

**UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO**

**RECUPERACIÓN DE ORO DE SOLUCIONES POST-LIXIVIACIÓN  
CON CIANURO DE SODIO MEDIANTE CEMENTACIÓN CON  
CINC Y ADSORCIÓN EN CARBÓN ACTIVADO**

**Pablo Leonardo Mancheno Posso**

**Andrés Eduardo Muñoz Gandarillas**

Tesis de Grado presentada como requisito

para la obtención del título de

**INGENIERO QUÍMICO**

Quito, Mayo de 2009

**Universidad San Francisco de Quito**  
**Colegio de Ciencias e Ingeniería**

**HOJA DE APROBACION DE TESIS**

**Recuperación de oro de soluciones post-lixiviación con  
cianuro de sodio mediante cementación con  
cinc y adsorción en carbón activado**

**Pablo Leonardo Mancheno Posso**  
**Andrés Eduardo Muñoz Gandarillas**

Gustavo Muñoz R., Ph.D.  
Director de la Tesis

---

Daniela Almeida S., Dr.-Ing.  
Miembro del Comité de Tesis

---

Carlos Fabara O., M.Sc.  
Miembro del Comité de Tesis

---

Fernando Romo, M.Sc.  
Decano del Colegio de Ciencias e Ingeniería

---

Quito, 28 de Mayo de 2009

© **Derechos de autor:** Según la actual Ley de Propiedad Intelectual, Art. 5:

“el derecho de autor nace y se protege por el solo hecho de la creación de la obra, independientemente de su mérito, destino o modo de expresión... El reconocimiento de los derechos de autor y de los derechos conexos no está sometido a registro, depósito, ni al cumplimiento de formalidad alguna.” (Ecuador. Ley de Propiedad Intelectual, Art. 5)

Pablo Mancheno P.  
Andrés Muñoz G.

2009

A la Juventud emprendedora de la Patria,  
que antes fue el futuro,  
y ahora es el presente del Ecuador.

.

## **AGRADECIMIENTOS**

Los autores queremos agradecer a Dios y a nuestros padres por el apoyo incondicional y por habernos permitido disfrutar del ciclo que terminamos; a todos los miembros del Departamento de Química e Ingeniería Química de la USFQ, en especial a Gustavo Muñoz, Carlos Fabara y Daniela Almeida por su desinteresada ayuda y permanente aliento a lo largo de la carrera y particularmente de este proyecto; a Nancy Tayango por su oportuna y útil colaboración ante cada necesidad experimental de este trayecto.

A Carlos Freile, Eduardo Alba, David Lansdale, César León, Marcelo Albuja, César Zambrano, Iván Ulchur, Pablo Lucio-Paredes, Mark Podvin y Guillermo Hernández, profesores de las distintas materias que tomamos, por complementar nuestra formación y darnos una visión más amplia sobre el mundo.

A nuestros amigos y amigas, compañeros y compañeras de clase un especial agradecimiento, por hacer de esta etapa algo más que academia.

## RESUMEN

En este estudio se investigan la cinética y la capacidad de recuperación de oro disuelto en soluciones de cianuro, proveniente de una mena específica, considerando los métodos de cementación con cinc y adsorción en carbón activado. Se realizaron estudios a escala de laboratorio en procesos por lotes utilizando una solución de oro y empleando virutas de cinc y carbón activado granular. La cinética de reacción del cinc se analizó con base en experimentos de 4 y 8 horas de cementación mediante el método integral de análisis, encontrando que el orden de reacción con respecto al oro es 1. La cinética de adsorción en carbón se comparó mediante los modelos de Elovich y Urbanic, durante períodos de 8 horas de adsorción, para la obtención de un modelo matemático que describa satisfactoriamente el proceso. Las isothermas de equilibrio examinadas fueron la lineal, de Freundlich y de Langmuir para los dos casos. La cementación con cinc y la adsorción en carbón sugieren que la isoterma de Langmuir describe de mejor manera los resultados experimentales para ambos métodos. Para la solución utilizada, el cinc, en comparación con el carbón activado, ofrece un mejor comportamiento en cuanto a la eficiencia de recuperación y simplicidad de operación, aunque su estabilidad a largo plazo es discutible.

## **ABSTRACT**

This study investigated the kinetics and loading capacity in the recovery of gold from cyanide solutions of a specific ore, considering the methods of zinc cementation and adsorption on activated carbon. Studies were conducted with laboratory-scale batch processes using a cyanide-leached solution with zinc shavings and granular activated carbon. The kinetics of reaction with zinc were analyzed in time periods of 4 and 8 hours using the integral method of analysis, finding that the reaction order of gold is 1. The kinetics of adsorption on carbon were compared by Urbanic and Elovich models for periods of 8 hours, to obtain a mathematical model that describes the process successfully. The equilibrium isotherms considered were linear, Freundlich and Langmuir models for both cases. Cementation with zinc and carbon adsorption suggested that the Langmuir isotherm best describes the experimental results for both methods. For the used solution, zinc, compared with activated carbon, shows a better behavior in terms of recovery efficiency and simplicity of operation, even though its long term stability might be discussable.

## TABLA DE CONTENIDOS

	Página
<b>1 INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>2</b>
<b>2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS .....</b>	<b>6</b>
<b>2.1 Lixiviación del oro .....</b>	<b>6</b>
2.1.1 Fundamentos de la lixiviación.....	6
2.1.2 Cianuración de menas de oro.....	7
2.1.3 Factores que afectan la cianuración de oro.....	13
<b>2.2 Adsorción de oro disuelto en soluciones alcalinas de         cianuro con carbón activado.....</b>	<b>16</b>
2.2.1 Producción de carbón activado .....	16
2.2.2 Propiedades físicas y químicas del carbón activado .....	17
2.2.3 Fundamentos de la adsorción .....	17
2.2.4 Factores que afectan la adsorción.....	18
2.2.5 Cinética de la adsorción .....	21
2.2.6 Isotermas de adsorción .....	23
2.2.7 Balance de masa.....	25
2.2.8 Porcentaje de adsorción.....	26
<b>2.3 Cementación de oro disuelto en soluciones alcalinas         de cianuro con cinc.....</b>	<b>26</b>
2.3.1 Propiedades físicas y químicas del cinc .....	27
2.3.2 Fundamentos de la cementación con cinc .....	27



2.3.3	Mecanismo y cinética de la cementación .....	29
2.3.4	Factores que afectan la cementación .....	31
2.3.5	Balance de masa .....	34
2.3.6	Porcentaje de cementación.....	35
<b>3</b>	<b>TÉCNICAS EXPERIMENTALES.....</b>	<b>36</b>
<b>3.1</b>	<b>Lixiviación .....</b>	<b>36</b>
3.1.1	Equipos y reactivos.....	36
3.1.2	Técnica experimental.....	38
<b>3.2</b>	<b>Determinación del cianuro libre .....</b>	<b>39</b>
3.2.1	Equipos y reactivos.....	39
3.2.2	Técnica experimental.....	40
<b>3.3</b>	<b>Adsorción en carbón activado .....</b>	<b>41</b>
3.3.1	Equipos y reactivos.....	41
3.3.2	Técnica experimental.....	42
<b>3.4</b>	<b>Cementación con cinc.....</b>	<b>43</b>
3.4.1	Equipos y reactivos.....	43
3.4.2	Técnica experimental .....	44
<b>3.5</b>	<b>Análisis de absorción atómica .....</b>	<b>45</b>
3.5.1	Equipos y reactivos.....	45
3.5.2	Técnica experimental.....	46
<b>4</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>48</b>
<b>4.1</b>	<b>Lixiviación de una mena de la zona de Pacto con cianuro de sodio.....</b>	<b>48</b>
<b>4.2</b>	<b>Adsorción en carbón activado .....</b>	<b>51</b>
4.2.1	Análisis de los datos cinéticos .....	51

4.2.2	Análisis de los datos de capacidad de carga .....	63
<b>4.3</b>	<b>Cementación con cinc.....</b>	<b>68</b>
4.3.1	Análisis de los datos cinéticos .....	68
4.3.2	Análisis de los datos de capacidad de cementación .....	79
<b>5</b>	<b>CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....</b>	<b>88</b>
	<b>REFERENCIAS .....</b>	<b>92</b>

## ÍNDICE DE TABLAS

		Página
1.1	Propiedades Físicas de Algunos Metales.....	4
4.1	Cantidad de Carbón Activado Añadido y Concentración Inicial de Oro Para Cada Estudio de Cinética .....	53
4.2	Resumen de Valores de k Calculados y Obtenidos Gráficamente para Órdenes de Reacción n=1 y n=2 .....	57
4.3	Constantes Calculadas y Coeficientes de Correlación del Modelo de Elovich .....	59
4.4	Constantes Calculadas y Coeficientes de Correlación del Modelo de Urbanic .....	61
4.5	Constantes Calculadas y Coeficientes de Correlación para las Isotermas.....	66
4.6	Valores del Parámetro de Equilibrio a Diferentes Concentraciones Iniciales de Oro.....	67
4.7	Cantidad de Cinc añadido y Concentración Inicial de Oro para Cada Estudio de Cinética realizado .....	68
4.8	Resumen de Valores de k Calculados y Obtenidos Gráficamente para Órdenes de Reacción n=1 y n=2 .....	73
4.9	Condiciones de Tiempo, Concentración de Oro y Cinc Añadido para los Experimentos de Cementación.....	80
4.10	Datos Calculados para la Isotherma de Adsorción para Cementación E.....	84

## ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
1.1	Evolución del precio del oro en los últimos años..... 3
2.1	Diagrama de distribución de HCN y CN <sup>-</sup> con respecto al pH ..... 10
2.2	Diagrama electroquímico de la disolución de oro en medio alcalino de cianuro en presencia de oxígeno de acuerdo con la reacción [2.10] ..... 12
2.3	Diagrama Eh-pH para el sistema Au-CN-H <sub>2</sub> O a 298 K asumiendo una actividad de 10 <sup>-5</sup> para las especies de oro, y 4·10 <sup>-2</sup> para el cianuro ..... 13
2.4	Diagrama de la difusión del complejo aurodicianuro en los poros del carbón activado..... 19
2.5	Diagrama de la reacción de cementación del oro con cinc en función de la reacción [2.30]..... 30
3.1	Fotografía del reactor de lixiviación..... 37
3.2	Fotografía del agitador y deflectores en el interior del reactor de lixiviación..... 37
3.3	Fotografía del espectrofotómetro de absorción atómica Buck Scientific® 210VGP en operación ..... 45
4.1	Concentración de oro versus tiempo de cianuración para la obtención de la solución preñada..... 49
4.2	Concentración de plata versus tiempo de cianuración para la obtención de la solución preñada..... 50
4.3	Porcentaje de oro recuperado mediante adsorción a diferentes concentraciones de carbón activado ..... 52
4.4	Variación de la concentración de oro en solución versus tiempo para diferentes concentraciones de carbón activado ..... 52
4.5	Gráfica de correlación lineal para los datos experimentales según una cinética de primer orden ..... 56

<b>4.6</b>	Gráfica de correlación lineal para los datos experimentales del estudio I, según una cinética de segundo orden .....	56
<b>4.7</b>	Ajustes del modelo cinético de Elovich para concentraciones iniciales de oro de 7.65, 37.9 y 50.1 mg/L.....	58
<b>4.8</b>	Ajustes del modelo cinético de Urbanic para concentraciones iniciales de oro de 7.65, 37.9 y 50.1 mg/L.....	60
<b>4.9</b>	Isoterma lineal de los datos de adsorción de oro .....	63
<b>4.10</b>	Isoterma de Freundlich de los datos de adsorción de oro.....	64
<b>4.11</b>	Isoterma de Langmuir de los datos de adsorción de oro.....	65
<b>4.12</b>	Porcentaje de oro en solución versus tiempo para cada estudio cinético con diferentes cantidades de cinc añadido .....	69
<b>4.13</b>	Gráfica de correlación lineal para los datos experimentales de cementación según una cinética de primer orden para diferentes cantidades de cinc añadidas .....	71
<b>4.14</b>	Gráfica de correlación lineal para los datos experimentales de cementación según una cinética de segundo orden para diferentes cantidades de cinc añadidas .....	72
<b>4.15</b>	Constante cinética calculada en función del área de cinc añadida para cada estudio.....	74
<b>4.16</b>	Porcentaje de oro recuperado versus cantidad de cinc añadido para cementación A partiendo de una solución de oro de 8.85 mg/L .....	80
<b>4.17</b>	Porcentaje de oro recuperado versus cantidad de cinc añadido para cementación B partiendo de una solución de oro de 7.23 mg/L .....	81
<b>4.18</b>	Porcentaje de oro recuperado versus concentración inicial de oro para cementación C tras añadir 1.00 g de cinc .....	81
<b>4.19</b>	Porcentaje de oro recuperado versus concentración inicial de oro para cementación D tras añadir 1.00 g de cinc.....	82
<b>4.20</b>	Porcentaje de oro recuperado versus concentración inicial de oro para cementación E tras añadir 0.75 g de cinc .....	82
<b>4.21</b>	Gráfica de los datos obtenidos para cementación E mediante el modelo de isoterma Lineal.....	85

<b>4.22</b>	Gráfica de los datos obtenidos para cementación E mediante el modelo de isoterma de Freundlich.....	85
<b>4.23</b>	Gráfica de los datos obtenidos para cementación E mediante el modelo de isoterma de Langmuir.....	86

# **CAPÍTULO 1**

## **INTRODUCCIÓN**

Actualmente, la industria minero metalúrgica ha ganado especial importancia en nuestro país, debido principalmente a la fluctuación del precio del petróleo en los últimos años, la necesidad de diversificación de actividades productivas de la sociedad ecuatoriana, el incremento de los precios de los metales, y el gran potencial minero existente en diferentes lugares del territorio nacional. En este sentido, el oro es el metal de mayor trascendencia debido a su alta demanda y elevado precio en el mercado. Se observa en la Figura 1.1 que el precio del oro ha experimentado un incremento de aproximadamente 3 veces en los últimos 10 años, generando un mayor interés por la extracción y recuperación de este metal.

El oro es un metal de color amarillo suave que tiene la mayor ductilidad y maleabilidad de todos los metales. Por ello, muchas piezas hechas con oro están aleadas con otros metales para proporcionarles resistencia mecánica. El oro no es magnético y sus aleaciones exhiben el mismo comportamiento. Es uno de los metales menos reactivos, y exhibe una gran estabilidad y resistencia a la corrosión, aunque puede sufrir ataques de compuestos halogenados y de agua regia (1).



**Figura 1.1** Evolución del precio del oro en los últimos años (2).

El oro forma complejos muy estables con el ion cianuro, por lo que la utilización de éste para la disolución del metal a partir de las menas es muy común, como se explica detalladamente en el Capítulo 2.

Entre sus principales aplicaciones el oro ha sido utilizado en joyería, como respaldo del sistema monetario, y últimamente como metal de uso industrial y en medicinas. Su consumo en la manufactura de dispositivos electrónicos es cada vez mayor debido a su elevada conductividad eléctrica combinada con su ductilidad y maleabilidad. En medicina, se usa en forma de sales para elaborar medicamentos para tratar la artritis reumatoide y, en algunos casos, el cáncer (3). La Tabla 1.1 resume algunas propiedades físicas de ciertos metales.



Tabla 1.1  
Propiedades Físicas de Algunos Metales (1)

Metal	Densidad a 293 K [g/mL]	T de fusión [K]	T de ebullición [K]	Conductividad [S/m]
Oro	19.3	1336	2873	$4.55 \cdot 10^7$
Plata	10.5	1234	2223	$6.30 \cdot 10^7$
Cobre	8.92	1356	2583	$5.96 \cdot 10^7$

La recuperación de oro a partir de las menas se ha llevado a cabo desde hace muchos años, y diversas técnicas han sido desarrolladas a través del tiempo, tanto para la recuperación de oro mediante amalgamación, lixiviación con especies de cloro o cianuro, así como para la recuperación final del mismo, siendo las más conocidas en esta segunda etapa la adsorción en carbón activado y la cementación con cinc.

A pesar de esto, y dado que las menas presentan diferentes componentes, es necesario complementar el conocimiento existente con datos adicionales concernientes al tratamiento de menas específicas, con el fin de proveer a la industria minera ecuatoriana de éstos para que la recuperación del metal precioso sea ejecutada eficientemente.

Este estudio se enfoca en la recuperación del oro disuelto en soluciones alcalinas de cianuro mediante la adsorción en carbón activado y la cementación con cinc. El material portador del oro proviene de una mena originaria de la zona de Pacto, al noroccidente del Distrito Metropolitano de Quito.

En este proyecto se realiza la lixiviación de la mena bajo condiciones estándar preestablecidas, y posteriormente se estudia la eficiencia en la recuperación del oro, la cinética de la adsorción y de cementación, y la capacidad

de adsorción del carbón activado y de cementación del cinc. Esta investigación permitirá, a quienes están involucrados directamente trabajando esta mena, disponer de información experimental específica para el diseño y optimización de los procesos de extracción.

## CAPÍTULO 2

### FUNDAMENTOS TEÓRICOS

#### 2.1 Lixiviación del oro

##### 2.1.1 *Fundamentos de la lixiviación*

La lixiviación es el proceso en el cual se produce la disolución de una sustancia que se encuentra en fase sólida, y ésta pasa a una fase líquida. La lixiviación se utiliza con el propósito de recuperar metales o especies a partir de un mineral determinado (4).

Para llevar a cabo una lixiviación, es necesario que las fases sólida y líquida estén en íntimo contacto. De esta manera, la especie de interés se solubiliza transportándose de una fase hacia otra, separándose del material original. Esta separación se complementa posteriormente a través de procesos de filtración o de sedimentación de la solución que contiene el compuesto de interés (4).

Existen tres tipos de lixiviación. El primero consiste en la incorporación a una fase líquida de la sustancia de interés sin que exista reacción química. Por ejemplo, al poner en contacto arena de una playa en agua destilada, el cloruro de sodio presente en la arena se disuelve y pasa a la fase líquida sin que ocurra ningún cambio en la estructura química del cloruro de sodio. Adicionalmente, se puede tener lixivaciones que involucran una reacción sin oxidación puesto que el

componente de interés se encuentra ya en el estado de oxidación final. Por ejemplo, el óxido cúprico (CuO) con ácido sulfúrico reaccionan para formar sulfato de cobre y agua. El cobre con estado de oxidación +2, en forma insoluble pasa a formar el sulfato, que se disuelve fácilmente en agua. Por último, existen lixiviaciones que combinan la oxidación de la especie de interés y la acción de un ligando o agente formador de complejos que es el que permite mantener la especie oxidada en disolución. La lixiviación del oro con cianuro es un ejemplo de este último tipo de proceso, lo cual se explica con más detalle posteriormente.

### 2.1.2 *Cianuración de menas de oro*

Para lixiviar menas que contienen oro, se requiere de un oxidante y de un agente formador de complejos. Los agentes formadores de complejos más utilizados industrialmente son las sales de cianuro, por lo cual este proceso es conocido como cianuración (5).

Las ventajas de las sales de cianuro sobre otros lixiviantes incluyen su efectividad y selectividad en la recuperación del oro, su bajo costo y la alta estabilidad del complejo aurodicianuro,  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ , cuya constante de estabilidad tiene un valor de  $10^{39.3}$ , muy alto en comparación con otros complejos que puede formar el oro con otras especies (5,6); sin embargo, su empleo tanto a nivel industrial y de laboratorio implica la adopción de ciertos niveles de seguridad y de protección personal, debido a la alta toxicidad de este compuesto en medio ácido.

El oxígeno es el agente oxidante más empleado en la lixiviación del oro porque su potencial de oxidación es suficiente como para permitir la formación del

complejo  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  y, adicionalmente, es fácil de obtener a partir del aire, por lo que su costo es mínimo.

La sal de cianuro más utilizada en procesos de lixiviación es el cianuro de sodio, que se escoge principalmente por su alta solubilidad y fácil obtención. Su disociación en agua produce los iones cianuro y sodio de acuerdo a la reacción [2.1] (5):



Los iones cianuro en solución acuosa forman iones hidróxido y ácido cianhídrico según la ecuación [2.2]:



Se observa entonces que, según el principio de Le Châtelier, al añadir iones  $\text{OH}^-$  el equilibrio de la ecuación [2.2] se desplaza hacia la izquierda y, consecuentemente, aumentan el pH y la actividad del ion  $\text{CN}^-$ , mientras que la actividad de  $\text{HCN}$  disminuye. En contraste, al disminuir el pH, la reacción se desplaza hacia la derecha, y como consecuencia, la actividad del ion  $\text{CN}^-$  disminuye y se forma  $\text{HCN}$  que se desprende como gas. La actividad de  $\text{HCN}$  en solución, por tanto, disminuye cuando el pH aumenta (7).

El ácido cianhídrico es un gas soluble en agua y con una alta presión de vapor que tiene un  $K_a$  de  $4.9 \cdot 10^{-10}$  y un  $\text{p}K_a$  de 9.3 a 298 K, por lo que es un ácido

muy débil y su disociación es incompleta. Se disocia de acuerdo con la reacción [2.3]:



El pH representa un factor muy importante en el proceso de lixiviación con cianuro, puesto que su valor influye en el grado de disociación de la reacción [2.3]. Partiendo de dicha reacción se tiene (7):

$$K_a = \frac{[\text{CN}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCN}]} \quad [2.4]$$

$$\log K_a = \log[\text{CN}^-] + \log[\text{H}_3\text{O}^+] - \log[\text{HCN}]$$

$$-\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log K_a + \log[\text{CN}^-] - \log[\text{HCN}]$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]} \quad [2.5]$$

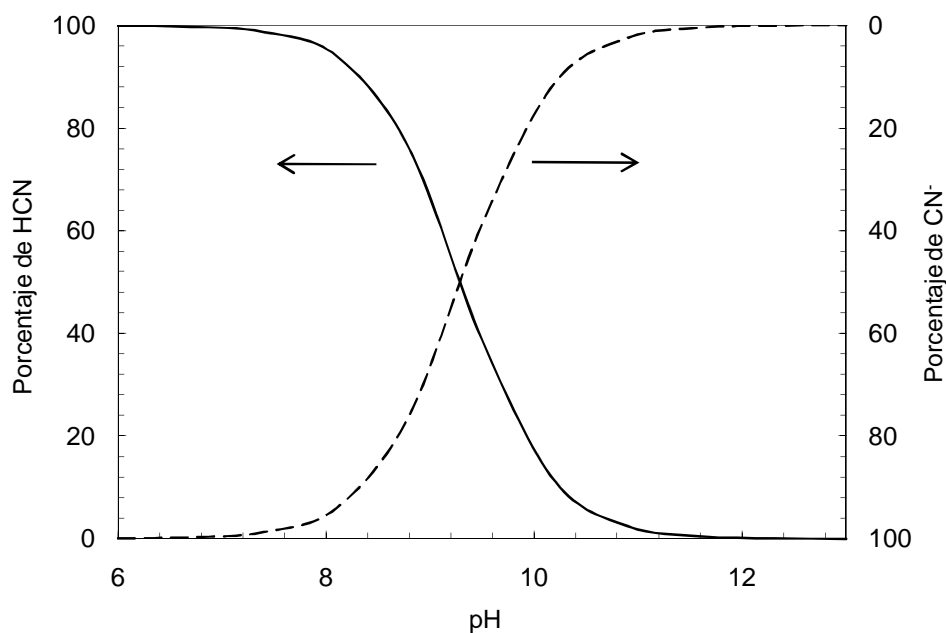
Esta expresión se conoce como la ecuación de Henderson-Hasselbach. Si las actividades del ion cianuro y del ácido cianhídrico son iguales, se tiene que:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log(1)$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a \quad [2.6]$$

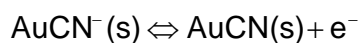
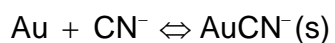
Con base en la ecuación [2.5] se puede graficar un diagrama de porcentaje de las dos especies de cianuro,  $\text{CN}^-$  y  $\text{HCN}$ , en función del pH, como

se muestra en la Figura 2.1. Por tanto, cuando las actividades del  $\text{CN}^-$  y  $\text{HCN}$  son iguales, el valor del pH es igual al valor del  $\text{pK}_a$ , y cada especie representa el 50% de la actividad total de cianuro en solución. A un pH mayor que 9.3, la actividad del ion  $\text{CN}^-$  predomina sobre la de  $\text{HCN}$ , evitando la eliminación de  $\text{HCN}$  como gas y favoreciendo la lixiviación del oro (6).

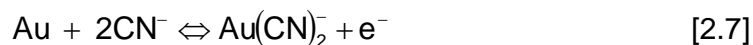


**Figura 2.1** Diagrama de distribución de  $\text{HCN}$  y  $\text{CN}^-$  con respecto al pH.

La disolución del oro es un proceso electroquímico, en el cual el oro se estabiliza en solución a través del siguiente mecanismo (9):



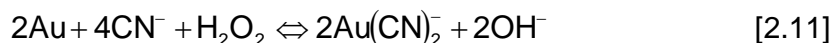
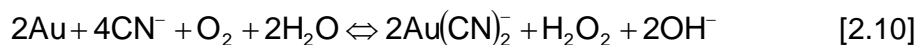
En una primera etapa el ion cianuro se adsorbe en la superficie del oro. Luego, se forma cianuro de oro sólido por la oxidación del metal. Finalmente, interviene otro ion cianuro que forma el complejo soluble aurodicianuro. La reacción global neta de este mecanismo se presenta en la reacción [2.7].



La reacción anódica [2.7], donde el oro se oxida, es complementada por las siguientes reacciones catódicas:



El proceso global de disolución del oro en soluciones cianuradas y alcalinas, que incluye las reacciones anódica y catódica, está descrito entonces por las siguientes reacciones paralelas (5):



La reacción [2.10] resultante de la suma de las semireacciones [2.7] y [2.8] describe la disolución del oro se produce cuando éste reacciona con el ion cianuro, oxígeno molecular y agua para formar el complejo soluble aurodicianuro, peróxido de hidrógeno e iones hidróxido considerando un medio básico.

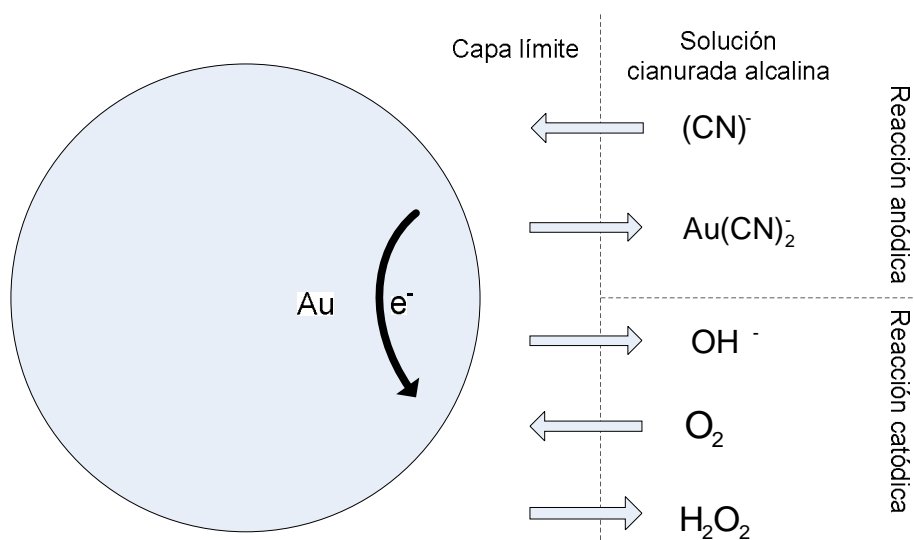


A su vez, la reacción [2.11] que proviene de la suma de las semireacciones [2.7] y [2.9] describe una reacción paralela en donde intervienen el oro, cianuro y el peróxido de hidrógeno formado en la reacción anterior, para producir el complejo aurodicianuro e iones hidróxido.

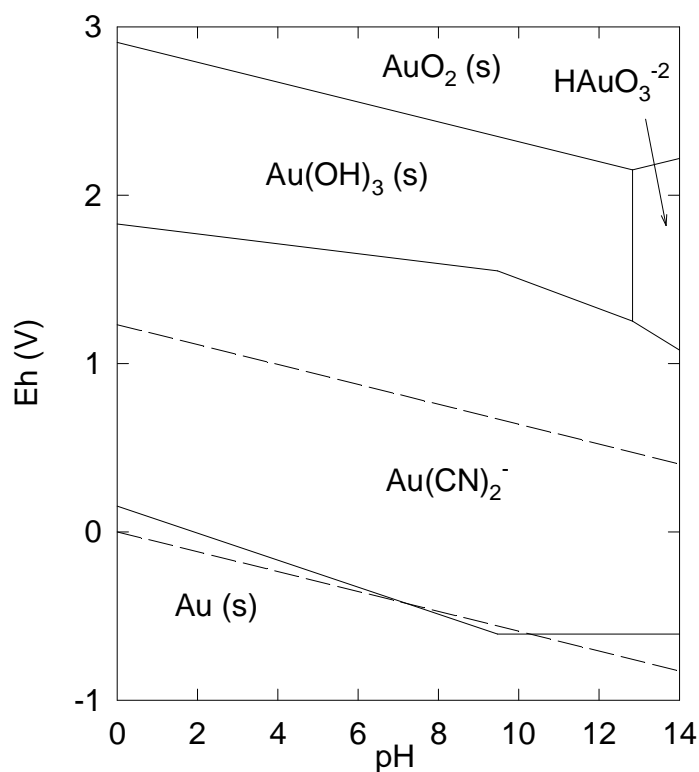
Es notorio que el peróxido de hidrógeno producido en la primera reacción se consume como reactivo en la segunda y que ambas reacciones provocan un aumento en el pH debido a la formación de los iones hidroxilo  $\text{OH}^-$ .

La Figura 2.2 ilustra el fenómeno electroquímico de la disolución de oro en medio alcalino de cianuro en presencia de oxígeno.

La Figura 2.3 es un diagrama Eh-pH para el sistema Au-CN- $\text{H}_2\text{O}$  a 298 K asumiendo una actividad de  $10^{-5}$  para las especies de oro, y  $4 \cdot 10^{-2}$  para el cianuro. Las líneas entrecortadas representan los límites de estabilidad del agua. Se aprecia que para la zona de estabilidad del agua, el aurodicianuro es la especie predominante.



**Figura 2.2** Diagrama electroquímico de la disolución de oro en medio alcalino de cianuro en presencia de oxígeno de acuerdo con la Reacción [2.10].



**Figura 2.3** Diagrama Eh-pH para el sistema Au-CN-H<sub>2</sub>O a 298 K asumiendo una actividad de  $10^{-5}$  para las especies de oro, y  $4 \cdot 10^{-2}$  para el cianuro (8).

### 2.1.3 Factores que afectan la cianuración del oro

Los factores que afectan la disolución del oro en fase líquida incluyen la actividad de cianuro y oxígeno disuelto, el pH, la temperatura, la agitación y las características del mineral, como el área de oro expuesta y la presencia de iones adicionales en solución.

La lixiviación del oro es influenciada positivamente por una alta concentración de cianuro, debido a la difusión que experimenta esta sustancia hacia la superficie del metal para que se dé la reacción con éste. La

concentración requerida de cianuro generalmente es mayor a la estequiométrica debido a la presencia de otros minerales que compiten con el oro por el ion cianuro. Entre ellos se encuentran los iones sulfuro, cobre, hierro, arsénico, antimonio y azufre elemental, entre otros. Con el fin de evitar este tipo de inconvenientes se realiza una preaireación para producir la oxidación del mineral y permitir la adecuada extracción del oro, y se utiliza un exceso de cianuro que disminuya el efecto de estos iones secundarios (5).

Las especies de cianuro pueden ser oxidadas a cianatos en presencia de un agente oxidante. Esto disminuye la cantidad de cianuro libre disponible para reaccionar con el oro, por lo que esta oxidación debe ser minimizada. En general, la cinética de este tipo de reacciones es lenta en soluciones cianuradas aireadas y, consecuentemente, no presenta un problema para el proceso (5).

La concentración de oxígeno afecta la disolución del oro, ya que mientras mayor sea la cantidad de oxígeno disuelto, la disolución del metal precioso será también mayor. Asimismo, la temperatura favorece la disolución del mineral al aumentar la velocidad de difusión de las especies envueltas en el proceso. Sin embargo, disminuye la solubilidad del oxígeno en el agua. A valores de pH entre 9 - 9.5 se maximiza la disolución del oro, pero para evitar liberación de cianuro de hidrógeno, el pH de operación es siempre mayor a este valor. De esta forma se evitan considerables pérdidas económicas y peligros para la salud debido a la eliminación de este compuesto en forma de gas (5).

Un factor adicional a considerar es el área superficial expuesta del oro. Ésta presenta una relación directamente proporcional con la velocidad de disolución del metal, por tal motivo, los procesos de molienda y trituración, desempeñan un rol fundamental en la creación de partículas finas de mineral que

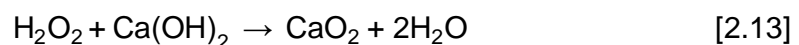
permitan exponer el oro y su superficie para reaccionar con el cianuro. Al igual que el área superficial, la agitación favorece la disolución del oro al disminuir el espesor de la capa límite de difusión, reduciendo así la limitación generada por el transporte de masa (5).

Generalmente, junto con el oro, se recupera también plata a una velocidad de disolución mucho menor. Este metal muestra un comportamiento similar al del oro cuando reacciona con el ion cianuro de acuerdo con la reacción:



Para la recuperación de ambos metales preciosos, y para compensar el cianuro que se consume por la lixiviación de otras especies, llamadas cianicidas, se utiliza un exceso de cianuro que asegura la más alta extracción posible de ellos a partir del mineral (5).

La forma de regular el pH también es una variable a considerar. El hidróxido de sodio es un agente soluble, mientras que el hidróxido de calcio, que se encuentra en forma de suspensión, a valores de pH mayores a 12 puede generar peróxido de calcio, que puede precipitar sobre las superficies expuestas del oro pasivando así su superficie. La formación del peróxido de calcio se lleva a cabo de acuerdo con la reacción [2.13] (10):

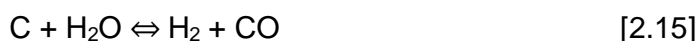


## 2.2 Adsorción de oro disuelto en soluciones alcalinas de cianuro con carbón activado

La adsorción en carbón activado del oro disuelto en soluciones alcalinas de cianuro es uno de los métodos utilizados para la recuperación del metal en solución. La alta capacidad de adsorción de este material permite concentrar el oro extraído al adsorber éste de una solución lixiviada y luego, mediante una desorción en un volumen menor, aumentar su concentración con el fin de recuperar con mayor eficiencia el metal precioso a través de un proceso de cementación con cinc o mediante métodos electroquímicos (5).

### 2.2.1 Producción de carbón activado

Cualquier material que contenga carbono puede ser utilizado como materia prima para la producción de carbón activado. Entre las principales sustancias utilizadas con este objetivo se encuentran cáscaras, madera, frutas y sus semillas, todo tipo de desechos agroindustriales entre otros (11). En una primera etapa, la materia prima es pirolizada, o carbonizada, en atmósfera inerte a una temperatura entre 700-900 K y posteriormente, en una segunda etapa, se realiza el proceso de gasificación o activación en atmósfera oxidante a 1000-1300 K, utilizando vapor, CO<sub>2</sub>, o una combinación de éstos durante el cual se genera una alta área superficial específica al eliminarse parte del carbono que conforma la biomasa en forma de CO, de acuerdo con las siguientes reacciones (12):



### 2.2.2 *Propiedades físicas y químicas del carbón activado*

El proceso de activación confiere al carbón la capacidad de adsorción al crear en él una estructura porosa interna y un área superficial muy alta (1000-1500 m<sup>2</sup>/g), con un tamaño de microporos de 0.5-1 nm (11). De esta forma, los poros cilíndricos se clasifican de acuerdo al radio de los mismos, y los poros con forma de ranura según la distancia entre las paredes de éstos (13); así, los microporos presentan una dimensión menor o igual a 2 nm, los mesoporos están en el rango de 2 a 50 nm y los macroporos una dimensión mayor o igual a 50 nm (14).

El carbón activado presenta también ciertas propiedades químicas que le permiten adsorber sustancias en su superficie. Ésta exhibe imperfecciones que ocasionan un dipolo capaz de atraer moléculas polares o iones, creando así los llamados sitios activos. Adicionalmente, la existencia de grupos funcionales y de materia inorgánica residual del proceso de carbonización en la superficie del carbón pueden afectar su actividad (5).

Otras propiedades importantes son la acidez y el estado de oxidación de los átomos de carbono superficiales. Estas características influyen en la capacidad del carbón activado de donar o capturar electrones y en el probable estado de oxidación de las especies adsorbidas (11).

### 2.2.3 *Fundamentos de la adsorción*

La adsorción es el fenómeno en el cual interactúan un adsorbente y un adsorbato, mediante la acción de fuerzas intermoleculares que atraen al segundo hacia la superficie del primero. En el caso específico de la adsorción del oro en carbón activado, éste actúa como adsorbente, mientras que el adsorbato es el

complejo aurodicianuro,  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ . La interacción entre adsorbente y adsorbato se debe a la formación de enlaces químicos, también llamada quimisorción, o a la adsorción física, provocada por las fuerzas de Van der Waals, en la cual el peso molecular o polaridad de las moléculas provoca que éstas sean atraídas con mayor o menor fuerza frente a otras (15).

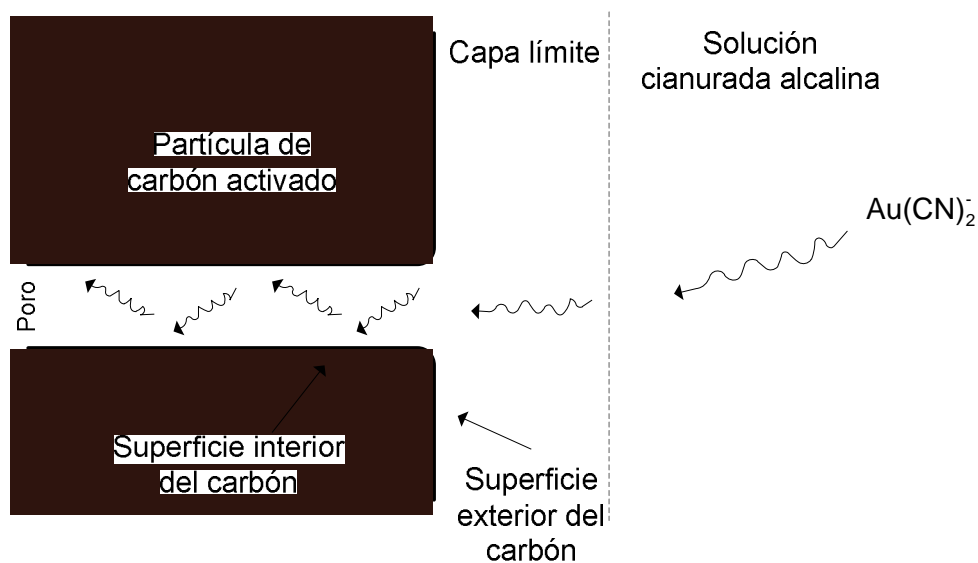
Muchas teorías se han propuesto con el fin de explicar la adsorción del oro en carbón activado. Una de ellas describe este fenómeno como la adsorción de oro metálico; otra, en cambio, la describe como la adsorción molecular de AuCN. Sin embargo, la que más aceptación ha tenido es aquella que sostiene que es el complejo aurodicianuro,  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ , la especie adsorbida en la superficie del carbón activado (5).

#### 2.2.4 Factores que afectan la adsorción

Entre los factores físicos que afectan la adsorción se encuentran el tipo y tamaño del carbón activado: un carbón con mayor grado de gasificación posee una mayor capacidad de adsorción, pero su resistencia mecánica al desgaste se ve reducida y las pérdidas en el proceso son mayores. Adicionalmente, el tamaño de las partículas del carbón influye en la cinética del proceso; así, mientras menor sea el tamaño de éstas, mayor será la velocidad de adsorción porque disminuye la longitud promedio del poro. La capacidad de adsorción es la misma debido a que el tamaño tiene un efecto muy reducido en el área superficial específica (5). Además, la adsorción está limitada por las moléculas del adsorbato cuando su tamaño es mayor al tamaño del poro del adsorbente (15).

La agitación favorece la difusión del oro en fase líquida a través de la capa límite sólido-líquido, permitiendo el acceso del metal a la superficie del carbón. En contraste, la presencia de sólidos en la solución altera el proceso de adsorción, puesto que éstos impiden una adecuada transferencia de masa, alterando de este modo la eficiencia de la agitación. La Figura 2.4 representa el proceso de difusión del complejo aurocianuro en los poros del carbón activado (5).

El cianuro libre provoca una disminución en la velocidad de adsorción y capacidad de carga del carbón, debido a que compite por los sitios activos del carbón. En adición, un pH bajo permite velocidades de adsorción y capacidades de carga altas, pero el pH está limitado por la liberación de HCN a pH bajo (5).



**Figura 2.4** Diagrama de la difusión del complejo aurocianuro en los poros del carbón activado.



Entre los factores químicos que afectan la adsorción se encuentra también la temperatura. La adsorción es un proceso exotérmico, por lo que un aumento de temperatura provoca el fenómeno inverso, es decir, una desorción, en la cual el adsorbato regresa a la fase líquida, principio utilizado industrialmente en los procesos de recuperación de oro adsorbido en carbón activado (5).

Debe considerarse también la relación entre oro y plata presentes en el mineral, pues una alta concentración de plata provoca que ésta compita por los sitios activos del carbón y disminuye la eficiencia de recuperación de oro. De esta manera, para minerales con alta concentración de plata se prefiere la recuperación mediante cementación con cinc (16). Una baja concentración de plata no representa un problema en el proceso puesto que la cantidad que se adsorbe es baja y porque el complejo aurocianuro es capaz de desplazar esta pequeña cantidad de plata adsorbida (5).

Otros metales que afectan en el proceso de adsorción son cobre y mercurio, siendo este último el que más fuertemente compite con el oro. Por ello, es importante considerar la cantidad de mercurio presente en el mineral pues esta sustancia puede ser adsorbida y desorbida, al igual que el oro. En general, el mercurio no causa inconvenientes de consideración porque su concentración en los minerales es muy pobre y su solubilidad es baja. A pH alcalino y alta concentración de cianuro libre la adsorción del cobre es pobre, por lo que su interferencia en la adsorción del oro no es considerable si el mineral no contiene altas cantidades de esta sustancia (5).

### 2.2.5 Cinética de la adsorción

La cinética del proceso de adsorción permite determinar la cantidad de adsorbato que se recupera en un tiempo establecido. En el caso de la recuperación del oro, la cinética se utiliza con el propósito de modelar el fenómeno y diseñar los procesos para la adsorción de esta sustancia en carbón activado. Los datos experimentales se analizan de acuerdo a dos modelos, a saber: el modelo cinético de Elovich y el modelo cinético de Urbanic.

El modelo de Elovich describe un caso de quimisorción a través de la ecuación (17):

$$r = \frac{dq}{dt} = a e^{-bq} \quad [2.16]$$

donde  $r$  es la velocidad de adsorción [ $\text{mg}_{\text{Au}}/(\text{g}_c \cdot \text{h})$ ],  $q$  es la cantidad de adsorbato adsorbido en el carbón [ $\text{mg}_{\text{Au}}/\text{g}_c$ ],  $t$  es el tiempo [h],  $a$  es la velocidad de adsorción inicial [ $\text{mg}_{\text{Au}}/(\text{g}_c \cdot \text{h})$ ] y  $b$  es la constante de desorción [ $\text{g}_c/\text{mg}_{\text{Au}}$ ]. Tanto  $a$  y  $b$  son factores que dependen de la temperatura, pues incluyen la energía de activación y la probabilidad de adherencia de las moléculas (18). Aplicando las condiciones de frontera para  $t = 0$  cuando  $q = 0$  y  $t = t$  cuando  $q = q$  e integrando la ecuación [2.15], se obtiene la forma simplificada (17):

$$q = \left(\frac{1}{b}\right) \ln(ab) + \left(\frac{1}{b}\right) \ln(t) \quad [2.17]$$

Como se observa en la ecuación [2.16], una gráfica de  $q$  versus  $t$  en escala logarítmica producirá una línea recta si el fenómeno estudiado se efectúa de acuerdo a este modelo.

En el modelo cinético propuesto por Urbanic, la velocidad de adsorción está descrita mediante la ecuación [2.17], en donde se plantea que dicha velocidad de adsorción es inversamente proporcional al tiempo y depende de la velocidad inicial de adsorción (19):

$$r = \frac{x}{m} = R \frac{1}{\frac{R}{M} t + 1} \quad [2.18]$$

donde  $r$  es la velocidad de adsorción [ $\text{mg}_{\text{Au}}/(\text{g}_c \cdot \text{h})$ ],  $x/m$  es la capacidad de adsorción del carbón [ $\text{mg}_{\text{Au}}/\text{g}_c$ ],  $t$  es el tiempo [h],  $R$  es la velocidad de adsorción inicial [ $\text{mg}_{\text{Au}}/\text{g}_c$ ] y  $M$  es una constante del modelo [ $\text{mg}_{\text{Au}}/\text{g}_c$ ]. Con el fin de verificar experimentalmente la validez de este modelo, luego de arreglos algebraicos, la ecuación [2.18] puede expresarse así (20):

$$\frac{t}{\frac{x}{m}} = \frac{t}{M} + \frac{1}{R} \quad [2.19]$$

Para el análisis, una gráfica de  $t/(x/m)$  versus  $t$ , que tiene la forma de una ecuación lineal, según la ecuación [2.19], permite comprobar si los datos recolectados concuerdan o no con este modelo de cinética.

### 2.2.6 Isotermas de adsorción

La capacidad de carga en el equilibrio del proceso de adsorción se describe a través de isotermas. Este tipo de gráfica muestra la relación que existe entre la cantidad de adsorbato que atrapa el adsorbente, que es la fase sólida, y la cantidad de material a ser adsorbido que permanece en solución, es decir, en fase líquida a una determinada temperatura (4,15).

El fenómeno de adsorción generalmente puede ser descrito por tres tipos de isotermas: la isoterma lineal, la isoterma de Freundlich y la isoterma de Langmuir (4). La isoterma lineal de adsorción describe este fenómeno de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$q = K \cdot c \quad [2.20]$$

donde  $q$  es la masa de adsorbato por masa de adsorbente en el equilibrio [ $\text{mg}_{\text{Au}}/\text{g}_c$ ],  $K$  es una constante experimental [ $\text{L}/\text{mg}$ ], y  $c$  es la masa de adsorbato por volumen de solución en el equilibrio [ $\text{mg}_{\text{Au}}/\text{L}$ ] (4). La cantidad adsorbida es, por tanto, proporcional a la concentración en la fase líquida (15).

La isoterma de Freundlich es una ecuación empírica que describe la adsorción en una superficie heterogénea, donde la adsorción se produce primero en los sitios de mayor fuerza de atracción y, a medida que el cubrimiento de la superficie aumenta, la fuerza de atracción disminuye. La ecuación de esta isoterma tiene una forma exponencial:

$$q = K_F \cdot c^n \quad [2.21]$$

donde  $K_F$  es la cantidad de oro que se adsorbe en el carbón en el equilibrio por unidad de concentración del adsorbato  $[\text{mg}/(\text{g}(\text{L}/\text{mg}))^n]$  y las variables restantes representan las mismas unidades indicadas para la isoterma lineal. Una gráfica de  $q$  vs  $c$  en escalas logarítmicas tendrá la forma de una recta y se usa para determinar la validez de esta isoterma:

$$\log q = \log K + n \log c \quad [2.22]$$

La isoterma de Langmuir tiene una base teórica y parte de la premisa de que el número de sitios activos es constante y tienen la misma energía, que se forma únicamente una capa de adsorbato sobre la superficie del adsorbente y que la adsorción es reversible (4). La ecuación que describe este tipo de adsorción es (21):

$$q = \frac{Q \cdot K_L \cdot c}{1 + K_L \cdot c} \quad [2.23]$$

donde  $Q$  es la cantidad máxima del adsorbato por unidad de peso de adsorbente que se requiere para formar una monocapa  $[\text{mg}/\text{g}]$  y  $K_L$  es la constante de afinidad de los sitios activos  $[\text{L}/\text{mg}]$ . El resto de símbolos tienen el mismo significado de las isotermas anteriores. En caso de que esta isoterma sea válida, una gráfica  $1/q$  versus  $1/c$  mostrará una tendencia lineal:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{Q \cdot K_L} \frac{1}{c} + \frac{1}{Q} \quad [2.24]$$

Además, el parámetro de equilibrio,  $R_L$ :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot c_0} \quad [2.25]$$

se utiliza para interpretar las características de esta isoterma. Así, para valores de  $R_L$  mayores a 1, la isoterma es desfavorable; para valores entre 0 y 1, la isoterma es favorable; si es igual a 1, la isoterma es lineal; y, por último, si tiene un valor de 0, el proceso de adsorción es irreversible (21).

### 2.2.7 Balance de masa

Con el objetivo de conocer la cantidad de adsorbato que se ha logrado extraer a través de la adsorción se realiza, en primer lugar, un balance de masa alrededor del sistema constituido por la solución inicial con el adsorbato y el adsorbente original, contenidos ambos en un reactor por lotes con agitación continua. La ecuación correspondiente es (4):

$$q_f \cdot M_f + c_{Au,f} \cdot S_f = q_0 \cdot M_0 + c_{Au,0} \cdot S_0 \quad [2.26]$$

donde  $q$  representa la carga de adsorbato del carbón activado [ $mg_{Au}/g_c$ ],  $c$  es la concentración del adsorbato en la fase líquida [ $mg_{Au}/L$ ],  $M$  es la cantidad de adsorbente [ $g$ ],  $S$  es el volumen de solución [ $L$ ], y los subíndices 0 y f representan el estado inicial y final de las variables señaladas, respectivamente.

### 2.2.8 Porcentaje de adsorción

La resolución del sistema de dos ecuaciones conformado por la isoterma de adsorción, [2.20], [2.22] ó [2.24], y la ecuación del balance de masa, [2.26], proporciona la cantidad de adsorbato que se ha logrado extraer en el equilibrio y el porcentaje respectivo en relación con su concentración inicial en la fase líquida (4):

$$\% \text{ de extracción} = \frac{C_{Au,0} - C_{Au,f}}{C_{Au,0}} \times 100 \quad [2.27]$$

donde los símbolos representan las mismas variables señaladas en la Sección anterior.

## 2.3 Cementación con cinc

El cinc (Zn) ha sido utilizado desde el inicio del proceso de cianuración para la recuperación de oro en solución, debido a su reactividad con el cianuro junto con su capacidad de llevar a cabo reacciones de sustitución (5).

El cinc puede ser utilizado para recuperar oro tras un proceso de adsorción con carbón activado, o directamente tras la filtración de la solución cargada con oro, llamada solución preñada, dependiendo de las condiciones del material y de la escala de la industria (5,16).

### 2.3.1 *Propiedades físicas y químicas del cinc*

El cinc es un metal blanco-plateado y quebradizo, conocido desde la antigüedad por sus aleaciones con el cobre, y habitualmente se lo encuentra en la naturaleza en forma de compuestos como óxidos, sulfuros y silicatos (22).

Este metal tiene un peso molecular de 65.38 g/mol, y su estructura cristalina es hexagonal. Adicionalmente, tiene una gravedad específica de 7.14, una temperatura de fusión de 693 K y de ebullición de 1179 K. Es insoluble en agua, pero soluble en ácidos y agentes alcalinos, como hidróxido de sodio o potasio (23).

### 2.3.2 *Fundamentos de la cementación con cinc*

La cementación es la precipitación de un metal por la acción de otro al realizar una reacción electroquímica de sustitución. Es un proceso que ha sido ampliamente utilizado para la recuperación de oro, hasta la aparición de los métodos que utilizan carbón activado (24). Estos procesos de adsorción en carbón, de todos modos, requieren una posterior etapa de recuperación generalmente llevada a cabo con cinc o con procesos electrolíticos. Actualmente entre el 25 y 30% del oro del mundo sigue siendo recuperado mediante tratamiento directo con cinc. (5).

Es importante mencionar que la cementación con cinc sigue siendo la mejor opción bajo ciertas condiciones de operación, como minerales con alto contenido de plata, materiales muy arcillosos, o una escala de producción no muy alta que justifique la inversión en implementación de procesos con carbón activado (24).



El proceso que utiliza cinc en polvo y requiere una etapa de deaireación que reduzca la cantidad de oxígeno disuelto a valores menores a 0.5 mg/L es el más ampliamente utilizado en instalaciones industriales tecnificadas, y se conoce como el proceso Merrill-Crowe (16).

En procesos rudimentarios a baja escala y con poco desarrollo tecnológico la cementación con cinc se realiza utilizando viruta de cinc y la solución se añade sin ningún tipo de pretratamiento para eliminar el oxígeno disuelto.

Para la producción a escala industrial del cinc, se parte de depósitos de óxido de cinc (ZnO), el cual se hace reaccionar con coque en un reactor vertical que opera a temperaturas de entre 1400 – 1700 K. Estas temperaturas se alcanzan por la combustión del coque añadido con aire. Además, bajo estas condiciones, el oxígeno presente oxida el coque, dando lugar a la siguiente reacción de reducción:



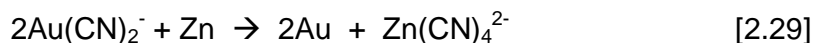
Considerando que la temperatura de ebullición del cinc es de 1179 K, a las temperaturas de operación del reactor se obtiene cinc gaseoso, el cual se pasa a un condensador de aspersion, utilizando principalmente plomo como material de enfriamiento por su capacidad de reducir la actividad del cinc de modo que no vuelva a su estado de óxido y obtener finalmente el cinc con una pureza de hasta 98.5% o más, y poder así formar lingotes para la venta o para posteriores procesos (22).

Las virutas de cinc pueden ser obtenidas como desechos de procesos de producción que se realicen con este metal, como el formado o limado, en la

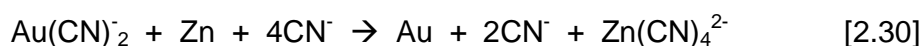
misma fabricación, o simplemente producidos por medio de raspado de lingotes o planchas que producen las virutas con especificaciones mucho más definidas que las formas y tamaños aleatorios que se puede tener al utilizar desechos.

### 2.3.3 *Mecanismo y cinética de la cementación*

Se ha propuesto dos reacciones que describen el comportamiento de las especies durante la cementación de oro en forma de complejo aurodicianuro utilizando cinc. Una de ellas es (24):



Alternativamente, se ha propuesto otra reacción (5), que es más representativa respecto a las condiciones de operación y estequiometría de la reacción. La ecuación [2.30] presenta la participación de los cianuros como canalizadores de la reacción:



en donde se puede apreciar que el cinc, además de precipitar al oro, se disuelve con cianuro, y consecuentemente consume esta especie.

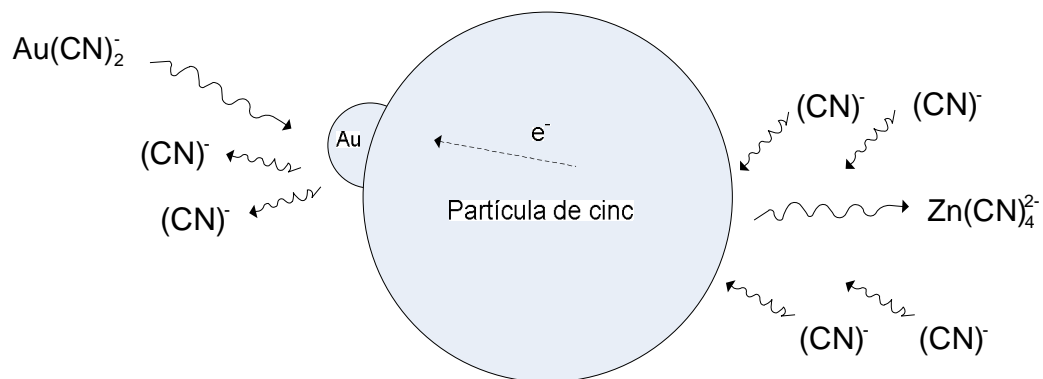
Para analizar la cinética del proceso, es necesario considerar la existencia de 5 pasos elementales dentro del sistema de reacción (5):

- 1) Transporte de masa del cianuro de oro y cianuro libre hacia la superficie del cinc.
- 2) Adsorción del cianuro de oro en la superficie del cinc.

- 3) Transferencia de electrones entre el cianuro de oro adsorbido y el cinc. Simultáneamente ocurren una disociación del cianuro de oro y la formación del complejo cianuro-cinc.
- 4) Desorción del complejo cianuro-cinc de la superficie del cinc.
- 5) Transferencia de masa de las especies del complejo cianuro-cinc a la solución.

Estos pasos elementales se pueden apreciar en el esquema presentado en la Figura 2.5.

Mediante investigaciones realizadas con electrodos de disco rotatorio se ha determinado que, bajo condiciones normales de operación, el paso que determina la velocidad del proceso es la difusión de película del complejo cianuro-oro hacia la superficie del cinc (5).



**Figura 2.5** Diagrama de la reacción de cementación del oro con cinc en función de la reacción [2.30].

Para el análisis de capacidad de cementación, se puede también hacer isotermas que pueden ser lineales, exponenciales o tipo Langmuir, que ya fueron explicadas en la Sección referente al carbón activado. Consecuentemente, se puede también aplicar las ecuaciones [2.20], [2.22] y [2.24] para modelar las gráficas.

El objetivo principal de la construcción de las isotermas aplicadas a la cementación es determinar la máxima capacidad de cinc para precipitar oro en solución.

#### *2.3.4 Factores que afectan la cementación*

Entre los principales factores físicos determinantes en la cementación se puede contar, primeramente, el área superficial por unidad de masa. Su influencia se debe a la utilización de polvo o virutas, y las dimensiones de las mismas. El polvo de cinc tiene un área superficial varios cientos de veces superior al de las virutas. Las impurezas que puede haber en el cinc también afectan al proceso por reacciones paralelas o causar pasivación. Adicionalmente, materiales ajenos como residuos de otras operaciones, sólidos finos presentes tras filtración y especies orgánicas como ácidos húmicos pueden afectar significativamente en la cementación (5,16).

Como se estableció en la Sección 2.3.3, la cinética de este proceso está determinada por el transporte de materia del oro hacia la superficie del cinc. El fenómeno de la difusión de un material a través de otro está regido por la ley de Fick:

$$J_A = -D_{AB} \frac{dC_A}{dx} \quad [2.31]$$

donde  $J_A$  es el flujo molar por unidad de área por unidad de tiempo de un componente A [ $\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ ],  $D_{AB}$  es el coeficiente de difusión de A en B [ $\text{m}^2/\text{s}$ ],  $C_A$  es la concentración de A [ $\text{mol}/\text{m}^3$ ] y  $dC_A$  es el diferencial de concentración de A a lo largo de un diferencial de distancia  $dx$  en el sentido del eje en que se realiza la difusión (25).

Considerando que la fuerza impulsora de dicha difusión es un diferencial de concentración, se puede notar que mientras mayor es la concentración de oro, mayor es la tasa de transporte de masa, y consecuentemente la cinética del proceso será más rápida (5).

Tomando en cuenta el hecho de que el cianuro libre forma parte de la reacción de cementación, su concentración es también importante. Existe un rango crítico de este parámetro, que para soluciones de  $\text{pH} = 10.5$  está entre  $1 \cdot 10^{-3}$  y  $4 \cdot 10^{-3}$  M. Bajo este rango, el proceso no es controlado por la difusión de oro hacia el cinc y empieza a ser dominado por la difusión de cianuro libre hacia el cinc. Con estas circunstancias, se tiene una pasivación de la reacción por formación de hidróxido de cinc en la superficie que impide una adecuada transferencia de masa. Adicionalmente, una cantidad excesiva de cianuro libre produce un consumo innecesario de cinc (5,16).

El cinc puede disolverse en la solución de cianuro y, consecuentemente, a mayor cantidad de iones de cinc en solución, menor será la cantidad disponible del cinc metálico. Muy altas concentraciones de éste hacen que se forme hidróxido de cinc con mayor facilidad (24), y de este modo se tenga nuevamente

una pasivación de la reacción por reducción de la transferencia de masa hacia la superficie del cinc metálico (5).

La temperatura es otro factor importante en el proceso, lo cual se explica por la ley de Arrhenius. A pesar del incremento en la cinética de la reacción, también hay un incremento notable en la tasa de transferencia de masa, lo cual hace que el proceso global se vea acelerado a mayor temperatura, por incremento del coeficiente de difusión de la Ley de Fick (5, 25).

Adicionalmente, altas temperaturas determinan una menor concentración de oxígeno disuelto en la solución. La presencia de oxígeno disuelto va en detrimento de la cementación, pues la reducción del oxígeno compite con la reducción del oro. Este efecto es significativo para concentraciones de oxígeno mayores a 1 mg/L. Valores altos de oxígeno disuelto favorecen la redisolución en cianuro del oro ya precipitado y la formación de óxido hidratado de cinc, también conocido como precipitado blanco (5,16,24).

El pH óptimo de la solución con que se trabaja está en un rango entre 11.5 y 11.9. Sin embargo, investigaciones recientes muestran que variaciones de pH en un rango entre 9 y 12 no son significativas para la cementación. Se debe tener, sin embargo, precaución ante la posible liberación de cianuro de hidrógeno, HCN, por lo que se trabaja con un pH aproximado de 10.5, el cual viene dado directamente tras el proceso de lixiviación. Esto, además, ayuda a prevenir formación de hidróxido de cinc, pasivante de la reacción (5,24).

Finalmente, es necesario mencionar la importancia de la presencia de iones en solución. El plomo, comúnmente encontrado en estas soluciones, tiene un efecto positivo favoreciendo la activación de la superficie del cinc. Hay efectos similares con otros metales como mercurio, telurio, bismuto, cadmio y cobre. Así,

no es raro que deliberadamente se añada sales de plomo en procesos industriales. La concentración de sulfuros afecta negativamente el proceso y sobre concentraciones de 20 mg/L puede detenerlo completamente por formación de sulfuro de cinc en la superficie. Sin embargo, los sulfuros en bajas concentraciones pueden reducir el consumo de cinc. Se ha mostrado también que la presencia de antimonio, cobre, níquel y cobalto puede ser perjudicial para el proceso. El mercurio puede ayudar en la precipitación a concentraciones bajas, pero presenta problemas posteriores para filtración si su concentración aumenta (5,16,24).

### 2.3.5 Balance de masa

Considerando al cinc y la solución de oro como un sistema global confinado en un reactor por lotes agitado continuamente, y que la cantidad de oro debe mantenerse constante en el sistema, puede hacerse el siguiente balance de masa:

$$V \cdot C_{Au,0} = V \cdot C_{Au,f} + \frac{m_{Au,cem}}{PM_{Au}} \quad [2.32]$$

donde se considera que el cinc añadido está inicialmente libre de oro, y que el volumen  $V$  [L] de la solución portadora de oro, no cambia durante el proceso por la extracción de muestras o por evaporación;  $C_{Au,0}$  [mol<sub>Au</sub>/L] es la concentración inicial de oro en la solución;  $C_{Au,f}$  [mol<sub>Au</sub>/L] es la concentración final de oro en solución;  $m_{Au,cem}$  es la masa cementada de oro [g], y  $PM_{Au}$  es el peso molecular del oro, es decir, 196.967 g/mol (24).

### 2.3.6 Porcentaje de cementación

Es necesario definir un término que relacione la cantidad de oro tras un tiempo de cementación, y la cantidad inicial. Así, se puede entonces determinar un porcentaje de cementación como sigue:

$$\% \text{ Cementación} = 100 \times \left( 1 - \frac{C_{\text{Au},f}}{C_{\text{Au},0}} \right) \quad [2.33]$$

donde la nomenclatura y unidades utilizadas son las mismas que en el balance de masa del sistema.



## CAPÍTULO 3

### TÉCNICAS EXPERIMENTALES

#### 3.1 Lixiviación

##### 3.1.1 Equipos y reactivos

El equipo donde se realiza la lixiviación es un reactor con un volumen total de 0.232 m<sup>3</sup>, con sistema de agitación mecánica y se muestra en la Figura 3.1. El reactor está constituido por un tanque de 71 cm de alto y 61 cm de diámetro interno de una plancha de acero al carbón de 3 mm de espesor, donde se coloca el mineral a ser lixiviado, soportado por tres patas del mismo material con cuatro deflectores en cruz de 5 cm de ancho y 60 cm de largo en su interior, y un cono truncado en su parte inferior que termina en una válvula de bola de 2 ½". Además, cuenta con un motor eléctrico trifásico de 1 HP de potencia que suministra energía al agitador, que se muestra en la Figura 3.2. El agitador mueve la pulpa de abajo hacia arriba para evitar la formación de zonas muertas. El reactor se carga por su parte superior, mientras que la descarga se hace mediante la válvula de bola.

Para cargar el material se utiliza palas y baldes plásticos. Para la toma de muestras, se requiere de vasos de precipitación y embudo pequeño. Los posteriores análisis necesitan un soporte universal, anillo metálico para embudo, papel filtro, tiras de papel medidoras de pH, y frascos tapados de almacenamiento

de muestras. Es recomendable usar guantes de látex y de protección industrial durante el proceso, además de un ventilador que garantice una adecuada circulación de aire en la habitación.



**Figura 3.1** Fotografía del reactor de lixiviación.



**Figura 3.2** Fotografía del agitador y deflectores en el interior del reactor de lixiviación.

Los reactivos que se utiliza en este procedimiento son agua, hidróxido de sodio o calcio y cianuro de sodio, además del mineral a lixiviar.

### 3.1.2 *Técnica experimental*

El proceso de lixiviación inicia por pesar la cantidad de la mena a lixiviar y la cantidad de agua que se desea añadir para este proceso. Las cantidades relativas pueden variar, pero generalmente se opera con una relación de 1:1 en peso.

Posteriormente, se carga los materiales al tanque reactor y se inicia la agitación una vez que hay una cierta cantidad de carga mixta entre agua y mineral. Al iniciar la agitación, es importante ver que el motor no realice esfuerzos excesivos. De ser este el caso, se debe detener su operación y cargar más líquido o, con el equipo apagado, mover manualmente el agitador para remover el material sedimentado y de este modo facilitar un arranque normal del motor.

Cuando el tanque ya se ha cargado totalmente y con el fin de iniciar el acondicionamiento del material, se debe realizar una medición de pH de una muestra de solución del tanque utilizando tiras de papel medidoras de pH. Esta medición se puede realizar tras tomar una pequeña muestra del reactor y filtrarla empleando un embudo pequeño de vidrio y papel filtro. Con ello, se puede determinar la cantidad de álcali inicial que se debe añadir a la solución para alcanzar un pH de 10.5 – 11. Como se discutió en el Capítulo 2, la cantidad de hidróxido a añadir siempre será bastante mayor a la calculada por reacciones con otros materiales presentes en solución. Si el agente alcalino con que se trabaja es cal ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), se puede añadirlo poco a poco, y se debe registrar paralelamente a cada adición los cambios en el pH. Esta adición se realiza hasta

que el pH se ha estabilizado, durante un período de al menos 4 horas, manteniendo siempre un control periódico del mismo.

Una vez estabilizado el pH se puede iniciar la adición del cianuro de sodio, NaCN. Se busca siempre tener una concentración de  $4 \cdot 10^{-2}$  M de cianuro libre. Así entonces, se añade una cantidad inicial que, calculada, dé una concentración de  $4 \cdot 10^{-2}$  M de NaCN. A ciertos intervalos de tiempo, siendo más rigurosos al inicio de la cianuración, se debe tomar muestras, determinar la cantidad de cianuro libre, medir el pH y añadir nuevamente cianuro de sodio en proporciones adecuadas para llegar a mantener su concentración en el nivel deseado. Adicionalmente, se debe ajustar el pH si es necesario.

Luego de transcurrido un tiempo determinado se puede proceder a la descarga del tanque en baldes de plástico que se dejan reposar para permitir la decantación de sólidos y posterior recuperación de la solución clarificada portadora de oro. Esta solución se llama solución preñada.

Posteriormente, se filtra la solución recuperada utilizando baldes con perforaciones de aproximadamente 0.5 cm en su base, superficie sobre la cual se coloca un disco de papel filtro recortado a la medida de la base del balde.

Esta solución obtenida es la denominada solución preñada filtrada, que sirve para todos los posteriores procesos de recuperación por adsorción en carbón activado o cementación con cinc.

## **3.2 Determinación del cianuro libre**

### *3.2.1 Equipos y reactivos*

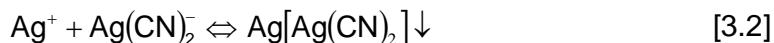
El equipo experimental empleado para la determinación del cianuro libre incluye una balanza OHAUS Scout® de 4 cifras significativas, capacidad de 400 g

y sensibilidad de 0.1 g. Además se utiliza pipetas de 10 mL, buretas de 25 mL y matraces Erlenmeyer® de 250 mL. Los reactivos utilizados son una solución  $2 \cdot 10^{-2}$  M de nitrato de plata,  $\text{AgNO}_3$ , la muestra a titular y una solución de yoduro de potasio [10g/L] que va a actuar como indicador, y agua destilada.

### 3.2.2 Técnica experimental

Para determinar la cantidad de cianuro que ha reaccionado con el oro se realiza una titulación utilizando la solución de nitrato de plata (16).

Las reacciones que describen el proceso de titulación indicado son las siguientes:



Se observa a partir de la reacción [3.1], que el ion plata reacciona con el ion cianuro para formar el ion argentodicianuro. Cuando todo el cianuro se ha consumido en la reacción antes mencionada, el exceso de plata reacciona con el argentodicianuro disuelto, según la reacción [3.2], produciendo cianuro de plata, que es un precipitado de color blanco opaco. El apareamiento de esta sustancia indica el punto final de la titulación. Sin embargo, y de acuerdo con la modificación de Déniges, para facilitar la observación del punto final se añade unas gotas de una solución de yoduro de potasio (KI) 10 g/L, donde el ion yoduro

reacciona con el ion plata sobrante para formar el precipitado de yoduro de plata, el cual le imparte un color amarillento al medio de titulación (16,26).

La cantidad de cianuro que permanece sin reaccionar, o cianuro libre, resulta entonces de la diferencia entre la cantidad inicial de cianuro añadida y la cantidad que reacciona, determinada a través de esta titulación.

Además, de acuerdo con la reacción [3.1], por cada mol de cianuro se necesitan 0.5 moles de ion plata. Como ilustración, 10 mL de una solución  $4 \cdot 10^{-2}$  M de cianuro de sodio se titulan exactamente con 10 mL de una solución  $2 \cdot 10^{-2}$  M de nitrato de plata.

### **3.3 Adsorción en carbón activado**

#### *3.3.1 Equipos y reactivos*

Se emplea una balanza analítica OHAUS Explorer<sup>®</sup> con capacidad de hasta 210 g, 7 cifras significativas y sensibilidad de 0.1 mg, así como un agitador magnético CORNING<sup>®</sup> PC-131.

Adicionalmente, se utiliza una espátula de acero inoxidable, un pesa muestras, frascos para muestras plásticos y de vidrio, mallas tejidas de hilo inerte, hilos para sostener las mallas, soportes universales, anillos para embudo, agitadores magnéticos, barras magnéticas, jeringuillas de 10 mL para extraer las muestras, papel filtro, embudos, balones volumétricos de 500 mL con sus tapas, matraces Erlenmeyer<sup>®</sup> de 1000 mL, picetas, peras de succión y papel parafínico.

Se utiliza el carbón activado Calgon<sup>®</sup> GRC-22, de tamaño de malla 6 x 12 (1180-3350  $\mu\text{m}$ ), carbonizado a 700 K y activado con vapor a 1200 K. Además, los reactivos empleados son cianuro de sodio, agua destilada y la solución de la cual se desea adsorber el oro.

### 3.3.2 *Técnica experimental*

Previamente, el carbón activado es lavado para eliminar las trazas de carbón activado fino que se pueden desprender por abrasión durante el proceso de adsorción. Esto se consigue al agitar el carbón activado de forma manual y mecánica por una hora en agua destilada.

En el estudio cinético se parte de una solución de oro de aproximadamente 8 mg/L. Para esto, se diluyen 50 mL de la solución preñada con una solución  $1 \cdot 10^{-2}$  M de NaCN en un balón volumétrico de 500 mL. Esta concentración de NaCN corresponde a la concentración de esta sustancia en la solución lixiviada. Luego, la solución es filtrada con papel filtro y se trasvasa a un matraz Erlenmeyer<sup>®</sup> de 500 mL.

Se pesa la cantidad de carbón activado a emplearse en cada ensayo, es decir, 5.00, 10.00, y 20.00 gramos de carbón activado, que corresponde a concentraciones de 10.00, 20.00, y 40.00 gramos de carbón activado por litro de solución. El carbón se coloca en una funda de malla con el fin de facilitar su recuperación final y evitar su destrucción por la abrasión debida a la agitación. A su vez, la malla se introduce dentro del matraz Erlenmeyer<sup>®</sup> y se procede a agitar la solución por 4 horas. Durante este tiempo se toman muestras con la jeringuilla a determinados intervalos para su posterior análisis mediante espectrofotometría de absorción atómica.

Con el propósito de estudiar la cinética de adsorción de oro de acuerdo a los modelos de Elovich y Urbanic se realizan ensayos con concentraciones iniciales de oro de 7.65, 37.9 y 50.1 mg/L y una concentración fija de carbón activado de 4.00 g/L. De igual forma, se coloca el carbón en una red dentro del matraz, que contiene la solución filtrada anteriormente descrita y con las

concentraciones mencionadas. Se agita la solución durante 8 horas y se toman muestras en determinados intervalos de tiempo. Las muestras se almacenan en frascos rotulados para su posterior análisis.

Para el estudio de la capacidad de adsorción del carbón se realiza ensayos con concentraciones iniciales de Au de 3.66, 7.02, 10.09 y 12.5 mg/L y se emplea 5.00 g de carbón activado para todos los casos. El carbón se coloca en una red en el interior del matraz y con agitación magnética, durante 24 horas para alcanzar el equilibrio. Las muestras se toman al inicio del procedimiento y al final del mismo para cada solución, y se almacenan en frascos rotulados para luego analizarlas por absorción atómica.

### **3.4 Cementación con cinc**

#### *3.4.1 Equipos y reactivos*

Los equipos empleados en la cementación con cinc son la balanza analítica Explorer<sup>®</sup> de OHAUS y el agitador magnético CORNING<sup>®</sup> PC-131.

Adicionalmente, se utiliza un pesa muestras, frascos para muestras plásticos y de vidrio, soportes universales, anillos para embudo, agitadores magnéticos, barras magnéticas, jeringuillas de 10.0 mL para extraer las muestras, papel filtro, embudos, balones volumétricos de 500 mL con sus tapas, matraces Erlenmeyer<sup>®</sup> de 1000 mL, picetas, peras de succión y papel parafínico.

Los reactivos utilizados son virutas de cinc, agua destilada, cianuro de sodio, y la solución de la cual se desea cementar el oro.



### 3.4.2 *Técnica experimental*

Al igual que para los experimentos de adsorción en carbón activado, se comienza por realizar una disolución 1:10 de la solución preñada. Considerando que se desea producir 500 mL de solución para cada experimento, se debe tomar 50.0 mL de solución preñada, que serán disueltos con una solución de cianuro de sodio hasta aforar los 500 mL. Finalmente, se filtra la solución preparada y se la trasvasa al matraz donde se va a realizar la cementación.

Se pone el matraz con la solución sobre el agitador magnético y se inicia la agitación. Es importante verificar el pH de la solución final tras agitarla unos pocos minutos y tomar una muestra de la misma.

Por otra parte, se pesa la cantidad de cinc en viruta que se desea añadir para reaccionar, y se la estira con cuidado de no romperla, de modo que se reduzca al máximo posible las rugosidades existentes y se evite superposiciones u otros efectos que reduzcan el área superficial.

Para las pruebas de cinética de la cementación, una vez que se tiene lista la viruta de cinc y se ha tomado la muestra sin reacción, se procede a introducir el cinc en el matraz con la solución y comenzar a tomar el tiempo. Se debe extraer muestras de la solución a intervalos específicos de tiempo, hasta cumplir 4 horas de proceso. Posteriormente se almacena las muestras en los frascos y se los rotula adecuadamente para posteriormente poder identificarlos durante el análisis de absorción atómica.

El procedimiento para las pruebas de capacidad máxima de cementación consiste en tomar una muestra de la solución antes de la reacción que se va a estudiar. Luego se añade la viruta de cinc y paralelamente se registra el tiempo. Tras cumplirse el tiempo establecido para el experimento de cementación, se

toma nuevamente una muestra. Las muestras inicial y final se analizan mediante espectrofotometría de absorción atómica.

### 3.5 Análisis de absorción atómica

#### 3.5.1 Equipos y reactivos

Para el análisis de las muestras se emplea un espectrofotómetro de absorción atómica Buck Scientific® Modelo 210 VGP, que se muestra en la Figura 3.3. Este equipo cuenta con una lámpara de cátodo hueco de oro que permite realizar el análisis de este metal. El límite de detección para el oro es de 0.20 mg/L, mientras que el rango lineal de detección es de 10.0 mg/L. Para el análisis de oro se utiliza una llama de aire-acetileno. Este equipo permite obtener valores de concentración de hasta 5 cifras significativas.



**Figura 3.3** Fotografía del espectrofotómetro de absorción atómica Buck Scientific® 210VGP en operación.

Adicionalmente, se utiliza balones volumétricos de 500 mL, picetas, frascos para almacenar estándares, encendedor, vasos de precipitación para el agua destilada y la solución de cianuro a usarse como blanco, y un frasco para recolección de desechos cianurados.

Los reactivos utilizados son soluciones estándar de concentraciones conocidas de oro, la solución de cianuro de sodio a usar como blanco y las soluciones de muestra para analizar.

### 3.5.2 *Técnica experimental*

Se parte de la preparación de soluciones estándar cuya concentración de oro sea conocida y la concentración de cianuro sea igual a la obtenida tras la lixiviación. Así, de acuerdo al rango de detección de oro en el espectrofotómetro se prepara cinco soluciones con concentraciones de 2.00, 4.00, 6.00, 8.00 y 10.00 mg/L, respectivamente y todas con concentración de cianuro de  $4 \cdot 10^{-2}$  M.

Se coloca la lámpara de oro en el espectrofotómetro, se ajusta la longitud de onda del espectrofotómetro en 242.8 nm y se realiza los procedimientos de alineación correspondientes para asegurar la máxima absorbancia de la luz emitida. Una vez que se tiene los estándares listos y la lámpara debidamente alineada, se procede a realizar una curva de calibración. Para ello se lee los cinco estándares y, adicionalmente, se utiliza como blanco la misma solución de cianuro, con el mismo pH utilizada para hacer los estándares, que se encuentra sin oro. Luego de conocer la curva de calibración y ver su ajuste para los datos, se procede a corregirla mediante nuevas lecturas de los estándares en caso de ser necesario (27).

Por último, se procede a realizar el análisis de las muestras y registrar la concentración que éstas presentan para cada lectura.

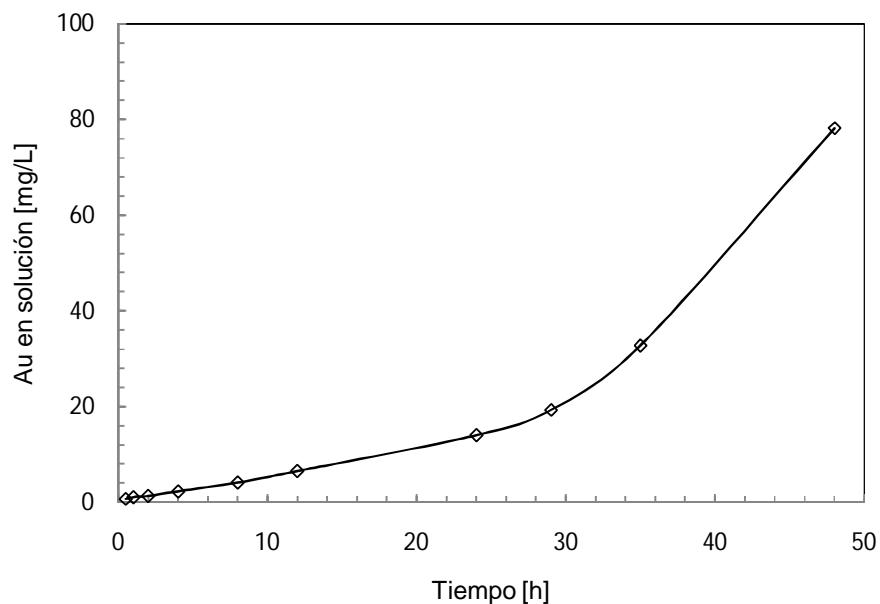
## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 4.1 Lixiviación de una mena de la zona de Pacto con cianuro de sodio

La materia prima utilizada para este estudio es un material obtenido de un depósito de Cu-Fe-Pb-Zn de la zona de Pacto que tiene aproximadamente 5% en peso de sulfuros. Análisis previos de esta mena han determinado una ley promedio de 20 g/ton de oro y 100 g/ton de plata, lo que la hace un material económicamente rentable. La mena fue triturada utilizando una quebrantadora de quijadas, molida en un molino chileno, en las instalaciones de propiedad de los concesionarios del yacimiento hasta que el 80% del mineral esté por debajo de las 200 micras. Este material fue posteriormente concentrado de forma rudimentaria utilizando un sistema de canalones de 4 m de longitud y 10° de inclinación, y por platoneo. El concentrado así obtenido tiene 1 y 3 gramos de oro y plata, respectivamente, por kilogramo de concentrado.

Siguiendo el procedimiento descrito en la Sección 3.1.2 se lixivió 100 kg de este concentrado en 100 kg de agua por 50 horas a pH 11 – 12 controlado con cal, concentración de cianuro de  $4.00 \cdot 10^{-2}$  M, 250 RPM de agitación, y a temperatura ambiente. La cinética de lixiviación se muestra en la Figura 4.1.

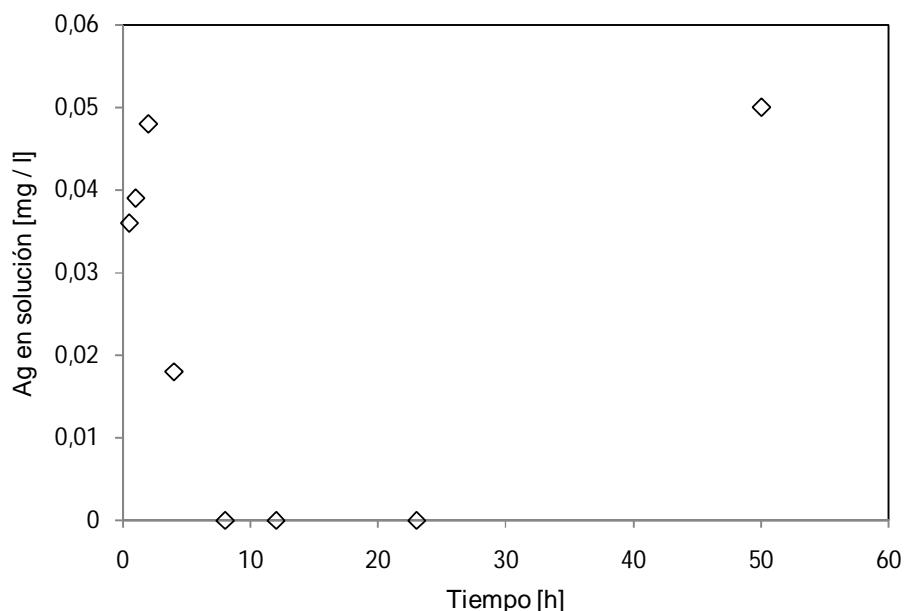


**Figura 4.1** Concentración de oro versus tiempo de cianuración para la obtención de la solución preñada.

La Figura 4.1 sugiere que tras 50 horas de cianuración, todavía no se ha alcanzado la recuperación máxima posible bajo estas condiciones de lixiviación, lo cual propone que se necesita un mayor tiempo de cianuración para disolver todo el oro. Adicionalmente, cálculos realizados con base en la cantidad de oro presente en el concentrado y a la cantidad de oro lixiviado, indican que únicamente el 8% del oro ha pasado a solución. Generalmente un material, para ser cianurado, debe tener un diámetro de partícula inferior a los 74  $\mu\text{m}$  pero en las instalaciones de donde se tomó este concentrado, al ser una planta de tratamiento artesanal no tecnificada, el diámetro de partícula que se logra es de 250  $\mu\text{m}$ . Estos deficientes resultados se justifican debido a que la cinética en este caso está limitada por el tamaño de las partículas, ya que al ser una reacción de superficie, a mayor tamaño de partícula se tiene menor área superficial; y por la gran cantidad de oro presente en la mena, que hace necesario un mayor tiempo

de reacción para completar la recuperación. Estos factores combinados limitan la disolución del oro en el tiempo de experimentación.

La Figura 4.2 muestra la cinética de lixiviación de la plata para estas condiciones, e indica que la concentración de plata es despreciable con respecto a la cantidad de oro en solución. Esto sugiere que en las condiciones de operación utilizadas, esto es, pH de 11-12 y concentración de NaCN  $4.00 \cdot 10^{-2}$  M, el cianuro principalmente lixivia el oro antes que la plata. Dado esto, los estudios de utilización de carbón activado y cinc resultan importantes para este material, puesto que una alta concentración de plata perjudicaría la recuperación mediante carbón activado, según lo expuesto en las Secciones 2.2.4 y 2.3.1, pero sin ser ese el caso, la comparación del desempeño de ambos materiales resulta significativa (5).



**Figura 4.2** Concentración de plata versus tiempo de cianuración para la obtención de la solución preñada.

## 4.2 Adsorción en carbón activado

Los objetivos del estudio de la adsorción del complejo aurodicianuro en carbón activado incluyen la determinación de modelos matemáticos que permitan describir la cinética del proceso y la capacidad de carga del carbón activado.

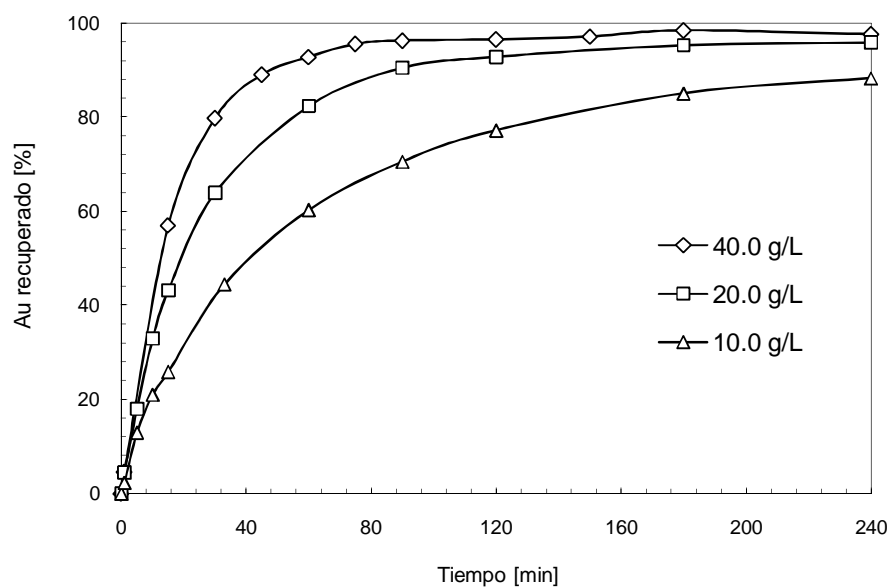
### 4.2.1 Análisis de los datos cinéticos

Para el análisis del porcentaje de recuperación se realizaron procesos de adsorción por lotes como se describe en la Sección 3.3. Se trabajó con diferentes cantidades de carbón activado con el fin de estudiar el cambio en la concentración del oro en solución con respecto al tiempo.

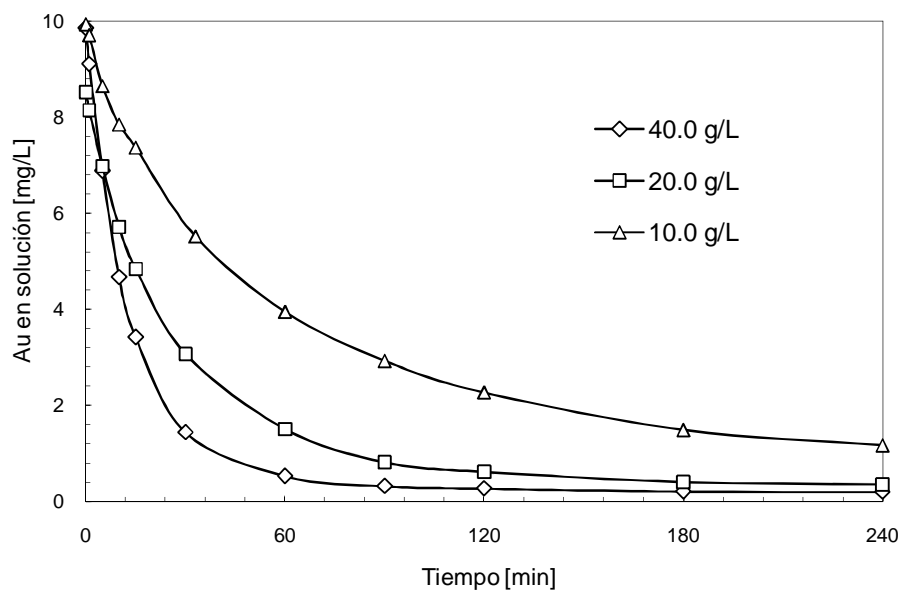
La masa de carbón activado en las tres series de experimentos fue de 10.0, 20.0 y 40.0 g/L. La Figura 4.3 muestra los datos cinéticos obtenidos para cada caso. Se observa que la cantidad de oro recuperada aumenta con la cantidad de carbón utilizada. Así, con 40.0 g/L de carbón activado se logra recuperar hasta un 90% del oro presente en solución en un tiempo de 50 minutos, mientras que cuando se emplean 20.0 g/L del carbón, ese porcentaje de recuperación se consigue en 90 minutos. Se requiere aproximadamente 250 minutos para alcanzar una recuperación de 90% si la cantidad de carbón es de 10.0 g/L.

En el modelado de la cinética de adsorción se partió de los mismos datos obtenidos para el análisis del porcentaje de recuperación. Los resultados gráficos obtenidos para cada estudio se muestran en la Figura 4.4 y los parámetros de los tres ensayos se resumen en la Tabla 4.1.





**Figura 4.3** Porcentaje de oro recuperado mediante adsorción a diferentes concentraciones de carbón activado.



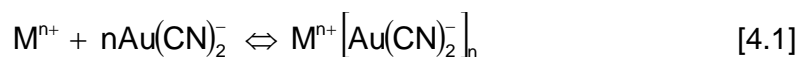
**Figura 4.4** Variación de la concentración de oro en solución versus tiempo para diferentes concentraciones de carbón activado.

Tabla 4.1  
Cantidad de Carbón Activado Añadido y Concentración Inicial de Oro Para Cada Estudio de Cinética

Estudio	Concentración carbón activado [g/L]	Concentración inicial de oro [mg/L]
I	10.0	9.94
II	20.0	8.52
III	40.0	9.86

De la Figura 4.4 se observa que la concentración de oro en solución disminuye con el tiempo y depende de la cantidad de carbón presente en el sistema. Cuando la concentración de carbón activado es de 40.0 g/L, la velocidad de adsorción es mayor que para las concentraciones de carbón de 20.0 y 10.0 g/L.

A partir de la reacción [4.1], la cual describe el fenómeno de la adsorción del complejo aurodicianuro en los sitios activos del carbón activado ( $M^{n+}$ ) (5):



es posible encontrar una expresión para la velocidad de adsorción del complejo aurodicianuro, considerando la definición de la velocidad de reacción dada por la ecuación [4.2] (18):

$$r_{Au,c} = -\frac{dC_{Au}}{dt} = k_c C_{Au}^u A_c^v \quad [4.2]$$

donde  $r_{Au,c}$  es la velocidad de reacción del oro al adsorberse en el carbón activado [mol/L·min],  $C_{Au}$  [mol/L] es la concentración de oro en solución en el tiempo  $t$  [min],  $k_c$  es la constante cinética para el proceso de adsorción y  $A_c$  es el área superficial del carbón activado por unidad de volumen [mm<sup>2</sup>/L]. Los símbolos  $u$  y  $v$  representan los órdenes de reacción para el oro y el carbón, respectivamente.

La cantidad de carbón activado utilizado se mantiene constante durante el proceso de adsorción, por tanto, es posible introducir el valor de  $A_c$  dentro de la constante cinética  $k_c$ , obteniendo así la forma simplificada:

$$r_{Au,c} = -\frac{dC_{Au}}{dt} = k_c C_{Au}^u \quad [4.3]$$

El orden de reacción con respecto al oro en solución se encuentra mediante el método integral de análisis. Considerando una reacción de primer orden,  $u$  igual a 1, y la resolución de la ecuación diferencial [4.3] con las condiciones de borde  $C_{Au}$  igual a  $C_{Au,0}$  para  $t$  igual a 0 y  $C_{Au}$  para  $t$ , se tiene:

$$-\ln\left(\frac{C_{Au}}{C_{Au,0}}\right) = k_c t \quad [4.4]$$

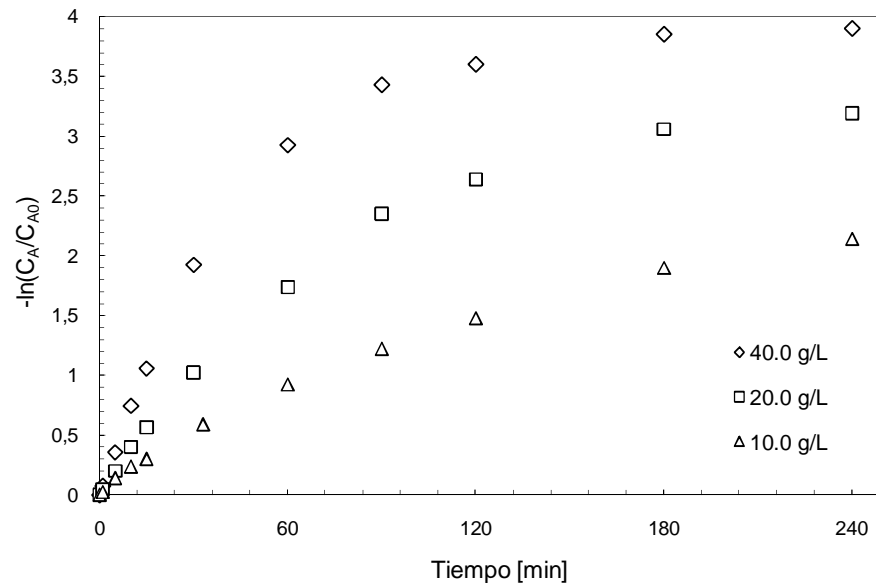
Según la ecuación [4.4], una gráfica de  $-\ln(C_{Au}/C_{Au,0})$  versus tiempo, produce una línea recta si los datos se ajustan a una cinética de primer orden. Para el caso de una cinética de segundo orden donde  $u$  es igual a 2, y

considerando las mismas condiciones de borde que para el caso anterior, la resolución de la ecuación [4.3] produce:

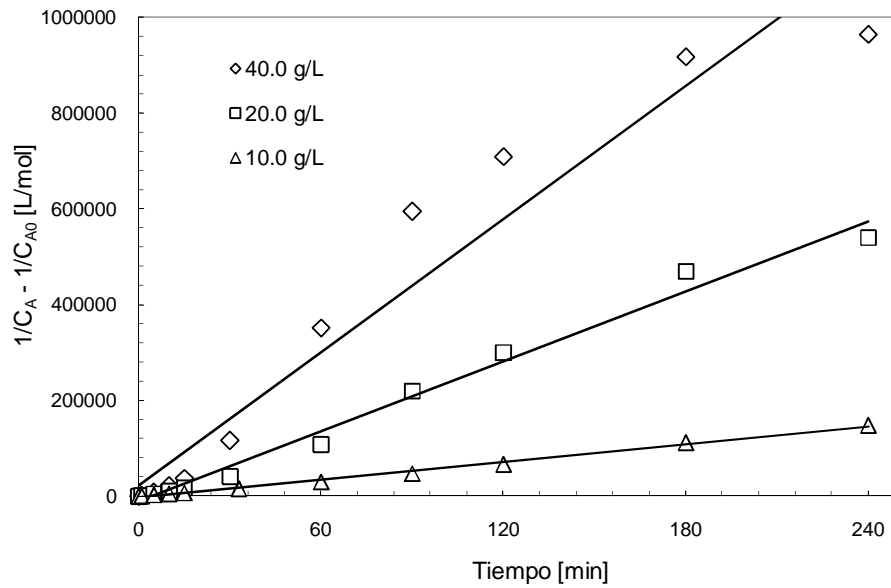
$$\frac{1}{C_{Au}} - \frac{1}{C_{Au,0}} = k_c t \quad [4.5]$$

De acuerdo a la ecuación [4.5], una gráfica de  $1/C_{Au} - 1/C_{Au,0}$  versus tiempo exhibirá una tendencia lineal si los datos cumplen con una cinética de segundo orden.

Los valores promedio de  $k_c$  calculados ( $k_{cal}$ ) se obtienen al despejar esta variable de las ecuaciones [4.4] y [4.5] y calcular sus promedios. Además, según las mismas ecuaciones, de la pendiente de las regresiones lineales realizadas es posible obtener valores de  $k_c$  obtenidos gráficamente ( $k_{graf}$ ). Las Figuras 4.5 y 4.6 muestran las regresiones lineales realizadas para los estudios I, II y III. Los valores de  $k_{cal}$ ,  $k_{graf}$  y de los coeficientes de correlación ( $R^2$ ) para los estudios se tabulan en la Tabla 4.2.



**Figura 4.5** Gráfica de correlación lineal para los datos experimentales según una cinética de primer orden.



**Figura 4.6** Gráfica de correlación lineal para los datos experimentales según una cinética de segundo orden.

Tabla 4.2  
Resumen de Valores de  $k$  Calculados y Obtenidos  
Gráficamente para Órdenes de Reacción  $n = 1$  y  $n = 2$

Estudio	n = 1			n = 2		
	$k_{cal}$	$k_{graf}$	$R^2$	$k_{cal}$	$k_{graf}$	$R^2$
I	0.017	0.009	0.956	535.8	618.5	0.995
II	0.031	0.015	0.885	1738	2436	0.988
III	0.052	0.017	0.769	3950	4640	0.943

Para el análisis de cinética de primer orden, los valores de  $k_{cal}$  presentan una diferencia significativa con respecto a los valores de  $k_{graf}$ . En cambio, para el caso de una reacción de segundo orden, los valores de  $k_{cal}$  exhiben una menor diferencia con respecto a los valores de  $k_{graf}$ , como se muestra en la Figura 4.6. Los coeficientes de correlación aumentan conforme disminuye la concentración de carbón activado para ambos órdenes de reacción, y son mejores para el caso de segundo orden.

El ajuste realizado sugiere que el modelo que implica una cinética de segundo orden con respecto a la concentración de oro es el adecuado para describir el proceso de adsorción. Sin embargo, los coeficientes de correlación para este caso no son concluyentes al respecto y los valores de  $k_c$  no proveen un ajuste adecuado. En consecuencia, el modelo propuesto a través de la ecuación [4.2] no es completamente apropiado para describir el proceso de adsorción del complejo aurodicianuro en carbón activado bajo las condiciones en las que se operó.

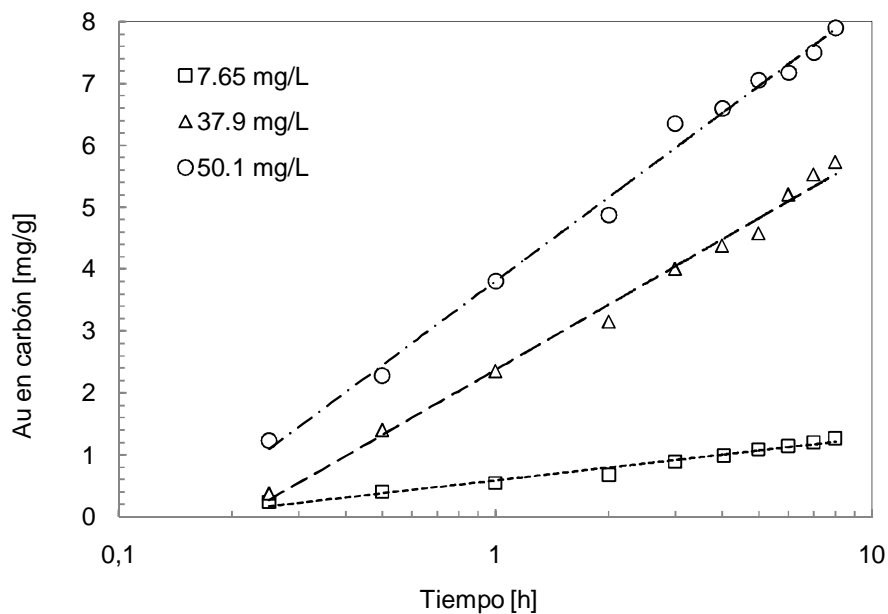
Para encontrar un modelo apropiado de la velocidad de adsorción se consideran entonces los modelos de Elovich y el sugerido por Urbanic, descritos

en la Sección 2.2.5, dado que ambos proponen la descripción de la cinética de adsorción sin necesidad de alcanzar equilibrio.

La Figura 4.7 muestra el ajuste de datos realizado en el caso del modelo de Elovich, de acuerdo a la ecuación [2.17]:

$$q = \left(\frac{1}{b}\right) \ln(ab) + \left(\frac{1}{b}\right) \ln(t) \quad [2.17]$$

Los resultados observados en la Figura 4.7 sugieren la concordancia entre los datos y el modelo planteado. Las líneas de tendencia lineales ajustan satisfactoriamente a los datos obtenidos para cada una de las concentraciones iniciales de oro. Los valores cercanos a 1 de los valores de correlación,  $R^2$ , confirman la validez del modelo.



**Figura 4.7** Ajustes del modelo cinético de Elovich para concentraciones iniciales de oro de 7.65, 37.9 y 50.1 mg/L.

La ecuación lineal que resulta del ajuste tiene la forma  $y = Ax + B$ . La constante de desorción,  $b$ , resulta del inverso de la pendiente,  $A$ , de la ecuación ajustada [2.13], es decir,  $1/A$ ; mientras que la velocidad de adsorción inicial,  $a$ , se encuentra a partir de la intersección en el eje  $y$ ,  $B$ , del mismo ajuste:

$$a = \frac{e^{B \cdot b}}{b} \quad [4.6]$$

Los valores de las constantes  $a$  y  $b$  calculados y los valores de los coeficientes de correlación de cada muestra se resumen en la Tabla 4.3.

El análisis de la Figura 4.7 y los valores resumidos en la Tabla 4.3 denota que los valores de  $a$ , correspondientes a la velocidad inicial de adsorción, aumentan proporcionalmente a la concentración inicial de oro en solución. La constante de desorción,  $b$ , disminuye conforme la concentración aumenta, evidenciando que la desorción se favorece cuando la cantidad adsorbida de oro es mayor.

Tabla 4.3  
Constantes Calculadas y Coeficientes de Correlación  
del Modelo de Elovich

Concentración inicial de oro [mg/L]	Constantes		R <sup>2</sup>
	a [mg/(g · h)]	b [g/mg]	
7.65	2.14	3.34	0.9764
37.9	7.24	0.66	0.9914
50.1	13.7	0.51	0.9932

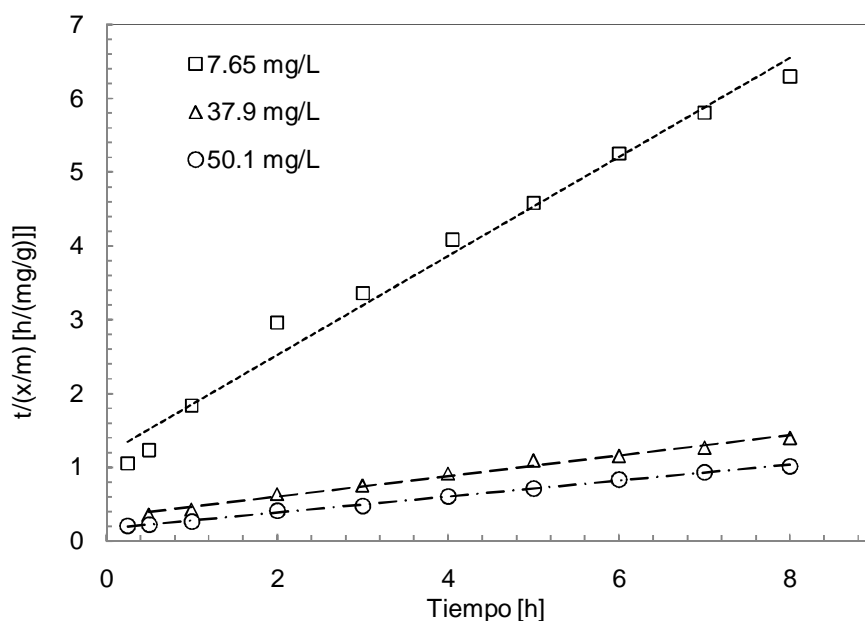


El ajuste del modelo de cinética de Urbanic según la ecuación [2.19]:

$$\frac{t}{\frac{x}{m}} = \frac{t}{M} + \frac{1}{R} \quad [2.19]$$

se grafica en la Figura 4.8. El ajuste de una gráfica del tiempo dividido entre la carga o capacidad del carbón,  $t/(x/m)$ , versus  $t$  produce líneas rectas.

En la Figura 4.8 se observa líneas rectas que ajustan favorablemente los datos. Se advierte que, dado que en el eje de las abscisas se grafica el inverso de la velocidad de adsorción, la velocidad de adsorción inicial para una concentración de Au de 7.65 mg/L es la menor, mientras que para una concentración de 50.1 mg/L la velocidad de adsorción inicial es la mayor.



**Figura 4.8** Ajustes del modelo cinético de Urbanic para concentraciones iniciales de oro de 7.65, 37.9 y 50.1 mg/L.

Los valores de los factores de correlación se encuentran muy cercanos a 1. Este hecho sugiere que el modelo de Urbanic es adecuado para describir la velocidad de la adsorción del oro en las condiciones estudiadas.

Considerando que el ajuste lineal realizado con el modelo de Urbanic tenga la forma  $y = Ax + B$ , las constantes M y R, resultan de los valores inversos de la pendiente,  $1/A$ , y de la intersección con el eje y,  $1/B$ , respectivamente.

En la Tabla 4.4 se resumen los valores de los coeficientes de correlación y de las constantes M y R, la capacidad de adsorción de oro cuando se ha alcanzado el equilibrio y la velocidad de adsorción inicial, respectivamente.

De los valores de R obtenidos, se deduce que la velocidad de adsorción inicial es directamente proporcional a la concentración de oro en solución. La capacidad de adsorción en equilibrio, M, exhibe una tendencia similar.

La velocidad de adsorción inicial es mayor a medida que aumenta la concentración inicial de oro en solución. Esto se debe a que hay mayor cantidad de oro en solución disponible para la adsorción. Se observa además que debido a la ocupación de los sitios activos, la velocidad de adsorción disminuye con el tiempo. De la misma manera, la capacidad de adsorción en el equilibrio también aumenta conforme se incrementa la concentración inicial de oro.

Tabla 4.4  
Constantes Calculadas y Coeficientes de Correlación  
del Modelo de Urbanic.

Concentración inicial de oro [mg/L]	Constantes		R <sup>2</sup>
	M [mg/g]	R [mg/(g·h)]	
7.65	1.49	0.85	0.9843
37.9	8.09	2.43	0.9882
50.1	9.29	5.85	0.9973

Los coeficientes de correlación de ambos modelos, Elovich y Urbanic, ajustan satisfactoriamente los datos correspondientes a la cinética del proceso. En consecuencia, la cinética de adsorción del oro, bajo las condiciones ensayadas, puede ser descrita por estos dos modelos.

Es importante mencionar que en el modelo simplificado de Elovich se asume que el proceso es una quimisorción en la cual  $a$  y  $b$  son funciones de la temperatura y ésta permanece constante, tal como se llevo a cabo el ensayo. Esto sugiere que la adsorción del oro en el carbón, con las condiciones empleadas, cumple con estos requisitos.

Por otro lado, se observa una misma tendencia en los valores de  $a$  del modelo de Elovich y de  $R$  perteneciente al modelo de Urbanic. En general, tanto  $a$  como  $R$  crecen a medida que la concentración inicial de oro aumenta, porque la velocidad de adsorción se incrementa con la concentración de oro en solución.

Adicionalmente, es posible verificar la relación existente entre ambos modelos. Los valores de  $a$  del modelo de Elovich y los valores de  $R$  del valor de Urbanic tienen un mismo significado, siendo éste, el de velocidad de adsorción inicial. La relación  $a/R$  para cada concentración de oro exhibe, en promedio, un valor de 2.85.

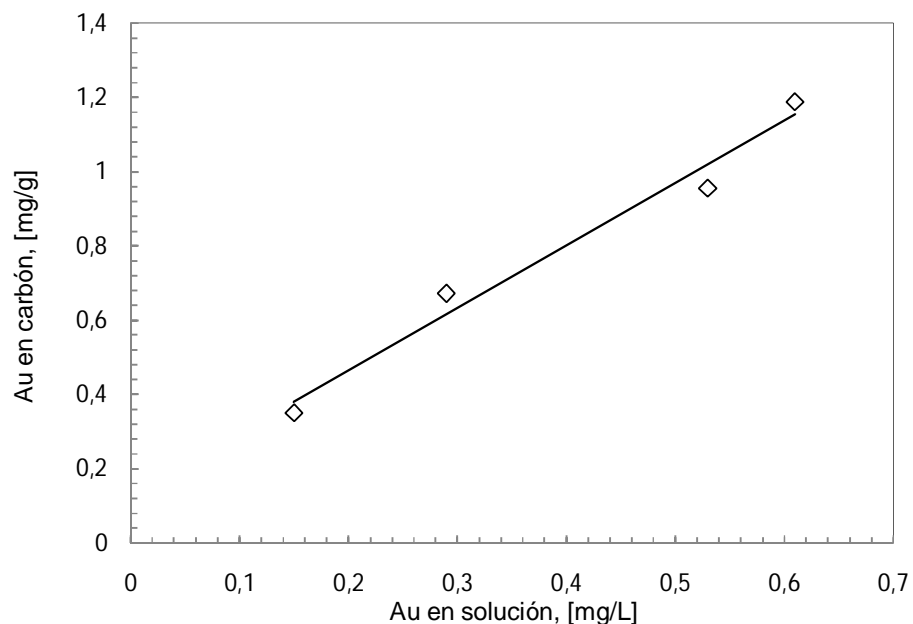
#### *4.2.2 Análisis de los datos de capacidad de carga*

En el estudio de la capacidad de carga del carbón se realizaron cuatro experimentos, en los que se utilizó una concentración de carbón activado de 10.0 g/L y concentraciones iniciales de oro de 3.66, 7.02, 10.09 y 12.5 mg/L. Se tomaron muestras al inicio del ensayo y luego de 24 horas para alcanzar el equilibrio. Los datos utilizados corresponden a las concentraciones en equilibrio

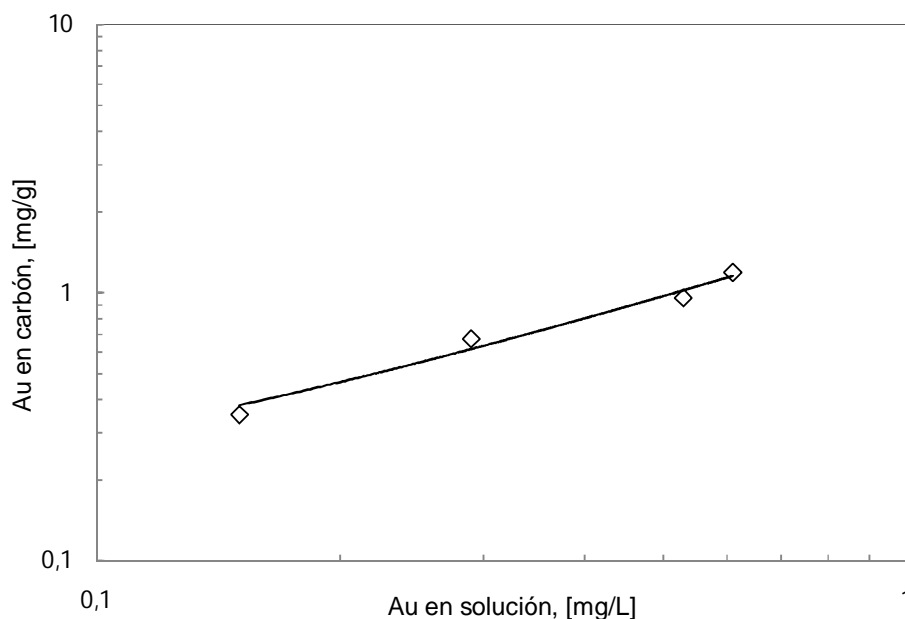
del oro en solución, es decir, luego de 24 horas, y la cantidad de oro adsorbido en ese período de tiempo.

En el caso de la isoterma lineal, se realiza una gráfica de  $q$  versus  $c$ , según la ecuación [2.20]. Una gráfica de  $\log q$  versus  $\log c$ , de acuerdo a la ecuación [2.22], se emplea para determinar la validez de la isoterma de Freundlich. Por último, un gráfico de  $1/q$  versus  $1/c$ , permite analizar la isoterma de Langmuir, ecuación [2.24]. Las Figuras 4.9-4.11 muestran los ajustes realizados para cada isoterma.

Del ajuste de la isoterma lineal, correspondiente a la ecuación [2.20] y a la Figura 4.9, el valor de  $k$  se obtiene de la pendiente de la ecuación de la regresión lineal. Esto da un valor de  $k$  de 1.68 litros por miligramo de adsorbente.



**Figura 4.9** Isoterma lineal de los datos de adsorción de oro.

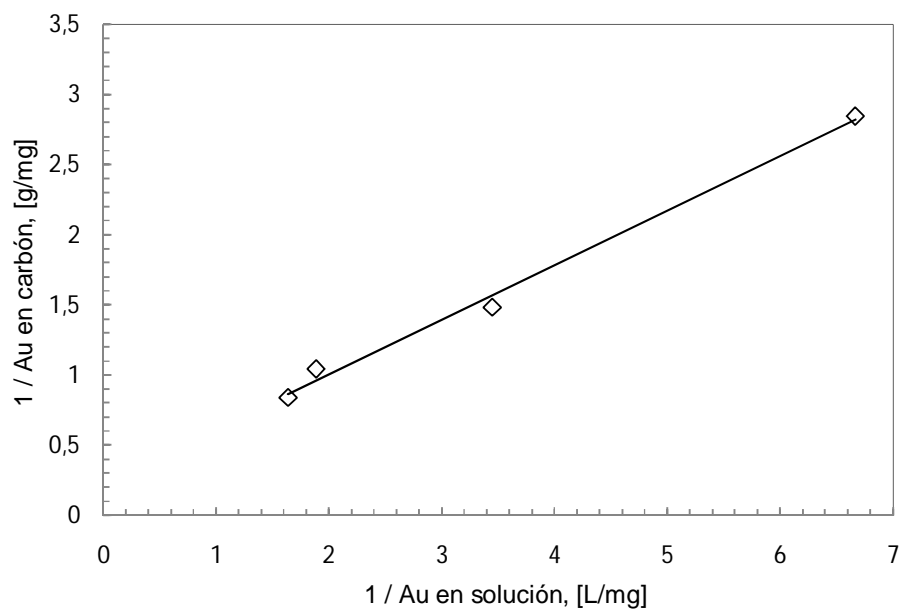


**Figura 4.10** Isoterma de Freundlich de los datos de adsorción de oro.

Tomando en consideración la ecuación [2.22], que describe la isoterma de Freundlich y la regresión realizada en la Figura 4.10, el valor de  $K_F$  resulta de la intersección con el eje de las abscisas de la ecuación del ajuste,  $y = Ax + B$ , así:

$$K_F = 10^B \quad [4.7]$$

La pendiente de la misma ecuación,  $A$ , es igual a  $n$ . Como resultado de esto, se obtuvieron: la constante de capacidad de adsorción de la isoterma de Freundlich,  $K_F$ , representando la cantidad de oro adsorbido en el equilibrio por cada miligramo de oro por litro, con un valor de 1.74; y, por último,  $n$ , la constante de intensidad de adsorción con un valor de 0.83.



**Figura 4.11** Isoterma de Langmuir de los datos de adsorción de oro.

Mediante el ajuste y regresión lineal mostrados en la Figura 4.11, se encontró también el valor de  $Q$  y  $K_L$  de la isoterma de Langmuir. Entonces, si el ajuste tiene la forma  $y = Ax + B$ ,  $Q$  se encuentra a partir del inverso de la intersección con el eje  $y$ :

$$Q = \frac{1}{B} \quad [4.8]$$

y  $K_L$  se obtiene considerando la pendiente de la regresión y el valor de  $Q$  encontrado:

$$K_L = \frac{1}{QA} \quad [4.9]$$

En consecuencia, el valor de  $Q$ , correspondiente a la cantidad máxima de adsorbato que el carbón puede adsorber formando una monocapa, es de 4.38 miligramos de oro por gramo de carbón activado. Este valor es coherente con el hecho de que la concentración de oro presente en la solución es pequeño y que la cantidad de oro que se adsorbe es directamente proporcional a la cantidad de oro existente en solución. Se encontró un valor de 0.59 L/mg para  $K_L$ , que es una constante que expresa la afinidad de los sitios activos con la molécula de adsorbato.

La Tabla 4.5 tabula las constantes calculadas para cada isoterma. Según se observa en ella, la isoterma que mejor ajusta los datos es la isoterma de Langmuir, puesto que el mayor valor de  $R^2$ , de 0.994 corresponde a este modelo. Este hecho se verifica además por el valor de  $n$  de la isoterma de Freundlich, el cual es menor a 1 y, consecuentemente, indica la validez de Langmuir. Esta isoterma es la apropiada para describir el equilibrio de adsorción del oro sobre el carbón activado utilizado y bajo las condiciones en las que se trabajó.

Tabla 4.5  
Constantes Calculadas y Coeficientes de Correlación  
para las Isothermas.

<b>Isoterma</b>	<b>Constantes</b>		<b><math>R^2</math></b>
Lineal	$K [L / mg]$	1.68	0.976
Freundlich	$K_F [mg / (g (L / mg))^n]$	1.74	0.985
	$n$	0.83	
Langmuir	$K_L [L/mg]$	0.59	0.994
	$Q [mg/g]$	4.38	

Langmuir sugiere entonces un fenómeno de quimisorción en el cual se forma únicamente una capa del complejo aurocianuro sobre la superficie del carbón, que no existe interacción entre las moléculas adsorbidas, y que es reversible.

Además, la constante adimensional  $R_L$ , el parámetro de equilibrio, que se expresa como:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L c_0} \quad [2.25]$$

se utilizó para comprender la isoterma de Langmuir. Así, la tendencia decreciente de  $R_L$ , según se muestra en la Tabla 4.6, demuestra que la adsorción se favorece a mayor concentración de oro en la fase líquida.

Tabla 4.6  
Valores del Parámetro de Equilibrio a Diferentes  
Concentraciones Iniciales de Oro

Concentración Inicial de Oro [mg/L]	$R_L$
3.66	0.318
7.02	0.195
10.09	0.144
12.5	0.120

En consecuencia, la adsorción del oro en carbón activado, bajo las condiciones de operación de este estudio y el rango de concentraciones utilizado, se describe mediante la siguiente isoterma de Langmuir:



$$q = \frac{QK_L c}{1 + K_L c} = \frac{(4.38)(0.59)c}{1 + 0.59c}$$

$$q = 2.58 \frac{c}{1 + 0.59c} \quad [4.10]$$

### 4.3 Cementación con cinc

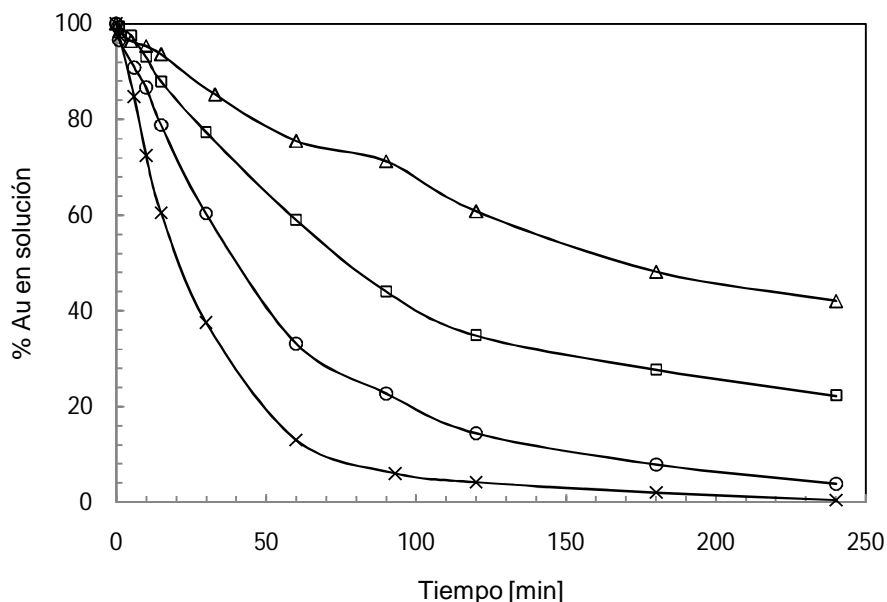
#### 4.3.1 Análisis de los datos cinéticos

Para la obtención de la cinética de cementación se utiliza un volumen de reacción de 0.500 L para todos los experimentos. La cantidad añadida de cinc y la concentración inicial de oro se presentan en la Tabla 4.7.

Tabla 4.7  
Cantidad de Cinc Añadido y Concentración Inicial de Oro Para  
Cada Estudio de Cinética Realizado

Estudio	Zn añadido [g]	Concentración inicial de oro [mg/L]
A	1.00	8.30
B	0.50	8.92
C	0.25	9.85
D	1.00	9.86
E	0.50	7.14
F	0.25	7.29
G	2.00	6.98
H	0.50	7.05

En la Figura 4.12 se presenta la variación promedio de porcentaje de oro en solución con respecto al tiempo en función de la cantidad de cinc añadido al sistema de precipitación. Esta figura muestra además que a mayor cantidad de cinc se tiene una mejor recuperación de oro del sistema.



**Figura 4.12** Porcentaje de oro en solución versus tiempo para cada estudio cinético con diferentes cantidades de cinc añadido.

Para determinar una correlación para cada una de las curvas presentadas, se parte de la definición de velocidad de reacción  $r_{Au}$  [mol/L·s] ó la velocidad de la variación de concentración de oro en solución,  $C_{Au}$  [mol/L], con respecto al tiempo  $t$  [min], basándose en la reacción [2.27] (18):

$$r_{Au} = -\frac{dC_{Au}}{dt} = kC_{Au}^n C_{CN}^m A_{Zn}^p \quad [4.11]$$

donde  $C_{CN}$  es la concentración [mol/L] de cianuro en solución y  $A_{Zn}$  el área de cinc por unidad de volumen [ $mm^2/L$ ], y  $k$  es la constante cinética de reacción. Los exponentes  $n$ ,  $m$  y  $p$  son los valores del orden de reacción respecto a cada componente.

Del análisis de las magnitudes en que se encuentra presente cada especie, se observa que si todo el oro en solución precipita, los cambios de la

concentración del cianuro libre y de cantidad de cinc no son significantes, por lo cual estas dos variables pueden ser consideradas constantes y se las puede incluir en la constante cinética,  $k$ . Con ello, la velocidad de reacción simplificada queda:

$$r_{Au} = - \frac{dC_{Au}}{dt} = kC_{Au}^n \quad [4.12]$$

Con la simplificación realizada para el modelo, es necesario determinar el orden de reacción con respecto al oro. Para ello, utilizando el método integral de análisis se asume un orden de reacción  $n$  y se resuelve la ecuación diferencial resultante de reemplazar un valor de  $n$  en la ecuación [4.12].

Se puede observar en la Figura 4.12 que el cambio en concentración con respecto al tiempo no tiene una forma lineal. De allí se desprende que asumir un orden de reacción  $n = 0$  no es válido (18).

Una prueba para orden  $n = 1$  determina la siguiente ecuación diferencial:

$$- \frac{dC_A}{dt} = kC_{Au} \quad [4.13]$$

Resolviendo la ecuación diferencial y con condiciones de borde  $C_{Au} = C_{Au0}$  para  $t = 0$  y  $C_{Au} = C_{Au}$  para  $t = t$  se tiene:

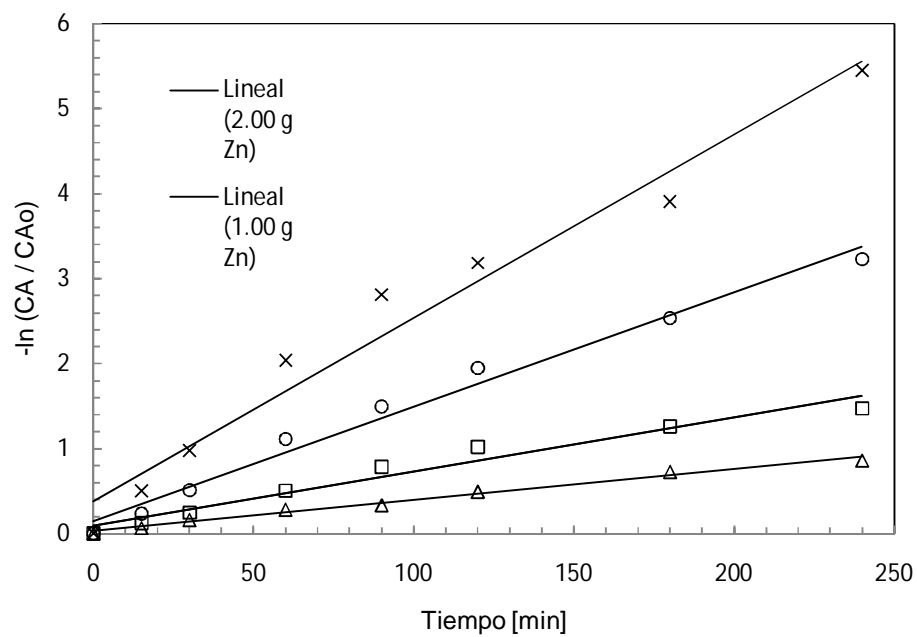
$$- \ln \frac{C_{Au}}{C_{Au0}} = kt \quad [4.14]$$

Ahora, considerando una reacción de segundo orden, es decir  $n = 2$ , se tiene la siguiente ecuación diferencial:

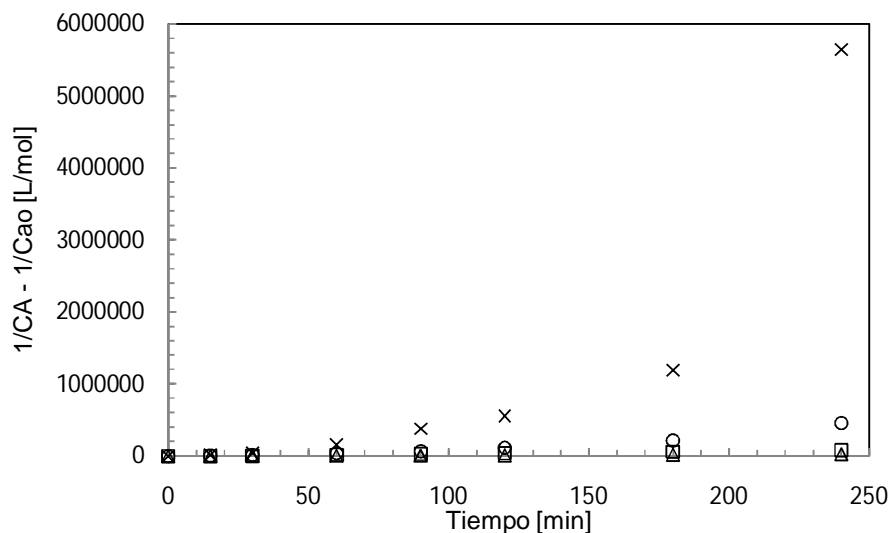
$$-\frac{dC_{Au}}{dt} = kC_{Au}^2 \quad [4.15]$$

Resolviendo con las mismas condiciones de borde que para el caso anterior, se llega a

$$\frac{1}{C_{Au}} - \frac{1}{C_{Au0}} = kt \quad [4.16]$$



**Figura 4.13** Gráfica de correlación lineal para los datos experimentales de cementación según una cinética de primer orden para diferentes cantidades de cinc añadidas.



**Figura 4.14** Gráfica de correlación lineal para los datos experimentales de cementación según una cinética de segundo orden para diferentes cantidades de cinc añadidas.

Según la Figura 4.13, la correlación lineal de los datos es muy buena para un sistema de primer orden y, por otra parte, la Figura 4.14 muestra que, para un modelo de segundo orden, no se obtiene un buen ajuste de los datos, lo cual sugiere que la cinética de primer orden es la adecuada.

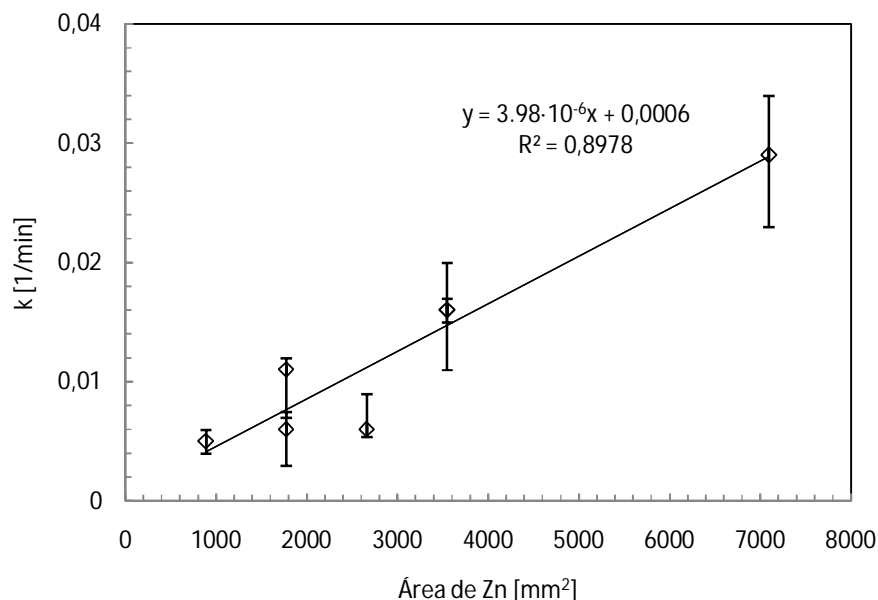
La pendiente de la tendencia de la linealización de los datos debe ser equivalente a la constante cinética  $k$ . Las pendientes de las rectas de regresión para cada caso tienen valores muy cercanos a los calculados. En contraste, para el estudio de cinética de segundo orden que se presenta en la Figura 4.14 se observa que una recta de regresión no se ajusta bien a los datos, y su pendiente difiere significativamente del valor calculado, por lo cual la linealización realizada no es adecuada y el modelo de cinética de segundo orden con respecto al oro no concuerda con los datos obtenidos (28).

Las Figuras 4.13 y 4.14, junto con la Tabla 4.8 muestran que para los casos estudiados, los valores de  $k$  se ajustan de mejor manera al modelo de cinética de primer orden que al de segundo.

Para obtener la constante cinética inherente al proceso, independiente de la cantidad de cinc añadida, se parte de los datos de la Tabla 4.8 y se procede a graficar la constante calculada en cada estudio en función de la cantidad de cinc añadida al proceso, como muestra la Figura 4.15.

Tabla 4.8  
Resumen de Valores de  $k$  Calculados y Obtenidos Gráficamente  
para Órdenes de Reacción  $n = 1$  y  $n = 2$

Estudio	$C_{Au,0}$ [mg/L]	Zn añadido [g]	$k_{calc}$ $n=1$	$k_{graf}$ $n=1$	$R^2$ $n=1$	$k_{calc}$ $n=2$	$k_{graf}$ $n=2$	$R^2$ $n=2$
A	8.3	1.00	0.016	0.0154	0.997	1159.72	3096.1	0.769
B	8.92	0.50	0.006	0.006	0.983	185.68	261.72	0.994
C	9.85	0.25	0.039	0.035	0.981	82.04	95.84	0.982
D	9.86	1.00	0.016	0.012	0.947	768.24	1299.7	0.976
E	7.14	0.50	0.011	0.007	0.886	545.3	581.08	0.963
F	7.29	0.25	0.005	0.004	0.991	136.9	147.3	0.997
G	6.98	2.00	0.029	0.021	0.972	6286.5	7060.8	0.955
H	7.05	0.50	0.006	0.005	0.992	262.38	249.06	0.977



**Figura 4.15** Constante cinética calculada en función del área de cinc añadida para cada estudio.

Se observa en la Figura 4.15 que existe una tendencia lineal en los datos presentados. Además, las barras muestran que el error no es significativo, lo cual sugiere que hay una baja desviación de los datos. Una ecuación de tendencia de los mismos muestra una pendiente de  $3.98 \cdot 10^{-6}$  [1/min·mm<sup>2</sup>], con un valor de ajuste  $R^2 = 0.8978$ . Si se considera que dicha ecuación presenta el valor de  $k$  en función del área equivalente a la cantidad de cinc que se añade, la pendiente determina el valor inherente de la constante cinética del proceso, y así se puede ajustar el modelo simplificado de la ecuación [4.14]. Es necesario considerar que la cinética de reacción se ve en realidad afectada por el área superficial del zinc antes que por su masa. Conociendo que las virutas de cinc utilizadas tienen una relación entre área superficial y masa de  $3546 \text{ mm}^2/\text{g}_{\text{Zn}}$ , se puede expresar el modelo descrito por la ecuación [4.14] en función del área superficial como sigue:

$$r_{Au} = - \frac{dC_{Au}}{dt} = 3.98 \cdot 10^{-6} \cdot S_{Zn} \cdot C_{Au} \quad [4.17]$$

donde la constante,  $3.98 \times 10^{-6}$  está en  $[1/\text{mm}^2 \cdot \text{min}]$ , y consecuentemente,  $S_{Zn}$  que es el área superficial del cinc se expresa en  $\text{mm}^2$ . Esta ecuación permite calcular la tasa de cementación de oro,  $r_{Au}$   $[\text{mol/L} \cdot \text{min}]$  en función del área de cinc añadida  $S_{Zn}$   $[\text{mm}^2]$  y la concentración de oro en solución  $C_{Au}$   $[\text{mol/L}]$ . Así, para el mineral con que se ha trabajado se puede sugerir que el modelo cinético más adecuado es de primer orden, con una constante cinética y forma determinadas por lo expresado en la ecuación [4.17].

Ahora, es necesario expresar la cantidad de cinc en unidades de área superficial por volumen de reacción de modo que se pueda equiparar esta cantidad con una concentración de área superficial de cinc. Para ello hay que recordar que el volumen de reacción de los experimentos es 0.500 L, lo cual conduce a una forma de ecuación cinética del tipo  $r_{Au} = k \cdot A_{Zn} \cdot C_{Au}$ , como se muestra a continuación (29,30,31).

$$r_{Au} = - \frac{dC_{Au}}{dt} = 0.5 \cdot 3.98 \times 10^{-6} \cdot A_{Zn} \cdot C_{Au} = 1.99 \times 10^{-6} \cdot A_{Zn} \cdot C_{Au} \quad [4.18]$$

En la ecuación [4.18] se ha planteado entonces un modelo cinético en el cual la velocidad de reacción  $[\text{mol/L} \cdot \text{s}]$  se obtiene en función de la constante  $k$   $[\text{L}/\text{mm}^2 \cdot \text{min}]$ ,  $A_{Zn}$ , el área superficial de cinc por unidad de volumen de reacción  $[\text{mm}^2/\text{L}]$  y  $C_{Au}$ , la concentración de oro en solución  $[\text{mol/L}]$ .

Es importante mencionar que se ha realizado los cálculos termodinámicos mediante energías libres de Gibbs, contrastando qué tan posible es que suceda la

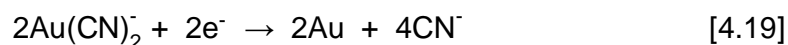


reacción [2.29], que sugiere una cinética de segundo orden y la reacción [2.30], que sugiere un mecanismo de primer orden. Se sabe que mientras más negativo sea el valor de la energía libre para un proceso, más factible será que éste suceda espontáneamente (7).

La ecuación [2.29] permite realizar el siguiente análisis:



La reacción de reducción del oro es:



de donde se puede calcular el cambio de energía estándar de Gibbs,  $\Delta G^\circ$  para esta reacción como la diferencia entre la energía libre de los productos disueltos, es decir del  $\text{CN}^-$  (41.20 kcal/mol) y de los reactivos disueltos,  $\text{Au(CN)}_2^-$  (68.30 kcal/mol) (32).

Así, se tiene que para la primera semi-reacción la energía libre es

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ_{\text{red}} &= 4 \cdot (\Delta G_{\text{CN}^-}) - 2 \cdot \Delta G_{\text{Au(CN)}_2^-} \\ \Delta G^\circ_{\text{red}} &= 4(41.20) - 2(68.30) = 28.2 \text{ kcal} \end{aligned} \quad [4.20]$$

Por otra parte, la reacción de oxidación del cinc es:



de donde, igualmente, se puede calcular el cambio de energía libre, como se ve en la ecuación [4.22], conociendo que la energía libre del  $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$  es de 102.90 kcal/mol (32):

$$\Delta G^\circ_{\text{red}} = 4 \cdot (\Delta G_{\text{CN}^-}) - \Delta G_{\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{ox}} = 4(41.20) - 102.90 = 61.90 \text{ kcal} \quad [4.22]$$

Ahora, utilizando la correlación (7):

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln(Q) \quad [4.23]$$

donde R es la constante de los gases ideales (8.314J/K·mol), T es la temperatura en grados Kelvin y Q es el cociente de reacción, definido como el cociente entre el producto de las actividades de los productos y de los reactivos, respectivamente. Además, el cambio de energía libre global para una reacción es la diferencia entre el cambio de energía libre de la reacción de reducción y el cambio de energía libre de oxidación (7).

Con ello, se puede definir entonces

$$\Delta G = \Delta G^\circ_{\text{red}} - \Delta G^\circ_{\text{ox}} + RT \ln \frac{Q_{\text{red}}}{Q_{\text{ox}}} \quad [4.24]$$

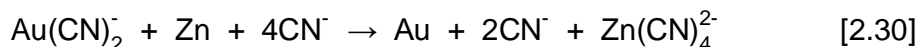
en donde se reemplaza los valores de cada reacción y se obtiene:

$$\Delta G = \Delta G^{\circ}_{\text{red}} - \Delta G^{\circ}_{\text{ox}} + RT \ln \frac{C_{(\text{CN})_4^-} \cdot C_{\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}}}{(C_{\text{Au}(\text{CN})_2^-})^2 \cdot C_{(\text{CN})_4^-}}$$

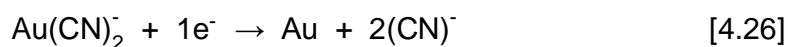
$$\Delta G = 28.20 - 61.90 + 8.314(298) \ln \frac{C_{(\text{CN})_4^-} \cdot C_{\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}}}{(C_{\text{Au}(\text{CN})_2^-})^2 \cdot C_{(\text{CN})_4^-}} \quad [4.25]$$

Las actividades de cianuro se eliminan en el cociente de reacción.  $\Delta G$  siempre será negativo, pues la concentración de cianuro es bastante alta comparada con la de  $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$  y  $\Delta G$  estará determinado principalmente por la diferencia entre los  $\Delta G$  de reducción y oxidación, esto es  $28.2 - 61.9 = -33.7$  kcal. Desde el punto de vista termodinámico, la reacción es, entonces, factible.

Ahora, para el segundo mecanismo propuesto para la reacción de cementación y que sugiere una reacción de primer orden:



se puede realizar el mismo procedimiento que para la reacción [2.29], lo cual conduce a la reacción de reducción del oro:



de donde el cambio de energía libre se calcula como:

$$\begin{aligned} \Delta G^{\circ}_{\text{red}} &= 2(\Delta G_{\text{CN}^-}) - \Delta G_{\text{Au}(\text{CN})_2^-} \\ \Delta G^{\circ}_{\text{red}} &= 2(41.20) - 68.30 = 14.1 \text{ kcal} \end{aligned} \quad [4.27]$$

La reacción de oxidación del cinc resulta ser la misma que para el mecanismo [2.29], es decir la reacción [4.21], y por consiguiente, el cambio de energía libre para la reacción de oxidación es el mismo calculado en la ecuación [4.22], es decir  $\Delta G^{\circ}_{ox} = 61.90$  kcal.

Con ello se puede calcular el cambio de energía libre para la reacción global mediante la aplicación de la ecuación [4.19]:

$$\Delta G = 14.10 - 61.90 + 8.314 (298) \ln \frac{(C_{CN^-})^2 \cdot C_{Zn(CN)_4^{2-}}}{C_{Au(CN)_2^-} \cdot (C_{CN^-})^4} \quad [4.28]$$

En el cociente, la actividad de cianuro desaparece del numerador, y reduce su grado a 2 en el denominador. Así, y sabiendo que la concentración de  $Zn(CN)_4^{2-}$  es mucho menor que la de cianuro y  $Au(CN)_2^-$ , el logaritmo siempre dará un valor negativo, por lo que para fines de comparación se debe considerar la diferencia entre los valores calculados de  $\Delta G$  de reducción y oxidación, es decir  $14.1 - 61.90 = -47.8$  kcal.

Considerando que la reacción [2.30] tiene un cambio de energía libre mayormente negativo, el modelo de primer orden propuesto, que se deriva de dicha ecuación tiene más sustento.

#### 4.3.2 *Análisis de los datos de capacidad de cementación*

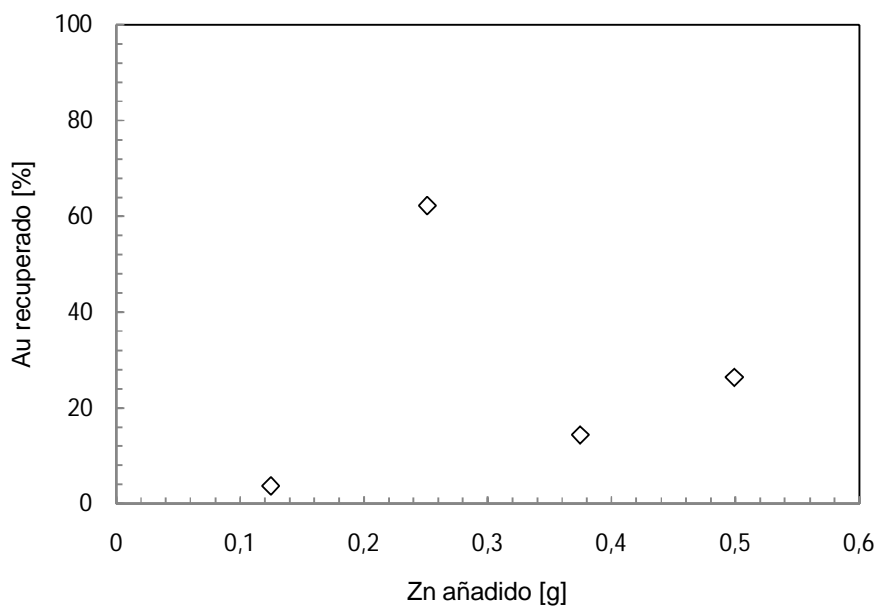
Al igual que para el estudio de los datos cinéticos y siguiendo con los procedimientos descritos en las Secciones 3.4.2 y 3.5.2, se ha obtenido los datos que se presenta en las Figuras 4.16-4.20, y las condiciones de cada cementación,

mostradas en la Tabla 4.9. El volumen de reacción para todos los experimentos es 0.500 L.

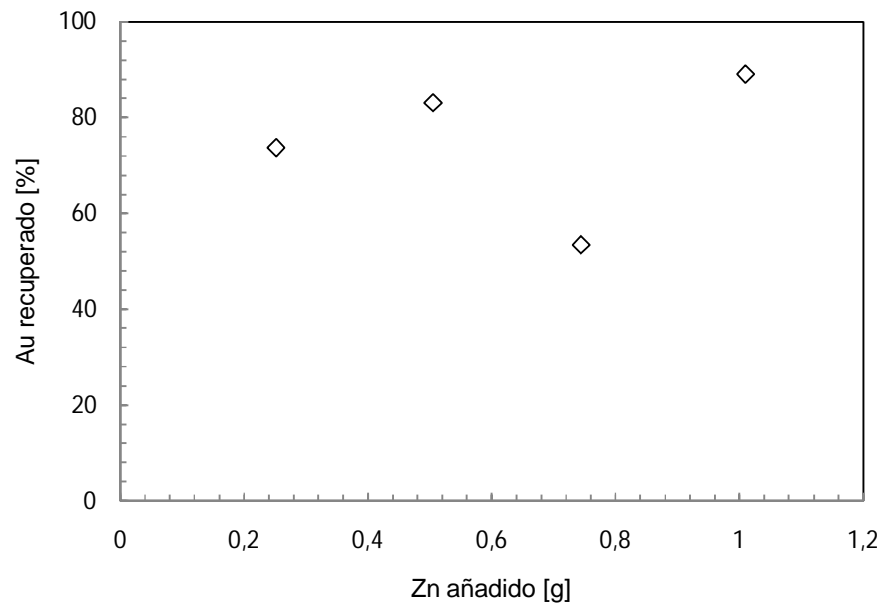
Tabla 4.9  
Condiciones de Tiempo, Concentración de Oro y Cinc  
Añadido Para los Experimentos de Cementación

Cementación	Tiempo [h]	$C_{Au}$ [ $mg_{Au}/L$ ]	Masa Zn [g]
A	24	8.85	0.125; 0.25; 0.375; 0.50
B	24	7.23	0.25; 0.50; 0.75; 1.00
C	24	5.32; 6.83; 8.43; 9.91	1.00
D	24	1.94; 3.60; 9.30; 10.89	1.00
E	4	1.92; 3.59; 5.47; 6.49	0.75

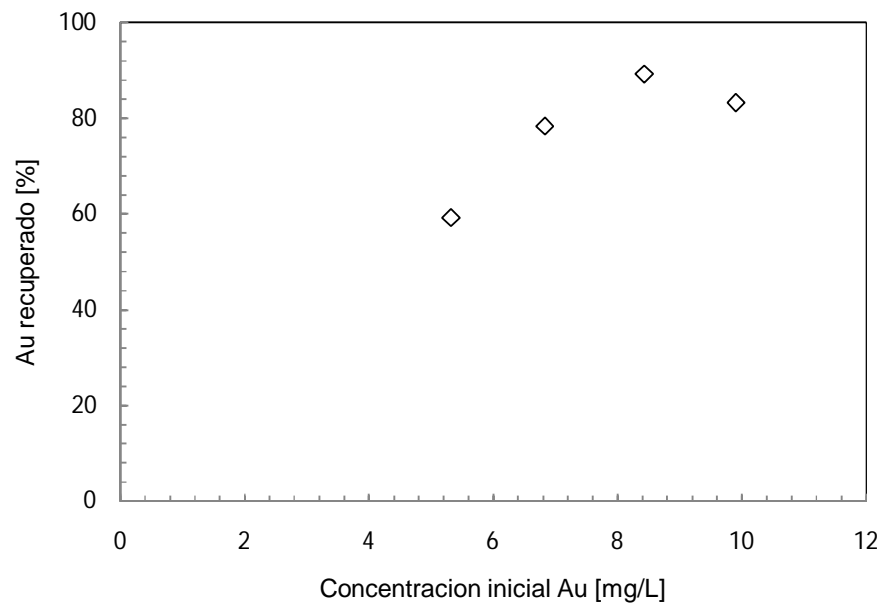
Estas figuras presentan los datos obtenidos para cada cementación, de acuerdo con las condiciones especificadas en la Tabla 4.9. Se ve que las cementaciones A-D no producen datos con una tendencia definida.



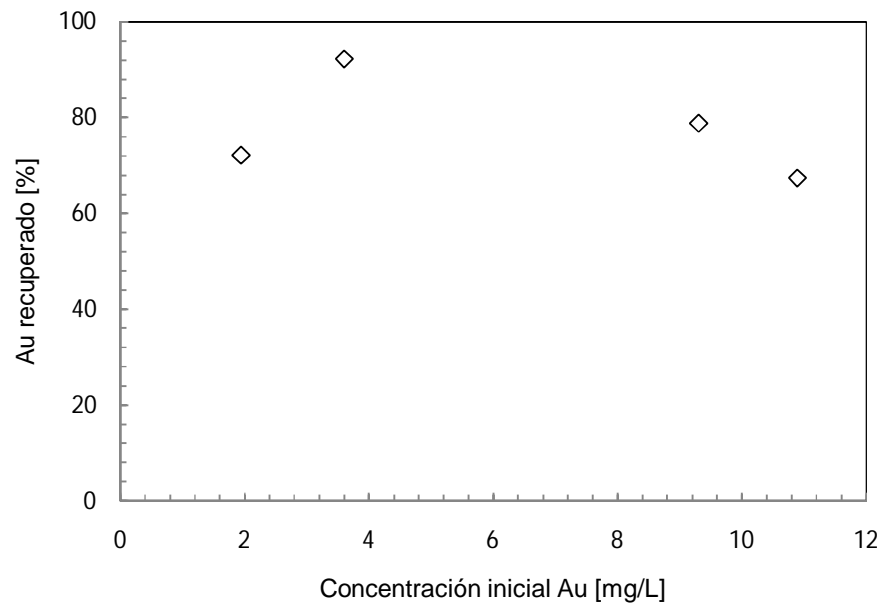
**Figura 4.16** Porcentaje de oro recuperado versus cantidad de cinc añadido para cementación A partiendo de una solución de oro de 8.85 mg/L.



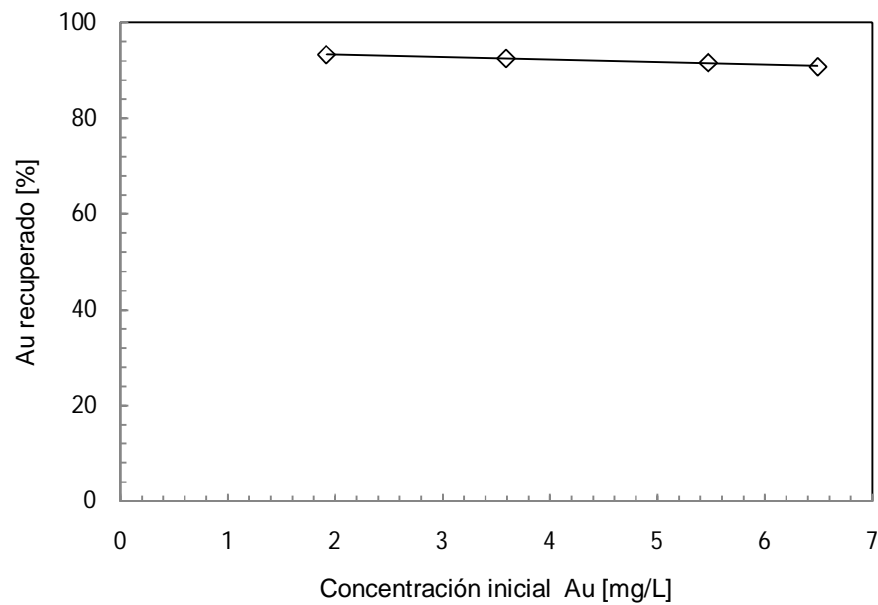
**Figura 4.17** Porcentaje de oro recuperado versus cantidad de cinc añadido para cementación B partiendo de una solución de oro de 7.23 mg/L.



**Figura 4.18** Porcentaje de oro recuperado versus concentración inicial de oro para cementación C tras añadir 1.00 g de cinc.



**Figura 4.19** Porcentaje de oro recuperado versus concentración inicial de oro para cementación D tras añadir 1.00 g de cinc



**Figura 4.20** Porcentaje de oro recuperado versus concentración inicial de oro para cementación E tras añadir 0.75 g de cinc.

Como se mencionó en la Sección 2.3.3, para el análisis de estos datos de capacidad máxima de cementación, se debe realizar un estudio de los tres tipos de isotermas: lineal, exponencial o de Freundlich, e isoterma de Langmuir.

De las cementaciones anteriores se tomó los resultados obtenidos en el ensayo E, pues es la que muestra una tendencia lineal definida entre los datos que se obtiene. El hecho de que E sea la única cementación en presentar una tendencia lineal se determina por el tiempo de cementación. Como se mencionó en la Sección 2.3.4, altas concentraciones de oxígeno favorecen la formación de óxido hidratado de cinc, que es un precipitado blanco, y la consecuente redisolución del oro en solución. Estas altas concentraciones de oxígeno existen permanentemente dentro de los experimentos, pues no se ejecuta ningún tipo de proceso de remoción de oxígeno. Con ello, para tiempos de cementación largos, se ve que la formación de óxido de cinc empieza a ocurrir, dando lugar a la posterior redisolución de oro en solución, lo cual da lugar a la gran inestabilidad que se ve en los resultados de las cementaciones por 24 horas A – D. La cantidad de precipitado blanco formado es lo suficientemente alta como para hacerse visible tras tiempos de cementación de alrededor de 40 horas.

Como se explica en la Sección 2.2.6, las variables a considerar para realizar una isoterma son  $q$ , que es la masa de adsorbato adsorbido por masa de adsorbente [ $\text{kg}_{\text{Au}}/\text{kg}_{\text{Zn}}$ ] y  $c$ , que es la masa de adsorbato todavía en solución por volumen de solución [ $\text{kg}_{\text{Au}}/\text{m}^3$ ]. Estas variables están relacionadas de diferentes maneras para cada tipo de isoterma, utilizando constantes experimentales como se puede ver en las ecuaciones [2.20], [2.22] y [2.24].

La prueba gráfica para determinar qué tipo de isoterma se ajusta mejor a los datos consiste en graficar la linealización de cada ecuación de las isotermas.



Tras trazar las gráficas, se ve cuál es la que da un mejor ajuste lineal de datos, el cual se expresa por medio del valor  $R^2$  de una regresión lineal.

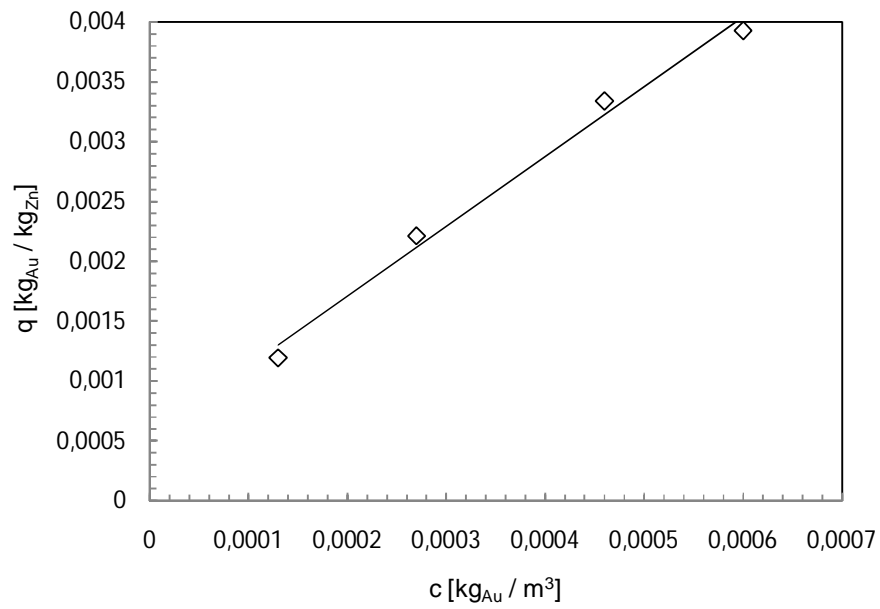
Para graficar las diferentes isotermas, es necesario calcular los valores de  $q$  y  $c$ ,  $\log q$  y  $\log c$ , y finalmente  $1/q$  y  $1/c$ . Estos valores calculados se encuentran tabulados en la Tabla 4.10 que se presenta a continuación.

Una isoterma lineal se grafica presentando los valores de  $q$  versus  $c$ . Esta gráfica puede verse en la Figura 4.21. Por otra parte, para una isoterma de Freundlich se debería obtener una línea recta si se grafica  $\log q$  versus  $\log c$ . Esta gráfica se puede ver en la Figura 4.22. Finalmente, una isoterma de Langmuir se puede linealizar trazando una curva de  $1/q$  versus  $1/c$ , que se presenta en la Figura 4.23.

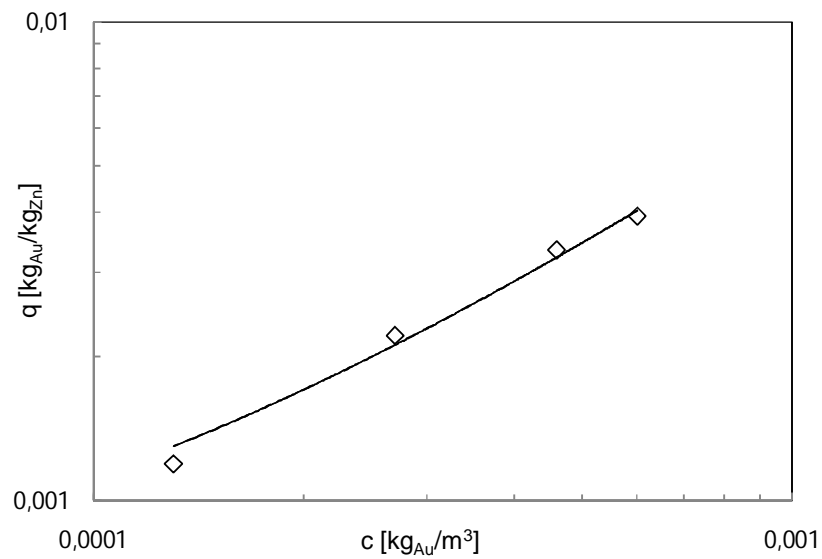
Se puede ver en las Figuras 4.21, 4.22 y 4.23 que existe correlación de los datos para cada modelo de linealización. Aplicando una regresión lineal a cada una, se puede medir el ajuste de los datos a una línea recta mediante el valor  $R^2$ . Así, la regresión para el modelo lineal da  $R^2 = 0.9893$ ; para Freundlich  $R^2 = 0.9975$ ; para Langmuir  $R^2 = 0.9999$ . Estos resultados sugieren que el modelo de linealización de isoterma de Langmuir es el más adecuado.

Tabla 4.10  
Datos Calculados Para la Isoterma de  
Adsorción Para Cementación E

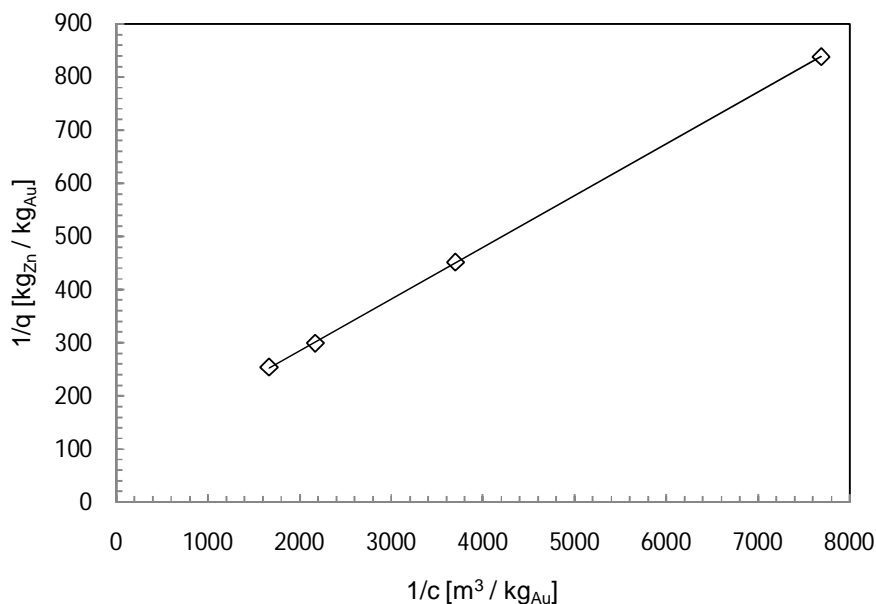
[Au] t=0 h [mg / L]	[Au] t= 4 h [mg / L]	q [kg <sub>Au</sub> /kg <sub>Zn</sub> ]	c [kg <sub>Au</sub> / m <sup>3</sup> ]	log q [-]	log c [-]	1/q [kg <sub>Zn</sub> / kg <sub>Au</sub> ]	1/c [m <sup>3</sup> / kg <sub>Au</sub> ]
1.92	0.13	0.00119	0.00013	-2.923	-3.886	837.989	7692.31
3.59	0.27	0.00221	0.00027	-2.655	-3.569	451.807	3703.70
5.47	0.46	0.00334	0.00046	-2.476	-3.337	299.401	2173.91
6.49	0.6	0.00393	0.0006	-2.406	-3.222	254.669	1666.67



**Figura 4.21** Gráfica de los datos obtenidos para cementación E mediante el modelo de isoterma Lineal.



**Figura 4.22** Gráfica de los datos obtenidos para cementación E mediante el modelo de isoterma de Freundlich



**Figura 4.23** Gráfica de los datos obtenidos para cementación E mediante el modelo de isoterma de Langmuir.

Desde el punto de vista teórico, se conoce que la ecuación de Langmuir parte de la suposición que considera una sola capa activa para llevar a cabo el proceso, y que todos los centros activos tienen igual posibilidad de reaccionar. En función de los resultados obtenidos, las láminas de cinc, especialmente al inicio de la cementación pues la lámina es bastante homogénea en su superficie y así cualquier punto sobre ella tiene igual posibilidad de reaccionar. Adicionalmente, el oro en el cinc parece comportarse como una monocapa, por lo menos hasta que toda su superficie se cubra y empiece a haber reacción sólo por difusión de oro hacia adentro o cinc hacia afuera en etapas ya avanzadas del proceso, puesto que numéricamente se ve que la pendiente de la linealización del modelo de Freundlich tiene una pendiente menor a 1 y eso prueba un comportamiento normal de Langmuir. Esto sustenta la conjetura previa sobre el tipo de isoterma a

la que el material con que se trabajó se ajusta de mejor manera, es decir, una isoterma de Langmuir (14,21).

Para determinar las constantes experimentales según Langmuir, se conoce que  $Q$ , que representa la máxima cantidad de oro que se puede cementar con el cinc para formar una monocapa por unidad de masa de cinc, se determina mediante el inverso de la intersección con el eje de la ecuación de la regresión. La pendiente  $m$ , resultante de la regresión, es 0.0971, y la intersección con el eje es 91.00  $\text{kg}_{\text{Zn}}/\text{kg}_{\text{Au}}$ . Así, el inverso de la intersección es  $Q = 0.011 \text{ kg}_{\text{Au}}/\text{kg}_{\text{Zn}}$ , lo cual implica que, para las cementaciones realizadas se puede cementar un máximo de 0.011 kg de oro por cada kg de cinc utilizado. Por otra parte, se conoce que  $K_L$ , que es la constante de afinidad entre adsorbato y adsorbente está definida por:

$$K_L = \frac{1}{Q \cdot m} = \frac{1}{0.001067} = 937.21 \text{ m}^3/\text{kg}_{\text{Au}} \quad [4.29]$$

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

A través de la investigación realizada en este proyecto, se encontraron modelos matemáticos que describen el proceso de adsorción y cementación del oro y sus cinéticas a partir del mineral específico que se trató y dentro de las condiciones de operación con las que se trabajó.

El proceso de cianuración llevado a cabo produjo una solución preñada de oro con una concentración del metal de alrededor de 80 mg/L luego de 50 horas de lixiviación. A partir de la forma de la curva cinética obtenida se advierte que el tiempo de cianuración es insuficiente para extraer la totalidad del oro presente en el material, por lo que se sugiere que en futuras investigaciones se ejecute cianuraciones por tiempos mayores o a diferentes condiciones operativas, de manera que se extraiga la mayor cantidad posible del metal.

El análisis realizado para la adsorción en carbón activado, en períodos de 8 horas, sugiere que la cinética del fenómeno de adsorción mencionado es descrita satisfactoriamente por los modelos de Elovich y de Urbanic, cuando la concentración de oro está en el rango de 7-50 mg/L y el carbón activado usado es Calgon® GRC-22, de tamaño de malla 6 x 12 (1180-3350  $\mu\text{m}$ ). Estos resultados pueden ser utilizados por industrias metalúrgicas para el diseño de sus procesos, en caso de que su propósito sea la explotación del mineral que se empleó y las

características del proceso lo permitan. Sin embargo, el comportamiento del carbón activado con la mena tratada a escala de planta piloto o nivel industrial todavía debe ser investigado.

Los resultados de los estudios de la cinética de cementación de oro con virutas de cinc sugieren un modelo cinético de primer orden respecto a la concentración de oro en solución, que se ve sustentado por cálculos de energía libre de Gibbs para la reacción de la cual parte el modelo. Cálculos basados en el mecanismo de segundo orden no logran establecer parámetros tan estables como el de primero. Así, para la solución con que se trabajó, se determinó un modelo cinético que relaciona la velocidad de reacción con parámetros fácilmente cuantificables, como concentración de oro en solución y área superficial de cinc por unidad de volumen de reacción, mediante la ecuación [4.13], donde la constante cinética  $k$  es  $1.99 \times 10^{-6}$  [L/mm<sup>2</sup>·min].

Los datos de equilibrio obtenidos fueron analizados en base a las isoterma lineal, de Freundlich y de Langmuir para la adsorción y cementación. De éstas, la isoterma de Langmuir fue la que mejor describió los datos sobre la capacidad de adsorción del carbón y se encontró que la capacidad máxima para formar una monocapa es de 0.00438 kg<sub>Au</sub>/kg<sub>C</sub> a 298 K, en las condiciones de experimentación. Las isotermas de cementación con cinc sugieren también que la solución con que se trabajó se ajusta de mejor manera al modelo de Langmuir. Las constantes de éste para la cementación,  $Q$  y  $K_L$ , son 0.011 kg<sub>Au</sub>/kg<sub>Zn</sub> y 937.21 m<sup>3</sup>/kg<sub>Au</sub>, respectivamente. Las suposiciones teóricas en que se basa el modelo de Langmuir sustentan la validez del mismo para las condiciones de ambos procesos. A pesar de que el análisis de equilibrio realizado se centró en un rango muy pequeño de concentraciones de oro, la capacidad de adsorción del carbón y

de cementación del cinc se ven afectadas. Por consiguiente, se debe procurar la mayor concentración posible de oro en solución. Se recomienda investigar la capacidad de adsorción del carbón y de cementación de las virutas de cinc a escalas mayores.

Se observó que para tiempos largos de cementación con cinc, como 24 horas, existe una gran inestabilidad en los datos de concentración final de oro en solución, lo cual según la literatura puede justificarse por la formación de óxido hidratado de cinc, el cual pasiva la superficie del metal y favorece la redisolución del oro. Esto contrasta con la estabilidad y reproducibilidad de las lecturas hechas tras tiempos largos de adsorción en carbón activado.

A partir de los valores calculados de  $Q$  para la capacidad máxima de adsorción o cementación a través de la isoterma de Langmuir, se observa que el cinc cementa  $3.10 \cdot 10^{-3} \text{ mg}_{\text{Au}}/\text{mm}^2$ , mientras el carbón activado adsorbe  $4.49 \cdot 10^{-9} \text{ mg}_{\text{Au}}/\text{mm}^2$ . Para este mineral, y bajo las condiciones en que se realizó los estudios, el cinc exhibe una mayor capacidad de recuperación de oro por unidad de área superficial. Sin embargo, se sugiere la realización de estudios para un mayor rango de concentraciones de oro en solución y a escalas mayores, con el objetivo de verificar las conjeturas previas.

Para fines de diseño de plantas que trabajen con el material estudiado, se recomienda el empleo directo de los procesos de cementación con cinc, obviando el paso de la adsorción en carbón activado pues las características del material hacen que el desempeño del cinc sea lo suficientemente apto como para no necesitar concentrar la solución preñada mediante carbón activado, evitando así costos adicionales en el proceso.

Un proceso global de extracción de oro a partir de esta mena debería incluir las etapas de concentración del material, su posterior lixiviación con cianuro de sodio, recuperación mediante cementación con cinc, y separación final del metal precioso.



## REFERENCIAS

1. Yannopoulos J.C., 1991, *The Extractive Metallurgy of Gold*, Van Nostrand Reinhold: 281 pp.
2. Kitco. (2009). *Gold Price Charts*. Obtenido en línea el 19 de mayo de 2009. Disponible en: <http://www.kitco.com>
3. De Miguel E., Arnalich F., Tato E., Vásquez J.J., Gijón-Baños J., Hernanz A., 1994, The effect of gold salts on substance P levels in rheumatoid arthritis, *Neuroscience Letters*, Vol. 174, Issue 2, pp. 185-187.
4. Geankoplis C.J., 2003, *Transport Processes and Separation Process Principles*, 4th ed., Upper Saddle River: New Jersey, 1026 pp.
5. Marsden J., and House I., 1993, *The Chemistry of Gold Extraction*, Ellis Horwood: New York, 597 pp.
6. Deschênes G., 2005, Advances in the cyanidation of gold, *Developments in Mineral Processing*, Vol. 15, pp. 479-499, in *Advances in Gold Ore Processing*, Adams M.D. ed.
7. Chang R., 2003, *Química*, 7ma edición, McGraw-Hill: México, 1001 pp.
8. Muñoz G.A. and Miller J.D., 2000, Noncyanide leaching of an auriferous pyrite ore from Ecuador, *Minerals & Metallurgical Processing*, Vol. 17, No. 3, pp. 198-204.
9. Wadsworth M.E., Zhu X., Thompson J.S., and Pereira C.J., 2000, Gold dissolution and activation in cyanide solution: kinetics and mechanism, *Hydrometallurgy*, Vol. 57, pp. 1-11.
10. Halpern J., 1957, Some aspects of the physical chemistry of hydrometallurgy, *Journal of Metals*, pp. 280-289.

11. Bartholomew C.H., and Farrauto R.J., 2006, *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*, 2nd ed., John Wiley & Sons: New Jersey, 966 pp.
12. Bansal R.C., Donnet J.B. and Stoeckli F., 1988, *Active Carbon*, Marcel Dekker: New York, 482 pp.
13. Muñoz G.A., 2006, *Magnetic Activated Carbons for Gold Adsorption from Alkaline Cyanide Solutions*, Ph.D. Dissertation, Department of Metallurgical Engineering, University of Utah, 370 pp.
14. Chorkendorff I., and Niemantsverdriet J.W., 2007, *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*, Wiley-VCH: Weinheim, Alemania, 457 pp.
15. McCabe W.L., Smith J.C. y Harriot P., 2007, *Operaciones Unitarias en Ingeniería Química*, 7ma edición, McGraw-Hill: México, 1189 pp.
16. Hagel J.E., 1994, *Minería del Oro*, Instituto de Geología Económica Aplicada: Concepción, 227 pp.
17. Demirbas E., Kobya M., Senturk E., and Ozkan T., 2004, Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solutions on the activated carbons prepared from agricultural wastes, *Water SA*, Vol. 30, No. 4, pp. 533-539.
18. Smith J.M., 1981, *Chemical Engineering Kinetics*, 3rd ed., McGraw-Hill: Boston, 676 pp.
19. Urbanic J.E., Jula R.J., and Faulkner W.D., 1985, Regeneration of activated carbon used for gold recovery, *Minerals and Metallurgical Processing Journal*, pp-193-198.
20. Yalcin M., Arol A.I., 2002, Gold cyanide adsorption characteristics of activated carbon of non-coconut shell origin, *Hydrometallurgy*, Vol. 63, pp. 201-206.
21. Hameed B.H., Tan I.A.W., and Ahmad A.L., 2008, Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of 2,4,6-trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 144, pp. 235-244.

22. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2002, 6th ed., Wiley-VCH: version 3.5, Built 20
23. Perry R.H., and Green D.W., 2008, Chemical Engineer's Handbook, 8th ed., McGraw-Hill: New York, 2735 pp.
24. Walton R., 2005, Zinc cementation, Developments in Mineral Processing, Vol. 15, pp. 589-601, in Advances in Gold Ore Processing, Adams M.D. ed.
25. McCabe W.L., Smith J.C., and Harriot P., 1993, Unit Operations of Chemical Engineering, 5th ed., McGraw-Hill: New York, 1130 pp.
26. Day R.A., Underwood A.L., 1993, Química Analítica Cuantitativa, 5ta edición, Prentice-Hall Hispanoamericana: México, 841 pp.
27. Buck Scientific., 2000, 210VGP Atomic absorption Spectrophotometer Operator's Manual, Versión 3.74, 58 pp.
28. Levenspiel O., 2004, Ingeniería de las Reacciones Químicas, 3ra edición, Limusa Wiley: México, 688 pp.
29. Birk J. and Walters D., 1993, Pressure measurements to determine the rate law of the magnesium-hydrochloric acid reaction, Journal of Chemical Education, Vol. 70, No. 7, pp. 587-589.
30. Free M.L., 1998, Aqueous Process of Metals, 2nd ed., Department of Metallurgical Engineering, University of Utah Printing Press, 159 pp.
31. Hiskey J.B., and Lee J., 2003, Kinetics of gold cementation on copper in ammoniacal thiosulfate solutions, Hydrometallurgy, Vol. 69, pp. 45-56.
32. Huang H.H., 1998, Stability Calculation Diagrams Manual, Montana Tech, 127 pp.