

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA QUÍMICA



**“RECUPERACIÓN DE PLATA (Ag) EN LAS AGUAS RESIDUALES DE LA
MINERA GEZA MINERALES ASIS POR EL MÉTODO DE PRECIPITACIÓN
CON DITIONITO DE SODIO”**

**TESIS
PRESENTADA POR:
OMAR ARIEL ORTIZ MASCO**

**PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE:
INGENIERO QUÍMICO**

PROMOCIÓN - 2011

**PUNO – PERÚ
2016**

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA QUÍMICA
“RECUPERACIÓN DE PLATA (Ag) EN LAS AGUAS RESIDUALES DE LA
MINERA GEZA MINERALES ASIS POR EL MÉTODO DE PRECIPITACIÓN
CON DITIONITO DE SODIO”
TESIS PRESENTADA POR:
OMAR ARIEL ORTIZ MASCO
PARA OPTAR EL TITULO PROFESIONAL DE: INGENIERO QUÍMICO
FECHA DE SUSTENTACIÓN: 12 DE ABRIL DEL 2016
APROBADA POR EL JURADO REVISOR CONFORMADO POR:

PRESIDENTE:



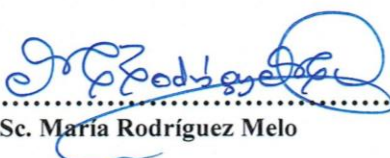
.....
Mg. Higinio Alberto Zúñiga Sánchez

PRIMER MIEMBRO:



.....
M.Sc. Salomón Ttito León

SEGUNDO MIEMBRO:



.....
M.Sc. Maria Rodriguez Melo

DIRECTOR DE TESIS:



.....
M.Sc. Germán Quille Calizaya

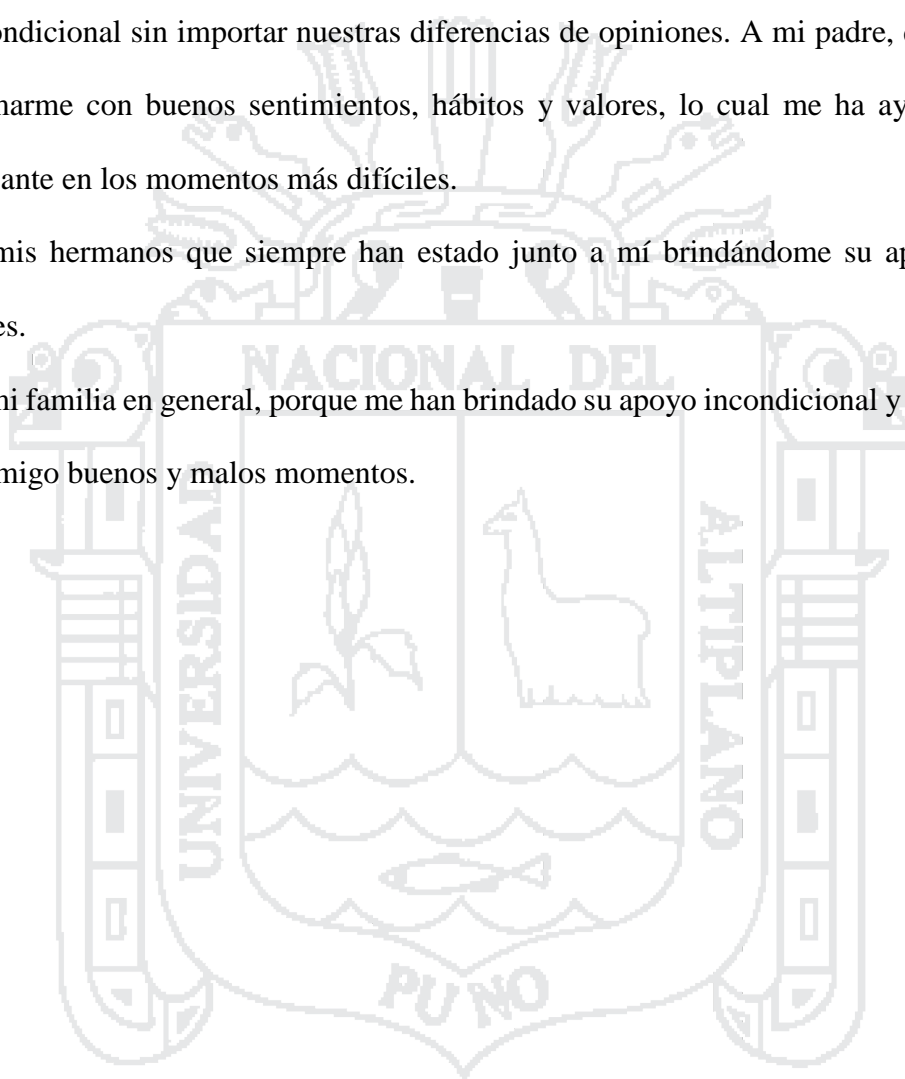
ÁREA: TECNOLOGÍA AMBIENTAL
TEMA: TRATAMIENTO DE AGUAS
LINEA: TECNOLOGÍA AMBIENTAL Y RECURSOS NATURALES

DEDICATORIA

Dedico este trabajo principalmente a dios, por haberme dado la vida y permitirme el haber llegado hasta este momento tan importante de mi formación profesional. A mi madre, por ser el pilar más importante y por demostrarme siempre su cariño y apoyo incondicional sin importar nuestras diferencias de opiniones. A mi padre, que ha sabido formarme con buenos sentimientos, hábitos y valores, lo cual me ha ayudado a salir adelante en los momentos más difíciles.

A mis hermanos que siempre han estado junto a mí brindándome su apoyo, muchas veces.

A mi familia en general, porque me han brindado su apoyo incondicional y por compartir conmigo buenos y malos momentos.



AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, a Dios por haberme guiado por el camino de la felicidad hasta ahora; en segundo lugar, a cada uno de los que son parte de mi familia a mi Padre EUSEBIO ORTIZ, mi Madre QUINTINA MASCO,

Sin duda alguna el apoyo que nos da nuestro padres es pieza clave para lograr nuestros sueños y objetivos, nos comparte su experiencia, nos aconseja, nos apoya económicamente, prácticamente nos lleva de la mano hacia nuestro sueño o metas, nos hace sentir que estamos bien respaldados y eso hace que nos despreocupemos de todos los obstáculos que se nos van presentando en nuestra vida, para solo dedicarnos a lograr nuestros objetivos de la mejor manera, pues no se puede fallar y mucho menos decepcionar a nuestros padres.

A mis hermanos y a todos mis tíos; por siempre haberme dado su fuerza y apoyo incondicional que me han ayudado y llevado hasta donde estoy ahora. Por último, a mis amigos porque en armonía grupal hemos logrado avanzar una de las etapas más importantes de nuestra trayectoria profesional y a mi director de tesis quién me ayudó en todo momento, M.Sc. Germán Quille Calizaya.

Agradezco A Todos Los Docentes De La Facultad De Ingeniería Química Por Su Enseñanza Y Paciencia En Mi Formación Profesional.

Finalmente Doy Gracias A Mis Jurados. Mg. Higinio Alberto Zúñiga Sánchez, M.Sc. Salomón Tito León y M.Sc. María Rodríguez.

Por Su Apoyo En Esta Etapa De Mi Vida Profesional.

ÍNDICE

DEDICATORIA.....	2
AGRADECIMIENTOS.....	4
ÍNDICE.....	5
ÍNDICE DE TABLAS.....	8
INDICE DE FIGURAS.....	10
RESUMEN.....	11
INTRODUCCIÓN.....	12
CAPÍTULO I: PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA, ANTECEDENTES, JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS.....	14
1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	14
1.1.1 Planteamiento.....	14
1.1.2 Problema.....	15
1.1.3 Problemas Específicos.....	15
1.2 ANTECEDENTES.....	15
1.3 JUSTIFICACIÓN.....	19
1.4 OBJETIVOS.....	19
1.4.1 Objetivo General.....	19
1.4.2 Objetivos Específicos.....	19
CAPÍTULO II: MARCO TEORICO E HIPOTESIS.....	21
2.1 MARCO TEÓRICO.....	21
2.1.1 La Plata.....	21
2.1.2 Usos.....	22
2.1.3 Propiedades Físicas Y Químicas De La Plata.....	23
2.1.4 Efectos De La Plata Sobre La Salud.....	24
2.1.5 Minerales De La Plata En Forma De Sulfuros.....	25
2.1.6 Cianuración.....	26
2.1.7 El Sistema Ditionito De Sodio.....	27
2.1.8 Técnicas De Recuperación De Plata.....	28
2.1.8.1 Cementación.....	28
2.1.8.2 Recuperación Electrolítica.....	29
2.1.8.3 Resinas De Intercambio Iónico.....	32
2.1.8.4 Precipitación Química.....	34
	5

2.1.9 Consideraciones Cinéticas	37
2.1.9.1 Reacciones Heterogéneas.....	37
2.1.9.2 Velocidad De Reacción En Sistemas Heterogéneos.....	39
2.1.9.3 Efecto De La Temperatura.....	41
2.1.9.4 Efecto Del Área Superficial.....	42
2.1.9.5 Efecto De La Concentración.....	42
2.1.9.6 Conversión X.....	43
2.1.10 Relaves Mineros	44
2.1.10.1 Transporte De Relaves.....	44
2.1.10.2 Precipitación De Metales Pesados	47
2.1.10.3 Productos De Precipitación.....	48
2.1.10.4 Técnica De Muestreo.....	50
2.2 HIPÓTESIS	51
2.2.1 Hipótesis General.....	51
2.2.2 Hipótesis Específica.....	51
CAPÍTULO III: METODOLOGIA DE LA INVESTIGACIÓN.....	52
3.1 METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN	52
3.1.1 GENERALIDADES	52
3.1.2 AMBITO DEL ESTUDIO.....	53
3.1.3 MÉTODO EXPERIMENTAL.....	53
3.1.3.1 Caracterización De Los Relaves Mineros De La Minera Geza Minerales Asís	53
3.1.4 Materiales, Equipos Y Reactivos.....	54
3.1.4.1 Materiales.....	54
3.1.4.2 Equipos	55
3.1.4.3 Reactivos.....	55
3.2 DESARROLLO EXPERIMENTAL	55
3.2.1 Trabajo Experimental	55
3.2.2 Cinética De Adsorción.....	59
3.2.3 Cálculos Experimentales.....	59
3.3 DESARROLLO DEL MODELO MATEMATICO POR EXPERIMENTACIÓN Y ESTADISTICA.....	60
3.3.1 Diseño Factorial 2^k	60

3.3.2 Influencia De Las Variables: pH, Concentración De Ditionito De Sodio Y Tiempo	61
3.3.3 Diseño Factorial Experimental	63
3.3.4 Evaluación De Resultados	66
3.3.5 Bondad De Ajuste Del Modelo De Regresión.....	68
CAPÍTULO IV: RESULTADO Y DISCUSIÓN	72
4.1 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	72
4.1.1 PRESENTACIÓN	72
4.1.2 RESULTADOS	72
4.1.2.1 Propiedades Físicoquímicas Para La Precipitación De Plata.....	73
4.1.2.2 Condiciones De Utilización De Ditionito De Sodio Para La Precipitación De Plata.....	75
4.1.2.3 Determinación De Los Parámetros Óptimos De Ph Y Tiempo.	79
4.1.2.4 Cinética De Precipitación De Plata Y El Modelo Matemático Para El Proceso.....	93
4.1.2.5 Determinación Del Modelo Matemático	94
CONCLUSIONES	96
RECOMENDACIONES.....	98
BIBLIOGRAFÍA	99
ANEXO N°1: Equipo Espectrómetro De Emisión Atómica.....	103
ANEXO N°2:Ley general de aguas contaminadas Decreto 253/79	104
ANEXO N° 3: Ley General De Aguas D.L. N° 17752 Y Sus Modificaciones Al Reglamento De Los Títulos I, II Y III Según El Decreto Supremo N° 007-83-S.A. ...	108
ANEXO N° 4: Mapa De Ubicación De La Empresa Geza Minerales Asís	109
ANEXO N° 5: Equipo Utilizado Para La Precipitación De Plata	110
ANEXO N° 6: Panel Fotográfico	111

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Propiedades físicas y químicas de la plata..... 23

Tabla 2: Composición Química Del Relave En % 53

Tabla 3: Condiciones experimentales de los reactivos y variables..... 56

Tabla 4: Experimentos a diferentes concentraciones de ditionito de sodio (Na₂S₂O₄) 57

Tabla 5: Variables naturales-datos del diseño experimental 62

Tabla 6: Cálculo % de rendimiento para el diseño factorial..... 62

Tabla 7: Identificación de variables y niveles de operación 64

Tabla 8: Matriz de diseño factorial 2³ =8..... 64

Tabla 9: Codificación de variables 65

Tabla 10: Corridas experimentales para el diseño factorial..... 65

Tabla 11: Efectos estimados para y 66

Tabla 12: Datos óptimos 67

Tabla 13: Resultados de la estimación para y 69

Tabla 14: Propiedades fisicoquímicas de precipitación de Ag con ditionito de sodio
velocidad de agitación = 400 Rpm, [Ag]= 1 G/L, Vol. Sol.= 500 ML..... 74

Tabla 15: Coeficiente de regresión lineal de la recta..... 75

Tabla 16: Precipitación de plata. Efecto de la concentración de ditionito de sodio 2.4
g/l 76

Tabla 17: Coeficiente de regresión lineal de la recta..... 77

Tabla 18: Precipitación de plata. Efecto de la concentración de ditionito de sodio 9.6
g/l 78

Tabla 19: Coeficiente de regresión lineal de la recta..... 79

Tabla 20: Condiciones experimentales 80

Tabla 21: Precipitación de plata. Efecto del pH=5 80

Tabla 22: Coeficiente de regresión lineal de la recta..... 81

Tabla 23: Precipitación de plata. Efecto del pH=6 81

Tabla 24: Coeficiente de regresión lineal de la recta..... 82

Tabla 25: Precipitación de plata. Efecto del pH=8 83

Tabla 26: Coeficiente de regresión lineal de la recta..... 84

Tabla 27: Precipitación de plata. Efecto de la temperatura 15°c 86

Tabla 28: Coeficiente de regresión lineal de la recta..... 86

Tabla 29: Precipitación de plata. Efecto de la temperatura 25°C..... 87

Tabla 30: Coeficiente de regresión lineal de la recta..... 88

Tabla 31: Precipitación de plata. Efecto de la velocidad de agitación 100 rpm 89

Tabla 32: Coeficiente de regresión lineal de la recta..... 90

Tabla 33: Precipitación de plata. efecto de la velocidad de agitación 400 rpm..... 90

Tabla 34: Coeficiente de regresión lineal de la recta..... 92

Tabla 35: Concentración de ditonito de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) de la solución vs tiempo... 93



ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Mineral Tetraedrita.....	26
Figura 2: Puntos de intersección	50
Figura 3: Puntos en el centro	51
Figura 4: Efectos principales	67
Figura 5: Variable respuesta y	68
Figura 6: Gráfica de isoclinas	69
Figura 7: Representación gráfica de la precipitación de plata en función del tiempo ...	74
Figura 8: Tiempo vs recuperación de Ag y coeficiente de regresión	75
Figura 9: Representación gráfica de la precipitación de plata en función del tiempo efecto de la concentración de ditionito.....	76
Figura 10: Tiempo vs recuperación de Ag y coeficiente de regresión	77
Figura 11: Representación gráfica de la precipitación de plata en función del tiempo .	78
Figura 12: Tiempo vs recuperación de ag y coeficiente de regresión.....	79
Figura 13: Plata precipitada en función del tiempo. pH = 5	80
Figura 14: Tiempo vs recuperación de Ag, pH=5 y coeficiente de regresión	81
Figura 15: Plata precipitada en función del tiempo. pH = 6.....	82
Figura 16: Tiempo vs recuperación de Ag, pH=6 y coeficiente de regresión	82
Figura 17: Plata precipitada en función del tiempo. pH = 8.....	83
Figura 18: Tiempo vs recuperación de Ag, pH=8 y coeficiente de regresión	85
Figura 19: Tiempo vs recuperación de Ag, temperatura 15 °C y coeficiente de regresión	86
Figura 20: Plata precipitada en función del tiempo. Efecto de la temperatura 25 °C.....	87
Figura 21: Tiempo vs recuperación de Ag, temperatura 25 °C y coeficiente de regresión	88
Figura 22: Plata precipitada en función del tiempo, velocidad de agitación 100 rpm..	89
Figura 23: Tiempo vs recuperación de Ag, velocidad de agitación 100 rpm y coeficiente de regresión.....	90
Figura 24: Plata precipitada en función del tiempo, velocidad de agitación 400 rpm..	91
Figura 25: Tiempo vs recuperación de Ag, velocidad de agitación 400 rpm y coeficiente de regresión.....	92
Figura 26: Efecto del tiempo de recuperación de Ag en g/l y concentración de ditionito de sodio	94

RESUMEN

La recuperación de plata a partir de efluentes, provenientes de los relaves de la minería, es considerada importante desde el punto de vista ecológico y ambiental, debido a que dichos efluentes contienen del orden de 5 000 a 12 000 g /m³ de solución de plata.

Como una alternativa a estos procesos, en el presente trabajo se propone recuperar plata mediante precipitación química, utilizando un agente reductor como es el ditionito de sodio (Na₂S₂O₄). Para tal efecto, se realiza un exhaustivo estudio cinético para el sistema.

Los resultados obtenidos, muestran que la precipitación de plata es factible en tiempos cortos (25 min.). Las condiciones óptimas de recuperación de plata son: [Na₂S₂O₄]=4.8 g/L, [Ag]= 1 g/L, pH= 6, temperatura= 25 °C y velocidad de agitación= 400 rpm, para un volumen de solución de 500 mL.

La recuperación para la Ag en el sistema estudiado es superior al 99.6%, con una pureza del 99.8%, lo que confirma la viabilidad del estudio cinético.

El efecto del ditionito de sodio con concentraciones 9.6 g/L para la precipitación de plata es $X_{[Ag]} = 0.9980638$, Los parámetros óptimos de pH y temperatura tuvieron diferentes efectos, en el caso del pH a 5, 6 y 8 las máximas recuperaciones de la fracción de plata fueron 0.99644, 0.998275 y 0.99907236 respectivamente, lo que indica que a mayor pH mayor recuperación de plata.

No existe influencia de la velocidad de agitación sobre la velocidad de precipitación de plata lo que indica que la velocidad global de la reacción de precipitación de plata es independiente de la velocidad de agitación, para 100 rpm se obtuvo $X_{[Ag]} = 0.9956063$ y para 400 rpm se obtuvo $X_{[Ag]} = 0.99847162$.

Los parámetros cinéticos ayudaron al diseño y modelamiento del proceso de precipitación, se trabajó a diferentes concentraciones de ditionito de sodio (Na₂S₂O₄) versus tiempo, donde el proceso de adsorción tiende a estabilizarse a partir de los 40 minutos.

PALABRAS CLAVES: Concentraciones, Precipitación Química, Recuperación de Plata, Relaves.

INTRODUCCIÓN

La empresa minera Geza Minerales Asís, Empresa de Responsabilidad limitada, tiene como principal actividad la extracción de oro y plata, cuyos relaves mineros van a una cancha, luego al río Inambari (Cuenca del río Ramis) y al final desembocan en el Lago Titicaca, esta empresa está ubicada en la Rinconada del distrito de Ananea,

El presente trabajo de investigación está orientado a proporcionar un alcance tecnológico adecuado y necesario para mejorar la recuperación de plata por el método de la precipitación con ditionito de sodio y conocer su cinética.

El desarrollo sustentable implica que cada uno de nosotros, como parte de la humanidad, debe ser responsable por las actividades que realiza, y debe cuidar que las mismas no pongan en peligro los ecosistemas, que son el sustento de la vida. Se debe poder garantizar la habilidad del planeta para las generaciones futuras, ya que ese será nuestro legado. (Aramburú, 2000).

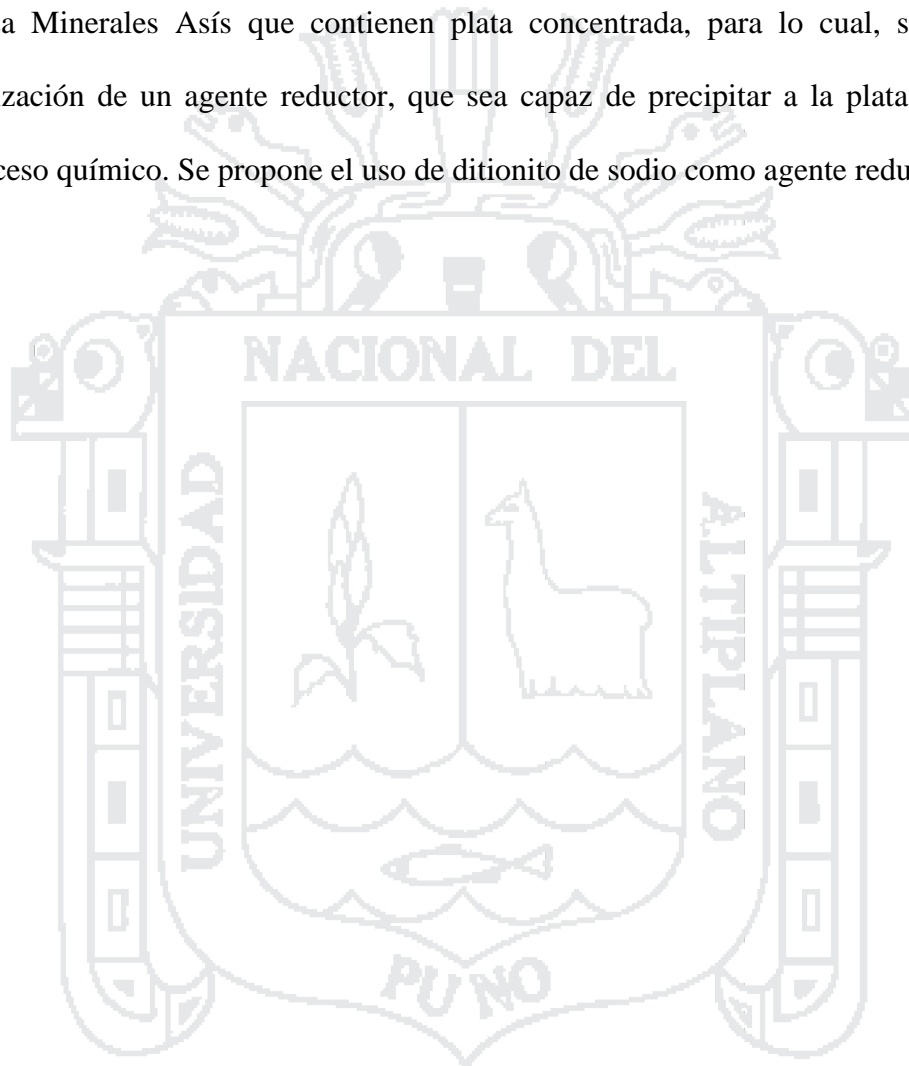
Llevar a la práctica este modelo requiere del compromiso de todas y cada una de las naciones, generando legislaciones acordes a las necesidades y posibilidades de cada país y velando por su cumplimiento.

La mayor parte de los países del mundo, en su afán de crecimiento económico, debe tratar de resolver la contaminación ambiental en sistemas de recuperaciones secundarias óptimas, tal es el caso de recuperación de metales preciosos como lo es la plata (Ag); no es tan sencillo implantar un sistema que cubra los máximos requerimientos ambientales, económicos y ecológicos, además de preservar los entornos naturales de las grandes urbes. Esto nos conduce a diseñar estrategias que sean de fácil manejo y operatividad, acordes a los desechos industriales, tales como los de la minería, industria, entre otros.

En el presente trabajo se propone un proceso para el tratado de estos efluentes, el cual permita lograr máximas recuperaciones de plata, consiguiendo con ello dejar en los

efluentes así tratados, concentraciones inferiores de plata a las permitidas por las normas nacionales del medio ambiente, las cuales establecen concentraciones de 5 mg/L como máximo.

El sistema propuesto, va encaminado al tratamiento de los relaves de la empresa minera Geza Minerales Asís que contienen plata concentrada, para lo cual, se propone la utilización de un agente reductor, que sea capaz de precipitar a la plata mediante un proceso químico. Se propone el uso de ditionito de sodio como agente reductor.



CAPÍTULO I

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA, ANTECEDENTES, JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

1.1.1 Planteamiento

Por lo señalado anteriormente la tendencia actual es adoptar la tecnología de la precipitación para la recuperación de plata que se encuentra en pequeñas cantidades en la cancha de relaves mineros que tiene la empresa minera.

Uno de los problemas más importantes es que actualmente existen concentrados con metales preciosos, los cuales sufren una serie de pagos por transporte, castigos por mermas, impurezas etc. Que al final de la venta el propietario solo recibe alrededor del 60% del valor real. (Rivera, 2004).

Por otro lado, en algunas minas auríferas y de plata se están procesando las partes superficiales y oxidadas, una vez que el mineral de estas zonas se agote, las empresas mineras que quieran seguir operando tendrán que explotar las zonas sulfuradas y en muchos casos el oro y plata se concentra en los sulfuros de fierro: pirita y arsenopirita y en algunas ocasiones en cuarzo, galena, estibina etc.

Este estudio desarrolla un modelo técnico económico que permite mejorar el valor de nuestros productos mineros, especialmente de concentración auríferos-argentíferos, mediante métodos de lixiviación y precipitación respectivamente.

El presente estudio tiene por objetivo dar a conocer las propiedades al estudiar la naturaleza y cinética de precipitación de plata en el sistema, implica determinar los principales factores que afectan a la velocidad y grado de precipitación del metal. Los efectos a evaluar serán: Concentración de ditionito de sodio, pH, temperatura. (Rivera. 2004).

Es evidente la necesidad por abordar temas encaminados a recuperar plata desde efluentes con ditionitos, ya que los procesos actualmente desarrollados, presentan serias dificultades técnicas tal como: bajo % de recuperación y plata contaminada, son procesos demasiado caros y generan residuos peligrosos y altamente contaminantes.

1.1.2 Problema

¿Será factible conocer las propiedades fisicoquímicas óptimas del proceso de precipitación para la recuperación de la plata (Ag) con ditionito de sodio de las canchas de relave de la mina Geza Minerales Asís?

1.1.3 Problemas Específicos

- ¿En qué medida se determinará las condiciones de utilización del ditionito de sodio para la precipitación de la plata?
- ¿Cuál es la tecnología y efecto de los parámetros óptimos de pH, temperatura y velocidad de agitación para la recuperación de plata?
- ¿Cómo se determinará la cinética y el modelo matemático para el proceso de precipitación de plata con ditionito de sodio?

1.2 ANTECEDENTES

- Castillo y Chávez (2012) “Crecimiento de la tasa de recuperación de los minerales de plomo, zinc y plata en la etapa de concentración de minerales de la minera Volcán

S.A.”. Se puede observar que para obtener un mayor porcentaje de recuperación en los 3 minerales (Pb, Zn, Cu-Ag) el grado óptimo de molienda es diferente corresponde a una alimentación de 49.3% de finos y es a este grado de molienda que se obtiene una mayor recuperación de plomo, a una alimentación de 66.6% de finos donde el mineral con mayor grado de recuperación es el Zinc.

Estos resultados se deben a que los minerales poseen distintas características mineralógicas que hacen que su grado de liberación no sea uniforme, lo cual a su vez afecta al proceso de flotación debido a las características hidrofóbicas e hidrofílicas de la ganga y el mineral respectivamente; por otra parte la molienda excesiva del mineral de plomo en busca de la liberación del zinc puede generar la formación de láminas de plomo que no podrán ser flotadas y por ende se perderán en los relaves, esto explica por qué la recuperación de plomo disminuye.

- Palomino y Ramos (2008) “Evaluación en la recuperación del oro y plata a partir de minerales sulfurados en una matriz de cuarzo”. El mineral estudiado corresponde a la Mina Koricolqui S.A.C. ubicada en la provincia de Otuzco, departamento de La Libertad. La caracterización de la muestra se realizó en el microscopio óptico polarizado de la Escuela Académico - Profesional de Ingeniería Geológica de la UNMSM.

Se observa la presencia de esfalerita, calcopirita, pirita, electrum, marcasita, arsenopirita, goetita, calcosita, tetraedrita y gangas, siendo las leyes de la muestra de cabeza de 6.63 g. de Au /TM y 11.22 oz de Ag /TM.

La primera prueba de flotación convencional de la muestra se realizó a una granulometría de 55% -200 mallas, cuyo balance metalúrgico global nos indica una recuperación de Au = 56.85% y Ag = 44.71%.

En la segunda prueba de Flotación Convencional del mineral inicial, realizado con una granulometría de 66% en malla 200, los resultados nos indican una recuperación de Au = 62.63% y Ag = 49.36%.

La segunda prueba de pre concentración con el concentrador centrífugo previo a la etapa de Flotación, los resultados nos indican una recuperación de Au = 64.87% y Ag = 16.42%.

En la segunda prueba de Flotación del relave del concentrador centrífugo, nos muestran una recuperación de Au = 27.82% y Ag = 38.60%. Entonces se obtuvo una recuperación total del proceso concentrador centrífugo más Flotación del relave de Au = 92.69% y Ag = 55.02%. En esta segunda etapa las recuperaciones mejoran sustancialmente incrementándose en 30.06% y 5.66% para el Au y Ag respectivamente, por lo que se toma estos valores como resultado óptimo del proceso.

- Rojas (2000) “Recuperación de plata a partir de relaves de flotación, mediante lixiviación ácido – clorurante” Como conclusión de estos trabajos, se seleccionó el proceso hidrometalúrgico de lixiviación ácido – clorurante, por su mejor performance metalúrgica y mayor flexibilidad.

El presente trabajo cubre básicamente los resultados obtenidos a nivel de laboratorio, donde se evalúan las principales variables del proceso. Tales como: tamaño de partícula, concentración y pH del lixivante. Los resultados a nivel de laboratorio, mostraron que con soluciones de NaCl al 25% acidificados con ácido sulfúrico, es posible extraer alrededor de 40% de la plata contenida, valor que estaría limitado por la composición compleja mineralógica del relave, porque la plata está finamente diseminada en la piritita y posiblemente debido a la presencia de compuestos secundarios insolubles (argento Jarosita).

Los elementos presentes en las soluciones de lixiviación, tales como Ag., Cu, son recuperados mediante el proceso de cementación con chatarra de fierro, obteniéndose precipitados cuya composición varían entre: 2 a 6% de Ag, 10 a 30 % de Cu. Este producto puede ser integrado sin problema en los circuitos de tratamientos de la fundición.

- Jiménez J, et al (2012) “Optimización del proceso de flotación de plomo, plata y zinc en la planta concentradora MALLAY” En el transcurso de siete meses de operación se ve la necesidad de integrar nuevos equipos en los circuitos de molienda y flotación, con la finalidad de optimizar las recuperaciones de valores y calidad de los concentrados. Para lograr estos objetivos se elabora el proyecto de optimización del proceso de flotación de plomo, plata y zinc, que toma como base de cálculo la producción obtenida entre los meses de julio a octubre del 2012, por ser el período donde se estabilizan los parámetros de molienda, adición de reactivos y circuitos de flotación.

Se realizó un pilotaje del proyecto durante los meses de noviembre y diciembre del 2012 en la misma planta, haciendo modificaciones e instalaciones simples, con lo que se obtiene los resultados que justifican la inversión en este proyecto.

El proyecto aprobado por el directorio de Buenaventura tiene los siguientes indicadores financieros: TIR de 68.53%, VAN \$ 2'024,956 y un tiempo de retorno de la inversión de 16 meses. La implementación de este proyecto debe culminarse en junio del 2013 y entrar en funcionamiento a partir del mes de julio del 2013.

1.3 JUSTIFICACIÓN

Los resultados del presente trabajo de investigación será un aporte científico – tecnológico, como consulta de información, así como base para el desarrollo de nueva tecnología para ser aplicados en la recuperación de plata con un método limpio.

En cumplimiento de las rigurosas normas ambientales, la utilización del método de precipitación con ditionito de sodio en la recuperación de plata disminuirá notablemente la contaminación ambiental en comparación con los procesos convencionales como la amalgamación y cianuración y otros procesos, además las empresas mineras dedicadas a este rubro podrán utilizar este método para la recuperación de plata que se encuentra en pequeñas cantidades ya sea en relaves o en minerales aglomerados con cuarzo, piritas etc.

De igual manera existen metales secundarios en sólidos, constituidos por minerales de baja ley y escombreras (jales) de minerales; lodos industriales, compuestos por polvos industriales, chatarras y virutas metálicas que pueden ser recuperados por el método propuesto.

1.4 OBJETIVOS

1.4.1 Objetivo General

Determinar los parámetros físico-químicos óptimos del proceso de precipitación con ditionito de sodio para la recuperación de plata de las canchas de relave de la mina Geza Minerales Asís.

1.4.2 Objetivos Específicos

- Determinar las condiciones de utilización del ditionito de sodio para la precipitación de la plata
- Analizar la tecnología propuesta y los efectos de los parámetros óptimos de pH,

temperatura y velocidad de agitación para la recuperación de plata

- Determinar la cinética química y el modelo matemático para el proceso de precipitación de plata con ditionito de sodio



CAPÍTULO II

MARCO TEORICO E HIPOTESIS

2.1 MARCO TEÓRICO

2.1.1 La Plata

La plata es un elemento químico de número atómico 47 situado en el grupo 11 de la tabla periódica de los elementos. Su símbolo es Ag (procede del latín: argentum, "blanco" o "brillante"). Es un metal de transición blanco, brillante, blando, dúctil, maleable. (Espíell, 1987).

Se encuentra en la naturaleza formando parte de distintos minerales (generalmente en forma de sulfuro) o como plata libre. Es muy escasa en la naturaleza, de la que representa una parte en 10 millones de corteza terrestre. La mayor parte de su producción se obtiene como subproducto del tratamiento de las minas de cobre, zinc, plomo y oro. (Espíell, 1987).

La plata es un metal muy dúctil y maleable, algo más duro que el oro, la plata presenta un brillo blanco metálico susceptible al pulimento. Se mantiene en agua y aire, si bien su superficie se empaña en presencia de ozono, sulfuro de hidrógeno o aire con azufre. (Espíell, 1987).

Tiene la más alta conductividad eléctrica y conductividad térmica de todos los metales, pero su mayor precio ha impedido que se utilice de forma masiva en aplicaciones

eléctricas. La plata pura también presenta el color más blanco y el mayor índice de reflexión. (Espiehl, 1987).

La plata es un elemento bastante escaso. Algunas veces se encuentra en la naturaleza como elemento libre (plata nativa) o mezclada con otros metales. Sin embargo, la mayor parte de las veces se encuentra en minerales que contienen compuestos de plata. Los principales minerales de plata son la argentita, la cerargirita o cuerno de plata y varios minerales en los cuales el sulfuro de plata está combinado con los sulfuros de otros metales. Aproximadamente tres cuartas partes de la plata producida son un subproducto de la extracción de otros minerales, sobre todo de cobre y de plomo. (Espiehl, 1987).

2.1.2 Usos

- Armas blancas o cuerpo a cuerpo, tales como espadas, lanzas o puntas de flecha
- Fotografía. Por su sensibilidad a la luz (especialmente el bromuro y el yoduro, así como el fosfato). El yoduro de plata se ha utilizado también para producir lluvia artificial.
- Medicina. A pesar de carecer de toxicidad, es mayormente aplicable en uso externo. Un ejemplo es el nitrato de plata, utilizado para eliminar las verrugas.
- Electricidad. Los contactos de generadores eléctricos de locomotoras diésel-eléctricas llevan contactos (de aprox. 1 pulg. de espesor) de plata pura; y esas máquinas tienen un motor eléctrico en cada rueda o eje. El motor diésel mueve el generador de electricidad, y se deben también agregar los contactos de las llaves o pulsadores domiciliarios de mejor calidad que no usan sólo cobre (más económico).
- En electrónica, por su elevada conductividad es empleada cada vez más, por ejemplo, en los contactos de circuitos integrados y teclados de ordenador.

- Fabricación de espejos de gran reflectividad de la luz visible (los comunes se fabrican con aluminio).
- En joyería y platería para fabricar gran variedad de artículos ornamentales y de uso doméstico cotidiano, y con menor grado de pureza, en artículos de bisutería.
- Catalizador en reacciones de oxidación. Por ejemplo, en la producción de formaldehído a partir de metanol y oxígeno.
- Aleaciones para soldadura, contactos eléctricos y baterías eléctricas de plata-zinc y plata-cadmio de alta capacidad.
- En el montaje de ordenadores se suele utilizar compuestos formados principalmente de plata pura para unir la placa del microprocesador a la base del disipador, y así refrigerar el procesador, debido a sus propiedades conductoras de calor. (Espíell, 1987).

2.1.3 Propiedades Físicas Y Químicas De La Plata

Tabla 1: Propiedades físicas y químicas de la plata

Nombre	Plata
Número atómico	47
Valencia	1
Estado de oxidación	+1
Electronegatividad (ev)	1,9
Radio iónico (nm)	0,126
Radio atómico (nm)	0,144
Configuración electrónica	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ¹
Primer potencial de ionización (kj/mol)	758
Segundo potencial de ionización (kj/mol)	2061
Potencial estándar	0,779 V (Ag ⁺ / Ag)
Masa atómica (g/mol)	107,87
Densidad (g/cm ³ a 20°C)	10,5
Punto de ebullición (°C)	2212
Punto de fusión (°C)	962

Fuente: Espíell (1987).

2.1.4 Efectos De La Plata Sobre La Salud

Las sales solubles de plata, especialmente el nitrato de plata (AgNO_3), son letales en concentraciones de hasta 2 g. Los compuestos de plata pueden ser absorbidos lentamente por los tejidos corporales, con la consecuente pigmentación azulada o negruzca de la piel (argiria). (Rivera, 2005).

Contacto con los ojos: Puede causar graves daños en la córnea si el líquido se pone en contacto con los ojos. Contacto con la piel: Puede causar irritación de la piel. Contacto repetido y prolongado con la piel puede causar dermatitis alérgica. Peligros de la inhalación: Exposición a altas concentraciones del vapor puede causar mareos, dificultades para respirar, dolores de cabeza o irritación respiratoria. Concentraciones extremadamente altas pueden causar somnolencia, espasmos, confusión, inconsciencia, coma o muerte.

El líquido o el vapor pueden irritar la piel, los ojos, la garganta o los pulmones. El mal uso intencionado consistente en la concentración deliberada de este producto e inhalación de su contenido puede ser dañino o mortal. (Rivera, 2005).

Peligros de la ingestión: Moderadamente tóxico. Puede causar molestias estomacales, náuseas, vómitos, diarrea y narcosis. Si el material se traga y es aspirado en los pulmones o si se produce el vómito, puede causar neumonitis química, que puede ser mortal. (Rivera, 2005).

Órganos de destino: La sobre-exposición crónica a un componente o varios componentes de la plata tiene los siguientes efectos en los animales de laboratorio:

- Daños renales
- Daños oculares
- Daños pulmonares
- Daños hepáticos

- Anemia
- Daños cerebrales
- Daños a la piel

La sobre-exposición crónica a un componente o varios componentes de la plata se supone que tiene los siguientes efectos en los humanos: (Rivera, 2005).

- Anormalidades cardiacas
- Se ha informado de la relación entre sobre-exposiciones repetidas y prolongadas a disolventes y daños cerebrales y del sistema nervioso permanentes.
- La respiración repetida o el contacto con la piel de la metil-etil-cetona puede aumentar la potencia de las neurotoxinas tales como el hexano si la exposición tiene lugar al mismo tiempo.

Efectos ambientales de la Plata

- Niveles ambientales
- Efectos en los organismos en el laboratorio y en el campo
- Medio acuático: toxicidad de los componentes de la plata para especies acuáticas
- Ambiente terrestre
- Evaluación de los efectos

2.1.5 Minerales De La Plata En Forma De Sulfuros

La tetraedrita ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$)

Es un mineral del grupo de los sulfuros. Es un antimoniosulfuro de hierro y cobre, de color muy oscuro. (Palomino, 2008).

La tenantita $(\text{Cu, Fe})_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$

Es el extremo con antimonio de una serie de solución sólida cuyo otro extremo lo ocupa la tenantita con el arsénico. Es casi imposible ver en la naturaleza ambos extremos de la serie en estado puro, lo normal es ver una serie de variedades intermedias. De los dos, la tetraedrita es más común. (Palomino, 2008).



Figura 1: Mineral Tetraedrita

2.1.6 Cianuración

La cianuración utiliza la propiedad del oro y de la plata de disolverse en soluciones diluidas de cianuro de sodio o potasio, en presencia de oxígeno, preferentemente a otros minerales y tiene la ventaja que permite evitar el uso del mercurio, asimismo esta técnica admite aprovechar mejor los recursos porque permite recuperar oro aún de minerales marginales.

Este proceso garantiza la solubilidad de partículas finas de oro libre o de oro presente en fracturas o incrustado en otros minerales. Sus superficies deben estar expuestas a la acción lixiviante.

Los factores limitantes para obtener una buena extracción del oro en la solución cianurada son: (Castillo, 2012).

- Tiempo durante el cual está expuesta la mena a la lixiviación
- Molienda necesaria para obtener una buena liberación de las partículas de oro y plata en la ganga
- Contenido de sustancias que inhiben o retardan las reacciones de disolución. Vale decir, aquellas que consumen cianuro u oxígeno libre, elemento necesario para la reacción del lixivante con las partículas de oro y plata.

En general se aplica a un grupo de sustancias químicas que contienen carbono y nitrógeno (CN⁻). El cianuro ha sido producido por el hombre para usos industriales como la minería, también se encuentra en la Naturaleza.

El cianuro se forma naturalmente, las plantas y animales la producen y la utilizan como mecanismos de protección. Existe en muchas frutas y verduras, semillas entre ellas en: durazno, maíz, maníes, soya, yuca etc.

Además, el cianuro es producido por los escapes de automóviles, el del cigarrillo etc.

Actualmente el cianuro se produce industrialmente mediante la combinación de gas natural y amoníaco a altas temperaturas y presiones para producir cianuro de hidrógeno (HCN) gaseoso, posteriormente es combinado con hidróxido de sodio (NaOH) para producir cianuro de sodio (NaCN) en forma de briquetas blancas y sólidas cuya producción anual alcanza 1.4 millones de toneladas.

2.1.7 El Sistema Ditionito De Sodio

Los ditionitos, $S_2O_4^{2-}$ son ampliamente utilizados para solubilizar los haluros de plata presentes en las emulsiones de los procesos. A bajas concentraciones de ditionitos, la principal especie de plata es $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$, a altas concentraciones de ditionitos se forman

otras especies como el $\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_6^{10-}$; ambos complejos son muy solubles en agua y constituyen la base principal de los fijadores agotados.

Después de un tiempo, el fijador agotado, enriquecido en plata es retirado del proceso como un desecho del mismo. La plata solubilizada en el fijador agotado puede encontrarse en contenidos entre 5 a 12 g Ag/m^3 siendo posibles concentraciones aún más elevadas. (Rivera, 2003)

2.1.8 Técnicas De Recuperación De Plata

2.1.8.1 Cementación

Este método, se ha desarrollado en forma general, para la recuperación de metales contenidos en soluciones acuosas, conteniendo iones de un metal y agentes complejantes para estos iones. La solución agotada se pone a reaccionar con un segundo metal menos electronegativo. De esta manera ocurre una reacción de intercambio metal – metal, para formar ppm del primer metal. El potencial de reducción de la solución es medido durante la reacción y la ppm es separada de la solución, cuando el potencial de reducción alcanza el valor mínimo predeterminado. El método es útil para la recuperación de plata de soluciones fotográficas de fijador agotadas, conteniendo amonio, tiocianatos o tiosulfatos de algún metal alcalino.

Al respecto (Garai, 1981), desarrolla el primer método de recuperación de metales preciosos desde soluciones acuosas conteniendo iones de un metal y agentes complejantes para estos iones. La solución acuosa entra en contacto con un segundo metal menos electronegativo, hierro, que es el metal reductor con mayores ventajas para ser usado en este proceso. La plata depositada es separada de la solución cuando el potencial de reducción alcanza el valor mínimo predeterminado.

Cooley (1981), desarrolla un método alternativo usando aluminio. Las soluciones acuosas conteniendo 6000 ppm de plata, son puestas a reaccionar con lana de aluminio, ajustando el valor del pH a 8.0. La plata es recuperada del sedimento, siendo esta recuperación del 80%.

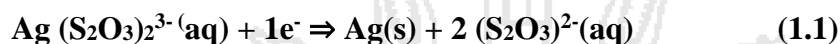
Desarrolla una patente basada en el tratamiento de soluciones acuosas, usando polvo de hierro esponja dispuesto sobre poliestireno. El intercambio es efectivo y la plata es recuperada del substrato. La recuperación de plata es del 82%, y propone el uso de aluminio; de esta manera, soluciones agotadas de la industria fotográfica, conteniendo concentraciones de plata, son recuperadas con chatarra de aluminio o de aleaciones de aluminio. La cantidad de aluminio usada para los efluentes que contienen plata de menos de 10 g Ag/ L de solución, es de 3 a 5 g/ L y de 5 g/ L para concentraciones de plata superiores a 10 g /L. Así, aluminio 99.5 % o aleaciones del tipo AlMg, AlCuMg son usados, a pH de 4-5, para recuperar el 85 % de la plata presente en los efluentes señalados. La pureza del metal es de alrededor del 95%. Este proceso es económico, sin embargo, tanto la pureza como la recuperación de plata son relativamente bajas.

El hierro es el metal reductor con mayores ventajas para ser usado en la recuperación de plata; sin embargo, aluminio y zinc también pueden ser usados. En general, con el método de cementación, la recuperación es menor al 85%, combinada con la obtención de plata impura, requiriendo de procesos de afino posteriores, además de generar residuos contaminantes.

2.1.8.2 Recuperación Electrolítica

Este método utiliza el principio del electrólisis para la recuperación de la plata. Normalmente se aplica una corriente eléctrica entre un ánodo de carbono y un cátodo de acero inoxidable, en una solución conteniendo plata. El metal, en forma de tiosulfato de

plata se disocia en la solución en forma iónica y es depositado en el cátodo. Con el tiempo hojuelas de plata de alta pureza (que depende del grado de agotamiento del fijador) se depositan en el cátodo. La reacción en el cátodo es la que se muestra en la ecuación (1.1). (Espiell, 1987).

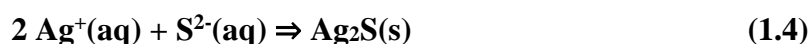


Donde la cantidad de plata depositada depende de la velocidad de deposición alcanzada de plata en el cátodo. La deposición es por difusión controlada. En el ánodo probablemente tiene lugar una oxidación del sulfato.

Usando un equipo electrolítico se presentan una serie de problemas de operación: primero, cuando la concentración de plata llega a ser baja, los iones de tiosulfato experimentan la siguiente reacción para formar iones sulfuro, como se observa en la ecuación (1.2).



Los iones sulfuro pueden precipitar el azufre, como azufre libre o formar sulfuro de plata de acuerdo a las ecuaciones (1.3) y (1.4).



La producción de sulfuro de plata depende del grado de agotamiento que se quiera aplicar a los líquidos. A mayor agotamiento del líquido mayor es la cantidad de sulfuro de plata que impurifica el metal. Por otra parte, por esta vía la recuperación de plata no llega a ser total, quedando plata en los líquidos en concentraciones que pueden oscilar entre las 800 y 1500 mg/ L.

La producción de sulfuro de plata depende del grado de agotamiento que se quiera aplicar a los líquidos. A mayor agotamiento del líquido mayor es la cantidad de sulfuro de plata que impurifica el metal. Por otra parte, por esta vía la recuperación de plata no llega a ser total, quedando plata en los líquidos en concentraciones que pueden oscilar entre las 800 y 1500 mg/ L.

Kenneth (1985), utiliza electrodos porosos dispuestos de forma tal que el campo eléctrico es perpendicular a la dirección del flujo de la solución; la producción se incrementa notablemente utilizando ánodos y cátodos porosos múltiples.

Kenneth (1985), también propone emplear un cátodo de titanio rotativo y un ánodo de grafito.

La eficiencia de la densidad de corriente se incrementa hasta un 80%. La electrólisis es aplicada hasta un contenido residual de plata de aproximadamente 800 mg/ L, llevan a cabo un estudio referente al comportamiento de polarización durante la recuperación de plata desde emulsiones complejas con tiosulfatos. Se ha estudiado la dependencia de la producción de plata metálica obtenida con respecto a la corriente aplicada. Se ha determinado el efecto de pH de la solución, potencial y velocidad de rotación de los electrodos. De los resultados se sugiere utilizar: un pH de 8 y un potencial catódico constante de -0.4 a -0.6 V.

El uso de aminas y glicoles, se adicionan en el electrólito dentro de una cámara dispuesta en el ánodo, a una concentración de aminas de 1-50 g/L, glicoles de 1-50 g/L. La electrolisis se realiza a 10 A/dm² y a una resistencia del diafragma de 200 V/A/cm².

El uso de estos aditivos disminuye ligeramente la formación de Ag₂S.

Un estudio conducido por Guenter (1981), analiza otras variables que intervienen en un proceso de recuperación de plata por vía electrolítica; de esta manera efectos como: contenido de plata, velocidad de agitación, densidad de corriente, pH, concentración de sulfatos, contaminación química, área superficial del cátodo y tiempo de operación, son exhaustivamente estudiados. Se concluye que la agitación mejora la eficiencia de la reacción, pues los cátodos necesitan estar en contacto continuo con solución fresca de plata. Contenidos de plata elevados implican el uso de altas densidades de corriente, las cuales generalmente están en el rango de 7.5 –9.0 Amperios, siendo 9.0 el valor óptimo. El pH de la solución debe estar entre 4.2 - 5.0; de cualquier modo, el valor óptimo para una mejor recuperación de plata es de 4.5.

La reacción principal en el ánodo es la oxidación del sulfito a sulfato, aproximadamente 1 gramo de sulfito es oxidado por cada gramo de plata recuperado. Aceites y otros productos químicos sobre el cátodo pueden causar un fuerte deterioro en el depósito de plata. Respecto al área superficial del cátodo está claro que, a mayor área, mayor deposición de plata. Finalmente, el estudio concluye que el tiempo de operación por ciclo establecido como económicamente razonable es de 6 horas con una corriente de 9 Amperios.

2.1.8.3 Resinas De Intercambio Iónico

Un flujo de líquido conteniendo la plata se hace circular sobre sitios cargados con una resina de intercambio iónico, que extrae los iones de plata de la solución; los iones de

plata son reemplazados por los iones de la resina. Cuando la resina se satura, la plata es usualmente recuperada por “lavado” de la resina con dimetilformamida u otro regenerador; esto resulta en la formación de un concentrado que facilita la recuperación de la plata. Sin embargo, las resinas de intercambio iónico son, en general, bastante caras.

Un estudio realizado por Palomino y Ramos (2008), propone tratar soluciones conteniendo plata y otros iones metálicos, haciendo pasar dicha solución a través de una columna con resina epóxica; los iones de los metales pesados se solubilizan con HCl y la plata se recupera con HNO₃. De esta manera, 1.2 litros de solución a un pH de 6.5 conteniendo Ag, Cd, Ca, Zn y Na, se pasa a través de una columna tubular de 25 mm, conteniendo un tubo de resina epóxica Ca-imino-propionato (36321-40-1) y Ca imino-dipropionato (75656-50-7); cuando la columna está saturada con plata, ésta se lava con HCl y posteriormente se trata con HNO₃ para recuperar hasta el 95% de la plata de dicho efluente.

Un método automatizado. El mismo, se divide en secciones para el intercambio iónico, regeneración y purificación de las resinas y separación de la plata recuperada. Este proceso utiliza resinas Lewatit (51609-51-9), Amberlite (9079-25-8), Duolite (71851-01-9). Las resinas se regeneran cuando al saturarse con plata, se lavan con una solución de NaCl al 25%, donde la plata es separada y recuperada por electrólisis. La resina se lava continuamente con HCl al 30%. Después de aplicar este proceso, los contenidos de plata presentes en soluciones industriales decrecen desde 750 mg/ L a 40 mg/ L.

Rivera (2003), sugiere un proceso de recuperación de plata, basado en una combinación de métodos, de cementación e intercambio iónico, donde los efluentes son sometidos a un primer tratamiento con esponja de acero. La reacción de cementación tiene lugar y así el sedimento metálico obtenido, después del intercambio iónico, contiene del 50-55 % de

plata. El sedimento se trata en una columna que contiene una resina SBW (81774-78-9), tiene lugar el intercambio iónico y la plata se recupera en un 96 %.

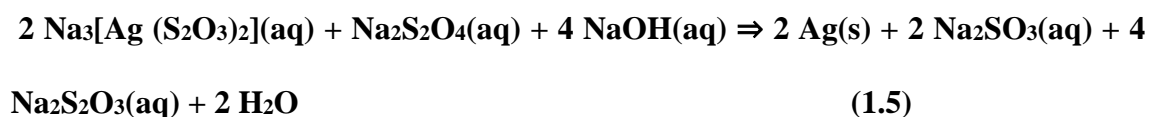
Rivera I. y Patiño (2004), proponen una nueva alternativa de recuperación de plata de soluciones complejas de tiosulfato de amonio, empleando tres tipos de resinas de intercambio iónico. El proceso es aplicable a soluciones provenientes de procesos de lixiviación con tiosulfatos, de minerales auríferos que contengan plata, usando cobre como catalizador de la cinética de disolución. Las soluciones se ponen en contacto con resinas Amberlite (IRA-400, IRA-68 e IRA-94). Se ha estudiado el efecto de variables químicas como concentración del ion cúprico y concentración de tiosulfatos sobre la cantidad de plata recuperada, construyendo los diagramas de Pourbaix y representando la estabilidad del sistema para varias condiciones de Eh y pH. Los resultados obtenidos por estos autores indican que la resina IRA-400 es la que tiene las mejores propiedades de recuperación de plata, bajo condiciones similares; sin embargo, en apariencia no existe ninguna selectividad de la plata sobre el cobre.

2.1.8.4 Precipitación Química

El método más común consiste en la adición de sulfuro de sodio a las soluciones. La plata de esta manera precipita como sulfuro de plata, la cual es tratada generalmente por vía pirometalúrgica y afino electrolítico posterior.

Sin embargo, el método tiene la desventaja de liberar algunas cantidades de sulfuro de hidrógeno, además de la dificultad de transformar el sulfuro metálico en plata, por lo que cada vez más se vuelve obsoleto e inaceptable por razones ecológicas.

El uso de ditionito de sodio (hidrosulfito sódico) como agente reductor de la plata es adecuado, de acuerdo a la ecuación (1.5): (Rivera y Patiño, 2004)



Sin embargo, no se ha estudiado la reacción cuando las concentraciones de plata y tiosulfatos en las soluciones son bajas, es decir, después de aplicar un tratamiento electrolítico.

Los primeros estudios referentes a la recuperación de plata por precipitación fueron conducidos por Garai y Devay (1981), los cuales han tratado soluciones de residuos fotográficos con una suspensión de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y 10% de Na_2S , para precipitar la plata como Ag_2S conteniendo del 25-30% de Ag. La masa de sulfuros se trata en un horno, con exceso de aire, a 1100°C ; la plata es recuperada y tratada posteriormente por electrólisis, la recuperación de plata es de un 85%.

Los efluentes complejos con tiosulfato, mediante la adición de sulfuro sódico, con la obtención de una masa de sulfuro de plata que se filtra y se lava exhaustivamente con agua. La masa de sulfuro de plata se lleva a fusión franca añadiendo pequeñas fracciones de aluminio y separando después de cada adición el sulfuro de aluminio formado que flota en la plata líquida; una vez eliminado todo el sulfuro formado, se cuela el metal en un molde de forma adecuada para la obtención de un ánodo de plata afinable electrolíticamente. La plata reducida se adhiere al cátodo, recuperándose de esta manera, la recuperación de plata es de un 85%.

Ambos estudios de precipitación, presentan la desventaja de requerir de un tratamiento pirometalúrgico posterior, que incrementa los costos de tratamiento y genera gran cantidad de gases contaminantes.

Los efluentes con bororohidruro de sodio. El estudio comprende varias etapas entre las que destacan las siguientes:

La adición de un agente antiespumante, Foamex (39386-13-5), se recomienda 1.25 mL/min

Acidificación a un pH aproximado a 3, con H_3PO_4 al 85 % diluido, 135 mL para 10 L de agua y adicionar 300 mL/min

Precipitación de la plata con NaBH_4 , 145 mL para 10 L, de agua y adicionar 300 mL/min; en medio alcalino a pH de 6 – 6.54. Adición de un floculante magnafloc 515 C) para la plata, 900 mL para 10 L de agua y adicionar 300 mL/min

Filtración para separar la plata de las sales residuales y gelatina. Así el flujo de unos 5.5 L/min, de un efluente conteniendo aproximadamente 34.5 mg/L de plata disminuye a 8.6 después del tratamiento.

El proceso es complejo, caro e incosteable, pero válido donde se requiera disminuir a menos de 20 mg L⁻¹ de plata en aguas residuales.

Un proceso similar es patentado por Garai y Devay (1981), quienes proponen tratar los efluentes, primero con tetraborato de sodio, y posterior tratamiento con menor cantidad de NaBH_4 . El resto del proceso es muy similar y las recuperaciones de plata obtenidas son del mismo orden.

Proponen otra alternativa de recuperación de plata, usando hidracina. El método consiste en mezclar los efluentes con una solución de hipoclorito de sodio, el cual oxida los iones tiosulfato y sulfito a un pH de 9.5-14, adicionando hidracina monohidratada para precipitar la plata. Así, un efluente, 30 mL, conteniendo aproximadamente 5 g L⁻¹, de plata, fue puesto a reaccionar dentro de un reactor con 200 mL de solución oxidante (aproximadamente 10% de hipoclorito con exceso de NaOH). La mezcla se deja una semana con agitación moderada, para su oxidación. El producto precipitado, AgCl, fue filtrado y la solución residual, 75 mL, conteniendo de 200 – 300 mg L⁻¹ de plata, es tratada con 0.5 mL de una solución acuosa de hidracina monohidratada. Después de 3

días, la plata obtenida es filtrada y la solución residual contiene menos de 20 mg L⁻¹ del metal. Sin embargo, el inconveniente de este proceso es su operatividad y lentitud, además de la considerada toxicidad de la hidracina.

Recupera plata de emulsiones agotadas de la industria fotográfica. El proceso se basa, en el uso de gas H₂S o una solución de (NH₄)₂S.

Aproximadamente 1.5-2 mol de sulfuro/mol de plata son requeridos para recuperar el 99 y 99.5% respectivamente. El Ag₂S, es transformado a plata metálica por calcinación con Na₂CO₃ a 375-450°C, en presencia de aire; 1.2 mol de Na₂CO₃ son requeridos por mol de Ag₂S. El proceso es económico, pero la generación de gases tóxicos es una fuerte limitación, además de la obtención de una plata impura.

Un proceso de recuperación de plata, por precipitación del metal como sulfuro en medios ligeramente alcalinos y calentando el sulfuro de plata en presencia de oxígeno o aire hasta aproximadamente 650°C, para transformar el compuesto en Ag y SO₂.

El medio alcalino de precipitación del sulfuro al parecer aumenta la calidad de la plata obtenida; sin embargo, los problemas típicos, tales como, generación de gases tóxicos y necesidad de un tratamiento pirometalúrgico, son sin duda serios limitantes al proceso.

Recientemente proponen el uso de hidrosulfuros del tipo, NaHS, NH₄HS para recuperar plata como Ag₂S y posterior tratamiento pirometalúrgico, regenerando la solución compleja de tiosulfatos. El sulfuro de plata se lleva a aproximadamente 600°C para recuperar la plata.

2.1.9 Consideraciones Cinéticas

2.1.9.1 Reacciones Heterogéneas

Como es conocido, la cinética estudia los sistemas lejos del equilibrio y en la coordenada tiempo, por lo cual no sólo es útil en diseño sino también en la investigación de

mecanismos de reacción. Si se conocen las etapas a través de las cuales se verifica una reacción, se tienen las condiciones para favorecerla o inhibirla.

En cinética, se distingue entre reacciones homogéneas y reacciones heterogéneas.

El primer término se refiere a las reacciones que suceden dentro de una sola fase, por ejemplo, entre moléculas de un gas o de una disolución. Una reacción se denomina heterogénea si hay más de una fase. Muchas reacciones que aparentemente son homogéneas, en realidad, son heterogéneas puesto que éstas ocurren en las paredes del reactor o en la superficie de alguna otra fase. (Viñals, 2000).

A continuación, se realiza una breve descripción de los conceptos cinéticos para reacciones que transcurren en sistemas heterogéneos, puesto que la reacción de precipitación de plata ocurre de esta manera.

La reacción química ocurre en una interfase sólido – líquido y en términos generales puede ser representada por la ecuación (1.6).



Las etapas generales que conforman este sistema son:

- A. Transporte de A a la superficie del sólido B.
- B. Transporte de A a través de la capa de productos sólidos Q.
- C. Adsorción de A en la interfase.
- D. Reacción química en la interfase.
- E. Desorción de los productos de reacción.
- F. Transporte de productos fluidos de reacción a través de la capa Q de productos sólidos.
- G. Transporte de productos fluidos de reacción a través de la película fluida.

Por lo general, la constante cinética para una de las etapas mencionadas es significativamente menor que para las otras y esta etapa será la que controle la cinética global, en tanto que las demás etapas estarán cerca del equilibrio.

Si las etapas propiamente químicas del proceso son rápidas (etapas 3,4 y 5), la velocidad de reacción depende esencialmente de la velocidad de transporte. En este caso se tiene un control por transporte y por tanto las variables hidrodinámicas, como velocidad del fluido, viscosidad, etc; afectan a la velocidad de reacción. Por otro lado, si la velocidad de las etapas químicas es lenta comparada con la velocidad de transporte se tiene un control químico. En este caso, las variables hidrodinámicas no afectan a la velocidad de reacción, siendo en tal caso muy sensible a la temperatura. (Viñals, 2000).

2.1.9.2 Velocidad De Reacción En Sistemas Heterogéneos

La velocidad de una reacción en sistemas heterogéneos en forma general puede representarse por la ecuación (1.7). (Viñals, 2000).

$$\text{Velocidad de reacción} = \frac{\text{Cantidad de sustancia transformada}}{\text{Tiempo de observación}} \quad (1.7)$$

De esta manera, la velocidad de reacción respecto a la ecuación general (1.6) puede ser descrita como la ecuación (1.8) y (1.9).

$$\text{Velocidad de reacción de A} = \frac{1}{s} \left[\frac{dN_A}{dt} \right] \quad (1.8)$$

$$\text{Velocidad de reacción de B} = \frac{1}{s} \left[\frac{dN_B}{dt} \right] = -b \frac{1}{s} \left[\frac{dN_A}{dt} \right] \quad (1.9)$$

En donde:

S = Área de la superficie del sólido.

N_A = Numero de moles de A.

N_B = Numero de moles de B.

t = Tiempo.

b = Coeficiente estequiométrico.

Las unidades más usuales de la velocidad de reacción son: $\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$, $\text{mol}/\text{cm}^2 \text{ s}$, etc., aunque la unidad del SI es $\text{mol}/\text{m}^2 \text{ s}$.

Una ecuación cinética experimental es una expresión cuantitativa de las dependencias observadas. Al menos, en ciertos intervalos de condiciones, estas expresiones toman una forma general como la representada a temperatura constante, como en la ecuación (1.10).

$$V = -\frac{1}{S} \left[\frac{dN_A}{dt} \right] = k_{\text{exp}} \pi c^{n_i} \quad (1.10)$$

En donde:

k_{exp} = Constante experimental de velocidad

Πc = Producto de las concentraciones de los reactantes fluidos

n_i = Órdenes de reacción

Si Πc y n_i se mantienen constantes, se representa entonces por la ecuación (1.11)

$$v = k \quad (1.11)$$

En cinética heterogénea una constante experimental de velocidad puede ser:

- Una constante química, y por ello cuantificará el efecto de la naturaleza de las sustancias, así como la naturaleza de la interface.

- Una constante de transporte, y en este caso cuantifica el régimen de transporte y depende por tanto de las variables hidrodinámicas.

En cualquier caso, la constante de velocidad suele estar afectada por factores como:

- Temperatura,
- Área superficial y
- Concentración.

2.1.9.3 Efecto De La Temperatura

La forma más práctica de evaluar el efecto de la temperatura es a través del cálculo de la energía de activación del sistema de reacción. Las constantes de velocidad aumentan al incrementarse la temperatura. El químico sueco Svante Arrhenius encontró que dicho aumento podía describirse de acuerdo a la ecuación (1.12). (Juarez, 2003).

$$k = k_0 \exp \left[-\frac{E_a}{RT} \right] \quad (1.12)$$

Donde:

k_0 = Es el factor de frecuencia

E_a = Es la energía de activación de la reacción

R = Constante de los gases

T = Temperatura.

En forma logarítmica la ecuación (1.12), resulta:

$$\ln k = \ln k_0 - \left[\frac{E_a}{R} \right] \frac{1}{T} \quad (1.13)$$

La representación gráfica de los valores de $\ln k$ frente $1/T$ da una línea recta de pendiente negativa cuyo valor es $(-E_a/R)$. Esto permite determinar la energía de activación del proceso si se conocen previamente las constantes de velocidad a diferentes temperaturas.

En procesos controlados por la reacción química, la energía de activación es superior a 40 kJ/mol (> 10 kcal/mol). Por otra parte, en procesos controlados por transporte se obtienen valores inferiores a 20 kJ/mol (< 5 kcal/mol). Regímenes de control mixto presentan energías de activación entre 20 y 40 kJ/mol. (Juarez, 2003).

2.1.9.4 Efecto Del Área Superficial

El área de la interface, en igualdad de otros factores, afecta proporcionalmente a la velocidad de reacción ya que un aumento de dicha área conlleva a un aumento proporcional del número de puntos activos. Por ello, en las reacciones que intervienen sólidos, una disminución del tamaño de partícula aumenta la velocidad de reacción.

Asimismo, la geometría de la interface es también muy importante en tales reacciones, ya que condicionará la evolución del área durante la reacción. A igualdad de otros factores, las partículas con geometría laminar reaccionarán rápidamente en contraste con las formas isométricas. (Juarez, 2003).

2.1.9.5 Efecto De La Concentración

El efecto de la concentración en las reacciones heterogéneas se ve acentuado en condiciones extremas; es decir, a concentraciones muy bajas, se tiene una difusión lenta y se dice que el proceso está controlado por la difusión. En el otro extremo, a concentraciones muy elevadas, la difusión se verifica más rápidamente y la reacción química será la etapa controlante del proceso. (Juarez, 2003).

2.1.9.6 Conversión X

Como es conocido, existen una serie de expresiones de velocidad para diferentes tipos de control. Estas expresiones resultan conceptuales, pero no informan directamente de cómo evolucionará la reacción en una partícula sólida en función de las variables cinéticas.

La variable más útil para describir la evolución de una reacción es la conversión X, que es un número adimensional y que se identifica con la fracción de sustancia reaccionada, de acuerdo a la ecuación (1.14). (Juarez, 2003).

$$X = \frac{\text{Masa reaccionada}}{\text{Masa inicial}} = \frac{\text{Volumen reaccionado}}{\text{Volumen inicial}} \quad (1.14)$$

De esta manera la conversión es cero a tiempo cero y es la unidad para un tiempo (τ), al cual ha tenido lugar la reacción completa del sólido.

Un modelo cinético es en realidad una hipótesis de cómo funcionará una reacción, lo cual permite una formulación matemática basada en dicha hipótesis.

En los sistemas sólidos – fluido, en general, el modelo cinético se describe por una ecuación simple, basada en la conversión, como la expresada en la ecuación (1.15).

$$X = f(\text{variables cinéticas}) \quad (1.15)$$

La representación matemática de cada modelo difiere respecto a otro. Las condiciones que en la práctica debe cumplir un modelo son que sea una representación próxima a la realidad y que pueda ser utilizado sin excesiva complicación.

Resulta inútil seleccionar un modelo muy próximo a la realidad pero que sea tan complejo que resulte inaplicable.

2.1.10 Relaves Mineros

Toda planta de concentración de minerales, produce o genera un volumen de relaves que es por lo general, en dos terceras partes superior al volumen original de mineral extraído de las galerías mineras o de las superficies, por lo que para el tratamiento de este relave y su posterior disposición se debe contar con un área suficientemente grande para su almacenamiento. (Castillo, 2012).

Estos relaves que son en definitiva sólidos finos con escaso contenido de mineral valioso, se desechan mezclados con agua con una determinada densidad de pulpa.

Uno de los inconvenientes que hace que el manejo de relaves sea difícil, es que los asentamientos mineros están ubicados en geografías de difícil acceso y complicadas. Ya que estas se ubican por lo general en partes altas, usándose en la mayoría de los casos depresiones naturales.

Dentro de los principales problemas que generan los relaves están:

- Sólidos en suspensión y metales disueltos
- Reactivos que provienen de planta concentradora.
- Generación de aguas ácidas y lixiviación de metales a largo plazo.
- Requerimiento de grandes áreas de superficie para su almacenamiento.

2.1.10.1 Transporte De Relaves

Los relaves provienen del circuito de flotación, pasan el 50% del total a la planta de relleno hidráulico con 60% malla -200 y la otra directamente a la cancha de relaves en

forma de pulpa ya que son resultados o producto de las operaciones que se llevan a cabo en la planta concentradora. Estos relaves colectados son transportados en forma de pulpa hacia el almacenamiento de los relaves por medio de tuberías HDPE de 6"; esta práctica resulta más de conveniencia que de diseño, dado que los relaves en la planta ya están mezclados con agua. (Castillo, 2012).

Los relaves son transportados a la Planta de Relleno Hidráulico o a su disposición final por tuberías con bombeo o sin bombeo dependiendo de las alturas de la planta versus el depósito final, así como la longitud de la tubería que transporta esta y las pérdidas por fricción.

Los sistemas de bombeo y el tendido de tuberías, así como el diseño de disposición son de por sí complicadas y difíciles constituyendo para los responsables todo un reto para implementar el mismo.

Los relaves (o cola) son desechos tóxicos subproductos de procesos mineros y concentración de minerales, usualmente una mezcla de tierra, minerales, agua y rocas.

Se definen como el desecho mineral sólido de tamaño entre arena y limo provenientes del proceso de concentración que son producidos, transportados o depositados en forma de lodo.

- **Composición**

Los relaves contienen altas concentraciones de químicos y elementos que alteran el medio ambiente, por lo que deben ser transportados y almacenados en "tanques o pozas de relaves" donde lentamente los contaminantes se van decantando en el fondo y el agua es recuperada o evaporada. El material queda dispuesto como un depósito estratificado de materiales sólidos finos. El manejo de relaves es una operación clave en la

recuperación de agua y evitar filtraciones hacia el suelo y napas subterráneas, ya que su almacenamiento es la única opción. Para obtener una tonelada de concentrado se generan casi 30 toneladas de relave.

Dado que el costo de manejar este material es alto, las compañías mineras intentan localizar los "tanques o pozas de relave" lo más cerca posible a la planta de procesamiento de minerales, minimizando costos de transporte y reutilizar el agua contenida. (Castillo, 2012).

- **Características Químicas**

Los relaves son un material manufacturado y la naturaleza básica del proceso admite algunas generalizaciones razonables sobre el asunto. Esto no es así, con respecto a las características químicas que pueden variar ampliamente de un yacimiento a otro. A este respecto, es importante anotar que varios depósitos de características diferentes, cada uno con distinta geoquímica, pueden ser explotados a lo largo de la vida de la mina, ocasionando las variaciones correspondientes en las características químicas de los relaves producidos. (Castillo, 2012).

- **Características físicas**

Las características de los depósitos de relaves dependen fundamentalmente de la forma hidráulica de su deposición. Estas propiedades son importantes para comprender cómo responderá el depósito a la carga, a la infiltración y al movimiento sísmico. (Castillo, 2012).

2.1.10.2 Precipitación De Metales Pesados

En este párrafo se pretende establecer los criterios más importantes que conduzcan a conocer mejor el proceso mismo de la precipitación.

Juarez, (2003). Estableció criterios que conducen a conocer mejor el proceso de precipitación de metales la estudiada precipitación ocurre con la adición de agentes químicos similares a los que se utilizaron para el proceso de neutralización. Los metales precipitaron en forma de hidróxidos, sales básicas insolubles y en algunos casos como sales insolubles tales como carbonatos, sulfuros, fosfatos ó cromatos, dependiendo de la concentración del ión presente. (Castillo, 2012).

Si bien el proceso de precipitación de metales es antiguo (Fischer y Peters, 1970; Margolis, 1983); es recién en las dos últimas décadas que está siendo objeto de estudio en cuanto a sus fundamentos físico-químicos. Ha recibido especial atención, la precipitación de metales a partir de soluciones diluidas dentro del campo de tratamiento físico-químico de aguas y afluentes.

Según Mannam, al. (1996), las reglas más importantes de la precipitación pueden estar resumidas como siguen:

Elegir el valor correcto del pH de precipitación. En caso de soluciones diluidas que contienen un solo metal o un metal como mayoritario, debe aplicarse la neutralización al valor del pH de precipitación del mismo o por encima de dicho valor.

Se debe elegir el adecuado agente de precipitación. Con NaOH, algunos metales divalentes anfóteros a pHs más altos.

En presencia de varios metales disueltos se alcanzan solubilidades menores del producto a ser precipitado, las presencias de metales de fácil precipitación favorecen a aquellos de difícil precipitación.

Al incrementar la concentración del agente de precipitación se disminuye la solubilidad del producto precipitado.

La revisión del valor del pH después de la precipitación debe ser tomada en cuenta; caso contrario, se corre el riesgo de que los hidróxidos metálicos fuertes vuelvan a solución; este efecto puede ser compensado cuando el valor del pH es ajustado a un valor por encima del calculado. En presencia de agentes que se oxidan durante el proceso de la neutralización, éstos deben ser oxidados durante la neutralización.

2.1.10.3 Productos De Precipitación

Precipitación de hidróxidos

Según Juárez, (2003); estudio las reacciones generales de formación de hidróxido metálico el cual se realiza como sigue:



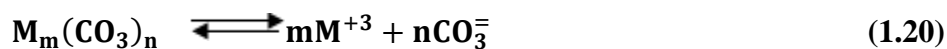
En estas reacciones, la formación de hidróxidos metálicos es posible por hidrólisis y/o por la acción de iones oxidrilo.

Precipitación de carbonatos

Juárez, (2003); indica que el agente más común utilizado para la precipitación de metales pesados disueltos es el gas CO_2 , cuya solubilización en un medio acuoso genera la formación de ácido carbónico el cuál tiende a ionizarse según las siguientes reacciones:



La solubilización de un carbonato en un medio acuoso puede estar representada según la siguiente ecuación general:



Precipitación de sulfuros

Juarez, (2003); Estable que el Na₂S es el agente que puede permitir la precipitación de metales en solución dando lugar a la formación de sulfuros insolubles.



Las reacciones que representan la precipitación de metales disueltos en forma de sulfuros insolubles son:



Dependiendo del producto de solubilidad de los sulfuros, las reacciones de precipitación pueden llevarse a cabo en medios ácidos o en medios neutrales a básicos.

Para un sulfuro metálico, M_m S_n:



2.1.10.4 Técnica De Muestreo

Para definir la localización de puntos de muestreo en la cancha de relaves se Establece los pasos necesarios para el desarrollo de acciones que conduzcan a la obtención de muestras. Muestreo que se lleva a cabo sobre puntos específicamente determinados, cuando se cuenta con información previa del sitio, El muestreo se realiza en toda el área posiblemente contaminada pudiendo hacerse por el método de rejillas regulares. (Martinez J, 2001)

Rejillas Regulares.

En el plano se trazan rejillas con líneas paralelas y perpendiculares equidistantes, permitiendo que todas las celdas tengan las mismas dimensiones. El tamaño de las celdas depende del detalle requerido, entre más detalle se requiera las celdas son más pequeñas. Se marca un punto en cada celda, ya sea en las intersecciones (Figura N°2), o al centro (Figura N°3), pero en todas las celdas los puntos deben quedar en el mismo lugar. (Martinez J, 2001)

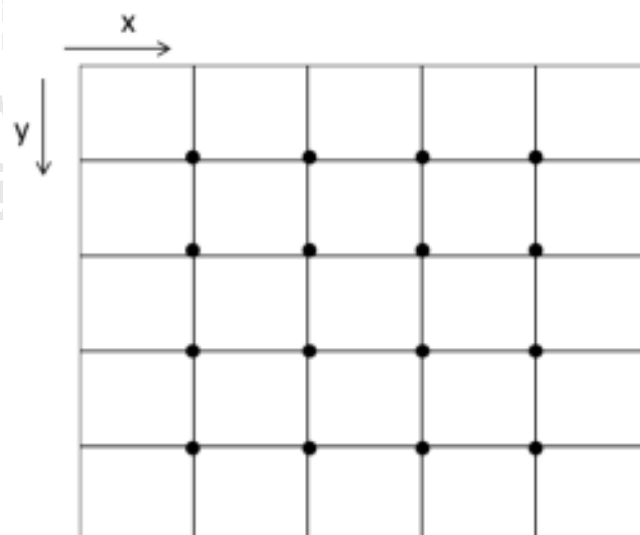


Figura 2: Puntos de intersección

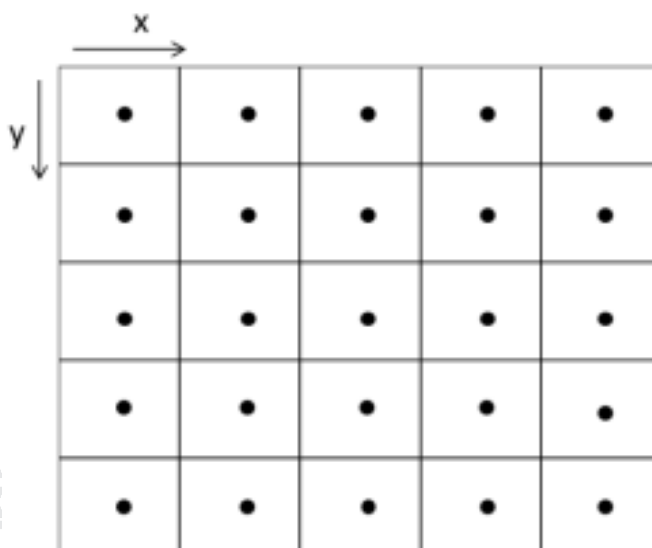


Figura 3: Puntos en el centro

2.2 HIPÓTESIS

2.2.1 Hipótesis General

Conociendo las propiedades fisicoquímicas óptimas del proceso de precipitación se recupera la plata de las canchas de relave de la mina Geza Minerales Asís por el proceso de precipitación.

2.2.2 Hipótesis Específica

Las condiciones de utilización del ditionito de sodio permite la precipitación de la plata. Determinando la tecnología propuesta, se conocerá los parámetros óptimos y los efectos de pH, temperatura y velocidad de agitación para la recuperación de plata

Aplicando el proceso de precipitación de plata con ditionito de sodio se determinará la cinética y el modelo matemático para el proceso

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN

3.1 METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN

3.1.1 GENERALIDADES

El presente trabajo comprendió el desarrollo de una metodología para la recuperación de plata a partir de los relaves mineros de la minera Geza Minerales Asís por el método de precipitación con ditionito de sodio, la plata está finamente diseminada en la pirita y posiblemente debido a la presencia de compuestos secundarios insolubles, de igual manera se contempla estudiar la naturaleza y cinética de la reacción de precipitación química para dicho metal precioso.

Con el fin de sistematizar el trabajo de investigación ha sido dividido en las siguientes etapas:

Estudio de la naturaleza de la reacción de precipitación de plata utilizando como agente reductor ditionito de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), y la caracterización de los productos fluidos y sólidos.

Estudio cinético de la precipitación de plata evaluando los siguientes parámetros:

- Concentración de ditionito de sodio
- pH
- Temperatura
- Velocidad de agitación

Durante el desarrollo del proceso, las soluciones serán analizadas por Espectroscopia de Absorción Atómica (EAA).

Obtención de plata metálica, dejando en los líquidos residuales concentración de plata inferior a 5 ppm.

3.1.2 ÁMBITO DEL ESTUDIO

El desarrollo del estudio de investigación se realizará en el ámbito de la minera Geza Minerales Asís y en sus laboratorios ubicados en la Rinconada (ver anexo N° 04)

- Distrito: Ananea
- Provincia: San Antonio de Putina
- Departamento: Puno

3.1.3 MÉTODO EXPERIMENTAL

3.1.3.1 Caracterización De Los Relaves Mineros De La Minera Geza Minerales Asís

Los estudios realizados a estas muestras tuvieron como principal objetivo determinar la respuesta metalúrgica y ambiental del relave en base a su composición química del relave.

El volumen de relaves cubicado en la cancha es de 4000 TM, en los cuales se encuentran contenidos: cobre 11 TM, plomo 55 TM, 104 TM de zinc y 1647135 g de plata.

Tabla 2: Composición Química Del Relave En %

Cu	Ag	Fe	Pb	Zn	Mn	S	As	Sb	Bi
0.26	4.6	32.6	0.86	0.61	26.50	31.2	0.20	0.10	0.05

Fuente: Minera Geza Minerales Asís

- Teóricamente flotando bien la Galena y los cobres grises, a donde se añaden sulfosales de plomo – plata, se puede superar el 80% de recuperación de plata en los concentrados de plomo y cobre donde el valor económico de la plata es rentable.
- Hay plata que se pierde al relave irremediablemente con la pirita, aunque parte de esta plata aparece en la pirita que tienen los concentrados como ganga.
- A pesar de las altas leyes de plata del mineral de cabeza, no presenta valores considerables de oro que justifiquen análisis por este elemento en el mineral de mina.

3.1.4 Materiales, Equipos Y Reactivos

3.1.4.1 Materiales

- Papel filtro Whatman
- Pipeta
- Bureta
- Pipetas de 50, 20 y 5 ml.
- Probetas de 100 y 50 ml.
- Matraces Erlenmeyer de 250 ml.
- Tubos de ensayo
- Embudo de vidrio.
- Vasos de precipitados 500 ml
- Tubos de ensayo
- Embudos

3.1.4.2 Equipos

- Prensa Hidráulica marca PERKIN ELMER
- Microscópico electrónico de barrido marca SEM
- Centrifugador marca HETTICH
- Equipo agitador magnético marca ALCA
- pHmetro digital de calibración marca METTLER TOLEDO
- Espectrofotómetro de absorción atómica ANALIYST T – 100
- Balanza electrónica digital marca METTLER TOLEDO, peso máx. 210 g. peso min. 10 mg.
- Mufla. LR- 201 108 – 1311/5 made hungary. T° max. 1200 °C.
- Secador marca HORO STTUGARD – HEDELF, T° máx. 200°C
- Termómetro con rango de medida (-20 a +50 °C)

3.1.4.3 Reactivos

- Nitrato de plata AgNO_3 99.9 % de pureza (marca prodesco)
- Ácido clorhídrico (HCl) 36.9 % de pureza
- Hidróxido de sodio (NaOH) 98.8 % de pureza
- Ditionito de Sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) 85 % de pureza (marca synth)
- Agua destilada

3.2 DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.2.1 Trabajo Experimental

➤ Preparación de soluciones

Palomino A. y Ramos O. (2008), Con la finalidad de poder comprobar la efectividad del ditionito de sodio en la recuperación de la plata y dada la complejidad de la cantidad de

metales en los relaves, se prepararon soluciones para la precipitación de plata a partir de AgNO_3 . Las concentraciones de ditionito fueron calculadas para utilizar en la mayoría de los experimentos 1 g/L. El procedimiento para la preparación de las soluciones consistió básicamente en medir el pH de un volumen de 500 mL de agua destilada, para agregar posteriormente la concentración deseada (1.6 g de AgNO_3 en 1L -1000 ppm de plata), neutralizando la solución con NaOH, para ajustar el pH a un valor aproximado a 6.0; finalmente se afora a 1000 mL con agua destilada para obtener la concentración de plata calculada.

A continuación, se muestra las condiciones a las cuales se efectuó los experimentos:

Tabla 3: Condiciones experimentales de los reactivos y variables

Reactivos y variables	Condiciones experimentales	Unidades
Ditionito de Sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$)	2.4, 4.8, 9.6, 14.4, 19.2	g/L
Ph	5, 6, 8	Escalar
Tiempo de agitación	0, 10, 20, 30, 40, 50, 60	Min

Fuente: Elaboración propia.

El desarrollo del presente trabajo, comprendió la realización de una serie de experimentos, con la finalidad de evaluar los principales parámetros que afectan la velocidad de precipitación del metal. Los experimentos se efectuaron a presión atmosférica (376 mmHg) dentro de un reactor de vidrio convencional de 500 mL de capacidad, colocado sobre el modular con plato de calentamiento y agitación magnética, controlando la velocidad de agitación y temperatura. (El anexo 5 muestra el esquema del equipo utilizado durante las pruebas de precipitación de plata).

El procedimiento consistió en montar el reactor de vidrio y sus accesorios sobre el modular con plato de calentamiento y agitación, para un volumen de 500 mL de la muestra de agua residual previamente introducida y preparada (del relave). La concentración del agente complejante (ditionito de sodio) se fue añadiendo de 0.8g en 0.8g en cada experimento hasta encontrar el rango donde la recuperación es mayor.

**Tabla 4: Experimentos a diferentes concentraciones de ditionito de sodio
(Na₂S₂O₄)**

Tiempo(min)	0	10	20	30	40	50	60
0.8 g/L (Na₂S₂O₄)	0	5	13	21	34	46	54
1.6 g/L (Na₂S₂O₄)	0	6	17	23	36	48	57
2.4 g/L (Na₂S₂O₄)	0	10	20	30	40	50	60
3.2 g/L (Na₂S₂O₄)	0	41	89	397	425	430	425
4.0 g/L (Na₂S₂O₄)	0	63	425	1035	992	1013	1012
4.8 g/L (Na₂S₂O₄)	0	85	659	1204	1234	1236	1241
5.6 g/L (Na₂S₂O₄)	0	85	632	1152	1195	1170	1285
6.4 g/L (Na₂S₂O₄)	0	98	623	1131	1159	1134	1275
7.2 g/L (Na₂S₂O₄)	0	105	686	1100	1123	1098	1239
8.0 g/L (Na₂S₂O₄)	0	150	701	1014	1089	1062	1183
8.8 g/L (Na₂S₂O₄)	0	163	742	1012	1057	1046	1107
9.6 g/L (Na₂S₂O₄)	0	163	742	1002	1025	1030	1031

Fuente: Elaboración propia

Paso 01. Para la determinación de la concentración inicial del metal presente en la solución, se tomó una muestra antes de iniciar la precipitación del metal, la cual es considerada como tiempo cero.

Paso 02. Posteriormente, se adicionó la correspondiente concentración de ditionito de sodio, momento que es considerado como inicio de la reacción. El pH y temperatura fueron monitoreados y controlados durante toda la reacción. El pH de la solución se mantuvo constante a un valor determinado para cada experimento con la adición de NaOH 0.5M.

Paso 03. Para seguir el avance de la misma y una vez iniciada la reacción, se procedió a tomar muestras de 5 mL de la solución a diferentes intervalos de tiempo, previamente establecidos.

Paso 04. Para el análisis por espectrofotometría de Absorción Atómica (EAA) con una longitud de onda de 328 μm , se realizaron diluciones, tomando 2 mL de los 5 mL depositados en los viales, aforando a 100 mL, posteriormente, de la muestra anterior, se toman 20 mL depositándolos en matraces aforando en 100 mL en agua destilada. (Ver tabla N° 6)

La fracción del metal precipitado, X, se calcula mediante las ecuaciones:

$$X = 1 - X_s \quad (1.29)$$

$$X_s = \frac{[\text{Me}]_t}{[\text{Me}]_i} \quad (1.30)$$

Donde:

X = Fracción del metal precipitado (adimensional)

X_s = Fracción del metal en solución (adimensional)

$[\text{Me}]_t$ = Concentración del metal en solución al tiempo t (ppm)

$[\text{Me}]_i$ = Concentración del metal inicial en la solución (ppm)

Para finalizar cada experimento de precipitación, la agitación se detuvo al tiempo prefijado de estudio, siendo este a los 60 minutos y la solución final del reactor fue filtrada en un embudo con papel filtro, el sólido obtenido fue lavado con agua destilada, para posteriormente secarlo a una temperatura de 60 °C, por un tiempo de 30 minutos aproximadamente.

3.2.2 Cinética De Adsorción

En el caso del estudio de la cinética de precipitación, se representó primero gráficamente el factor de conversión $[X_{Ag}]$ precipitada frente al tiempo, para las distintas temperaturas de trabajo, obteniéndose líneas rectas, en considerables intervalos de tiempo (zona de conversión progresiva). La pendiente de las rectas representa una K_{exp} para cada temperatura de trabajo.

En la figura 4.18, se muestra el efecto del tiempo sobre la velocidad de precipitación de plata, observando que la velocidad de reacción se incrementa al aumentar el tiempo.

3.2.3 Cálculos Experimentales

Dentro del campo de la cinética, la velocidad de reacción a una temperatura determinada depende, de las concentraciones de las especies presentes en el sistema reaccionante, aquella función matemática que relaciona la velocidad de reacción con las concentraciones de las especies es la siguiente:

$$v = -\frac{1}{S} \left[\frac{dN_A}{dt} \right] = k_{exp} \Pi c^{ni} \quad (1.31)$$

Donde:

v = Velocidad de reacción

K_{exp} = Constante experimental de velocidad

Π_c = Producto de las concentraciones de los reactantes fluidos

N_A = Numero de moles del líquido

t = Tiempo

S = Área de la superficie del sólido

Aunque, la constante de velocidad no es función del tiempo, pero sí de la temperatura; entonces, el orden cinético de una reacción es una constante en una reacción determinada.

Para la precipitación de plata, se representa gráficamente el factor de conversión X del metal precioso precipitado frente al tiempo t , para las distintas concentraciones usadas de la condición estudiada, obteniéndose en este caso líneas rectas, en considerables intervalos de tiempo. Para todos los experimentos realizados.

La pendiente de las rectas representa una k_{exp} para cada uno de los experimentos, de tal manera, que si se representa posteriormente el logaritmo de las k_{exp} frente al logaritmo de las concentraciones del reactivo, se obtiene una línea recta de pendiente n , que representa el orden de reacción.

3.3 DESARROLLO DEL MODELO MATEMATICO POR EXPERIMENTACIÓN Y ESTADÍSTICA

3.3.1 Diseño Factorial 2^K

Según Medina (1998), el diseño factorial de experimentos es una técnica estadística que permite planificar eficientemente la experimentación de modo que con un número mínimo de ensayos se logre determinar la significancia de cada una de las variables independientes evaluadas, el efecto de sus interacciones y se obtiene un modelo matemático empírico, que constituye la base para un proceso posterior de optimización.

El paquete estadístico que se ha utilizado en el desarrollo del modelo matemático por experimentación y estadística es Statgraphics Centurión XVI.

Por lo tanto: El número total de experimentos a llevarse a cabo viene definido por la relación:

$$N = 2^K$$

Donde:

N: Numero de experimentos.

K: Numero de variables.

Por lo que este diseño estadístico será utilizado en las dos etapas de la investigación por adecuarse a los ensayos a realizar.

3.3.2 Influencia De Las Variables: pH, Concentración De Ditionito De Sodio Y Tiempo

El modelo factorial asume cierta linealidad y debe predecir adecuadamente todos los puntos de diseño, incluyendo el central. Por lo que elegimos 3 variables que según muestras pruebas exploratorias intervienen y mejoran la recuperación de Ag por precipitación con ditionito de sodio. Estas variables son: pH, temperatura y tiempo de precipitación.

Se desea determinar el efecto de las tres variables sobre el rendimiento de la recuperación de Ag, para ello experimentalmente se realizaron pruebas preliminares para determinar los niveles de cada variable, las que se indican en la siguiente tabla.

Tabla 5: Variables naturales-datos del diseño experimental

SIMBOLO	NOMBRE DE LOS FACTORES	UNIDAD	X mín. (-)	X máx. (+)
X ₁	pH	Escarlar	5	8
X ₂	Temperatura	°C	15	25
X ₃	Velocidad de agitación	Rpm	100	400

Fuente: Elaboración propia.

La variable respuesta del diseño factorial se cuantifica en el porcentaje de rendimiento de la Ag recuperado (ver resultados en la tabla N° 6), el cual se determinó de la siguiente manera:

$$\% \text{ RENDIMIENTO} = \frac{w_2}{w_1} \times 100 .$$

Donde:

% R = Rendimiento de recuperación de Ag

W₁ = Peso inicial de Ag en el relave

W₂ = Peso de Ag recuperado

Tabla 6: Cálculo % de rendimiento para el diseño factorial

N° DE PRUEBA	W1 (mg)	W2 (mg)	RENDIMIENTO %
1	400	26.211	6,2422
2	400	29.519	7.3797
3	400	33.624	8.4060
4	400	39.316	9.8290
5	400	58.124	14.6248
6	400	78.633	19.6582
7	400	83.579	20.8948
8	400	92.983	23.2457

Fuente: Elaboración propia

Conforme a lo establecido, el diseño factorial es de 08 corridas experimentales, lo que nos da una visión de los efectos de las variables que permitirá visualizar los efectos y resultados finales.

3.3.3 Diseño Factorial Experimental

Según Medina (1998), una metodología a seguir en el desarrollo de un modelo matemático empleando el diseño de experimentos del tipo factorial, es el siguiente:

➤ **Formulación y propósito**

Para un diseño factorial 2^3 para tres factores o variables originales (pH, temperatura y tiempo de precipitación) y cada factor con dos niveles $k = 2$, se tiene el siguiente modelo matemático:

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_4X_1X_2 + b_5X_1X_3 + b_6X_2X_3 + b_7X_1X_2X_3$$

Donde:

Y = Variable respuesta rendimiento

X_1, X_2, X_3 = Variables codificadas de entrada de pH, temperatura y tiempo.

$X_1X_2, X_1X_3, X_2X_3, X_1X_2X_3$ = Interacciones entre las tres variables principales

Primero se halló los valores de X_1, X_2 y X_3 en función a las variables de entrada del proceso y luego los valores $b_0, b_1, b_2, b_3, \dots, b_7$ (estimadores de los coeficientes de regresión) en función a la variable respuesta rendimiento de extracción [Y].

➤ **Identificación de las variables de trabajo**

En el presente trabajo de investigación se ha efectuado la optimización eficaz del proceso, encontrando los rangos de trabajo más óptimos de dicho proceso, se trabajó en función a los factores y niveles establecidos anteriormente de la siguiente tabla:

Tabla 7: Identificación de variables y niveles de operación

FACTOR	UNIDAD	NIVEL (-) INFERIOR	NIVEL (+) SUPERIOR	PUNTOS CENTRALES
pH	pH	5	8	6,5
Temperatura	°C	15	25	20
Velocidad de agitación	Rpm	100	400	250

Fuente: Elaboración propia

➤ **Matriz de diseño**

Determinamos con lo anterior el número de pruebas experimentales a realizar (combinando los valores máximo y mínimo de tres factores establecidos). Para un diseño 2^3 se tiene 8 pruebas experimentales.

Así se tiene las siguientes combinaciones en la siguiente tabla.

Tabla 8: Matriz de diseño factorial $2^3 = 8$

N° DE PRUEBA	DISEÑO	COMBINACION DE NIVELES			VARIABLE RESPUESTA (RENDIMIENTO %) "Y"
		X ₁	X ₂	X ₃	
1	[1]	5	15	100	6.2422
2	a	8	15	100	7.3797
3	b	5	25	100	8.4060
4	ab	8	25	100	9.8290
5	c	5	15	400	14.6248
6	ac	8	15	400	19.6582
7	bc	5	25	400	20.8948
8	abc	8	25	400	23.2457

Fuente: Elaboración propia

Si agregamos una variable ficticia $X_0 = 1$, en la que todos sus elementos son “+1”, resulta el siguiente cuadro.

Tabla 9: Codificación de variables

Nº	Relación de variables	X_0	X_1	X_2	X_3	Y
1	[1]	+1	-1	-1	-1	6.,2422
2	A	+1	+1	-1	-1	7.3797
3	B	+1	-1	+1	-1	8.4060
4	Ab	+1	+1	+1	-1	9.8290
5	C	+1	-1	-1	+1	14.6248
6	Ac	+1	+1	-1	+1	19.6582
7	Bc	+1	-1	+1	+1	20.8948
8	Abc	+1	+1	+1	+1	23.2457
Sumatoria			0	0	0	

Fuente: Elaboración propia

Diseño que cumple la condición de ortogonalidad en tanto la sumatoria de sus vectores X_1, X_2, X_3 de su producto es cero. (Montgomery, 1996).

Tabla 10: Corridas experimentales para el diseño factorial.

Nº DE PRUEBAS	pH		CONCENTRACIÓ N (g/L)		TIEMPO (minutos)		RENDIMIENTO (%)
1	-	5	-	15	-	100	6.,2422
2	+	8	-	15	-	100	7.3797
3	-	5	+	25	-	100	8.4060
4	+	8	+	25	-	100	9.8290
5	-	5	-	15	+	400	14.6248
6	+	8	-	15	+	400	19.6582
7	-	5	+	25	+	400	20.8948
8	+	8	+	25	+	400	23.2457

Fuente: Elaboración propia: Donde se tiene 8 pruebas experimentales

3.3.4 Evaluación De Resultados

De acuerdo al procedimiento de análisis factorial, según L .F. Miranda, (1998) se procede con los siguientes cálculos:

La ecuación de regresión ajustada a los datos es la siguiente:

$$Y = -8.53839 + 0.828733 * pH + 0.361765 * Temperatura + 0.0388055 * Velocidad$$

Tabla 11: Efectos estimados para y

Efecto	Estimado	Error Estd.	V.I.F.
promedio	13.7851	0.505159	
A:pH	2.4862	1.01032	1.0
B:Temperatura	3.61765	1.01032	1.0
C:Velocidad	11.6416	1.01032	1.0

Fuente: Elaboración propia utilizando Statgraphics

Esta tabla muestra las estimaciones para cada uno de los efectos estimados y las interacciones. También se muestra el error estándar de cada uno de estos efectos, el cual mide su error de muestreo. Note también que el factor de inflación de varianza (V.I.F.) más grande, es igual a 1.0. Para un diseño perfectamente ortogonal, todos los factores serían igual a 1. Factores de 10 o más normalmente se interpretan como indicativos de confusión seria entre los efectos.

- **Interpretación De Los Efectos:**

Si visualizamos los signos de los efectos A, B y C, notamos que A es positivo, por lo tanto, está en su nivel mínimo, por lo cual deberá ser maximizado, es decir que este factor es una variable que debe ser optimizado y establecido su rango de trabajo óptimo.

Gráficamente se puede visualizar (fig. 5) que el efecto medio del vector respuesta nos indica que en el orden de mayor significancia está el factor pH.

A continuación, se muestran los datos optimizados.

Tabla 12: Datos óptimos

Factor	Inferior	Mayor	Óptimo
pH	5.0	8.0	8.0
Temperatura	15.0	25.0	25.0
Velocidad	100.0	400.0	400.0

Fuente: Elaboración propia utilizando Statgraphics

Meta: maximizar Rendimiento

Valor óptimo = 22.6578

Gráfica de Efectos Principales para Y

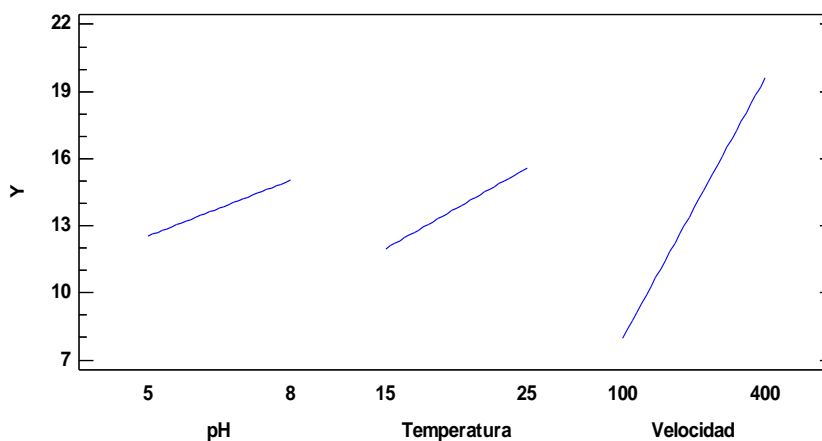


Figura 4: Efectos principales

Fuente: Elaboración propia utilizando Statgraphics

Esta tabla muestra la combinación de niveles de factores que maximiza Y por encima de la región indicada. (Fig. N°4)

Se puede visualizar que no existe interacción entre los factores, por lo que estas variables son independientes lo que corresponde a la superficie respuesta, nos indica que las pendientes son positivas.

3.3.5 Bondad De Ajuste Del Modelo De Regresión

La figura 5 ha sido elaborada en base a los datos de la Tabla N° 8, la cual muestra cada uno de los efectos estimados e interacciones, entre las variables, pH, temperatura y tiempo, la más significativa para la variables respuesta es el pH, cualquier cambio en ésta afecta a la variable respuesta Y en mayor grado.

La línea azul indica el margen sobre el que varía el sistema

Los colores indican cuan representativos son las variables y sus combinaciones. No hay indicios de correlación de serie en los residuos.

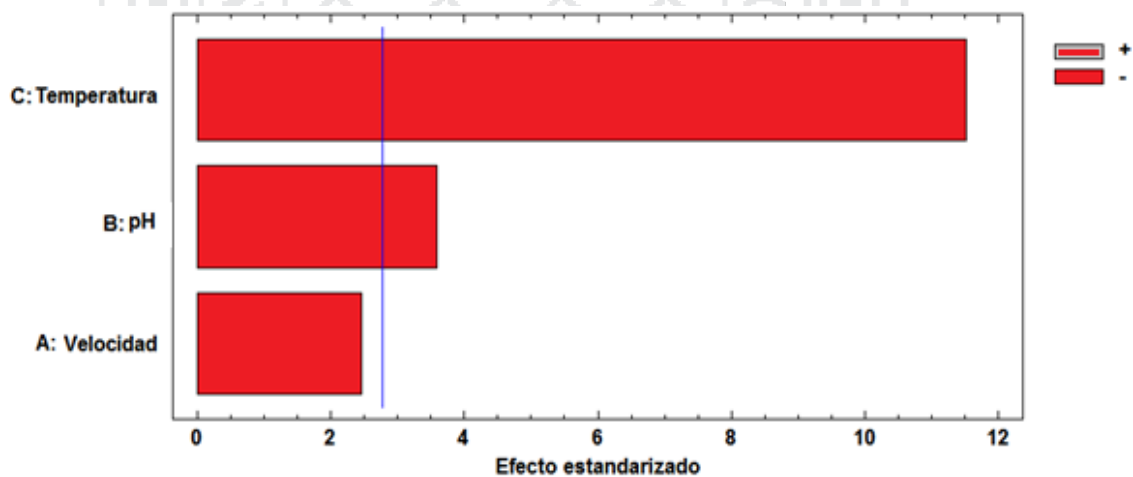


Figura 5: Variable respuesta y

Fuente: Elaboración propia utilizando Statgraphics

Visualizando el grafico (isolineas), podemos interpretar lo siguiente: El valor óptimo para el pH es 5,0 y que está a una temperatura de 15 – 45 y una velocidad 23 expresado en %. Esta ventana muestra la ruta ascendente (o descendente). Este es el camino del centro de la región experimental actual a lo largo de la cual la respuesta estimada varía rápidamente con una variación mínima en los factores experimentales. Indica localizaciones buenas para ejecutar experimentos adicionales si su objetivo es aumentar o disminuir Rendimiento. Actualmente, se han generado 6 puntos cambiando pH en incrementos de 1,0.

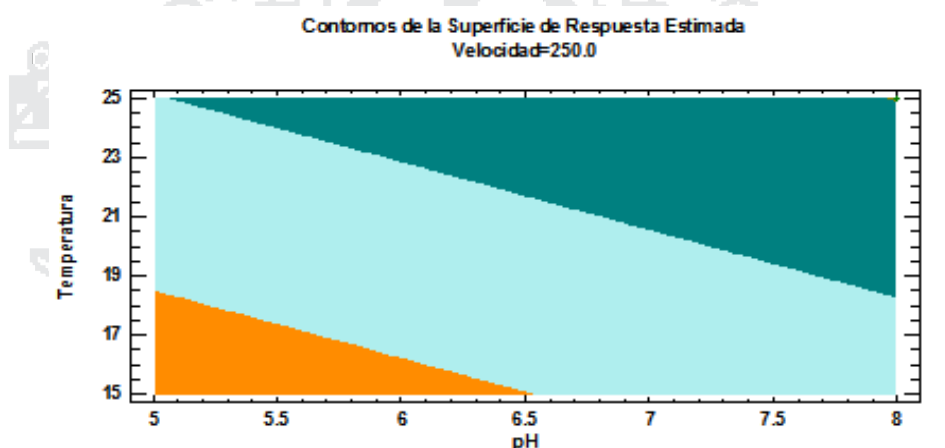


Figura 6: Gráfica de isocóntornos

Fuente: Elaboración propia utilizando Statgraphics

Tabla 13: Resultados de la estimación para y

Fila	Valores Observados	Valores Ajustados	Inf. 95,0% CL para la Media	95,0% CL para la Media
1	6.2422	4.9123	2.1072	7.7174
2	7.3797	7.3985	4.5934	10.2036
3	8.406	8.52995	5.72485	11.335
4	9.829	11.0162	8.21105	13.8212
5	14.6248	16.554	13.7489	19.359
6	19.6582	19.0402	16.2351	21.8452
7	20.8948	20.1716	17.3665	22.9767
8	23.2457	22.6578	19.8527	25.4629

Fuente: Elaboración propia.

Esta tabla contiene información sobre los valores de rendimiento que se han generado usando el modelo ajustado. La tabla incluye:

- (1) el valor observado de rendimiento (si hay)
- (2) el valor pronosticado de rendimiento utilizando el modelo ajustado
- (3) 95,0% límites de confianza para la respuesta media

Cada ítem corresponde a los valores de los factores experimentales en una fila específica de su fichero de datos.

Análisis de Varianza para Y

R-cuadrada = 97.43 por ciento

R-cuadrada (ajustada por g.l.) = 95.50 por ciento

Error estándar del est. = 1.4288

Error absoluto medio = 0.814763

Estadístico Durbin-Watson = 1.2281 (P=0.0697)

Autocorrelación residual de Lag 1 = 0.256492

La tabla ANOVA particiona la variabilidad de Y en piezas separadas para cada uno de los efectos. Entonces prueba la significancia estadística de cada efecto comparando su cuadrado medio contra un estimado del error experimental. En este caso, 2 efectos tienen un valor-P menor que 0.05, indicando que son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95.0%.

El estadístico R-Cuadrada indica que el modelo, así ajustado, explica 97.43 % de la variabilidad en Y. El estadístico R-cuadrada ajustada, que es más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes, es 95.50 %. El error estándar del estimado muestra que la desviación estándar de los residuos es 1.4288.

El error medio absoluto (MAE) de 0.814763 es el valor promedio de los residuos. El estadístico de Durbin-Watson (DW) prueba los residuos para determinar si haya alguna correlación significativa basada en el orden en que se presentan los datos en el archivo. Puesto que el valor-P es mayor que 5.0%, no hay indicación de auto correlación serial en los residuos con un nivel de significancia del 5.0%.



CAPÍTULO IV

RESULTADO Y DISCUSIÓN

4.1 RESULTADOS Y DISCUSION

4.1.1 PRESENTACION

En el presente capítulo se analiza e interpreta los datos obtenidos en la ejecución del diseño experimental; por lo tanto se plantea la utilización de parámetros estadísticos junto con la determinación de un modelo matemático, con la finalidad de describir satisfactoriamente el presente proceso; los cuales se analizaron de acuerdo a los objetivos planteados para posteriormente presentar las conclusiones que validan la hipótesis planteada.

4.1.2 RESULTADOS

En primer lugar, se presentan los resultados correspondientes a las condiciones de recuperación de plata por el método de precipitación con ditionito de sodio, para a continuación presentar los resultados de los ensayos cinéticos.

Las pruebas experimentales de precipitación con ditionito de sodio demostraron los siguientes resultados:

4.1.2.1 Propiedades Fisicoquímicas Para La Precipitación De Plata

El pH de la solución se mantuvo constante, adicionando manualmente y por medio de una bureta graduada solución de NaOH 0.5M.

El avance de la reacción se evaluó por análisis cuantitativo de plata a diferentes tiempos de reacción. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 14, donde se muestran los tiempos a los cuales se dio seguimiento al proceso, así como también la concentración de plata en solución, plata precipitada (se da en ppm con respecto a la plata en solución) y la conversión de precipitación de Ag (X_{Ag}). La representación gráfica del comportamiento del proceso se da en la figura 7, donde la conversión de plata precipitada se representa en función del tiempo, mostrando un tiempo hasta 60 minutos, debido a que es en este intervalo donde se alcanza la máxima reacción de precipitación.

Por otro lado, la figura 7 también muestra la existencia de tres etapas fundamentales durante el proceso de precipitación de plata con ditionito de sodio. Un primer período de inducción, una segunda zona de precipitación progresiva y una tercera zona de estabilización.

- Un primer período de inducción
- Durante el período de inducción no se observa una formación importante de plata y la solución no sufre variaciones importantes en su contenido.
- Una segunda zona de precipitación progresiva
- En la zona de precipitación progresiva se destaca por un aumento considerable de la velocidad de precipitación de plata. Este período continúa linealmente hasta alcanzar la zona de estabilización
- Una tercera zona de estabilización
- En la zona de estabilización la conversión de plata es aproximadamente cercana o igual a 1.

Tabla 14: Propiedades fisicoquímicas de precipitación de Ag con ditionito de sodio

velocidad de agitación = 400 Rpm, [Ag]= 1 G/L, Vol. Sol. = 500 ML.

Tiempo (min)	pH	Na ₂ S ₂ O ₄ g/L	[Ag ⁺]solución (ppm)	[Ag]precipitada (ppm)	X [Ag]
0	6	4.8	1245	0.000	0.000
10	6	4.8	1160	85	0.06827309
20	6	4.8	586	659	0.52931726
30	6	4.8	41	1204	0.96706827
40	6	4.8	11	1234	0.99184016
50	6	4.8	9	1236	0.99277108
60	6	4.8	4	1241	0.99678714

Fuente: Elaboración propia

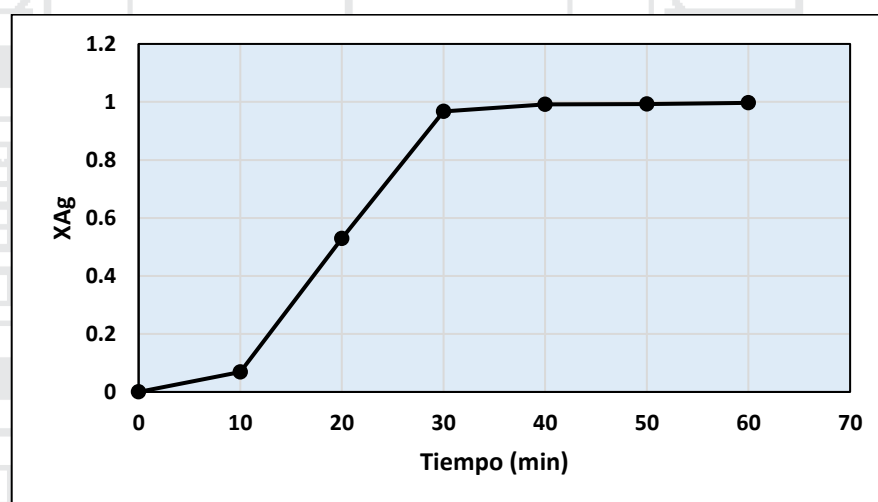


Figura 7: Representación gráfica de la precipitación de plata en función del tiempo

De la etapa de precipitación, se calcula la constante experimental (K_{exp}) de velocidad mediante regresión lineal, tomando los valores de factor de conversión de X [Ag] frente al tiempo, obteniendo línea recta cuya pendiente representa precisamente una K_{exp} , obteniéndose en este caso un valor de $K_{exp} = 0.1152/\text{min}$, el valor del coeficiente de regresión lineal de la recta es de 0.9585, los valores que se han tomado para calcular la K_{exp} de velocidad son de la tabla 15.

La recuperación de plata es superior al 99.89%, dejando en los líquidos residuales concentraciones inferiores a las permitidas por las normas internacionales del medio ambiente, que son 5 mg/L

Tabla 15: Coeficiente de regresión lineal de la recta

Tiempo (min)	X [Ag]
10	0.06827309
20	0.52931726
30	0.96706827

Fuente: Elaboración propia

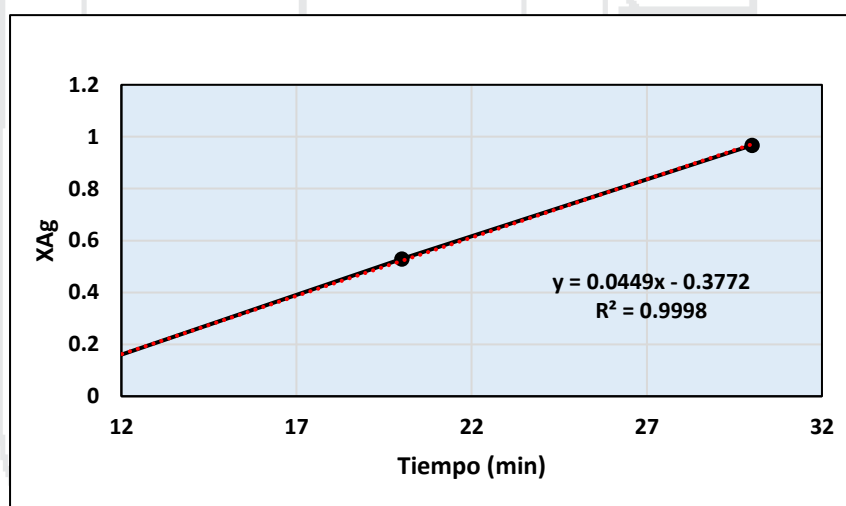


Figura 8: Tiempo vs recuperación de Ag y coeficiente de regresión

4.1.2.2 Condiciones De Utilización De Ditionito De Sodio Para La Precipitación De Plata

Para el estudio del efecto de la concentración de ditionito de sodio (agente reductor) sobre la velocidad de precipitación de plata, se realizaron una serie de experimentos a diferentes concentraciones del agente reductor, a un pH de 6 y velocidad de agitación de 400 rpm, con un volumen de solución de 500 mL y 1 g/L de Ag.

Los resultados obtenidos para las diferentes concentraciones de ditionito ensayadas se muestran en las tablas 17 a la 20, especificando el tiempo en el que se tomaron las muestras, concentración de plata en la solución, la plata precipitada (en ppm respecto a la concentración en el líquido) y la conversión $X_{[Ag]}$ de precipitación de plata. La representación gráfica de los valores obtenidos se muestra en las figuras 9 a la 12.

En esta etapa de experimentación se trabajó con las concentraciones de 2.4; 4.8 y 9.6 g/L de ditionito de sodio, el cual se basó a los experimentos realizados (ver tabla 35)

Tabla 16: Precipitación de plata. Efecto de la concentración de ditionito de sodio

2.4 g/l

Tiempo (min)	pH	Na ₂ S ₂ O ₄ g/L	[Ag ⁺]solución (ppm)	[Ag]precipitada (ppm)	$X_{[Ag]}$
0	6	2.4	1045	0.000	0.000
10	6	2.4	943	102	0.0976076
20	6	2.4	948	97	0.0928229
30	6	2.4	930	115	0.1100478
40	6	2.4	920	125	0.1196172
50	6	2.4	892	153	0.1464114
60	6	2.4	843	202	0.1933014

Fuente: Elaboración propia

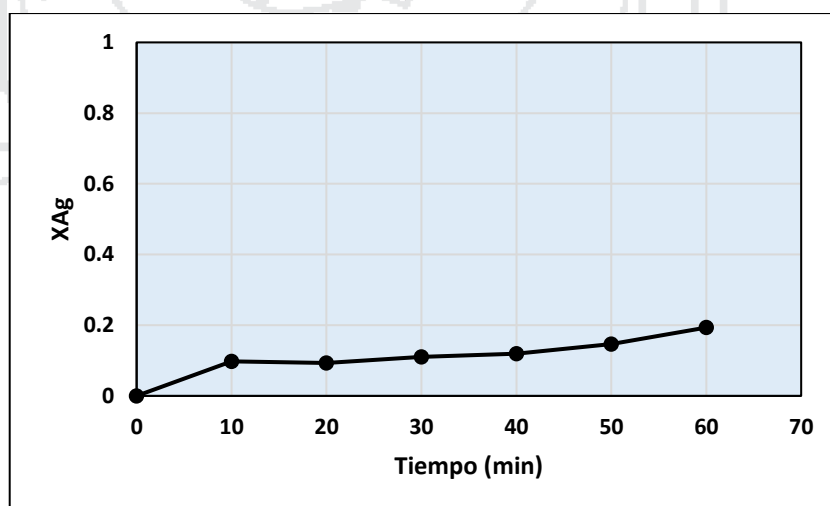


Figura 9: Representación gráfica de la precipitación de plata en función del tiempo efecto de la concentración de ditionito

En la figura 9, se observa la reacción de precipitación de plata con ditionito de sodio, en una primera etapa de inducción (0-10), seguido por una segunda etapa de precipitación progresiva hasta alcanzar la zona de estabilización.

Durante el periodo de inducción, no se observa formación importante de plata y la solución de precipitación no sufre cambio alguno, mientras que en la etapa de precipitación progresiva se observa un aumento considerable en la velocidad de precipitación de plata, continuando esta linealmente hasta alcanzar la zona de estabilización, donde X_{Ag} es cercano o igual a 0.2. De la etapa de precipitación progresiva, se calculó la constante experimental de velocidad, $K_{exp} = 0.0037$ y su coeficiente de regresión que es de 0.9758, utilizando valores de la tabla 4.3.

Tabla 17: Coeficiente de regresión lineal de la recta

Tiempo (min)	X [Ag]
40	0.1196172
50	0.1464114
60	0.1933014

Fuente: Elaboración propia

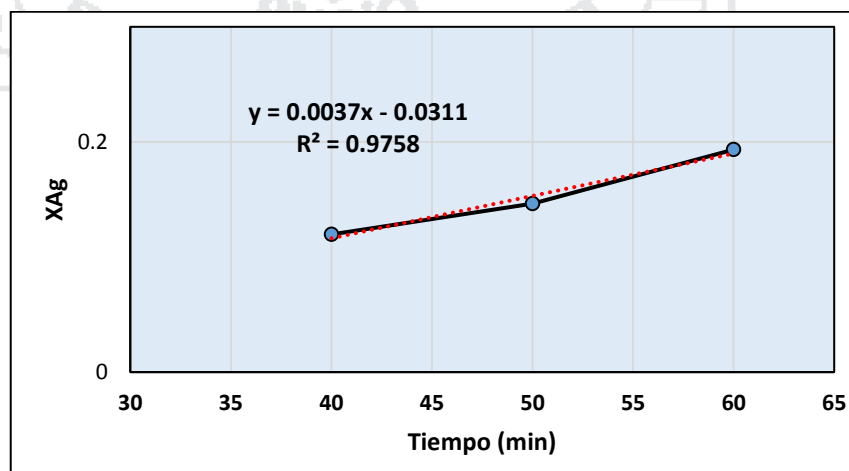


Figura 10: Tiempo vs recuperación de Ag y coeficiente de regresión

En la figura 10, se observa la reacción de precipitación de plata con ditionito de sodio, en una primera etapa de inducción (0-10 min), seguido por una segunda etapa de precipitación progresiva hasta alcanzar la zona de estabilización (30-60 min).

Durante el periodo de inducción, no se observa formación importante de plata y la solución de precipitación no sufre cambio alguno, mientras que en la etapa de precipitación progresiva se observa un aumento considerable en la velocidad de precipitación de plata, continuando esta linealmente hasta alcanzar la zona de estabilización, donde X_{Ag} es cercano a 1.

Tabla 18: Precipitación de plata. Efecto de la concentración de ditionito de sodio

9.6 g/l

Tiempo (min)	pH	Na ₂ S ₂ O ₄ g/L	[Ag ⁺]solución (ppm)	[Ag]precipitada (ppm)	X _[Ag]
0	6	9.6	1033	0.000	0.000
10	6	9.6	870	163	0.1577928
20	6	9.6	291	742	0.7182962
30	6	9.6	31	1002	0.9699903
40	6	9.6	8	1025	0.9922555
50	6	9.6	3	1030	0.9970958
60	6	9.6	2	1031	0.9980638

Fuente: Elaboración propia

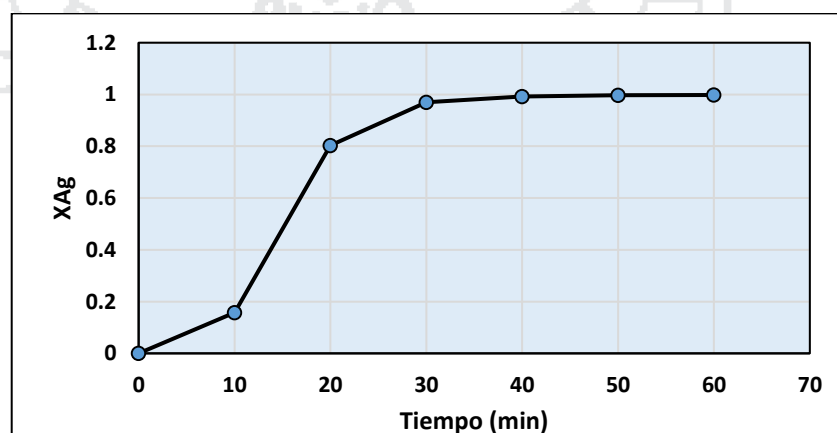


Figura 11: Representación gráfica de la precipitación de plata en función del tiempo efecto de la concentración de ditionito

Tabla 19: Coeficiente de regresión lineal de la recta

Tiempo (min)	X [Ag]
10	0.1577928
20	0.7182962
30	0.9699903

Fuente: Elaboración propia

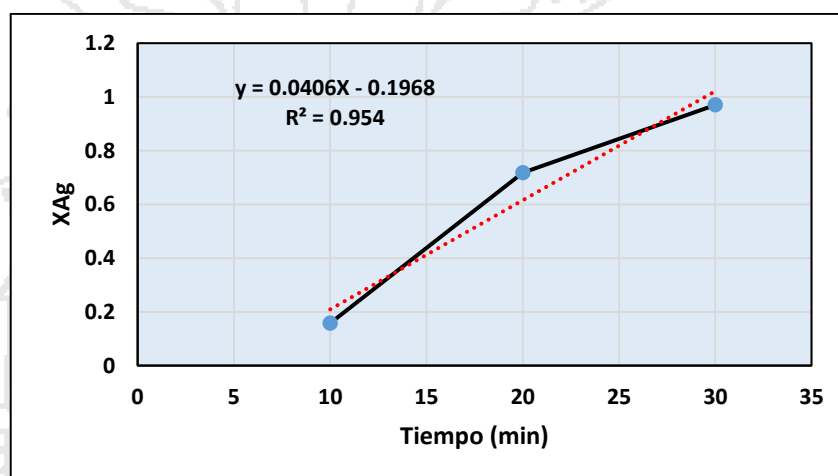


Figura 12: Tiempo vs recuperación de ag y coeficiente de regresión

De la etapa de precipitación progresiva, se calculó la constante experimental de velocidad, $K_{exp} = 0.0406$ y su coeficiente de regresión que es de 0.954, utilizando valores de la tabla 18.

4.1.2.3 Determinación De Los Parámetros Óptimos De Ph Y Tiempo.

- **Efecto del pH**

El estudio del efecto pH sobre la velocidad de precipitación de la plata, se realizaron una serie de experimentos a diferentes valores de pH (5, 6 y 8), manteniéndolo constante el $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ durante todo el proceso mediante la adición de NaOH 0.5M. Los demás parámetros se mantuvieron constantes. Las condiciones experimentales se muestran en la tabla 20:

Tabla 20: Condiciones experimentales

Concentración Ag (g/L)	Ditionito de sodio	Volumen de solución (mL)	Velocidad de agitación (rpm)	pH
1	4.8	500	400	5,6,8

Fuente: Elaboración propia

Tabla 21: Precipitación de plata. Efecto del pH=5

Tiempo (min)	pH	Na ₂ S ₂ O ₄ g/L	[Ag ⁺]solución (ppm)	[Ag]precipitada (ppm)	X [Ag]
0	5	4.8	1125	0.000	0.000
10	5	4.8	1057	68	0.06044
20	5	4.8	798	327	0.29066
30	5	4.8	74	1051	0.93422
40	5	4.8	18	1107	0.98400
50	5	4.8	6	1119	0.99466
60	5	4.8	4	1121	0.99644

Fuente: Elaboración propia

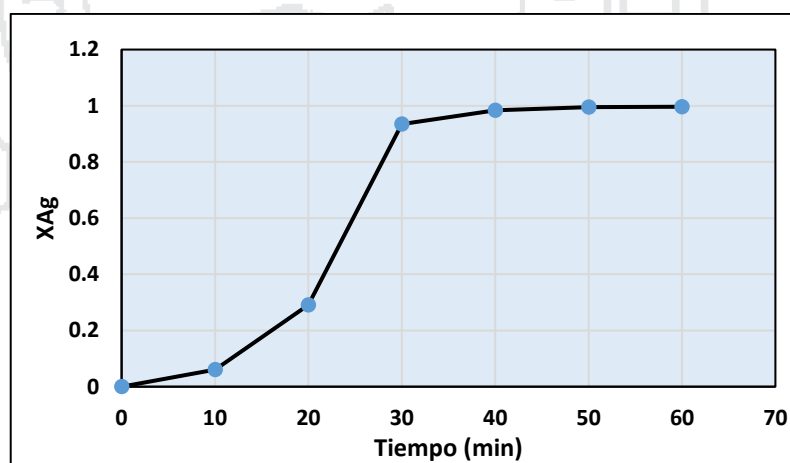


Figura 13: Plata precipitada en función del tiempo. pH = 5

Tabla 22: Coeficiente de regresión lineal de la recta

Tiempo (min)	X [Ag]
10	0.06044
20	0.29066
30	0.93422

Fuente: Elaboración propia

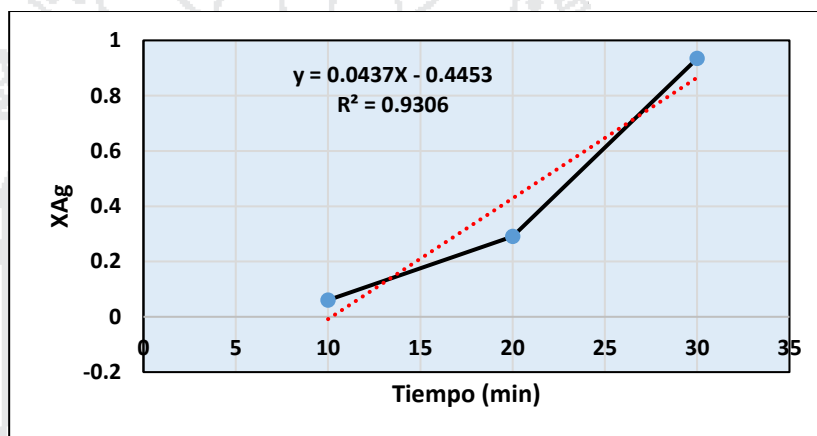


Figura 14: Tiempo vs recuperación de Ag, pH=5 y coeficiente de regresión

De la etapa de parámetros óptimos de pH, se calculó la constante experimental de velocidad, $K_{exp} = 0.0437$ y su coeficiente de regresión que es de 0.9306, utilizando valores de la tabla 21.

Tabla 23: Precipitación de plata. Efecto del pH=6

Tiempo (min)	pH	Na ₂ S ₂ O ₄ g/L	[Ag ⁺]solución (ppm)	[Ag]precipitada (ppm)	X [Ag]
0	6	4.8	1160	0.000	0.000
10	6	4.8	1085	75	0.064655
20	6	4.8	588	572	0.493103
30	6	4.8	45	1115	0.961206
40	6	4.8	16	1144	0.986206
50	6	4.8	3	1157	0.997413
60	6	4.8	2	1121	0.998275

Fuente: Elaboración propia

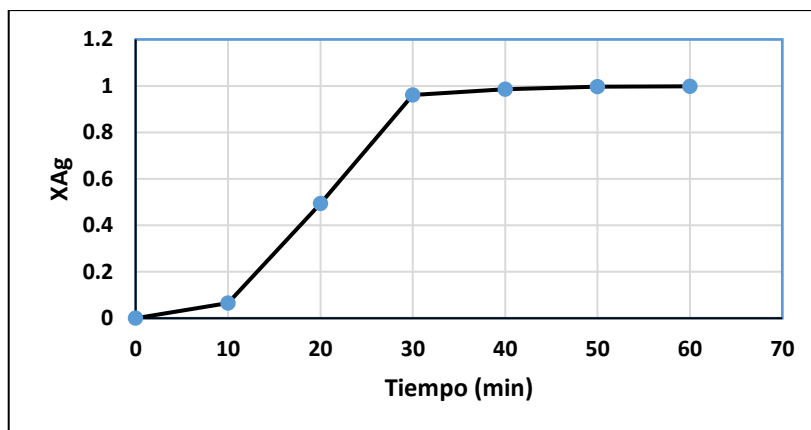


Figura 15: Plata precipitada en función del tiempo. pH = 6

Tabla 24: Coeficiente de regresión lineal de la recta

Tiempo (min)	X [Ag]
10	0.064655
20	0.493103
30	0.961206

Fuente: Elaboración propia

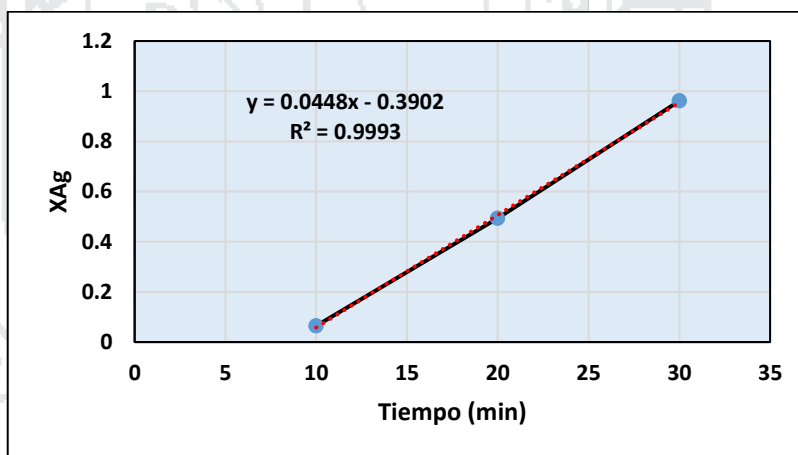


Figura 16: Tiempo vs recuperación de Ag, pH=6 y coeficiente de regresión

De la etapa de parámetros óptimos de tiempo, se calculó la constante experimental de velocidad, $K_{exp} = 0.0448$ y su coeficiente de regresión que es de 0.9993, utilizando valores de la tabla 23.

Tabla 25: Precipitación de plata. Efecto del pH=8

Tiempo (min)	pH	Na ₂ S ₂ O ₄ g/L	[Ag ⁺]solución (ppm)	[Ag]precipitada (ppm)	X _[Ag]
0	8	4.8	1078	0.000	0.000
10	8	4.8	979	99	0.09183673
20	8	4.8	297	781	0.72448980
30	8	4.8	12	1066	0.98886827
40	8	4.8	3	1073	0.99721707
50	8	4.8	1	1077	0.99907236
60	8	4.8	1	1077	0.99907236

Fuente: Elaboración propia

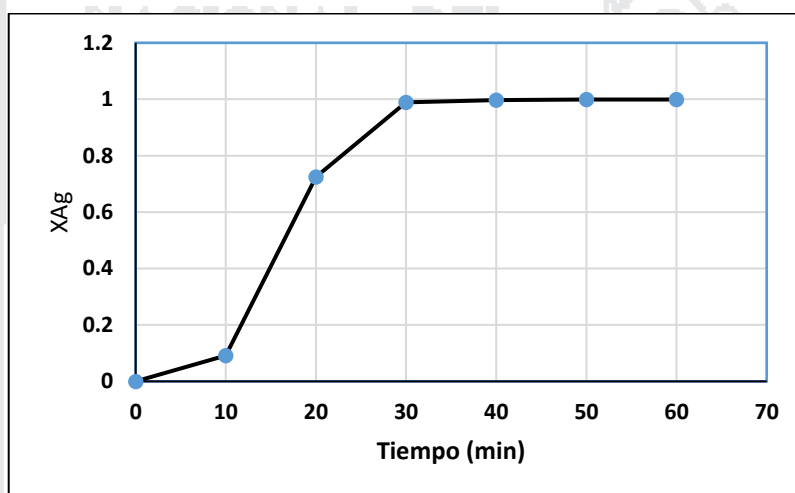


Figura 17: Plata precipitada en función del tiempo. pH = 8

Los resultados obtenidos para los diferentes pH analizados se muestran en las tablas 21 a la 26, especificando el tiempo en el que se tomaron las muestras, concentración de plata en la solución, plata precipitada (en ppm con respecto a la concentración en el líquido) y la conversión $X_{[Ag]}$ de precipitación de plata. La representación gráfica de los valores obtenidos se muestra en las figuras 17 a la 18.

En las figuras, se observan las tres etapas fundamentales de precipitación de plata con ditionito de sodio.

Una primera etapa de inducción, una segunda etapa de precipitación progresiva hasta alcanzar la zona de estabilización.

Durante el periodo de inducción, no se observa formación importante de plata y la solución de precipitación no sufre cambio alguno, mientras que la etapa de precipitación progresiva se caracteriza por un aumento considerable en la velocidad de precipitación, hasta alcanzar la zona de estabilización, en donde y para todos los casos la conversión de plata precipitada X_{Ag} cercana o igual a 1.

De la etapa de precipitación progresiva, se calcularon las respectivas constantes experimentales de velocidad (K_{exp}) las cuales fueron calculadas mediante regresión lineal, para ello se tomaron los valores de tiempo (t) frente a la conversión de plata precipitada (X_{Ag}), para cada valor de pH estudiado, obteniéndose líneas rectas, cuyas pendientes representan la K_{exp} , para cada valor de pH analizado.

De tal forma, que para $pH = 5$ se obtuvo una constante de velocidad de precipitación de plata de 0.0437/min y para $pH = 8$, la constante de velocidad de precipitación de plata fue 0.0448/min mostrando que no existe variación considerable sobre la velocidad de precipitación al variar el valor de pH, en este rango de pH estudiados.

Tabla 26: Coeficiente de regresión lineal de la recta

Tiempo (min)	$X_{[Ag]}$
10	0.09183673
20	0.72448980
30	0.98886827

Fuente: Elaboración propia

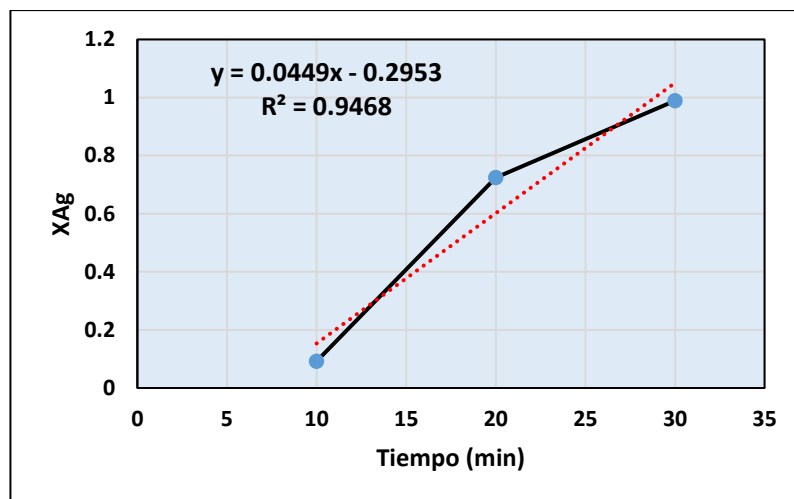


Figura 18: Tiempo vs recuperación de Ag, pH=8 y coeficiente de regresión

De la etapa de precipitación progresiva a un pH igual a 8, se calculó la constante experimental de velocidad, $K_{exp} = 0.0449$ y su coeficiente de regresión que es de 0.9468, utilizando valores de la tabla 25.

- **Efecto de la Temperatura**

Con el objeto de determinar el efecto de la temperatura sobre la velocidad de precipitación de plata, se realizaron una serie de experimentos variando la temperatura (15 y 25 °C), mientras que los demás parámetros se mantuvieron constantes. Las velocidades de agitación utilizadas fueron de 400 rpm, el pH fue de 6, volumen de la solución 500 mL y 1 g/L de Ag.

Tabla 27: Precipitación de plata. Efecto de la temperatura 15°C

Tiempo (min)	pH	Na ₂ S ₂ O ₄ g/L	[Ag ⁺]solución (ppm)	[Ag]precipitada (ppm)	X [Ag]
0	6	4.8	1150	0.000	0.000
10	6	4.8	1120	30	0.0260869
20	6	4.8	1110	40	0.0347826
30	6	4.8	1075	75	0.0652173
40	6	4.8	1070	80	0.0695652
50	6	4.8	1058	92	0.0800000
60	6	4.8	1020	130	0.1125541

Fuente: Elaboración propia

Tabla 28: Coeficiente de regresión lineal de la recta

Tiempo (min)	X [Ag]
0	0.000
10	0.0260869
20	0.0347826
30	0.0652173
40	0.0695652
50	0.0800000
60	0.1125541

Fuente: Elaboración propia

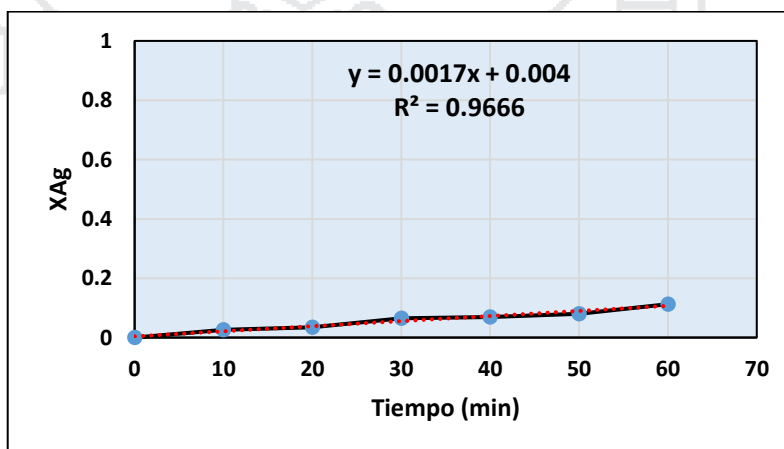


Figura 19: Tiempo vs recuperación de Ag, temperatura 15 °C y coeficiente de regresión

El pH se mantuvo constante durante toda la reacción de precipitación, adicionando al reactor una solución previamente preparada de NaOH al 0,5 M. El desarrollo de la reacción se evaluó por un análisis cuantitativo de plata para los distintos tiempos previamente establecidos, los cuales fueron los mismos para todos los experimentos.

Los resultados experimentales para las diferentes temperaturas ensayadas se muestran en las tablas 26 a la 29, en donde se especifica el tiempo en el que se tomaron las muestras, concentración de plata en la solución, plata precipitada (en ppm respecto a la concentración en el líquido) y la conversión $X_{[Ag]}$ de precipitación de plata. La representación de las figuras con los valores obtenidos en los experimentos, se muestran en las figuras 19 a la 21.

Tabla 29: Precipitación de plata. Efecto de la temperatura 25°C

Tiempo (min)	pH	Na ₂ S ₂ O ₄ g/L	[Ag ⁺]solución (ppm)	[Ag]precipitada (ppm)	$X_{[Ag]}$
0	6	4.8	1140	0.000	0.000
10	6	4.8	1065	75	0.1535087
20	6	4.8	581	559	0.4903508
30	6	4.8	35	1105	0.9692982
40	6	4.8	10	1130	0.9912280
50	6	4.8	4	1136	0.9964912
60	6	4.8	2	1138	0.9982456

Fuente: Elaboración propia

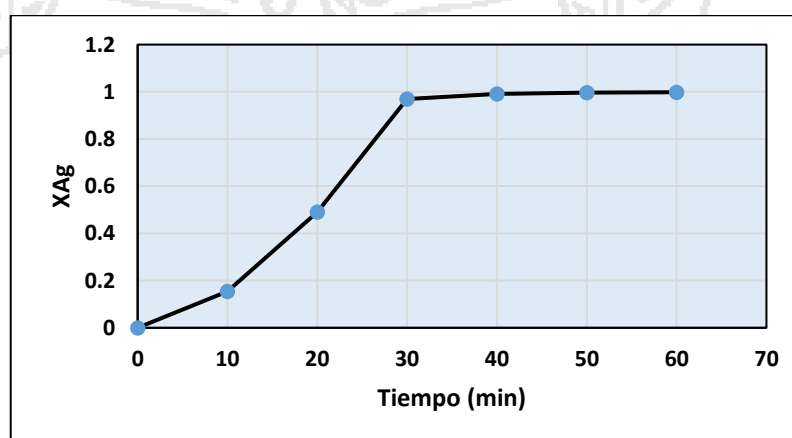


Figura 20: Plata precipitada en función del tiempo. Efecto de la temperatura 25 °C

De la etapa de precipitación progresiva, se calcularon las respectivas constantes experimentales de velocidad (K_{exp}) las cuales fueron calculadas mediante regresión lineal, para ello se tomaron los valores de tiempo (t) frente a la conversión de plata precipitada (X_{Ag}), para cada temperatura estudiada, obteniéndose líneas rectas, cuyas pendientes representan la K_{exp} , para cada valor de velocidad analizado.

Tabla 30: Coeficiente de regresión lineal de la recta

Tiempo (min)	X [Ag]
10	0.0260869
20	0.0347826
30	0.0652173

Fuente: Elaboración propia

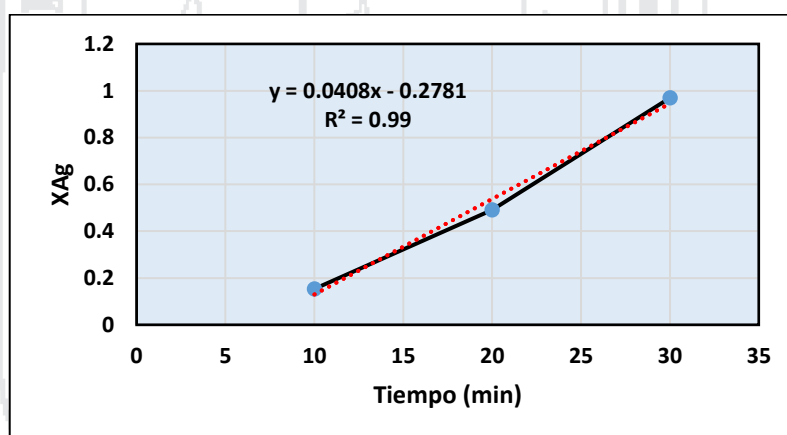


Figura 21: Tiempo vs recuperación de Ag, temperatura 25 °C y coeficiente de regresión

De tal forma, que para la temperatura de 15°C se obtuvo una constante de velocidad de precipitación de plata de 0,0017/min y para la temperatura de 25°C, la constante de velocidad de precipitación de plata fue 0,0408/min.

- **Efecto de la velocidad de agitación en rpm**

Con el objeto de determinar el efecto de la velocidad de agitación sobre la velocidad de precipitación de plata, se realizaron una serie de experimentos variando la velocidad de

agitación (100 y 400), mientras que los demás parámetros se mantuvieron constantes. El pH fue de 6, volumen de la solución 500 mL y 1 g/L de Ag.

Para todos los experimentos el pH se mantuvo constante, adicionando al reactor una solución previamente preparada de NaOH al 0.5 M. El desarrollo se efectuó para los distintos tiempos establecidos, los cuales fueron los mismos para todos los experimentos.

Tabla 31: Precipitación de plata. Efecto de la velocidad de agitación

100 rpm

Tiempo (min)	pH	Na ₂ S ₂ O ₄ g/L	[Ag ⁺]solución (ppm)	[Ag]precipitada (ppm)	X _[Ag]
0	6	4.8	1138	0.000	0.000
10	6	4.8	1080	58	0.0509660
20	6	4.8	859	279	0.2449912
30	6	4.8	552	586	0.5149384
40	6	4.8	115	1023	0.8989945
50	6	4.8	12	1126	0.9894551
60	6	4.8	5	1133	0.9956063

Fuente: Elaboración propia

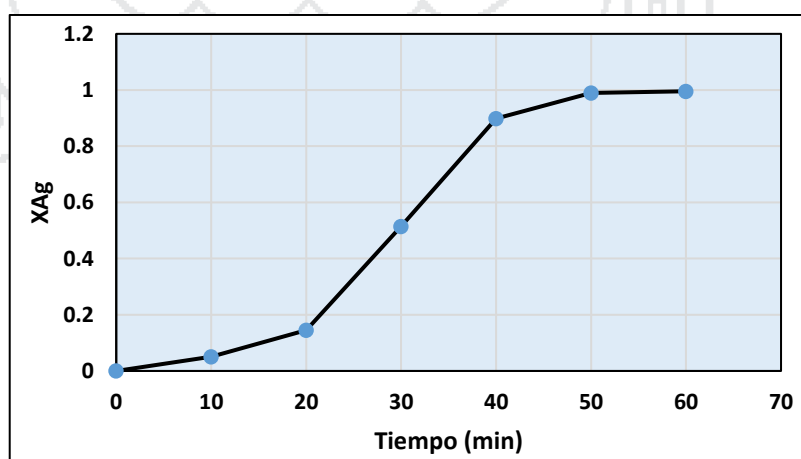


Figura 22: Plata precipitada en función del tiempo, velocidad de agitación 100 rpm

Tabla 32: Coeficiente de regresión lineal de la recta

Tiempo (min)	X [Ag]
10	0.0509660
20	0.2449912
30	0.5149384

Fuente: Elaboración propia

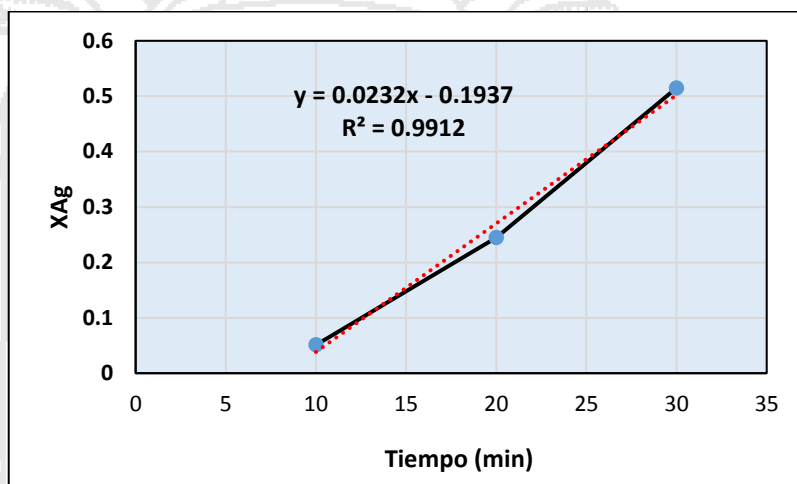


Figura 23: Tiempo vs recuperación de Ag, velocidad de agitación 100 rpm y coeficiente de regresión

Tabla 33: Precipitación de plata. efecto de la velocidad de agitación 400 rpm

Tiempo (min)	pH	Na ₂ S ₂ O ₄ g/L	[Ag ⁺]solución (ppm)	[Ag]precipitada (ppm)	X [Ag]
0	6	4.8	1145	0.000	0.000
10	6	4.8	1070	75	0.06550218
20	6	4.8	586	559	0.48820961
30	6	4.8	40	1105	0.9650655
40	6	4.8	12	1133	0.98951965
50	6	4.8	4	1141	0.99703057
60	6	4.8	2	1143	0.99847162

Fuente: Elaboración propia

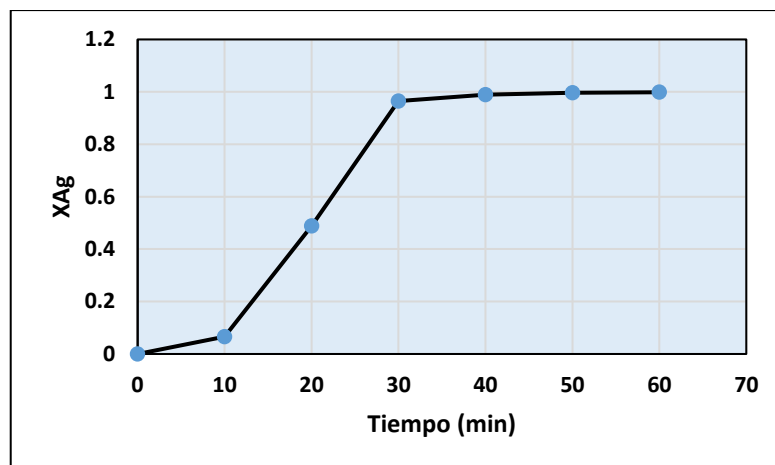


Figura 24: Plata precipitada en función del tiempo, velocidad de agitación 400 rpm

Los resultados que se obtuvieron en los experimentos para las diferentes velocidades de agitación ensayadas, se muestran en las tablas 30 a la 33, en donde se especifica el tiempo en el que se tomaron las muestras, concentración de plata en la solución, plata precipitada (en ppm respecto a la concentración en el líquido) y la conversión $X_{[Ag]}$ de precipitación de plata. La representación gráfica de los valores obtenidos en los experimentos, se muestran en las figuras 23 a la 25.

Como en los casos anteriores (efecto pH y efecto temperatura) para cada uno de los experimentos, podemos observar las tres etapas fundamentales durante el proceso de precipitación de plata. La primera etapa muestra el período de inducción, posteriormente observamos una etapa de precipitación progresiva y posteriormente la etapa de estabilización.

Durante la inducción no se observa formación importante de plata y la solución de precipitación no sufre cambios significantes.

En la segunda etapa se observa un aumento considerable durante la velocidad de precipitación de plata, continuando linealmente hasta alcanzar un valor $X_{Ag} = 1$.

De la etapa de precipitación progresiva, se calcularon las respectivas constantes experimentales de velocidad (K_{exp}) las cuales fueron calculadas mediante regresión

lineal, para ello se tomaron los valores de tiempo (t) frente a la conversión de plata precipitada (XAg), para cada velocidad de agitación estudiada, obteniéndose líneas rectas, cuyas pendientes representan la K_{exp} , para cada valor de velocidad analizado.

Tabla 34: Coeficiente de regresión lineal de la recta

Tiempo (min)	X [Ag]
10	0.06550218
20	0.48820961
30	0.9650655

Fuente: Elaboración propia

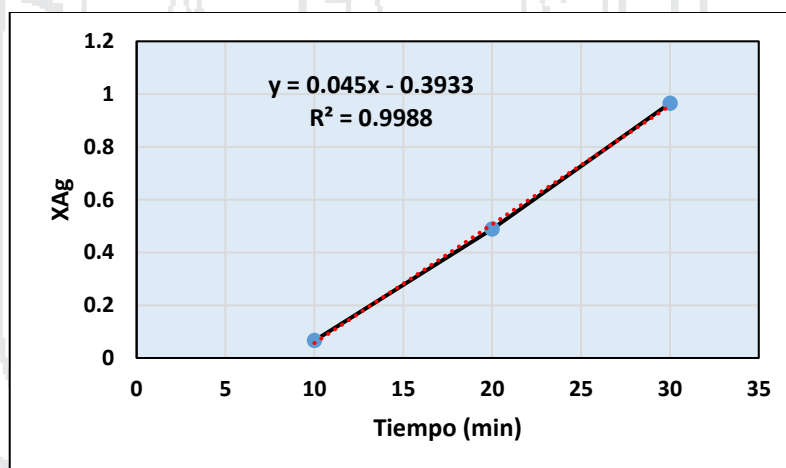


Figura 25: Tiempo vs recuperación de Ag, velocidad de agitación 400 rpm y coeficiente de regresión

De tal forma, que para velocidad de 100 rpm se obtuvo una constante de velocidad de precipitación de plata de 0,0232/min y para la velocidad de 400 rpm, la constante de velocidad de precipitación de plata fue 0,0451/min.

4.1.2.4 Cinética De Precipitación De Plata Y El Modelo Matemático Para El Proceso.

El estudio cinético es necesario para seleccionar las condiciones óptimas de operación de un determinado proceso a escalas mayores que los que se realizan en el laboratorio. En el proceso de precipitación, los parámetros cinéticos son útiles para predecir el grado de recuperación de plata y proporcionan importante información para el diseño y modelamiento del proceso (Latham, (1980)).

Para el estudio del efecto de la concentración de ditionito sobre el tiempo, se realizaron una serie de experimentos a diferentes concentraciones del complejante, mientras que los demás parámetros se mantuvieron constantes.

En la siguiente tabla se muestra las condiciones experimentales que se usó y el tiempo del proyecto minero – metalúrgico “Minera Geza Minerales Asís”

Tabla 35: Concentración de ditionito de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) de la solución versus tiempo

Tiempo (min)	2,4 g/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	4.8 g/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	9.6 g/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$
0	0	0	0
10	10	85	163
20	20	659	742
30	30	1204	1002
40	40	1234	1025
50	50	1236	1030
60	60	1241	1031

Fuente: Elaboración propia

Se puede distinguir que la capacidad de precipitación a un tiempo determinado, la concentración aumenta con el incremento del tiempo de contacto. El valor de la

concentración muestra un ascenso hasta llegar a un máximo, luego del cual se mantiene constante.

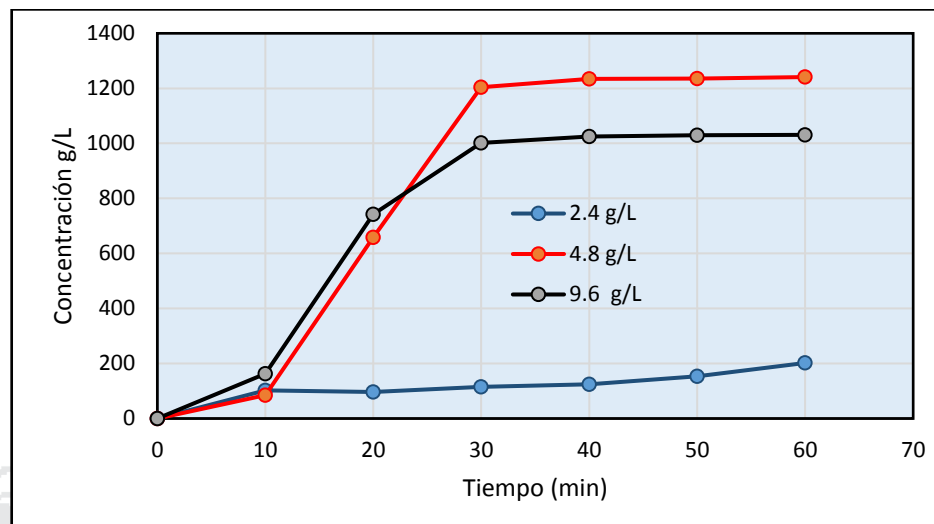


Figura 26: Efecto del tiempo de recuperación de Ag en g/l y concentración de ditionito de sodio

La Figura 26 muestra la influencia de la concentración de precipitación (recuperación de plata) y el tiempo de contacto de plata sobre el ditionito de sodio.

Comparando las curvas presentadas a diferentes concentraciones iniciales de ditionito, se observa que el proceso de adsorción se produce a partir de los primeros 10 a 30 minutos y de ahí en adelante de forma mayoritaria hasta llegar a estabilizarse a partir de los 40 minutos para el caso de las concentraciones de ditionito de 4.8 y 9.6 g/L, en cambio para 2,4 g/L la recuperación de plata es mínima.

4.1.2.5 Determinación Del Modelo Matemático

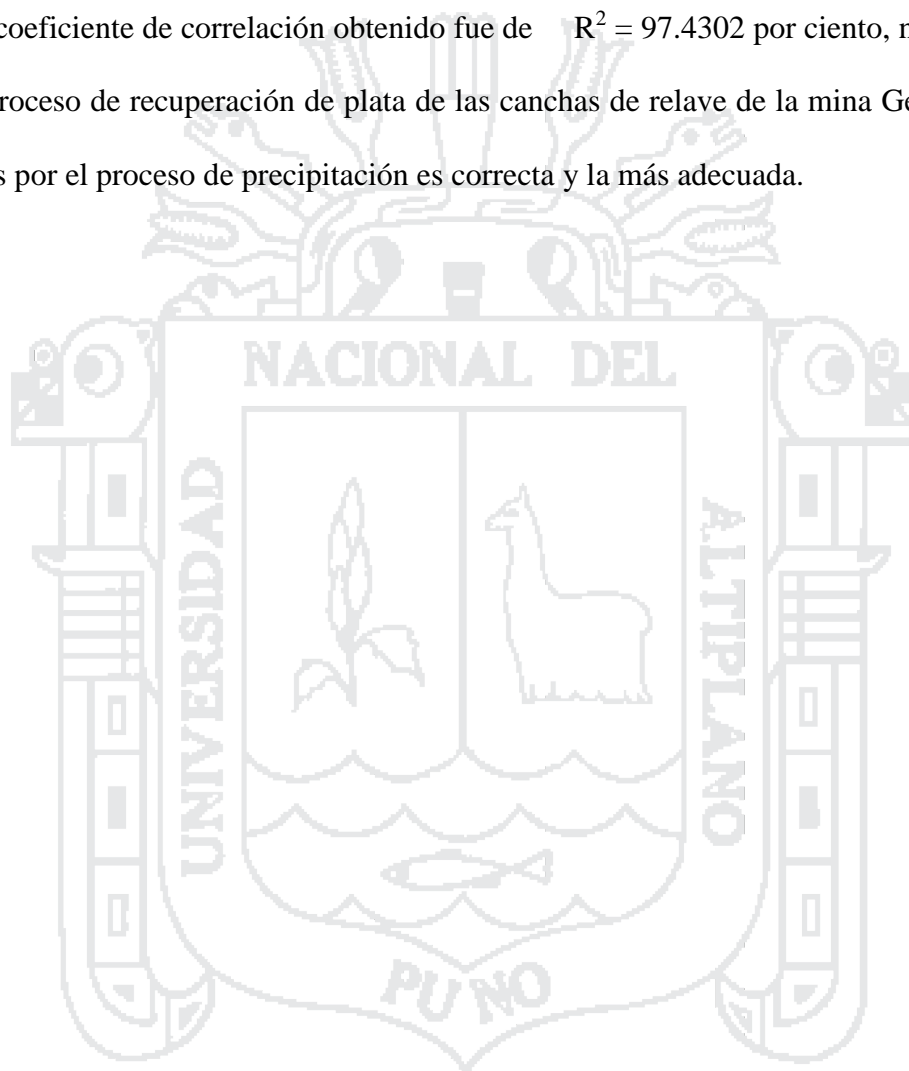
La ecuación de regresión generada representa a los datos experimentales que le dieron origen y describe el sistema bajo estudio.

La validez del modelo de regresión matemático queda demostrada por la similitud de los valores hallados por el modelo matemático y los resultados experimentales.

Por consiguiente se concluye que la temperatura, es la variable más significativa en el proceso de precipitación de plata.

$$Y = -8.53839 + 0.828733 * pH + 0.361765 * Temperatura + 0.0388055 * Velocidad$$

El coeficiente de correlación obtenido fue de $R^2 = 97.4302$ por ciento, nos indica que el proceso de recuperación de plata de las canchas de relave de la mina Geza Minerales Así por el proceso de precipitación es correcta y la más adecuada.



CONCLUSIONES

➤ Los parámetros óptimos de pH y temperatura tuvieron diferentes efectos, en el caso del pH a 5, 6 y 8 las máximas recuperaciones fueron 0.99644, 0.998275 y 0.99907236 lo que nos indica que a mayor pH mayor recuperación de plata.

De la etapa de precipitación progresiva, se calcularon las respectivas constantes experimentales de velocidad (K_{exp}), para pH=5 se obtuvo 0.0437/min, para pH=6 se obtuvo 0.0448/min y para pH=8 se obtuvo 0.0449/min, no hay mayor variación sobre la velocidad de precipitación al variar los pH.

➤ El efecto del ditionito de sodio con concentraciones de 2.4; 4.8 y 9.6 g/L para la precipitación de plata muestran diferentes etapas de recuperación, siendo la última etapa en donde la recuperación de plata hace mayor, a una concentración de 2,4 g/L la recuperación llega a $X_{[Ag]} = 0.1933014$, para 4.8 g/L $X_{[Ag]} = 0.99678714$ y para 9.6 g/L $X_{[Ag]} = 0.9980638$, los K_{exp} fueron 0.0037, 0.0449 y 0.0406 con coeficientes de regresión lineal iguales a R^2 igual 0.975, 0.9998 y 0.954 respectivamente. El pH no presentó efecto de sobre la velocidad de precipitación de plata en el sistema estudiado.

➤ El efecto temperatura a 15 °C tuvo una recuperación de $X_{[Ag]} = 0.1125541$ mientras que a 25 °C la recuperación fue mayor e igual a $X_{[Ag]} = 0.9982456$.

A la temperatura de 15°C se obtuvo una constante de velocidad de precipitación de plata de 0,0017/min y para la temperatura de 25°C, la constante de velocidad de precipitación de plata fue 0,0408/min, se nota que hay mayor variación sobre sobre la velocidad de precipitación al variar las temperaturas.

Bajo ciertas condiciones experimentales de recuperación de plata con ditionito de sodio $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 4.8 \text{ g/L}$, $\text{pH}=6$, velocidad agitación= 400 rpm, $[\text{Ag}] = 1 \text{ g/L}$, volumen de solución = 500 mL, se alcanzó una recuperación de plata mayor al 99.6%, cumpliendo con las normas del medio ambiente, es decir, dejando índices de plata en los efluentes, así tratados, menores a las 5 mL, un $K_{\text{exp}}=0.1152/\text{min}$ y coeficiente de regresión lineal igual al 95.85 %.

Se observó que no existe influencia de la velocidad de agitación sobre la velocidad de precipitación de plata lo que indica que la velocidad global de la reacción de precipitación de plata es independiente de la velocidad de agitación, para 100 rpm se obtuvo $X_{[\text{Ag}]} = 0.9956063$ y para 400 rpm se obtuvo $X_{[\text{Ag}]} = 0.99847162$.

A la velocidad de 100 rpm se obtuvo una constante de velocidad de precipitación de plata de 0,0232/min y para la velocidad de 400 rpm, la constante de velocidad de precipitación de plata fue 0,0451/min.

➤ Los parámetros cinéticos ayudaron al diseño y modelamiento del proceso de precipitación, se trabajó a diferentes concentraciones de ditionito de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) versus tiempo, donde el proceso de adsorción se produce a partir de los primeros 10 a 30 minutos y de ahí en adelante de forma mayoritaria hasta llegar a estabilizarse a partir de los 40 minutos para el caso de las concentraciones de ditionito de 4.8 y 9.6 g/L, en cambio para 2,4 g/L la recuperación de plata es mínima.

La ecuación de regresión generada representa a los datos experimentales que le dieron origen y describe el sistema bajo estudio, donde la temperatura, es la variable más significativa en el proceso de precipitación de plata.

RECOMENDACIONES

- La Facultad de Ingeniería Química y la Universidad como institución científica y técnica debe seguir promoviendo el desarrollo de trabajos de tesis e investigación sobre tratamiento de aguas residuales.
- Incentivar a los mineros formales e informales de la importancia de tratar los relaves y aguas residuales implementando pequeñas plantas de tratamiento.
- Este estudio recomienda que se emplee una “metodología de tratamiento de remediación de pasivos ambientales mineros: relaves mineros y efluentes minero-metalúrgicos bajo el enfoque de tecnologías limpias para el desarrollo sostenible”, que hace referencia a una solución técnica a la problemática de la contaminación ambiental generada por los pasivos ambientales mineros (PAMS), los cuales tanto bajo la forma de relaves como efluentes minero-metalúrgicos generan contaminación potencial de los recursos naturales, siendo afectados principalmente: agua, suelo y aire.
- El estudio presentado se basa en pruebas experimentales de recuperación de plata de relaves mineros mediante el empleo de la precipitación, donde las pruebas abarcan una serie de etapas tales como: la etapa de la obtención y caracterización del relave minero, etapa que a su vez involucra los procedimientos de la preparación de la muestra de efluente metalúrgico, por lo que es necesario incentivar el uso de este mineral metálico.

BIBLIOGRAFIA

1. Aramburú R. Vidal S. (2000) “Recuperación de plata a partir de relaves de flotación, mediante lixiviación ácido – clorurante” Revista del Instituto de Investigación de la Facultad de Minas, Metalurgia y Ciencias Geográficas. Lima.
2. Cazares L. Christen M. (1982) “Técnicas actuales de Investigación” 2da. Edición, Editorial Barcelona-España
3. Castillo K. P; Chávez Y. Y. (2012) “Crecimiento de la tasa de recuperación de los minerales de plomo, zinc, oro y plata en la etapa de concentración de minerales de la minera Volcán s.a.” Tesis
4. Cooley A. Ion, (1981). “Exchange silver recovery for process EP – 2 with nonregenerated bleach – fix”. Journal applied photographic engineering, vol 7
5. Dartnell N.J; Rider C.B. Electrolytic recovery of metal from solution. United States of America. Patente. Eur. Pat. Appl. EP 972, 858, 14 pp, (2000).
solution. Electrochemistry Journal, vol 18 (7), pp 333 – 336, (2002).
6. Espiell F; Núñez C. Y Roca A. (1987). Nuevo procedimiento para la recuperación de la plata y del soporte plástico a partir de materiales sólidos mineros. Universidad de Barcelona.
7. Foster D.G; Jorne J. Silver (1998). “Electrodeposition from sodium and ammonium thiosulfate solutions”. Meeting of the Electrochemical Society, USA,
8. Garai T; Devay J. (1981). “ Recovery of silver sodium thiosulfate and calcium sulfate from photographic and film industry wastes”. Patente Hung. Teljes 20,178,
9. Guenter K. Silver (1981) “Recycling from photographic solutions: review of the methods. Chemical Labor Betr, vol 32 (2), pp 40 – 48.

10. Juárez G. L; Rivera I. L; Patiño F. C; (2003) “Mecanismos de la Reacción de Precipitación de Plata desde Soluciones Complejadas con Cianuro”. XL Congreso Mexicano de Química. Sociedad Química de México.
11. Juárez G. L; Rivera I. L; Patiño F. C; (2006) “Cinética de reacción para la Precipitación de Ag desde soluciones Complejadas base CN-. Aplicabilidad en Efluentes Industriales”. XVI Congreso Internacional de Metalurgia Extractiva, Saltillo Coahuila.
12. Juárez G. L; Rivera I. L; Patiño F. C; (2006) “Termodinámica y Naturaleza de la Reacción de Precipitación de Plata contenida en Efluentes Base Cianuro” XLI Congreso Mexicano de Química. Revista Sociedad Química de México.
13. Kenneth M. (1985).”Method and apparatus for recovering silver and plastic from used film”. United States of America. Patente US 4,392,889, 10 pp,
14. Kirk – Othmer (1997). Encyclopedia of Chemical Technology. Edited by Grayson, M; Wiley – Interscience, New York, vol 22, pp 163 –195.
15. Latham, J.L. (1980) “Elementos de Cinética de Reacciones” Ed.El Manual Moderno S.A. México.
16. Levenspiel, O. (1986) “Cinética de las Reacciones Químicas “Edit. Reverte, Barcelona.
17. Medina, L.F. (1998) “Investigando en Ingeniería” Edit. UNAS, Arequipa
18. Montgomery – Runger (1986) “Probabilidad y Estadística aplicadas a la Ingeniería” Edit. Mc Graw Hill. México.
19. Martinez, J.(2001) ”Técnica de Muestreo y Técnica del Cuarteo”
20. Núñez C; Espiell F; Roca A. (1984). “Recuperación de plata de líquidos de fotografía y procedimiento pirometalúrgico para obtener plata del sulfuro de plata” Universitat de Barcelona.

21. Palomino A.E., Ramos O.R. (2008) “Evaluación en la recuperación del oro y plata a partir de minerales sulfurados en una matriz de cuarzo” tesis para optar el título profesional de Ingeniero Metalúrgico, Universidad Mayor de San Marcos,
22. Rivera I; Patiño F; Cruells M; Roca A. Y Viñals J; (2004). “Precipitación de Plata de Efluentes Electrolíticos”. Revista de Metalurgia. Rev. Metal, Madrid, España.
23. Rivera I. L.(2003) “Estudio Cinético de Precipitación/Lixiviación de plata en el sistema $O_2-S_2O_3^{2-}-S_2O_4^{2-}$ ” XL Congreso Mexicano de Química. Sociedad Química de México
24. Rivera I. L; Patiño F. C; Hernández L. C; Salinas E. R; (2004). “Recuperación de Plata de Efluentes Industriales por Precipitación Química”. XXXIX Congreso Mexicano de Química. Revista de la sociedad Química de México. Vol. 48, Num. Especial 2, pp 106
25. Rivera I. L; Patiño F. C; Salinas E. R; Cardoso E. L; Hernández L. C; (2005).”Estequiometría, Termodinámica y Naturaleza de la Reacción de precipitación de Plata Contendida en Efluentes Base Tiosulfato”. XL Congreso Mexicano de Química. Revista de la sociedad Química de México. Vol. 49,
26. Rivera I. L; Patiño F. C; Hernández L. C; Salinas E. R; (2005). “Nueva Técnica de Recuperación de Plata Contendida en Efluentes Industriales, Utilizando Hidrosulfito de Sodio”. XIV Internacional Materials Research Congress. Symposium.
27. Ullmann’s (2003). ” Encyclopedia of Industrial Chemistry”. Executive Editor Wolfgang Gerhartz, vol A24, pp 114 –136. (1993). Silver, silver compounds, and silver alloys, sixth edition, vol 32, pp 585 – 663.
28. Viñals J. (2000). “Cinética de las reacciones heterogéneas. En Metalurgia Extractiva, Síntesis”, España, 1ª Edición, vol 1, capítulo 7.

29. Walton E. Harold (1991) “Principios y Métodos de análisis Químico” Edit.

Reverte S.A. México



ANEXO N°1: Equipo Espectrómetro De Emisión Atómica



Figura: Equipo Perkin Elmer 3110B. Espectrómetro de Emisión Atómica

Tabla: Condiciones de análisis en la determinación de la concentración de plata mediante la técnica de espectrofotometría de absorción atómica

PARAMETROS	VALOR
Longitud de onda	328 μm
Slit	0.7 nm
Intensidad	15 mA
Sensibilidad	0.032 mg/L
Concentración de chequeo	1 mg/L
Relación de caudales aire/acetileno	$\frac{1}{2}$
Rango final	0.1 mg/L
Concentración de patrones	0.5-1 mg/L
Tiempo de retardo	2 s

ANEXO N°2: Ley general de aguas contaminadas Decreto 253/79

Artículo 3°- Los cursos o cuerpos de agua del País se clasificarán según sus usos preponderantes actuales o potenciales en cuatro clases de acuerdo a lo siguiente:

CLASE 1

Aguas destinadas o que puedan ser destinadas al abastecimiento de agua potable a poblaciones con tratamiento convencional.

TABLA N° 2.11: Aguas de clase 1

Olor	No perceptible
Materiales flotantes y espumas no naturales	Ausentes
Turbiedad	Máximo 50 UNT
pH	6,5 – 8,5
OD	Min. 5 mg/L
DBO ₅	Máx. 5 mg/L
Aceites y Grasas	Virtualmente ausentes
Detergentes (medidos como sustancias activas al azul de metileno)	Máx.0,5 mg/L en LAS
Sustancias fenólicas	Máx. 0,001 mg/L en C ₆ H ₅ OH
Amoníaco libre	Máx. 0,02 mg/L en N
Nitratos	Máx. 10 mg/L en N
Fósforo total	Máx. 0,025 mg/L en P
Coliformes fecales	No se deberá exceder el límite de 2000 CF/100 mL en ninguna de al menos 5 muestras
Cianuro	Máx. 0,005 mg/L
Arsénico	Máx. 0,005 mg/L
Cadmio	Máx. 0,001 mg/L
Cobre	Máx. 0,2 mg/L
Cromo total	Máx. 0,05 mg/L
Mercurio	Máx. 0,0002 mg/L
Níquel	Máx. 0,02 mg/L
Plomo	Máx. 0,03 mg/L
Zinc	Máx. 0,03 mg/L

CLASE 2

Olor	No perceptible
Materiales flotantes y espumas no naturales	Ausentes
Color no natural	Ausente
Turbiedad	Máximo 50 UNT
pH	6,5 – 9,0
OD	Mín. 5 mg/L
DBO ₅	Máx. 10 mg/L
Aceites y Grasas	Virtualmente ausentes
Detergentes (medidos como sustancias activas al azul de metileno)	Máx.1 mg/L en LAS
Sustancias fenólicas	Máx. 0,2 mg/L en C ₆ H ₅ OH
Amoníaco libre	Máx. 0,02 mg/L en N
Nitratos	Máx. 10 mg/L en N
Fósforo total	Máx. 0,025 mg/L en P
Sólidos suspendidos totales	Máx. 700 mg/L
Relación de absorción de sodio (RAS)	Máx. 10
Coliformes fecales	No se deberá exceder el límite de 2000 CF/100 mL en ninguna de al menos 5 muestras
Cianuro	Máx. 0,005 mg/L
Arsénico	Máx. 0,05 mg/L
Boro	Máx. 0,5 mg/L
Cadmio	Máx. 0,001 mg/L
Cobre	Máx. 0,2 mg/L
Cromo total	Máx. 0,005 mg/L
Mercurio	Máx. 0,0002 mg/L
Níquel	Máx. 0,002 mg/L
Plomo	Máx. 0,03 mg/L
Zinc	Máx. 0,03 mg/L

- a) Aguas destinadas al riego de hortalizas o plantas frutícolas u otros cultivos destinados al consumo humano en su forma natural.
- b) Aguas destinadas a recreación por contacto directo con el cuerpo humano.

CLASE 3

Aguas destinadas a la preservación de los peces en general y de otros integrantes de la flora y fauna hídrica, o también aguas destinadas al riego de cultivos cuyo producto no se consume en forma natural o en aquellos casos que siendo consumidos en forma natural se apliquen sistemas de riego que no provocan el mojado del producto.

Olor	No perceptible
Materiales flotantes y espumas no naturales	Ausentes
Color no natural	Ausente
Turbiedad	Máximo 50 UNT
pH	6,5 – 8,5
OD	Mín. 5 mg/L
DBO ₅	Máx. 10 mg/L
Aceites y Grasas	Virtualmente ausentes
Detergentes (medidos como sustancias activas al azul de metileno)	Máx.1 mg/L en LAS
Sustancias fenólicas	Máx. 0,2 mg/L en C ₆ H ₅ OH
Amoníaco libre	Máx. 0,02 mg/L en N
Nitratos	Máx. 10 mg/L en N
Fósforo total	Máx. 0,025 mg/L en P
Coliformes fecales	No se deberá exceder el límite de 2000 CF/100 mL en ninguna de al menos 5 muestras
Cianuro	Máx. 0,005 mg/L
Arsénico	Máx. 0,005 mg/L
Cadmio	Máx. 0,001 mg/L
Cobre	Máx. 0,2 mg/L
Cromo total	Máx. 0,05 mg/L
Mercurio	Máx. 0,0002 mg/L
Níquel	Máx. 0,02 mg/L
Plomo	Máx. 0,03 mg/L
Zinc	Máx. 0,03 mg/L

CLASE 4

Aguas correspondientes a los cursos o tramos de cursos que atraviesan zonas urbanas o suburbanas que deban mantener una armonía con el medio, o también aguas destinadas al riego de cultivos cuyos productos no son destinados al consumo humano en ninguna forma.

Olor	No objetable
Materiales flotantes y espumas no naturales	Virtualmente ausentes
Color no natural	Virtualmente ausentes
Turbiedad	Máximo 100 UNT
pH	6,5 – 9
OD	Min. 2,5 mg/L
DBO ₅	Máx. 10 mg/L
Aceites y Grasas	Virtualmente ausentes
Detergentes (medidos como sustancias activas al azul de metileno)	Máx.2 mg/L en LAS
Coliformes fecales	No se deberá exceder el límite de 5000 CF/100 mL en ninguna de al menos 5 muestras
Cianuro	Máx. 0,05 mg/L
Arsénico	Máx. 0,1 mg/L
Cadmio	Máx. 0,01 mg/L
Cobre	Máx. 1 mg/L
Cromo total	Máx. 0,5 mg/L
Mercurio	Máx. 0,002 mg/L
Níquel	Máx. 0,2 mg/L
Plomo	Máx. 0,05 mg/L
Zinc	Máx. 0,3 mg/L

ANEXO N° 3: Ley General De Aguas D.L. N° 17752 Y Sus Modificaciones Al

Reglamento De Los Títulos I, II Y III Según El Decreto Supremo N° 007-83-S.A.

Para efectos de Protección de las Aguas correspondiente a los diferentes usos – Valores

Límites

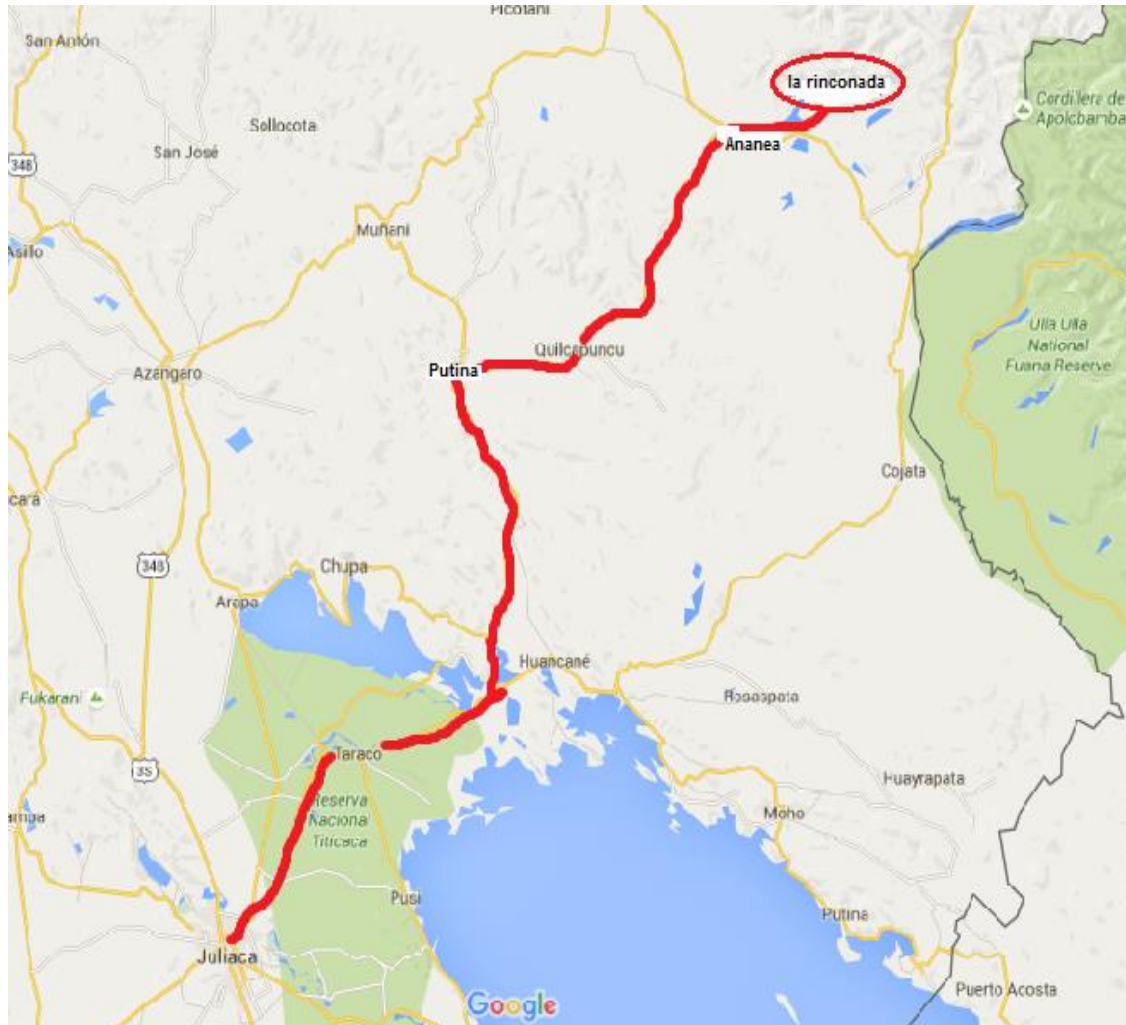
Denominación	Cursos de Agua						Expresado
	I	II	III	IV	V	VI	
Aluminio	-	-	-	1,00	+1	-	mg/l como Al
Arsénico	0,10	0,10	0,20	1,00	0,01	0,05	mg/l como As*
Bario	0,10	0,10	-	0,50	0,50	-	mg/l como Ba
Cadmio	0,01	0,01	0,05	-	0,0002	0,004	mg/l como Cd*
Cianuro	0,20	0,20	+1	-	0,05	0,005	mg/l como CN*
Cobalto	-	-	-	0,20	+0,20	-	mg/l como Co
Cobre	1,00	1,00	0,50	3,00	+0,01	-	mg/l como Cu*
Color	0	10	20	30	+30	-	unidad de color
Cromo hexavalente	0,05	0,05	1,00	5,00	0,05	0,05	mg/l como Cr*
Coliformes Totales	8,8	20 000	5 000	5 000	1 000	20 000	NMP/100 ml**
Coliformes Fecales	0	4 000	1 000	1 000	200	4 000	NMP/100 ml**
Oxígeno Disuelto	3	3	3	3	5	4	mg/l como O.D.
D.B.O.	5	5	15	10	10	10	mg/l como D.B.O.
Fenoles	0,0005	0,001	+0,001	-	0,002	0,002	mg/l como
Hierro	0,30	0,30	1,00	-	-	-	C6H50H*
Fluoruros	1,50	1,50	2,00	-	-	-	mg/l como Fe
Litio	-	-	-	5,00	+5,00	-	mg/l como F
Magnesio	-	-	150	-	-	-	mg/l como Li
Manganeso	0,10	0,10	0,50	-	-	-	mg/l como Mg
Mat. Ext. en Hexano (grasas)	1,50	1,50	0,50	0,00	No. Perc.	-	mg/l como Mn
Mercurio	0,002	0,002	0,01	-	0,0001	0,0002	mg/l*
Nitrato	0,01	0,01	0,10	-	-	-	mg/l como Hg*
Níquel	0,002	0,002	0,002	0,50	0,002	-	mg/l como N*
PH	5-9	5-9	5-9	5-9	5-9	-	mg/l como Ni*
Plata	0,05	0,05	0,05	-	-	-	Unidades
Plomo	0,05	0,05	0,10	-	0,01	0,03	mg/l como Ag.
P.C.B.	0,001	0,001	+0,001	-	0,002	0,002	mg/l como Pb*
Selenio	0,01	0,01	0,05	0,05	0,005	0,01	mg/l como PCB*
Sólidos Flotantes	0,00	0,00	0,00	Peq. Cant.	Moder.	-	mg/l como Se*
Sólidos Suspendidos	-	-	-	-	-	-	mg/l
Sulfatos	-	-	400	-	-	-	mg/l
Sulfuros	0,001	0,002	+0,005	-	0,002	0,002	mg/l como SO4
Zinc	5	5	25	-	0,020	0,002**	mg/l como S*
							mg/l como Zn

* Sustancias potencialmente peligrosas.

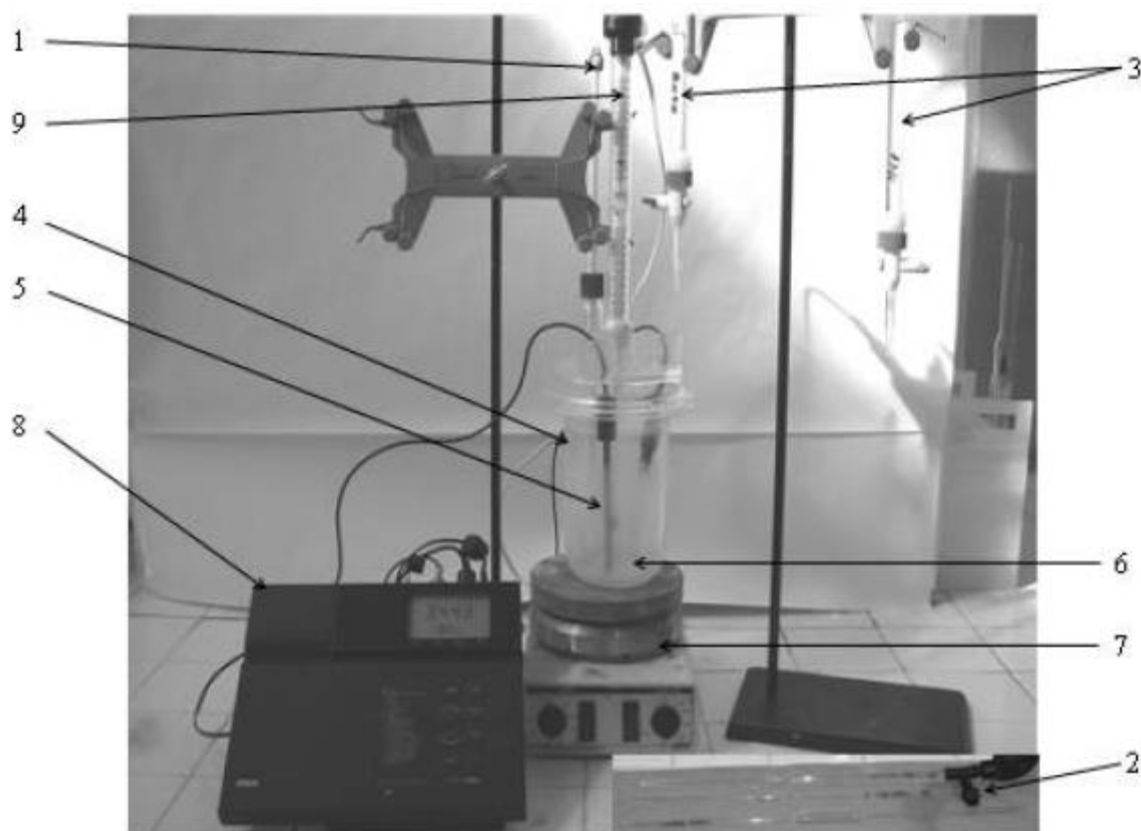
** Entendido como Valor Máximo en 80% de 5 ó 6 muestras mensuales.

La Ley General de Aguas aprobado por D.S. N° 261-69 AP con los siguientes textos:
 Artículo 81.- Para los efectos de la aplicación del presente Reglamento la calidad de los cuerpos de agua en general ya sea terrestre o marítima del país se clasificarán respecto a sus usos de la siguiente manera:

ANEXO N° 4: Mapa De Ubicación De La Empresa Geza Minerales Así



ANEXO N° 5: Equipo Utilizado Para La Precipitación De Plata



1. Termómetro de contacto
2. Pipeta graduada para toma de Muestras
3. Bureta graduada
4. Reactor de vidrio
5. Electrodo de pH
6. Agitador
7. Modular con plato de calentamiento y agitación magnética,
8. pH-metro
9. Termo regulador.

ANEXO N° 6: Panel Fotográfico



FOTO N° 01: Reactor con agitador



FOTO N°02: Balanza electrónica



FOTO N°03: Muestreo por puntos



FOTO N°04: Muestreo en cancha de relave



FOTO N°05: Equipo de absorción atómica.



FOTO N°06: Análisis de muestras en equipo de absorción atómica.



FOTO N°07: Lectura de muestras.



FOTO N°08: Muestras a distintas concentraciones



FOTO N°09: Análisis del líquido precipitado.



FOTO N°10: Obtención de datos.

