


Figura 15.- Gráfico de potencial ORP-Tiempo para la disolución de hierro. (P2 = pretratamiento 2) (Condiciones: 1 M de citrato de sodio y 2.13 M de peróxido de hidrógeno).



En función al potencial en el que fue llevado a cabo el proceso, el resultado se encuentra entre 0.15 y 0.63 V, y en un rango de pH de 3 a 3.3, ubicando esta región de análisis en la Figura 14 los compuestos formados son $\text{Fe}(\text{Hcit})$, FeSO_4 y $\text{Fe}_2(\text{cit})_2(\text{OH})_2^{2-}$.

5.2.1 Recuperación de plata del concentrado de pirrotita

Además de analizar la disolución de la pirrotita mediante los tratamientos aplicados, se realizaron experimentos de lixiviación con tiourea para conocer la recuperación de plata presente una vez que han disminuido las concentraciones de cobre y de hierro, considerándolo como una alternativa viable para obtener metales de valor de este mineral considerado como residuo. Adicionalmente, se lixivió una muestra de pirrotita sin haberle aplicado algún tratamiento preliminar (blanco), para comparar las condiciones en las que se propicia una mayor extracción de plata.

Se observa en la Tabla 9 que durante el experimento, los valores de pH fueron incrementando, contrario al comportamiento del potencial ORP, el cual fue disminuyendo durante el proceso. La segunda adición de peróxido de hidrógeno se realizó en el minuto 180, provocando un aumento del potencial, y siendo en este punto donde se obtuvo la mayor recuperación de plata para este experimento, que fue del 32%.

Tabla 9.- Resultados del proceso de recuperación de plata del experimento 1.

t (min)	Experimento 1			H ₂ SO ₄ Residuo sólido	
	pH	T (°C)	ORP (mV)	Ag (mg/L)	% recuperación Ag
0	2.02	27.70	404.00	0.04	0.29
30	2.24	27.10	394.60	3.86	28.59
60	2.43	26.40	377.70	3.82	28.29
120	3.13	25.70	336.30	2.94	21.77
180	3.61	27.00	364.70	4.32	32.00
240	4.73	26.10	206.60	2.10	15.55
300	4.83	25.50	178.10	1.54	11.40
360	4.78	25.40	173.70	1.52	11.25



Para el caso de la pirrotita que fue tratada con ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno, se observa que se obtiene mayor recuperación de plata que la recuperada en el mineral que no tiene tratamiento alguno. La segunda adición de peróxido de hidrógeno se realizó al minuto 180, observando un incremento en el potencial; esto a su vez conlleva en un aumento en la concentración de plata recuperada, al igual que en la lixiviación de la muestra sin tratamiento, obteniendo en este punto la máxima extracción de plata.

En el tratamiento con citrato de sodio y peróxido de hidrógeno, la recuperación de plata fue mayor que en el mineral sin tratar. En este caso, la segunda adición de peróxido de hidrógeno se realizó en el tiempo 240. En este punto y al igual que en los dos casos anteriores, se presenta un incremento en el potencial ORP, sin embargo en este caso no se obtuvo la mayor concentración de plata recuperada a diferencia que en el tratamiento con ácido sulfúrico, datos que se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10.- Resultados del proceso de recuperación de plata del experimento 2.

t (min)	Experimento 2 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ Residuo sólido				
	pH	T (°C)	ORP (mV)	Ag (mg/L)	% recuperación Ag
0	2.04	27.30	399.30	0.04	0.29
30	2.76	26.30	397.80	2.60	19.25
60	2.76	25.80	394.20	2.18	16.14
120	2.81	25.00	386.60	2.00	14.81
180	2.88	24.30	380.00	2.02	14.96
240	3.11	25.40	403.40	1.20	8.88
300	3.03	25.00	396.80	1.12	8.29
360	3.03	24.80	388.80	1.14	8.44

Para la muestra sin tratar, la baja recuperación de plata se atribuye a que este metal se encuentra inmerso u ocluido en la estructura mineralógica de la pirrotita, evitando que quede disponible para su disolución, datos que se muestran en la Tabla 11.



Tabla 11.- Resultados del proceso de recuperación de plata del experimento 3.

t (min)	Experimento 3 Pirrotita sin tratamiento				
	pH	T (°C)	ORP (mV)	Ag (mg/L)	% recuperación Ag
0	2.04	27.20	395.30	0.22	1.62
30	7.26	26.80	-159.20	0.08	0.59
60	7.31	26.50	-422.90	0.04	0.29
120	5.00	26.40	-159.60	0.10	0.74
180	5.50	27.30	61.90	0.28	2.07
240	6.75	26.60	-149.90	0.06	0.44
300	6.80	26.00	-159.00	0.04	0.29
360	6.64	25.70	-125.80	0.06	0.44

Comparando las Tablas 9, 10 y 11, se observa que para la muestra de pirrotita sin tratamiento se obtiene una muy baja recuperación de plata.

Por el contrario, en el mineral tratado con ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno se tiene una recuperación máxima del 32%, superior a los otros procesos. Esto se debe a la liberación del mineral de plata. Sin embargo, en los tres procesos de lixiviación del concentrado de pirrotita, después de la segunda adición de peróxido de hidrógeno el potencial de óxido-reducción disminuye, al igual que lo hace la extracción de plata. Esto se atribuye a la pasivación de la plata por efecto del peróxido de hidrógeno (ver Figura 7), de acuerdo a la siguiente reacción:



En la Figura 16 se observa el comportamiento de la recuperación de plata en los tres procesos de lixiviación.

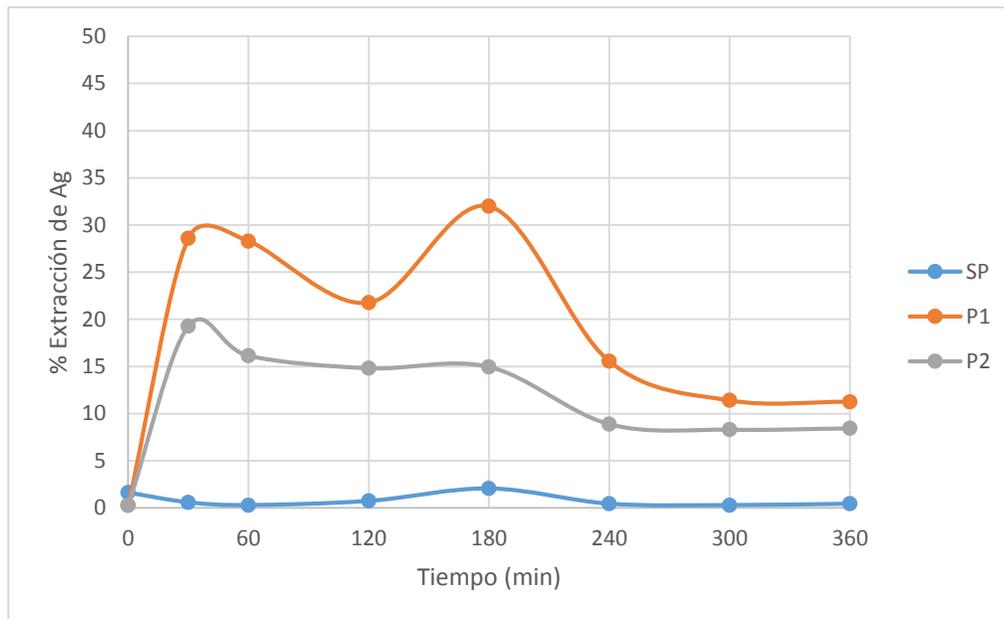


Figura 16.- Porcentaje de recuperación de plata en los distintos procesos de lixiviación en solución de 0.2 M de tiourea y 0.05 M de H_2O_2 , durante 6 horas (SP=muestra sin tratamiento; P1=tratamiento con ácido sulfúrico 1.87 M y peróxido de hidrógeno 2.13 M; P2=tratamiento con citrato de sodio 1 M y peróxido de hidrógeno 2.13 M).

En el trabajo de Gregorio Vázquez (2015), al obtener bajas recuperaciones de plata de un concentrado con plomo, se realizó un tratamiento selectivo para plomo con citrato de sodio con el fin de que queden expuestas las fases de plata. De esta manera las recuperaciones de plata en la lixiviación con tiourea fueron de aproximadamente el 95%. Si bien en este caso la extracción de plata no fue tan alta, es notable su aumento del concentrado de pirrotita tratada que sin haberle realizado un tratamiento preliminar.

Ahora bien, debido a que cuando se realizó la lixiviación de acantita no se contaba con el electrodo de ORP, no se tienen los datos de potencial para este caso. Sin embargo, para la lixiviación del concentrado de pirrotita para la extracción de plata sí fue realizada la medición del potencial ORP, por lo que es posible comparar las condiciones experimentales con las obtenidas mediante los diagramas de predominancia. A continuación se muestra el comportamiento del potencial a lo largo de las lixivaciones para la disolución de plata de la pirrotita.

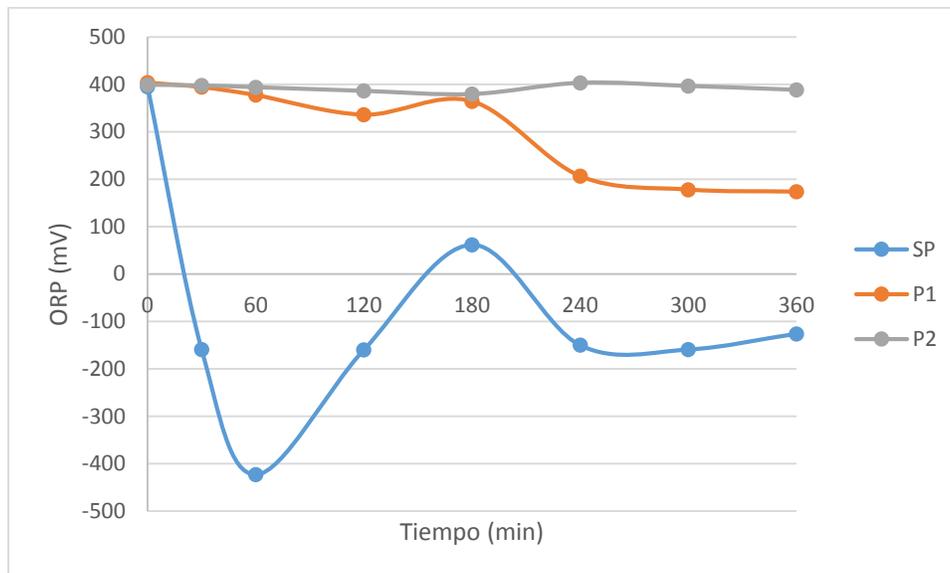


Figura 17.- Gráfico de potencial ORP-Tiempo para la disolución de plata. SP = muestra sin tratar; P1 = tratamiento 1 (1.87 M de H_2SO_4 y 2.13 M de H_2O_2); P2 = tratamiento 2 (1 M de citrato de sodio y 2.13 M de H_2O_2). (Condiciones: solución 0.2 M de tiourea y 0.05 M de H_2O_2).

Se observa en la Figura 17, que para la muestra del concentrado de pirrotita sin tratamiento (SP) los valores del potencial descienden hasta -400 mV, lo cual indica que es necesario elevar el potencial para que se favorezca la oxidación de la plata y estar en condiciones de reaccionar con la tiourea para formar el complejo estable en solución (ver Figura 8). Debido a los bajos valores de potencial no fue posible una recuperación alta de plata soluble para este caso.

De los tres procesos de lixiviación para el concentrado de pirrotita la mayor recuperación de plata se presentó en el tratamiento de ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno (Figura 16).



VI. CONCLUSIONES

Bajo las condiciones de lixiviación del mineral de *acantita* en solución de tiourea con una concentración 0.2 M y peróxido de hidrógeno 0.05 M a temperatura ambiente, la mayor extracción de plata obtenida se presentó en la relación de sólidos de 0.4 g/L, con un porcentaje del 6.5%.

La menor recuperación de plata para la *acantita* se obtuvo en la relación de sólidos de 0.8 g/L, concluyendo que a estas condiciones, el incremento en la concentración de mineral disminuye la extracción de plata debido al consumo de peróxido de hidrógeno durante la lixiviación, al ocurrir esto no hay agente oxidante que permita que la plata pase a solución.

Para el concentrado de *pirrotita* el tratamiento en el cual se obtuvo la mayor disolución de hierro fue el realizado con una concentración 1 M de citrato de sodio y 2.13 M de peróxido de hidrógeno.

Bajo las condiciones de lixiviación empleadas en la *acantita* se realizó la lixiviación de los residuos minerales del concentrado de pirrotita para recuperación de plata soluble, obteniendo un porcentaje máximo del 32% para el residuo tratado con una concentración de 1.87 M de ácido sulfúrico y 2.13 M de peróxido de hidrógeno.

Existe la posibilidad de que el mineral de plata se encuentre ocluido dentro de la estructura de la pirrotita. Al realizarse el tratamiento, la pirrotita es atacada por la solución lixivante creando cavidades por donde es más fácil atacar a la *acantita* lográndose una mayor extracción de plata.

Las experimentaciones realizadas dan muestra de que es factible realizar procesos análogos a la extracción con cianuro, encontrando a la tiourea como una alternativa para la recuperación de plata.



VII. RECOMENDACIONES

Para un estudio con mayor grado de profundidad de la lixiviación para la recuperación de plata de este trabajo se recomienda:

Aplicar un pretratamiento químico o tostación al mineral de acantita para que la plata cambie de fase cristalina y pueda reaccionar más fácilmente con la tiourea.

Agregar mayor concentración de tiourea en la lixiviación y/o de peróxido de hidrógeno para aumentar el potencial de oxidación.

Dar tratamiento del hierro presente en la solución por el método de precipitación utilizando sosa cáustica (NaOH), modificando el pH de la solución para su disposición final.

Caracterizar el residuo mineral después de cada experimento mediante Microscopía de Barrido Electrónico y/o Difracción de Rayos X, para conocer de manera precisa las especies minerales que resultan de cada proceso.



VIII. BIBLIOGRAFÍA

- Açma, E., Arslan, F., & Wuth, W. (1993). Silver extracction from a refractory type ore by thiourea leaching. *Hydrometallurgy*, 34, 263-274.
- Aguilar Farrera, D. (25 de Junio de 2010). Pretratamiento reductivo electro-asistido para lixiviación de metales preciosos a partir de fases refractarias. Tesis para obtener el grado de Maestría en ciencias. Universidad Autónoma Metropolitana. México, México. Recuperado el 18 de 02 de 2018, de <http://148.206.53.84/tesiuami/UAMI14590.pdf>
- Antonijevic, M. M., Dimitrijevic, M., & Jankovic, Z. (1997). Leaching of pyrite with hudrogen peroxide in sulphuric acid. *Hydrometallurgy*, 71-83.
- ATSDR. (s.f.). *Cianuro (Cyanide)*. *ToxFAQ*. Recuperado el 2016, de http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts8.html
- CAMIMEX. (2015). *Mapa Nacional*. Recuperado el 25 de Noviembre de 2016, de http://www.camimex.org.mx/index.php/mapa_nacional/
- Carrillo, M., Delgado, J., & Córdoba, E. (2013). Lixiviación con tiourea de dos minerales auroargentíferos santandereanos. *Revista Colombiana de Materiales*, 319-324.
- Castillo Jiménez, V. (2014). *Bases de la transformación de fases refractarias de plata presentes en concentrados minerales. Tesis para obtener el grado de Maestría en Ingeniería Química*. México.
- Chaparro Leal, L. T. (2015). Drenajes ácidos de mina. Formación y manejo. *ESAICA*, 1(1), 53-57. Obtenido de https://www.researchgate.net/publication/296639939_Drenajes_acidos_de_mina_formacion_y_manejo/fulltext/56eb7fe008ae9dcdd82acbc5/296639939_Drenajes_acidos_de_mina_formacion_y_manejo.pdf



-
- Cornelis, K., & Cornelius, S. H. (1996). *Manual de mineralogía*. Reverte.
- Domic Mihovilovic, E. M. (2001). *Hidrometalurgia: fundamentos, procesos y aplicaciones*. Santiago, Chile. Recuperado el 2016
- Dropper, D. J., & Shang, Y. (1995). The leaching behavior of nickeliferous pyrrhotite concentrate in hot nitric acid. *Hydrometallurgy*, 169-182.
- Gobierno Federal 2013-2018. (s.f.). *Plan Nacional de Desarrollo 2013-2018*. Obtenido de <http://pnd.gob.mx/>
- Gregorio Vázquez, L. (2015). *Recuperación de metales base y preciosos de minerales complejos. Tesis para obtener el grado de Maestría en Ciencias (Ingeniería Química)*. Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa. México.
- INEGI. (2015). *Estadística de la Industria Minerometalúrgica*. Obtenido de http://www.inegi.org.mx/inegi/contenidos/notasinformativas/ind_miner/ni-im.pdf
- Internacional Cyanide Management Code. (s.f.). Recuperado el 2017, de http://www.cyanidecode.org/sites/default/files/sppd/DefinitionsSpanish2_13.pdf
- Minería, situación actual. (s.f.). Guatemala. Recuperado el 7 de 2017, de http://www.un.org/esa/dsd/dsd_aofw_ni/ni_pdfs/NationalReports/guatemala/mining.pdf
- Ministerio de Minas y Energía. (2013). *Glosario técnico minero*.
- Parga, J. R., & Carrillo, F. R. (1996). Avances en los métodos de recuperación de oro y plata de minerales refractarios. *Revista de Metalurgia*, 254-261. Obtenido de <http://revistademetalurgia.revistas.csic.es/index.php/revistademetalurgia/article/viewFile/907/920>



Primer listado de actividades altamente riesgosas. DOF: 28/03/1990. Recuperado el 20 de febrero del 2018, de http://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=4650309&fecha=28/03/1990

Richards, J. (2002). Sustainable Development and the Mineral Industry. *Society of Economic Geologists*, 1-9.

Salazar, M. T. (2010). La estructura territorial de la minería mexicana al inicio del tercer milenio. En G. C. Delgado-Ramos, *Ecología Política de la Minería en América Latina* (págs. 97-131). México.

Santamaría, J., Torres, R., Parra, M., & Ortíz, C. (2013). Comparación de cianuro y tiourea como agentes lixiviantes de un mineral aurífero colombiano. *Revista Facultad de Ingeniería, UPTC*, 22(34), 97-103.

Silva, L. (2010). Implicaciones sociales en la Legislación Ambiental: el proceso de evaluación de impacto ambiental de Minera San Xavier. En G. C. Delgado-Ramos, *Ecología Política de la Minería en América Latina* (págs. 213-250). México.

Sistema de Administración Minera, SIAM. (2013). *Legislación minera*. Obtenido de http://www.siam.economia.gob.mx/es/siam/p_Legislacion_Minera

The Silver Institute. (Mayo de 2017). *Mine production*. Obtenido de <http://www.silverinstitute.org/mine-production/>

Zárate Gutiérrez, R., Lapidus, G. T., & Morales, R. D. (2010). Pressure leaching of a lead-zinc-silver concentrate with nitric acid at moderate temperatures between 130 and 170°C. *Hydrometallurgy*, 104(1), 8-13.



GLOSARIO

Flotación de minerales. Proceso fisicoquímico que consta de tres fases sólido-líquido-gaseoso que tiene por objetivo la separación de especies minerales mediante la adhesión selectiva de partículas minerales a burbujas de aire.

Ganga. Material que se descarta al extraer la mena de un yacimiento de mineral, por carecer de valor económico o ser demasiado costoso su aprovechamiento.

Higroscópico. Que tiene la capacidad de absorber humedad del medio circundante.

Mineral refractario. Mineral primario no oxidado de metales valiosos como el oro o plata que son mezclados con otros minerales (como el sulfuro), los cuales hacen resistente al mineral a los métodos convencionales de lixiviación.

Ocluido. Que se encuentra atrapado dentro de la estructura del mineral.

Pasivación. Formación de una película relativamente inerte sobre la superficie de la partícula del mineral, que lo enmascara en contra de la acción de agentes oxidantes.

Solución preñada. Solución rica de los metales de interés.



IX. ANEXOS

Anexo I. Valores de pH y temperatura en la lixiviación de acantita

Tabla 12.- Valores registrados de pH y temperatura durante la lixiviación de acantita para recuperación de plata.

	T (min)	0	20	40	60	90	120	150	180	240	300	360
Experimento 1	pH	3.43	2.94	2.82	2.72	2.63	2.57	2.51	2.46	2.39	2.33	2.32
	T (°C)	17.50	16.70	16.50	16.30	16.30	16.50	16.80	17.00	16.80	17.30	17.30
Experimento 2	pH	4.27	2.99	2.85	2.76	2.67	2.62	2.57	2.53	2.48	2.40	2.38
	T (°C)	18.00	16.90	16.50	16.10	15.80	15.70	15.80	15.80	15.80	15.90	15.90
Experimento 3	pH	4.45	3.04	2.91	2.83	2.75	2.69	2.64	2.59	2.53	2.46	2.42
	T (°C)	15.80	14.70	14.40	14.20	13.90	13.90	13.90	14.10	14.10	14.60	15.00
Experimento 4	pH	3.23	2.93	2.82	2.73	2.66	2.60	2.54	2.51	2.44	2.37	2.38
	T (°C)	17.50	16.60	16.40	16.30	16.20	16.00	16.00	16.10	16.30	17.20	17.00

Anexo II. Cálculo de la concentración de plata presente en el mineral acantita

Acantita (Ag_2S).

Pesos moleculares $Ag = 107.87 \text{ g/mol}$; $S = 32 \text{ g/mol}$
 $Ag_2S = 247.74 \text{ g/mol}$

Ejemplo. Miligramos de plata en 0.1 g de mineral

$$0.1 \text{ g de } Ag_2S \left(\frac{215.74 \text{ g/mol } Ag}{247.74 \text{ g/mol } Ag_2S} \right) = 0.087 \text{ g} = 87.08 \text{ mg de } Ag$$

Para obtener la concentración de plata en el volumen de la solución

$$[Ag] = \frac{87.08 \text{ mg}}{0.5 \text{ L}} = 174.16 \text{ mg/L}$$

Se utilizó el mismo procedimiento para cada cantidad de mineral utilizado:

Experimento 1 = 174.16 mg/L
 Experimento 2 = 348.32 mg/L
 Experimento 3 = 522.48 mg/L
 Experimento 4 = 696.64 mg/L



Anexo III. Cálculo del porcentaje de recuperación de Ag a partir de la acantita

Ejemplo. Experimento 1 (0.2 g/L)

Considerando como el 100% de plata en la muestra la concentración de 174.16 mg/L, se realizó una regla de tres para obtener el porcentaje de plata recuperado para cada concentración obtenida en cada tiempo de muestreo.

$$174.16 \text{ mg/L} = 100\%$$

Se realizó el mismo procedimiento para cada experimento, con la ayuda de una Hoja de cálculo de Excel.

Anexo IV. Cálculo del porcentaje de recuperación de hierro, cobre y plata a partir del concentrado de pirrotita

A partir de la Tabla 2, se tomaron los porcentajes de composición del hierro, cobre y plata. Considerando 100g del concentrado, los porcentajes pasan a ser los gramos que se encuentran en el mineral. A continuación como ejemplo se muestra el cálculo para el porcentaje de recuperación de hierro.

Composición de Fe en el concentrado = 41.24%.

Considerando 100g del concentrado tenemos que se tienen 41.24 g de hierro.

$$41.24 \text{ g de Fe} = 41\,240 \text{ mg de Fe}$$

EL volumen de la solución fue de 1 L, por lo tanto la concentración de hierro es de 41 240 mg/L. Al igual que el cálculo del porcentaje de recuperación de plata en acantita, se realizó una regla de tres, considerando 41 240 mg/L de hierro como el 100%.

El mismo procedimiento fue realizado para los porcentajes de recuperación de plata y cobre.



Anexo V. Concentración de cobre y hierro obtenido en los tratamientos realizados al concentrado de pirrotita

Tabla 13.- Concentraciones de Cu y Fe en los tratamientos de pirrotita con ácido sulfúrico y citrato de sodio.

Tratamiento 1 H₂SO₄ + H₂O₂		
Tiempo (min)	Concentración de Cu (mg/L)	Concentración de Fe (mg/L)
0	0.030	0.194
30	66.550	10292.806
60	107.170	15154.806
120	110.970	15414.806
180	116.590	15214.806
240	124.510	16319.806
300	123.210	16022.806
Tratamiento 2 Citrato de sodio + H₂O₂		
Tiempo (min)	Concentración de Cu (mg/L)	Concentración de Fe (mg/L)
0	0.632	4.040
30	71.668	505.660
60	195.148	1448.960
120	0.224	14701.960
180	0.050	16144.960
240	0.016	17628.960
300	0.072	23650.960

Anexo VI. Constantes de formación de las especies

En la Tabla 14 se presentan las constantes de formación de las especies de plata para la lixiviación de acantita con tiourea y peróxido de hidrógeno.



Tabla 14.- Constantes de formación de especies de plata a 25°C, con H⁺, e⁻, Ag⁺, HS⁻ y Tu.

Especies	Log K (25°C)	Especies	Log K (25°)
Ag ²⁺	-33.47	S ₃ ²⁻	-7.265
Ag(Tu) ⁺	7.6	S ₄ ²⁻	-3.022
Ag(Tu) ₂ ⁺	10.39	S ₅ ²⁻	-1.007
Ag(Tu) ₃ ⁺	12.88	S ₆ ²⁻	0.844
Ag(Tu) ₄ ⁺	13.57	SO ₃ ²⁻	-37.089
Ag ₂ (Tu) ₃ ²⁺	20.7	SO ₄ ²⁻	-33.692
Ag(HS) ₂ ⁻	18.45	Ag(S ₂ O ₃) ₂ ³⁻	-43.886
Ag(OH) ₂ ⁻	-24	Ag(S ₂ O ₃) ₃ ⁵⁻	-72.179
Ag(S ₄) ₂ ³⁻	13.861	Ag(SO ₃) ₂ ³⁻	-65.498
Ag(S ₄)S ₅ ³⁻	15.695	Ag(SO ₃) ₃ ⁵⁻	-102.267
AgHS	14.05	AgS ₂ O ₃ ⁻	-19.993
AgHS(S ₄) ²⁻	16.865	AgSO ₃ ⁻	-31.489
AgHS ₂ ²⁻	8.2	AgSO ₄ ⁻	-32.402
AgOH	-12	H ₂ S ₂ O ₃	-26.521
AgS ⁻	5.3	H ₂ SO ₄	-33.692
H ₂	-3.15	HO ₂ ⁻	-71.251
H ₂ (g)	0	HS ₂ O ₃ ⁻	-27.108
H ₂ O ₂	-59.601	HSO ₃ ⁻	-29.869
H ₂ S	6.994	HSO ₄ ⁻	-31.712
H ₂ S (g)	7.991	S ₂ O ₆ ²⁻	-75.428
H ₂ S ₄	7.879	S ₂ O ₈ ²⁻	-133.645
H ₂ S ₅	8.994	S ₄ O ₆ ²⁻	-54.881
HS ₄ ⁻	3.678	SO ₂ (aq)	-28.029
HS ₅ ⁻	5.094	SO ₂ (g)	-28.349
O ₂	-86.08	Ag (c)	13.51
O ₂ (g)	-83.12	Ag ₂ O (c)	-12.58
O ₃	-156.05	Ag ₂ O ₃ (c)	-112.92
O ₃ (g)	-153.25	Ag ₂ S (c)	36.05
OH ⁻	-14	AgO (c)	-29.95
S ²⁻	-19	S (c)	2.145
S ₂ ⁻	-5.903	Ag ₂ SO ₃ (s)	-23.269
S ₂ ²⁻	-12.734	Ag ₂ SO ₄ (c)	-28.772
S ₂ O ₃ ²⁻	-28.793		



En la Tabla 15 se presentan las constantes de formación de las especies de hierro para el tratamiento con ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno al concentrado de pirrotita.

Tabla 15.- Constantes de formación de especies de hierro a 25°C, con H⁺, e⁻, Fe²⁺ y HS⁻.

Especies	Log K (25°C)	Especies	Log K (25°C)
Fe ³⁺	-13.020	Fe ₃ (OH) ₄ ⁵⁺	-45.360
Fe(HS) ₂	8.950	FeHSO ₄ ²⁺	-42.244
Fe(HS) ₃ ⁻	10.987	FeHSO ₄ ⁺	-30.624
Fe(OH) ₂	-20.800	FeO ₄ ²⁻	-125.870
Fe(OH) ₃ ⁻	-33.400	FeOH ²⁺	-15.210
Fe(OH) ₄ ²⁻	-46.350	FeSO ₄	-31.442
FeOH ⁺	-10.200	FeSO ₄ ⁺	-42.672
H ₂	-3.150	H ₂ S ₂ O ₃	-26.521
H ₂ (g)	0.000	H ₂ SO ₄	-33.692
H ₂ O ₂	-59.601	HO ₂ ⁻	-71.251
H ₂ S	6.994	HSO ₃ ⁻	-29.869
H ₂ S (g)	7.991	HSO ₄ ⁻	-31.712
O ₂	-86.080	S ₄ O ₆ ²⁻	-54.881
O ₂ (g)	-83.120	Fe (c)	-16.097
OH ⁻	-14.000	Fe(OH) ₂ (c)	-12.996
S ²⁻	-19.000	Fe ₃ O ₄ (c)	-37.077
S ₂ ⁻	-5.903	S (c)	2.145
SO ₄ ²⁻	-33.692	Fe(OH) ₃ (am)	-17.911
Fe(OH) ₂ ⁺	-18.690	Fe ₂ O ₃ (cr)	-26.448
Fe(OH) ₃	-25.580	Fe ₃ (OH) ₈ (c)	-46.262
Fe(OH) ₄ ⁻	-34.620	FeOOH (cr)	-14.020
Fe(SO ₄) ₂ ⁻	-75.024	Fe ₇ S ₈ (c)	32.200
Fe ₂ (OH) ₂ ⁴⁺	-28.990		



En la Tabla 16 se presentan las constantes de formación de las especies de hierro para el tratamiento con citrato de sodio y peróxido de hidrógeno al concentrado de pirrotita.

Tabla 16.- Constantes de formación de especies de hierro a 25°C, H⁺, e⁻, Fe²⁺, HS⁻ y cit³⁻.

Especies	Log K (25°C)	Especies	Log K (25°C)
Fe ³⁺	-13.020	Fe(Hcit) ⁺	1.429
Fe(cit) ⁻	6.150	Fe(OH) ₂ ⁺	-18.690
Fe(H ₂ cit) ⁺	12.780	Fe(OH) ₃	-25.580
Fe(Hcit)	10.200	Fe(OH) ₄ ⁻	-34.620
Fe(Hcit)(cit) ³⁻	13.390	Fe(SO ₄) ₂ ⁻	-75.024
Fe(HS) ₂	8.950	Fe ₂ (cit) ₂ (OH) ₂ ²⁻	-1.500
Fe(HS) ₃ ⁻	10.987	Fe ₂ (OH) ₂ ⁴⁺	-28.990
Fe(OH) ₂	-20.800	Fe ₃ (OH) ₄ ⁵⁺	-45.360
Fe(OH) ₃ ⁻	-33.400	FeHSO ₄ ²⁺	-42.244
Fe(OH) ₄ ²⁻	-46.350	FeHSO ₄ ⁺	-30.624
Fe ₂ (cit) ₂ (OH) ₂ ⁴⁻	-4.370	FeOH ²⁺	-15.210
FeOH ⁺	-10.200	FeSO ₄	-31.442
H(cit) ²⁻	6.396	FeSO ₄ ⁺	-42.672
H ₂	-3.150	H ₂ SO ₄	-33.692
H ₂ (cit) ⁻	11.157	HO ₂ ⁻	-71.251
H ₂ (g)	0.000	HSO ₄ ⁻	-31.712
H ₂ O ₂	-59.601	S ₂ O ₆ ²⁻	-75.428
H ₂ S	6.994	S ₂ O ₈ ²⁻	-133.645
H ₂ S (g)	7.991	Fe (cr)	-16.097
H ₃ (cit)	14.285	Fe(OH) ₂ ² (s)	-12.996
O ₂	-86.080	Fe ₃ O ₄ (cr)	-37.077
O ₂ (g)	-83.120	S (s)	2.145
OH ⁻	-14.000	Fe(OH) ₃ (am)	-17.911
S ²⁻	-19.000	Fe ₂ O ₃ (cr)	-26.448
SO ₄ ²⁻	-33.692	FeOOH (s)	-14.020
Fe(cit)	0.200	Fe ₇ S ₈ (s)	32.200
Fe(cit)OH ⁻	-2.720		