



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Estudio de mecanismos de cianuración de oro considerando interacciones fisicoquímicas de interfase

Yessica Botero Vargas

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Minas, Departamento de Materiales y Minerales
Medellín, Colombia

2021

Estudio de mecanismos de cianuración de oro considerando interacciones fisicoquímicas de interfase.

Yessica Botero Vargas

Tesis o trabajo de investigación presentada(o) como requisito parcial para optar al título
de:

Magister en Ingeniería – Recursos minerales

Director (a):

Ph.D., Moisés Oswaldo Bustamante Rúa

Línea de Investigación:

Metalurgia extractiva

Grupo de Investigación:

Instituto de minerales CIMEX

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Minas, Departamento de Materiales y Minerales

Medellín, Colombia

2021

*A mujeres ejemplo de vida, mi madre Luz
Helena, mi tía Gloria Patricia y a la esencia de
mi abuela Hortencia.*

Declaración de obra original

Yo declaro lo siguiente:

He leído el Acuerdo 035 de 2003 del Consejo Académico de la Universidad Nacional. «Reglamento sobre propiedad intelectual» y la Normatividad Nacional relacionada al respeto de los derechos de autor. Esta disertación representa mi trabajo original, excepto donde he reconocido las ideas, las palabras, o materiales de otros autores.

Cuando se han presentado ideas o palabras de otros autores en esta disertación, he realizado su respectivo reconocimiento aplicando correctamente los esquemas de citas y referencias bibliográficas en el estilo requerido.

He obtenido el permiso del autor o editor para incluir cualquier material con derechos de autor (por ejemplo, tablas, figuras, instrumentos de encuesta o grandes porciones de texto).

Por último, he sometido esta disertación a la herramienta de integridad académica, definida por la universidad.

Yessica Botero Vargas

Nombre

01/05/2021

Fecha

Agradecimientos

A Dios, por no jugar a los dados una que otra vez... Y permitirme estar en el lugar y tiempo en el que me encuentro.

A mi familia, y especialmente mi madre quien siempre me impulso y apoyo durante los momentos de panorama nublado.

A mi director de tesis, el profesor Moisés Oswaldo Bustamante Rúa por su enseñanza y especialmente por su constante motivación de estar siempre en búsqueda del origen de los pequeños detalles.

Al instituto de minerales CIMEX y a la gran familia que allí me adoptó y me vió crecer como persona y profesional, quien con cada uno de sus pequeños aportes ayudaron inmensamente a la realización de esta investigación.

A la Universidad Nacional de Colombia y Facultad de minas, lugares que me permitieron formarme y analizar cada pequeño detalle siempre desde diferentes puntos de vista.

A aquellas personas... mis amigos, que por azar o coincidencia tuve la dicha de encontrarme durante este periodo... para estudiar, para dialogar, para reír.

A la empresa AMTEX quien proporcionó algunos de los reactivos empleados en la realización de esta investigación.

Resumen

El presente trabajo de investigación evalúa el efecto que genera la manipulación de propiedades de interfase en el desempeño de la cianuración de oro nativo de alta ley y su influencia sobre la cinética, a través de la adición de agentes modificadores de la tensión superficial a la solución de cianuración.

Los resultados experimentales mostraron que el cambio de la tensión superficial tiene un efecto positivo sobre la cinética de lixiviación siempre y cuando la relación entre este parámetro y el ángulo de contacto formado entre la superficie de oro y la solución de cianuro permitan disminuir la tensión interfacial del sistema, logrando alcanzar una extracción final 2,14 veces mayor que para la cianuración convencional, con una tasa de lixiviación del doble estimado para la cianuración convencional. El aumento de tasa de extracción se atribuyó al siguiente mecanismo de acción: aumento de adsorción de especies (CN^- y O_2) en la interfase de reacción debido al incremento de sitios reactivos superficiales por el aumento de la adhesión y por tanto de la afinidad entre las fases del sistema oro/solución de cianuración, como consecuencia del nuevo equilibrio de interacción interfacial establecido por el cambio de la tensión superficial de la solución de cianuración.

Palabras clave: Cinética de cianuración, contacto interfacial, trabajo de adhesión, tensión superficial, ángulo de contacto, tensión de adhesión.

Abstract

Study of gold cyanidation mechanisms considering interphase physicochemical interactions

The current work estimate the effect generated by the manipulation of interfacial properties in the development of high grade native gold cyanidation and its influence on the kinetics, through the addition of surface tension modifying agents to the solution of cyanidation.

The experimental results showed that the change in surface tension has a positive effect on the leaching kinetics as long as the relationship between surface tension and the contact angle formed between the gold surface and the cyanide solution allows decrease the interfacial tension of the system, the test achieved a final extraction 2,14 times greater than for conventional cyanidation and a leaching rate is double the estimated for conventional cyanidation. The increase in the extraction rate was attributed to the following mechanism of action: increased adsorption of species (CN^- y O_2) at the reaction interface due to increased reactive sites on the surface due to increased adhesion and, therefore, to the affinity between the phases. of the gold/cyanidation solution system, as a consequence of the new equilibrium of interfacial interaction established by the change in the surface tension of the cyanidation solution.

Keywords: cyanidation kinetic, interfacial contact, work of adhesion , surface tension , contact angle, adhesion tension.

Contenido

	Pág.
Lista de figuras.....	XIII
Lista de tablas	XVI
Introducción	1
1. Estado del arte.....	5
1.1 Química del oro.....	5
1.2 Lixiviación de metales preciosos en soluciones de cianuro	7
1.2.1 Mecanismo disolución de oro.....	7
1.3 Fundamentos de cinética química	9
1.3.1 Generalidades de sistemas de reacciones heterogéneas	10
1.3.2 Modelo de núcleo recesivo	12
1.4 Fisicoquímica de superficies	15
1.4.1 Termodinámica de superficies	16
1.4.2 Tensión superficial.....	18
1.4.3 Ángulo de contacto	20
1.4.4 Superficie de solidos.....	22
1.4.5 Interfase solido-liquido.....	25
1.4.6 Fenómenos de adhesión y adsorción	28
2. Desarrollo experimental.....	33
2.1 Metodología	33
2.2 Equipos	34
2.3 Caracterización química y fisicoquímica superficial del oro	35
2.3.1 Obtención de placas de oro	35
2.3.2 Caracterización química placa de oro	36
2.3.3 Caracterización fisicoquímica superficial de placa de oro	36
2.4 Soluciones cianuradas asistidas con agente modificador de tensión superficial	37
2.4.1 Selección de reactivos	38
2.4.2 Preparación de soluciones de cianuración.....	40
2.5 Caracterización de interacción interfacial del sistema lámina de oro-solución cianurada asistida por tensoactivo	41
2.6 Pruebas de cinética de extracción.....	41
2.6.1 Prueba de extracción para determinar orden de adición de reactivos	42
2.6.2 Prueba cinética de extracción	43
3. Resultados y discusión	44
3.1 Caracterización fisicoquímica superficial de placas de oro	44

3.2	Análisis de interacción interfacial del sistema placa de oro-solución cianurada asistida por tensoactivo	47
3.2.1	Ángulo de contacto y tensión superficial de solución de cianuro	47
3.2.2	Trabajo de adhesión y humectación	54
3.3	Pruebas de extracción	61
3.3.1	Efecto del orden de adición de tensoactivo	61
3.3.2	Efecto de la concentración de tensoactivo.....	62
4.	Discusión general	74
5.	Conclusiones y recomendaciones	77
A.	Anexo: Pruebas de cianuración asistidas con agentes tensoactivos.....	80
	Bibliografía	85

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1-1: Curva típica de disolución de oro y plata	8
Figura 1-2: Comportamiento de partículas sólidas reactantes.	11
Figura 1-3: Etapas del modelo de núcleo sin reaccionar	13
Figura 1-4: Representación de partícula reactante cuando la difusión a través de la capa gaseosa es la etapa controlante	15
Figura 1-5: (a) Sistema bifásico, presencia de interfase; (b) Modelo de Gibbs, superficie divisoria.	16
Figura 1-6: Balance trifásico de tensiones	20
Figura 1-7: Angulo de contacto (a) Superficie humectada, solido hidrofílico; (b) Superficie no humectada, solido hidrofóbico	21
Figura 1-8: (a) Trabajo de adhesión; (b) Trabajo de cohesión	25
Figura 1-9: Extensión de un líquido sobre un sólido	27
Figura 1-10: comportamiento de tensión de adhesión para líquidos orgánicos y agua. .	27
Figura 1-11: Isoterma de Gibbs, cambio de la tensión superficial en función de la concentración de un soluto.....	28
Figura 1-12: Isoterma de adsorción de Langmuir, con soluciones asintóticas: i) $\theta \rightarrow 1$ y ii) $\theta = kpA$	30
Figura 2-1: Diagrama de flujo de la metodología propuesta.....	34
Figura 2-2: (a) Placa de oro fundido, (b) Lámina de oro nativo.	36
Figura 2-3: Diagrama de flujo para prueba de cianuración primaria.....	43
Figura 2-4: Montaje experimental pruebas de cianuración.....	43
Figura 3-1: Regresión modelo Owens & Wendt para (a) Placa de oro fundido, (b) Lámina de oro nativo.	45
Figura 3-2: Medida ángulo de contacto sobre (a) Placa de oro fundido, (b) Lámina de oro nativo	47
Figura 3-3: Curva de concentración micelar crítica y análisis de ángulo de contacto, oleato de potasio.	48
Figura 3-4: Curva de concentración micelar crítica y análisis de ángulo de contacto, etanol 70%.	49
Figura 3-5: Curva de concentración micelar crítica y análisis de ángulo de contacto, etilenglicol	50
Figura 3-6: Curva de concentración micelar crítica y análisis de ángulo de contacto, MIBC.	50

Figura 3-7: Curva de concentración micelar crítica y análisis de ángulo de contacto, A 65.	51
Figura 3-8: Curva de concentración micelar crítica y análisis de ángulo de contacto, ARAMIN 1.....	52
Figura 3-9: Curva de concentración micelar crítica y análisis de ángulo de contacto, ARAMIN 4.....	52
Figura 3-10: Curva de concentración micelar crítica y análisis de ángulo de contacto, ARAMIN 2.....	53
Figura 3-11: Estimación del trabajo de adhesión y su comportamiento en función de la concentración de tensoactivo, oleato de potasio.....	55
Figura 3-12: Estimación del trabajo de adhesión y su comportamiento en función de la concentración de tensoactivo, etanol 70%.	55
Figura 3-13: Estimación del trabajo de adhesión y su comportamiento en función de la concentración de tensoactivo, etilenglicol.	56
Figura 3-14: Estimación del trabajo de adhesión y su comportamiento en función de la concentración de tensoactivo, MIBC.....	56
Figura 3-15: Estimación del trabajo de adhesión y su comportamiento en función de la concentración de tensoactivo, A65.....	57
Figura 3-16: Estimación del trabajo de adhesión y su comportamiento en función de la concentración de tensoactivo, ARAMIN 1.	58
Figura 3-17: Estimación del trabajo de adhesión y su comportamiento en función de la concentración de tensoactivo, ARAMIN 4.	59
Figura 3-18: Estimación del trabajo de adhesión y su comportamiento en función de la concentración de tensoactivo, ARAMIN 2.	59
Figura 3-19: Cinética de cianuración, adición de reactivo previo a adición de placa de oro.	61
Figura 3-20: Cinética de extracción de Au, oleato de potasio.....	63
Figura 3-21: Cinética de extracción de Au, etanol 70%.....	64
Figura 3-22: Cinética de extracción de Au, etilenglicol.	65
Figura 3-23: Cinética de extracción de Au, MIBC.....	66
Figura 3-24: Cinética de extracción de Au, A65.	67
Figura 3-25: Cinética de extracción de Au, ARAMIN 1.	69
Figura 3-26: Cinética de extracción de Au, ARAMIN 4.	69
Figura 3-27: Cinética de extracción de Au, ARAMIN 2.	70
Figura 3-28: Estructura interna de grano placa de oro fundido (a) Sin lixiviar, (b) Cianuración convencional, (c) cianuración asistida con oleato de potasio, (d) cianuración asistida con MIBC.	72

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1-1: Tensión superficial de diferentes sustancias.....	19
Tabla 2-1: Resultado análisis FRX (a) placa de oro fundida; (b) Lámina de oro	36
Tabla 2-2: Componentes de dispersión e iónica de la tensión superficial de líquidos de prueba.	37
Tabla 2-3: Caracterización fisicoquímica superficial de selección primaria de reactivos.	39
Tabla 2-4: Caracterización fisicoquímica superficial de reactivos proporcionados por Amtex	40
Tabla 2-5: Dosificación de tensoactivos seleccionadas para asistir pruebas de cianuración.	41
Tabla 2-6: Condiciones pruebas de cianuración.....	42
Tabla 3-1: Estimación energía libre superficial para láminas de oro.	45
Tabla 3-2: Angulo de contacto formado sobre superficie de oro sin modificar en contacto con líquidos de prueba.....	47
Tabla 3-3: Parámetros de interacción interfacial para el sistema oro/solución cianurada convencional.	47
Tabla 3-4: Estimación de trabajo de adhesión para el sistema oro/solución cianurada convencional.	54
Tabla 3-5: Resumen de condiciones superficiales e interfaciales del sistema oro/solución de cianuro para concentraciones optimas de tensoactivo.	60
Tabla 3-6: Resumen de extracciones máximas de cianuración en función de <i>WADH</i>	71

Introducción

La ocurrencia mineralógica del oro es muy variable (Harris, 1990), y su composición química, forma y asociación con otros minerales determina en gran medida su respuesta ante la interacción de las partículas en un sistema acuoso de extracción. Ante este escenario se plantean dos situaciones: i) Partículas de oro fino nativo (tamaños inferiores a 75 μm), poseen una superficie naturalmente hidrofílica, sin embargo la adsorción de contaminantes, la forma de la partícula, pueden ser suficiente para otorgarle un carácter hidrofóbico a la partícula, de aquí que muchas veces el oro presente una flotabilidad natural (Chryssoulis & Dimov, 2004), que en ocasiones puede resultar perjudicial para procesos de concentración gravimétrica o de cianuración. ii) El oro asociado a una matriz de sulfuro que convencionalmente es sometido a cianuración, pasa por un proceso previo de concentración, convencionalmente una flotación espumante, donde se emplean colectores de tipo tiol (Xantatos, ditiofosfatos); se ha demostrado que la presencia de estos reactivos de flotación es perjudicial en el proceso de cianuración (Yannopoulos, 1991), pues además del complejamiento oxidativo del oro, los colectores residuales que sobreviven a procesos de lavado fomentan la oxidación de colectores anódicos parásitos que son adsorbidos por las partículas de oro, hidrofobizando su superficie (Monte, Lins, & Olivera, 1997), y por consiguiente provocando la pasivación de la misma, pues los sitios reactivos de la superficie del oro ahora están ocupados, retardando de esta forma el proceso de disolución anódica del oro, que convencionalmente cuenta con un tiempo de residencia que va desde las 10 hasta las 24 horas (Gaviria, Restrepo, & Bustamante, 2007). Sin embargo el uso de reactivos como cetonas, éteres y alcoholes pueden llegar a acelerar la velocidad de disolución de cianuración en concentraciones no superiores a 10-2 kmol/m³, pues a concentraciones elevadas puede llegar a competir por sitios reactivos sobre la superficie del oro (Yannopoulos, 1991); de aquí se hace necesario resaltar que cuanto mayor sea el tiempo requerido en procesos de cianuración para lograr una recuperación ideal de oro, mayor será la capacidad requerida para el diseño de un tanque de lixiviación y por tanto mayor será el costo de capital en planta (Yannopoulos, 1991).

Fundamentado en lo anterior, puede definirse entonces la cianuración como un proceso que consiste en lixiviar minerales auríferos con una solución diluida de cianuro; donde el oro se disuelve y forma complejos con el ion CN^- , con una cinética de reacción que se ve afectada directamente por el área superficial expuesta de oro. Ahora, el mecanismo de cianuración se puede representar bajo el modelo cinético de núcleo reaccionante sometido a un control mixto (Sohn & Wadsworth, 1979), donde predominan las fases: *i*) de difusión de reactivos (CN^- y O_2) hacia la superficie de la partícula de oro y *ii*) la reacción química llevada a cabo en la interfase sólido/líquido. Como primera fase del mecanismo de reacción, la etapa de transferencia de masa ha sido ampliamente estudiada, siendo quizás el paso mejor comprendido de toda la secuencia de reacción global, sin embargo se ha prestado relativamente poca atención a los procesos fisicoquímicos desarrollados en la cinética intrínseca la cual puede involucrar procesos como: hidroxilación e hidratación superficial en sitios favorables, adhesión y adsorción de reactivos sobre superficie de la partícula de oro en sitios reactivos, procesos que no solo retardan la cinética de la reacción sino que pueden inhibir la misma extracción del oro. (Sohn & Wadsworth, 1979)

Considerando entonces que los sitios reactivos de superficie de la partícula son la zona preferencial donde se lleva a cabo esta etapa de reacción electroquímica que tiene como resultado la disolución y complejación del ion aurífero, se puede inferir que la cianuración es un proceso altamente dependiente de las características de la interfase sólido-líquido, prueba de ello es que para el año 1979 Yong Sohn et al., desarrolla una expresión (Ec.(1-1)) que relaciona la velocidad de reacción con los sitios reactivos superficiales de la partícula, y no el área superficial en función de la geometría de la partícula como está estipulado por la mayoría de los modelos, aquí el parámetro Ak_0 hace referencia al área disponible para reaccionar, la cual es directamente proporcional a la velocidad de desaparición del sólido; de aquí que sea necesario que la superficie del mineral tenga un carácter altamente reactivo, de forma que la eficiencia de adsorción de reactivos en la interfase aumente (Marsden & House, 1960).

$$\frac{dn_B}{dt} = -(Ak_0)Ck' \quad (1-1)$$

Donde: n : número de moles residuales en el núcleo no reaccionado B
 A : área superficial expuesta del sólido
 k_0 : Concentración de sitios reactivos en la superficie del sólido
 C : concentración de la solución
 k' : Constante cinética

De todo lo anterior puede concluirse entonces, que la condición en la que se encuentre la superficie de una partícula sea cual sea su naturaleza, influye directamente en el desempeño de procesos posteriores de extracción, particularmente en el proceso de lixiviación. Se plantean así dos situaciones:

- Escenario 1. Estado hidrofílico parcial del mineral a lixiviar, la solución de cianuro forma un ángulo de contacto con la superficie del oro que tiende a un valor de 0° , obteniendo como resultado una humectación casi total de la superficie en consecuencia la adhesión del sistema oro/solución de cianuro es alta, lo anterior se ve reflejado en un alto grado adsorción de reactivos (CN^- y O_2) en la superficie del oro, necesarios para que proceda la reacción electroquímica de disolución.
- Escenario 2. Para un estado hidrofóbico parcial, la solución de cianuro forma un ángulo de contacto en la superficie del oro que tiende a un valor que tiende a un valor de 90° , por lo cual puede entenderse que hay una baja cantidad de sitios reactivos disponibles para reaccionar debido a que el contacto entre las fases es mínimo, indicando un bajo grado de adhesión entre la superficie del oro y la solución de cianuro. (Castro & García, 2003)

Puede concluirse que un estado superficial de hidrofobicidad no sólo retarda la cinética de la reacción de la lixiviación, sino que puede fomentar el establecimiento de un equilibrio temprano de la reacción pareciendo que la extracción es inhibida, pues la superficie se pasiva y pierde su carácter reactivo y como consecuencia extracción de oro disminuirá.

De lo planteado puede notarse que, si bien el aumento de la eficiencia de la reacción se encuentre en gran medida en función del carácter reactivo de la superficie del oro, es la interacción entre las fases (oro y solución de cianuración), su llamado contacto interfacial lo que determina con gran contundencia la cinética de la cianuración.

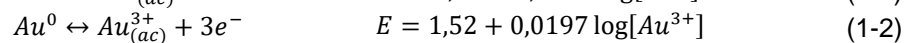
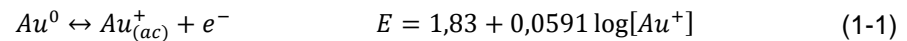
Considerando entonces que la situación planteada para una cianuración de oro ya sea de oro fino nativo o de oro asociado a una matriz de sulfuros, se encuentra en el escenario 2, se propone entonces como objetivo de investigación, el estudio de la variación de parámetros de interfase, más precisamente, la tensión interfacial, representada a través del trabajo de adhesión como el cambio energético llevado a cabo para separar dos fases en contacto, como variable de control del proceso de cianuración, lo anterior plantea

entonces la posibilidad de aumentar la probabilidad de contacto entre la superficie del oro y la solución de cianuración (afinidad superficial) a través de la manipulación de parámetros superficiales de las fases, siendo el caso puntual, un cambio de la tensión superficial de la solución de cianuración, principalmente mediante la adición de agentes tensoactivos, con el propósito de aumentar la adhesión entre las fases incrementando la adsorción de especies en la superficie de reacción, lo cual se verá reflejado en un aumento de la cinética de lixiviación de oro y por tanto en el valor de extracción al final del proceso.

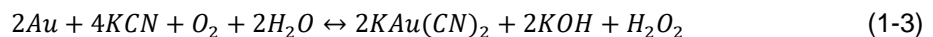
1.Estado del arte

1.1 Química del oro

Del comportamiento del oro en medio acuoso puede decirse que su oxidación a temperatura ambiente y en presencia de aire ocurre según las Ec. (1-1),(1-2) (Mihovilovic, 2001).



Si bien el cianuro es empleado como agente lixivante y ligante del oro, puede observarse de las ecuaciones de Nerst (Ec.(1-1)(1-2)), que la oxidación del oro puede ocurrir de forma espontánea solo en presencia de un poderoso oxidante, pues sus especies oxidadas son estables en potenciales superiores al campo de estabilidad del agua, razón por la cual se hace indispensable que en la interface de reacción exista no solo adsorción de cianuro, sino también adsorción de oxidante en proporción suficiente para permitir la disolución de oro (Mihovilovic, 2001). Si bien se han propuesto diversas teorías para dar explicación acerca de la disolución y complejación del oro en una solución acuosa de cianuro, fue la aproximación a la teoría de corrosión la que mejor ha podido describir y predecir el fenómeno, dando como resultado la Ec. (1-3) (Marsden & House, 1960).



El oro en medio acuoso, entonces, no es reactivo debido a la estabilidad termodinámica de sus iones (Ec. (1-4)), requiriendo ambientes altamente oxidantes para su conversión a estado iónico, donde se complejará (Marsden & House, 1960).



La adsorción de oxígeno sobre la superficie del oro comienza a un potencial superior a 1,4V, con la generación de monocapas alrededor de 2,0V, esto atribuido a la formación de una película de óxido Au_2O_3 en un medio ácido y películas de $Au(OH)_3$ en soluciones básicas, y sometidas a altos potenciales, técnicas de voltimetría han demostrado que el desarrollo de estas reacciones está en función de la orientación de los cristales de oro y la presencia de impurezas en la superficie de reacción, es de anotar que el oro es el único metal que no reacciona significativamente al aumento de temperatura en un ambiente oxidante, únicamente forma delgadas capas de óxido, incluso a una temperatura de 900°C (Marsden & House, 1960).

Las superficies puras y limpias de las partículas de oro son generalmente hidrofílicas, sin embargo, con frecuencia se depositan en la superficie delgadas monocapas de contaminantes de naturaleza carbonosa, tomados bien sea del aire o de la solución en la que se encuentra en dispersión, condición suficiente para generar una superficie hidrofóbica, consecuencia de esta pátina el oro podría presentar una hidrofobicidad natural (Chryssoulis & Dimov, 2004), condición que lo hace ideal para procesos industriales de flotación sin adición de colectores (Allan & Woodcock, 2001).

Voltimetría cíclica ha demostrado que la superficie del oro puede ser hidrofobizada por la depositación de una capa de sulfuro a partir de soluciones con contenidos bien sea de S^{2-} o HS^- , requiriendo alrededor de 20 monocapas de sulfuro para lograr la hidrofobización, mecanismo útil en sistemas industriales donde las concentraciones de sulfuro disuelto son elevadas (Gardner & Woods).

Se ha evidenciado que el oro forma un ángulo de contacto cero en soluciones buffer y ningún tipo de hidrofobicidad natural en soluciones ácidas o alcalinas, en experimentos llevados a cabo por Gardner y Woods (1974, 1977), donde la superficie del oro se limpia electroquímicamente, hecho comprobado por Tobón (2013) en su tesis doctoral "Estudio de la Hidrofobicidad de Oro Nativo y su Efecto en la Flotación Espumante Directa".

1.2 Lixiviación de metales preciosos en soluciones de cianuro

1.2.1 Mecanismo disolución de oro

El proceso de disolución de oro mediante el uso de cianuro alcalino como agente complejante, implica el desarrollo de reacciones heterogéneas en la interfase sólido - líquido, destacando los pasos secuenciales que conducen a la disolución de oro (Yannopoulos, 1991).

- Adsorción de oxígeno en seno de la solución
- Transporte de oxígeno y cianuro disuelto hacia interfase de reacción
- Adsorción de reactivos O_2 y CN^- en superficie de sólido
- Reacción electroquímica
- Desorción de complejo soluble aurocinuro $Au(CN)_2$
- Transporte de productos hacia seno de la solución

Desde finales del siglo XIX la química de la disolución se ha investigado, estableciendo la estequiometría y la termodinámica de la reacción, sin embargo, el estudio de la cinética del proceso ha mostrado resultados contradictorios (Gaviria, Restrepo, & Bustamante, 2007)

Se asume entonces cinética controlada por difusión de oxígeno disuelto e iones cianuro a través de la capa límite de la interfase sólido-líquido (Gaviria, Restrepo, & Bustamante, 2007). De aquí se hacen las siguientes suposiciones, que dan razón de las Ec. 1-5 y Ec. 1-6

- Reacción electroquímica ocurre con rapidez, por lo que se asumen las concentraciones de oxígeno disuelto y cianuro en superficie igual a cero
- Velocidad disolución de oro es equivalente a el doble de la velocidad de difusión de oxígeno y la mitad de la velocidad de difusión del cianuro.
- Área total de reacción es la sumatoria de las áreas donde se adsorben las especies O_2 y CN^- y donde ocurren las reacciones catódicas y anódicas respectivamente

$$n_{O_2} = \frac{d(O_2)}{dt} = h_{D_{O_2}} \frac{A_1}{\delta} (C_{O_2} - C_{O_2(s)}) \quad (1-5)$$

$$n_{CN^-} = \frac{d(CN^-)}{dt} = h_{D_{CN^-}} \frac{A_2}{\delta} (C_{CN^-} - C_{CN^-(s)}) \quad (1-6)$$

De la interacción de las anteriores ecuaciones puede establecerse un modelo (Ec. (1-7)) que describe la velocidad de disolución en función de las velocidades de difusión de los reactivos limitantes de la Ec. (1-3).

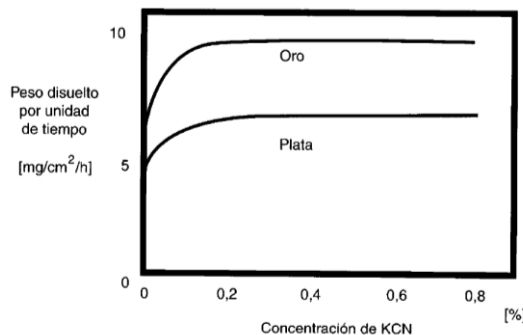
$$v = -\frac{dC_{Au}}{dt} = \frac{2A(h_{D_{O_2}})(h_{D_{CN^-}})(C_{O_2})(C_{CN^-})}{\delta[(h_{D_{CN^-}})(C_{CN^-}) + 4(h_{D_{O_2}})(C_{O_2})]} \quad (1-7)$$

De lo anterior puede ocurrir: *i)* A bajas concentraciones de cianuro, la velocidad de disolución dependerá únicamente de la concentración de cianuro y *ii)* a concentraciones altas de cianuro, la velocidad de disolución dependerá de la concentración de oxígeno.

Sin embargo, se ha demostrado que soluciones concentradas de cianuro concentradas no necesariamente tienen un mejor desempeño de extracción que una solución diluida del mismo, como puede apreciarse en la Figura 1-1, sin mencionar que la difusión de una molécula de cianuro es más dificultosa en primera instancia debido a su carga negativa, tiende a asociarse en su movimiento con los protones presentes en la solución y segundo por ser una molécula de gran tamaño (Mihovilovic, 2001).

Debe anotarse, además, que la energía de activación necesaria para que se lleve a cabo una cianuración es de aproximadamente 21,61 kJ/mol, cuando para procesos controlados por reacción química es superior a 40 kJ/mol y para control difusional es inferior a 20 kJ/mol (Soto, 2013), de aquí que pueda concluirse que la extracción o disolución de oro mediante cianuración está dominado por un control mixto según el modelo de núcleo decreciente.

Figura 1-1: Curva típica de disolución de oro y plata



Fuente: (Mihovilovic, 2001)

Características particulares como el tamaño de partícula, forma, textura y porosidad juegan un papel importante en la cinética de control mixto de la cianuración, debido a su influencia sobre el área superficial de la partícula, lugar donde se llevará a cabo la adsorción de los reactivos para posteriormente ocurrir la reacción electroquímica (Marsden & House, 1960). Si bien la cinética de cianuración se caracteriza por ser lenta aun para el oro que se encuentra en forma limpia, como partículas finas y liberadas. La presencia de otras sustancias comunes en los minerales puede retardar aún más su velocidad de reacción, algunos de ellos fomentan la pasivación superficial de la interfase de reacción, como son:

- Ion sulfuro (S_2^-), promueve la formación de una película aurosulfurada insoluble en la superficie de la partícula de oro.
- Peróxido de calcio (CaO_2), producido como una reacción secundaria del uso de cal hidratada o apagada para controlar el pH de la solución de cianuración.

Por lo general los minerales son sometidos a etapas de concentración previo al proceso de cianuración, donde la superficie de las partículas conserva pequeñas cantidades de colector, el cual tiene un efecto negativo en la cianuración, ya que aportan un ión sulfuro a la superficie de la partícula, este efecto puede contrarrestarse con un aumento en la concentración de cianuro (Ashurst & Finkelstein, 1970).

Una vez demostrado que el proceso de cianuración se encuentra gobernado por un control mixto, fuertemente influenciado por las características de interfase, lugar donde se lleva a cabo la adsorción de reactivos (O_2 y CN^-) para posteriormente ocurrir la reacción principal electroquímica de disolución de oro; se evidencia la necesidad de que la superficie de la partícula tenga un carácter altamente reactivo, o en su defecto una gran cantidad de sitios preferenciales que promuevan la disponibilidad de reactivo en la superficie del sólido.

1.3 Fundamentos de cinética química

Si bien un análisis termodinámico del sistema de reacción brindará información acerca del escenario bajo el cual la reacción procederá de forma espontánea, no proporcionará información del tiempo que esta tomará, variable fundamental en el diseño de cualquier tipo de reactor, por ello se recurre a la cinética química como el estudio de velocidad de una reacción, en función del cambio de moles, bien sea de un reactivo o un producto con respecto al tiempo (dN_i/dt), en general para una reacción que involucra la participación

de más de una fase (reacción heterogénea) la velocidad está dada por Ec. (1-8) (Levenspiel, 1987) (Chang, 2007) (Castro & García, 2003).

$$velocidad = -\frac{\Delta C_A}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta C_B}{\Delta t} = \frac{\Delta C_C}{\Delta t} \quad (1-8)$$

Existe una ecuación convencional denominada ley de velocidad que permite expresar la relación de la velocidad de una reacción y la concentración de los reactivos a través de una constante de proporcionalidad denominada constante cinética, adicionalmente permite determinar el orden de reacción que hace referencia a la disposición de colisión en la que se encuentran las partículas de los reactivos que formaran un producto (Chang, 2007).

$$velocidad = k[A]^x[B]^y \quad (1-9)$$

Donde: k : constante cinética de equilibrio
 x y y : orden de reacción para cada reactivo

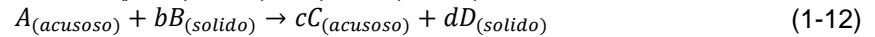
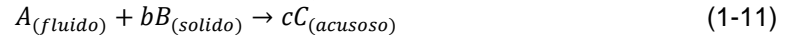
La Ec. (1-9) es de utilidad para representar la cinética de reacción homogénea, pero no es fácilmente aplicable a un sistema de reacción heterogéneo donde la existencia de mecanismos de reacción que estén a expensas de la interacción de dos fases, donde se hace necesario buscar un modelo cinético que incorpore tanto etapas de transporte físico como etapas de reacción; pues la velocidad global de reacción se configura como una secuencia de pasos, donde este parámetro estará sometido a la velocidad de la etapa más lenta definida anteriormente como etapa controlante por ello deben tenerse en cuenta variables inherentes a la secuencia de transporte de reactivos y reacción química (Levenspiel, 1987) (Sohn & Wadsworth, 1979).

1.3.1 Generalidades de sistemas de reacciones heterogéneas

Bajo un enfoque que tiene como eje central la ingeniería de las reacciones químicas, se hace útil clasificar las reacciones empleadas para los procesos químico-industriales de acuerdo con el número y tipo de etapas implicadas, obteniéndose i) Reacciones homogéneas, las cuales se efectúan en una sola fase y ii) Reacciones heterogéneas, para las que se requiere la presencia de al menos dos fases.

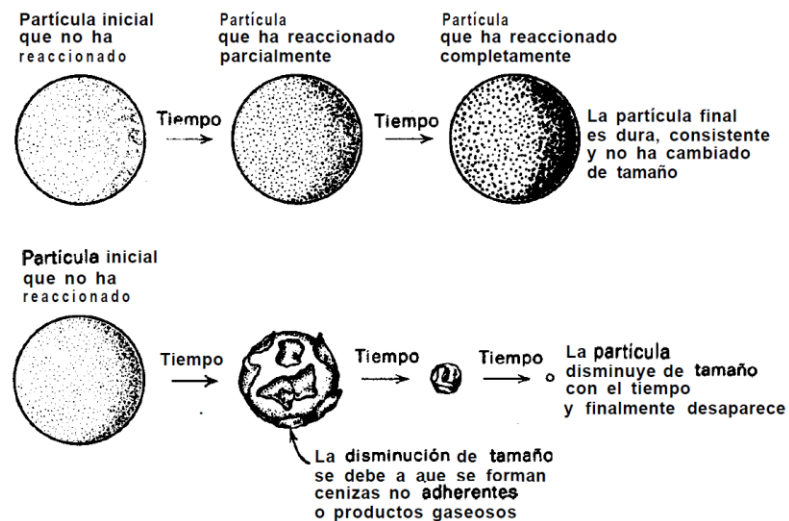
El proceso de disolución de metales, a través del tratamiento de una pulpa mineral en una solución lixiviante se configura como un tipo de reacción heterogénea (Guo, Peng, &

Espinosa-Gomez, 2014), para las cuales se hace necesaria la presencia de al menos dos fases en contacto, a diferencia de la mayoría de reacciones acuosas, que son de carácter homogéneo, de lo anterior se pueden obtener las siguientes representaciones (Levenspiel, 1987):



De lo anterior se configuran dos tipos de productos generados por la reacción heterogénea (Figura 1-2): i) Reacciones con formación de producto sólido, donde no es apreciable una disminución considerable del tamaño de la partícula reactante debido a la producción de una capa de ceniza (Ec. (1-10)), ejemplo de este tipo de reacciones es la tostación. Comúnmente para este tipo de reacciones se ajusta bien sea al llamado modelo de conversión progresiva y ii) Reacciones sin formación de producto sólido, o con formación de ceniza no adherente, donde la reacción se efectúa en la interface de la partícula y se va desplazando hacia el interior del sólido, de forma que se configura una reacción por capas desde la superficie, ajustándose al modelo de núcleo reaccionante (Ec. (1-11), (1-12)), la cianuración de minerales auroargentíferos es un ejemplo de este tipo de reacción (Sohn & Wadsworth, 1979)

Figura 1-2: Comportamiento de partículas sólidas reactantes.



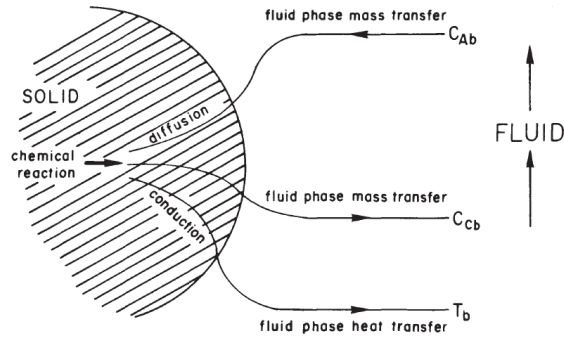
Fuente: (Levenspiel, 1987)

Si bien el tipo de producto generado es indispensable para la selección del modelo de reacción, es de anotar que independiente del tipo de producto existen zonas características del sistema de reacción donde la región alrededor de un sólido en medio de un medio acuoso se puede caracterizar por: i) La superficie del sólido o región de salto, caracterizado por la magnitud de la superficie real del sólido. En esta superficie ocurre la reacción química. ii) Región de capa límite o región interfacial, caracterizada por variaciones fisicoquímicas en el sistema, debidas a la presencia de una fase discontinua o sólido, interactuando con el fluido y por la reacción química que está ocurriendo. iii) Región seno de solución donde no hay variaciones en las condiciones del fluido circundante, implicando un equilibrio termodinámico para esta región del sistema. (Sohn & Wadsworth, 1979)

1.3.2 Modelo de núcleo recesivo

El modelo de núcleo reaccionante fue primeramente desarrollado por Yagi y Kunii (1955), considerando que el mecanismo de reacción está constituido por una serie de etapas, como sigue (Levenspiel, 1987):

- Etapa 1. Difusión del reactante gaseoso A hasta la superficie del sólido a través de la capa límite que le rodea.
- Etapa 2. Penetración y difusión del reactivo A, a través de la capa de ceniza si esta existe, hasta la superficie del núcleo sólido B que no ha reaccionado.
- Etapa 3. Reacción química en superficie del sólido, incluyendo previamente una fase de adsorción de reactivo A en interfase de sólido B.
- Etapa 4. Difusión de los productos gaseosos formados a través de la capa de cenizas hacia la superficie exterior del sólido.
- Etapa 5. Difusión de los productos gaseosos de reacción a través de la capa gaseosa hacia el seno del fluido.

Figura 1-3: Etapas del modelo de núcleo sin reaccionar

Fuente: (Sohn & Wadsworth, 1979)

Pudiéndose considerar el mecanismo de la difusión similar a la contradifusión, o contradifusión equimolar, se plantean como de mayor importancia las primeras 3 etapas y se adopta el concepto de etapa controlante, como aquella fase que opone mayor resistencia al desarrollo de la secuencia de pasos que conducen a la formación de productos, es decir, la etapa más lenta. Fundamentado en lo anterior, se establecen dos tipos de control sobre el mecanismo de reacción: i) Control difusional bien sea de transporte de reactivos a través de capa límite difusional o a través de capa porosa y ii) Control por reacción química, sin embargo no se hace realista hablar de un solo tipo de control para el proceso si se sabe que son numerosos los factores que influyen sobre la tasa global de reacción, por lo que se establece un control mixto (Szekely, Evans, & Sohn, 1976).

- Difusión a través de capa límite como etapa controlante

Asociado a un componente de transferencia de masa es posible calcular la velocidad de transferencia de masa a través de una corriente de fluido en movimiento y una superficie sólida mediante la solución de ecuaciones de flujo y difusión. Considerando entonces un sistema de reacción heterogénea como el planteado en la Ec. (1-12), regido por un mecanismo de reacción como el representado en la Figura 1-3, se considera para el reactivo A la Ec. (1-13) que representa la velocidad a la cual es transferido desde el seno de la solución hasta la superficie del sólido B.

$$n_A = h_D(C_{Ab} - C_{As}) \quad (1-13)$$

Donde:

- n_A : Flujo molar [$mol/m^2 \cdot s$]
- h : Coeficiente de transferencia de masa
- C_{Ab} : Concentración del reactivo A en seno de solución
- C_{As} : Concentración del reactivo A en superficie de partícula solida B

La determinación del parámetro h_D comúnmente se hace a partir de correlaciones empíricas y análisis dimensional, recurriendo a expresiones como Reynolds (Re), Schmidt (Sc) y Sherwood (Sh) y las concentraciones se expresarán como una diferencia debido a que no se conoce sus valores en fases intermedias.

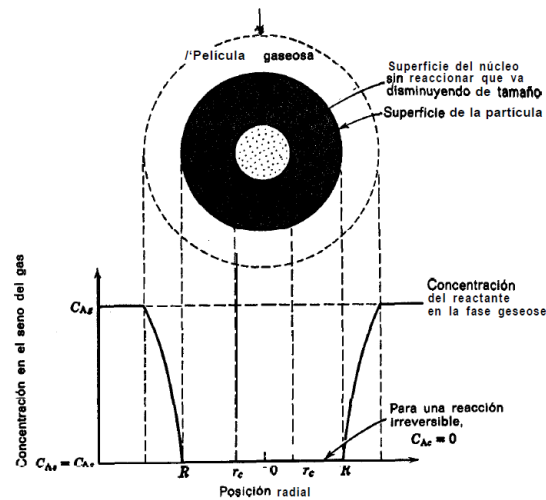
Durante el proceso en estado estacionario, se cumplirá que el flujo de moles del reactivo A es equivalente a la desaparición de moles de reactivo solido B en interfase, obteniéndose la Ec. (1-14) como una expresión general para la velocidad de reacción en función de la concentración del reactivo A; la Ec. (1-15) expresa la conversión progresiva del solido B en función del tiempo (Szekely, Evans, & Sohn, 1976).

$$n_A = \frac{\rho_p}{b} \frac{dr(t)}{t} = -h_D (C_{Ab} - C_{As}) \quad (1-14)$$

$$X(t) = \left(\frac{A_p}{V_p}\right) \left(\frac{b}{\rho_p}\right) \frac{K_E k_m}{1 + K_E} [C_{Ab} - C_{Cb}/K_E] t \quad (1-15)$$

El control difusivo se caracteriza por un perfil de concentración de reactivo A en el que la diferencia de concentración de A ($C_{Ab} - C_{As}$) es máxima, donde la concentración de reactivo A en la superficie tiende a ser cero, debido al flujo molar de reactivo lento, esto a su vez implica poca disponibilidad de moles de reactivo en la superficie del sólido para la reacción química, siendo consumido de inmediato cada mol que logra llegar a la interfase (Szekely, Evans, & Sohn, 1976).

Figura 1-4: Representación de partícula reactante cuando la difusión a través de la capa gaseosa es la etapa controlante



Fuente: (Levenspiel, 1987)

- Reacción química como etapa controlante

Fenómenos de adosaron de reactivos y reacción química están en función de la naturaleza de los reactantes y han sido estudiados en menor escala, en contraposición con los fenómenos de transporte, razón por la cual las expresiones postuladas se han tratado para procesos de primer orden (Szekely, Evans, & Sohn, 1976).

1.4 Físicoquímica de superficies

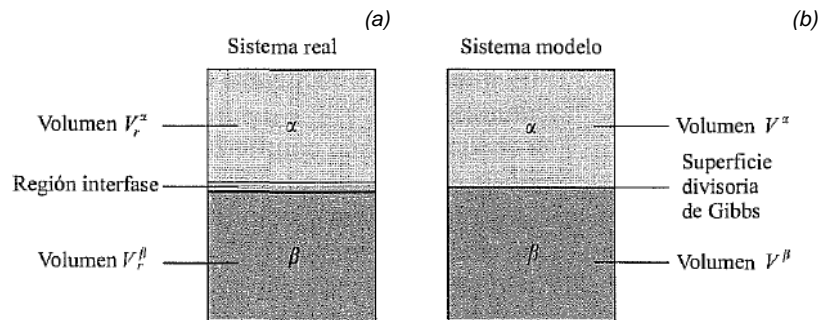
Para cualquier sistema abierto o cerrado, las moléculas ubicadas en la superficie se encuentran bajo condiciones de contorno diferentes a las moléculas del interior de una fase, por tanto, no puede considerarse que cualquier fase de un sistema termodinámico es estrictamente homogénea, con propiedades intensivas constantes alrededor de la totalidad de la fase.

Considerando entonces, un sistema bifásico con α y β como fases bulk (Figura 1-5), las moléculas en la zona de contacto que están sometidas a un entorno molecular diferente generan una denominada región de interfase (s), que separará las fases α y β (Levine, 2002). Un sistema que contiene una interfase puede ser tratado mediante:

- La aproximación de Gibbs, en la cual las propiedades termodinámicas de interfase son representadas en términos de cantidades de exceso superficial referentes a una llamada superficie divisoria. (Gibbs, 1876, 1948)
- La aproximación de Hill, en la cual se le asigna un espesor τ y un volumen $V^s = \tau A^s$ a la interfase y sus propiedades interfaciales son asignadas en función de su volumen como una porción del total del sistema. (Hill, 1963)

Si bien la aproximación que plantea una interfase tridimensional es más sencilla de visualizar, el modelo de Gibbs es el más extendido. La superficie divisoria de Gibbs es una fase superficial bidimensional de espesor nulo, pero con propiedades termodinámicas definidas; a lado y lado de la superficie divisoria se encuentran las fases α y β , teniendo la totalidad de la fase, las mismas propiedades intensivas existentes en el interior de cada fase (Levine, 2002).

Figura 1-5: (a) Sistema bifásico, presencia de interfase; (b) Modelo de Gibbs, superficie divisoria.



Fuente: (Castellan, 1987)

1.4.1 Termodinámica de superficies

El modelo de Gibbs asigna a la superficie divisoria valores de las propiedades termodinámicas de tal forma que este plano interfacial tenga energía interna, entropía y cantidades de los componentes que se aproximen al sistema real.

Las relaciones termodinámicas más empleadas para sistemas bulk están definidas en términos de: energía interna (U), energía libre de Helmholtz (F), entalpía (H) y energía libre de Gibbs (G), sin embargo, para sistemas con límites de fase, la presencia de una interfase hace necesario incluir los parámetros: área superficial (A^s) y tensión superficial (γ^s) en dU

(Levine, 2002), se plantea la siguiente relación termodinámica para un sistema que incluye una región interfacial.

De la primera ley de la termodinámica establece que $dU = dQ - dW$, para un proceso reversible, $dQ = TdS$. En un sistema abierto y considerando además la participación de la interfase se tiene (Levine, 2002):

$$dU = TdS - PdV + \gamma dA^s + \sum \mu_i dn_i \quad (1-16)$$

Partiendo de la definición de energía libre de Gibbs $G = H - TS = (U + PV) - TS$ (Chang, 2007); y reemplazando la Ec. (1-16) en dicha definición y derivando, se obtiene la Ec. (1-17), estas últimas expresiones dan razón del estado termodinámico en el que se encuentra un sistema representado por la Figura 1-5.

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT = VdP - SdT + \gamma dA^s + \sum \mu_i dn_i \quad (1-17)$$

Un análisis en la superficie divisoria da como resultado las siguientes relaciones:

$$dU^s = dU - dU^\alpha + dU^\beta = TdS + \gamma dA^s + \sum \mu_i dn_i^s \quad (1-18)$$

$$dG^s = dG - dG^\alpha + dG^\beta = -SdT + \gamma dA^s + \sum \mu_i dn_i^s \quad (1-19)$$

Para un proceso en que en el que el tamaño del sistema aumenta, permaneciendo constantes T, P y n_i , es posible integrar las expresiones de la Ec. (1-18)-(1-19) de un estado 1 a un estado 2, obteniendo:

$$\Delta U^s = T\Delta S^s + \gamma^s \Delta A + \sum \mu_i \Delta n_i^s \quad (1-20)$$

Suponiendo un estado 1 correspondiente al límite cuando el tamaño del sistema tiende a cero, las propiedades extensivas son cero en este estado, dejando la ecuación en términos del estado 2, de la siguiente forma:

$$U^s = TS^s + \gamma^s + \sum \mu_i n_i^s \quad (1-21)$$

Siendo la Ec. (1-21) válida para cualquier estado del sistema, es posible obtener su derivada total

$$dU^s = TdS^s + S^s dT + \gamma dA + Ad\gamma + \sum \mu_i dn_i^s + \sum n_i^s d\mu_i \quad (1-22)$$

Igualando el miembro izquierdo de las Ec.(1-18) y Ec. (1-22), se obtiene la expresión representada por la Ec. (1-23), que representa el equilibrio que se establece en la superficie divisoria en un sistema bifásico en función de los principales motores termodinámicos.

$$0 = S^s dT + Ad\gamma + \sum n_i^s d\mu_i \quad (1-23)$$

1.4.2 Tensión superficial

Considerando un líquido compuesto de moléculas esféricas, bajo un empaquetamiento compacto, puede decirse que una molécula ubicada en la superficie límite del líquido, está unida solo con un 75% de la energía de enlace de una molécula ubicada en el interior, de aquí que pueda concluirse que la energía de una molécula en la superficie es mayor la de una en el interior de la fase, y por tanto para llevar una molécula desde el interior hacia la superficie se requiere suministrar energía, lo anterior es igualmente válido para sólidos. (Castellan, 1987).

Ahora, partiendo de la Ecn. (1-17), para un pequeño cambio reversible (dG) en la energía del sistema, se puede representar el estado termodinámico del sistema en función de cada uno de sus componentes (Fase α , fase β e interfase), obteniendo la expresión de la Ecn.

$$dG^\alpha = -S^\alpha dT + V^\alpha dP + \sum \mu_i^\alpha dn_i^\alpha$$

$$dG^\beta = -S^\beta dT + V^\beta dP + \sum \mu_i^\beta dn_i^\beta$$

$$dG^s = -S^s dT + \gamma^s dA + \sum \mu_i^s dn_i^s$$

$$dG = dG^\alpha + dG^\beta + dG^s$$

$$dG = -(S^\alpha + S^\beta + S^s)dT + (V^\alpha + V^\beta)dP + \sum \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum \mu_i^\beta dn_i^\beta + \sum \mu_i^s dn_i^s + \gamma^s dA \quad (1-24)$$

Ahora, para condiciones de T, P y n_i , constantes se obtiene:

$$\gamma = \left[\frac{dina}{cm}, \frac{mN}{m} \right] = \left(\frac{dG}{dA} \right)_{T,P,n} \quad (1-25)$$

Es de notar que, para un sistema bajo condiciones de temperatura, presión y composiciones constantes, la propiedad termodinámica que define/determina la relación que se establece entre las moléculas en la superficie y el medio en el que se encuentra, para el caso, interfase liquido/gas se denominada energía libre superficial (ΔG) y es posible cuantificarla experimentalmente a través de la tensión superficial (γ_L) para sustancias acuosas. Así entonces, la Ecn.(1-25), hace referencia a la tensión superficial, parámetro que denota el trabajo necesario para crear o formar 1 cm^2 de nueva superficie (Adamson, 1997), y a su vez hace referencia a una fuerza perpendicular al plano y orientada hacia el interior de la fase, generada como producto del desbalance de fuerzas al interactuar una molécula con los alrededores, la Tabla 1-1 ilustra la tensión superficial de algunas sustancias. (Castro & García, 2003).

Ahora, considerando una fase acuosa, si se piensa una situación en la que sobre la capa superficial de la fase se disponen moléculas, la tensión superficial del liquido (γ_L) disminuye, debido a la disminución de energía libre superficial de la sustancia por adsorción de dichas moléculas, este fenómeno se denomina tensoactividad, y aquellos componentes que tienen la capacidad de disminuir la tensión superficial de una fase acuosa se denominan agentes tensoactivos o surfactantes, los cuales por lo general poseen una tensión superficial entre $20 - 30 \text{ mN/m}$ (Castro & García, 2003).

Tabla 1-1: Tensión superficial de diferentes sustancias

<i>Sustancia</i>	γ_L [mN/m]	<i>Temperatura</i>
Helio (licuado)	0,365	1°K
N2 (licuado)	9,4	75°K
n-Hexano	18,4	20°C
Agua	72,8	20°C
Líquidos orgánicos	20-30	20°C

Fuente: (Castro & García, 2003)

La existencia de diferentes tipos de fuerzas como dipolo, dispersión e iónicas y su efecto sobre la estimación de la energía libre superficial, más precisamente de la tensión superficial, permite que Fowkes (1962) resuelva determinar las contribuciones referentes a dichas fuerzas así: i) componente superficial generada por las interacciones de London o fuerzas débiles de Van der Waals, denominada componente de dispersión o no polar

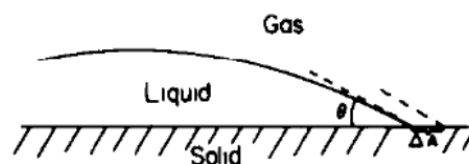
(γ^d) y ii) componente superficial derivada de las fuerzas atractivas iónicas, denominada componente polar o iónica (γ^i), las cuales constituyen la tensión superficial total, de tal forma que ($\gamma = \gamma^d + \gamma^i$) (Fowkes, *Hydrophobic Surfaces*, 1964), esto para el caso de aquellos líquidos que tienen más de una fuerza entre las moléculas, como es el caso del agua, para hidrocarburos saturados se cumple que $\gamma = \gamma^d$ (Leja, 1982) (Castro & García, 2003)

Si bien los agentes surfactantes disminuyen la tensión superficial conforma son adicionados en una fase acuosa, comúnmente agua, estos exhiben un comportamiento diferencial con el incremento de su concentración, este fenómeno se denomina asociación de coloides, y la concentración en la cual se da este fenómeno se denomina concentración micelar crítica (CMC). La persistencia de la presión osmótica como una constante para valores sobre la región de CMC, sugiere la formación de especies coloidales (Adamson, 1997), lo anterior se caracteriza ya sea por un aumento de la tensión superficial después de esta concentración, o por el comportamiento casi constante de la tensión superficial al incrementar la concentración de tensoactivo.

1.4.3 Ángulo de contacto

Cuando una gota de líquido entra en contacto con un sólido, puede notarse, que por lo general la gota no se esparce en su totalidad, formando un lente sobre la superficie y se establece un ángulo de contacto (θ) a través de la fase acuosa que está sufriendo deformación, como se ilustra en la Figura 1-6

Figura 1-6: Balance trifásico de tensiones



Fuente: (Adamson, 1997)

El cambio en la energía libre superficial (ΔG^s), acompaña un pequeño desplazamiento del líquido sobre la superficie, de tal forma que el cambio de área de contacto (ΔA) es descrito por la expresión de la Ec.(1-26) (Young, 1885).

$$\Delta G^s = \Delta A(\gamma_{SL} - \gamma_{SG}) + \Delta A\gamma_{LG} \cos(\theta - \Delta\theta) \quad (1-26)$$

Cuando el sistema tiende al equilibrio, se cumple que $\lim_{\Delta A} \frac{\Delta G^s}{\Delta A} = 0$ y se obtiene la expresión de la Ec.(1-27) denominada ecuación de Young; es importante en este punto hacer notar que cada fase está en equilibrio y por tanto la denominación γ_{SG} , hace referencia a que la superficie del sólido debe estar en equilibrio con la fase gaseosa redundante (Young, 1885)

$$\gamma_{LG} \cos \theta = \gamma_{SG} - \gamma_{SL} \quad (1-27)$$

En este punto es importante hacer notar que cada fase particular se encuentra mutuamente en equilibrio con el medio que la rodea, por tanto la expresión (γ_S) que representa la tensión superficial/energía superficial asociada a una fase, hará referencia a la interacción en equilibrio de la fase con su fase de vapor saturada, la cual, para el caso de los sólidos es adsorbida sobre su superficie, representada por la expresión (γ_{SG}) (Bangham & Razouk, 1937) (Harkins & Livingston, 1942)

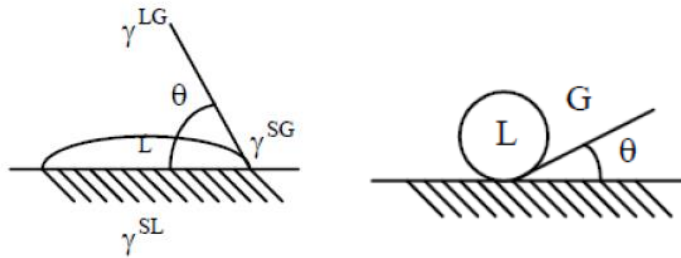
Valores experimentales representan no solo la relación de energías libres superficiales disponibles en la interfase para alguna transformación del sistema, sino también, el desequilibrio y las características propias de cada fase, de aquí que mediante este parámetro también pueda darse razón de parámetros como la viscosidad del fluido o la elasticidad de la interfaz. Como derivación matemática, el ángulo de contacto (θ) puede establecerse como el valor que limite que representa la proporción máxima de la energía libre disponible en las interfases, la cual se empleará en procesos de deformación y adhesión (Leja, 1982).

El ángulo de contacto es un parámetro que define el grado de humectación/majamiento de una superficie, así, el fenómeno de humectación se refiere a que existe un ángulo de contacto entre la superficie del sólido y el líquido en contacto, con un valor de cero o muy cercano a él, de tal forma que el líquido se esparza sobre el sólido espontáneamente (Figura 1-7).

Figura 1-7: Angulo de contacto (a) Superficie humectada, solido hidrofílico; (b) Superficie no humectada, solido hidrofóbico

(a)

(b)



Fuente: (Castro & García, 2003)

Como medida de mojabilidad de una superficie, este parámetro relaciona de forma cuantitativa la interacción entre la energía libre superficial del sólido y la tensión superficial del sistema líquido-aire, de aquí se obtienen dos escenarios.

- Superficies hidrófilas, hace referencia a una superficie que es completamente mojada/humectada por el agua. Por lo general este tipo de sólidos tienen una alta energía superficial por lo que reportan ángulo de contacto cercanos a cero.
- Superficies hidrofóbicas, hace referencia a una humectación parcial o incompleta del sólido en contacto con agua. Por lo general poseen baja energía superficial y el ángulo de contacto formado tiene valores cercanos o superiores a 90° (Castro & García, 2003) (Leja, 1982).

La gran mayoría de los minerales son hidrofóbicos, debido a las cargas eléctricas superficiales asociadas a la polarización que se genera durante los procesos de conminución, debido a la ruptura de enlaces, estas cargas se asocian a los iones de las moléculas de agua que rodean la partícula con el objetivo de llegar al equilibrio eléctrico, modificando el potencial eléctrico de la superficie y se genera la denominada capa de Stern. Enmascarada la carga real del mineral por la capa de Stern, se desarrolla un término que considera el desarrollo de esta capa, conocido como potencial zeta, el cual puede ser determinado a través de un proceso llamado electroforesis, donde las partículas minerales son sometidas a un campo eléctrico y en función del comportamiento se determina la carga del mineral (Yianatos, 2005).

1.4.4 Superficie de sólidos

La interfase sólido - gas está caracterizada por tener un comportamiento heterogéneo, sin embargo, debido a la inmovilidad de los átomos que lo componen, sus propiedades superficiales dependen en gran medida de la historia del pasado inmediato del sólido, de

aquí que una superficie de clivaje recién formada en un vacío tenga un comportamiento diferente de aquellas superficies que hayan pasado por un proceso de erosión, abrasión, térmico o electrodeposición.

Cualquier interfase sólido - gas bajo condiciones atmosféricas convencionales, siempre estará cubierto de numerosas capas de moléculas de gas adsorbido (O_2 , CO , vapor H_2O), e incluso contaminantes orgánicos. El concepto de superficie limpia es concebible solo con la existencia de cristales perfectos en un completo vacío; incluso algunas superficies expuestas a un vacío ultra alto (10^{-3} torr) contienen un alto grado de moléculas de gas depositadas en su superficie. De aquí que las estimaciones de las características superficiales de este tipo de interfases sean en algunos casos ambiguas, por lo que siempre hay algo de incertidumbre ligada a estos (Leja, 1982)

Al igual que para la interfase líquido/gas, los átomos desenlazados en la superficie, dotan al sólido de un exceso de energía (ΔG) denotada como energía libre superficial y se denota ($\gamma_{sólido}$). La estimación de la energía libre superficial de los sólidos puede ser estimada teóricamente, para metales, a través de la energía de vaporización en función de la relación entre el número de vecinos más cercanos para un átomo en la superficie y un átomo en el interior, sin embargo, se excluye: *i*) la implicación de un cálculo exacto de las fuerzas cohesivas de un metal y *ii*) los efectos de distorsión de la superficie (Adamson, 1997).

Debido a la dificultad de estimar energías superficiales existen múltiples aproximaciones que permiten evaluar esta variable termodinámica.

- Modelo de Zisman. Aplicada para sólidos de baja energía superficial, empleando el método de tensión superficial crítica γ_c (tensión superficial donde el ángulo de contacto tiende a cero) a través del ángulo de contacto.

Mediante el trazado de la relación lineal entre la tensión superficial de varios líquidos que mojan parcialmente la superficie del sólido, versus el valor de $\cos\theta$ para los ángulos formados entre el sólido y cada uno de los líquidos, se puede determinar la energía libre superficial como sigue: Según Zisman, cuando $\theta \rightarrow 0$, $\cos\theta \rightarrow 1$, condición en la que el sólido es completamente mojado por el líquido con el que está en contacto, la energía superficial del sólido se iguala a la tensión superficial del líquido que se esparce por completo sobre la superficie (Zisman, 1952).

- Modelo Owens & Wendt. Teoría de los dos componentes.

Desarrolla un modelo de dos parámetros para describir las interacciones superficiales, fundamentada sobre la ecuación de Young (Ec.(1-27)) y la ecuación de Fowkes (Ec. (1-28)). Donde se requieren al menos dos líquidos con componentes de dispersión e iónicas de la tensión superficial conocidas.

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\left(\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} + \sqrt{\gamma_S^i \gamma_L^i}\right) \quad (1-28)$$

Combinando ambas ecuaciones (Ec. (1-29)), la tensión interfacial estará en función de las interacciones polar y de dispersión de los líquidos evaluados, con las correspondientes componentes en el sólido (Owens & Wendt, 1969). En general este modelo se emplea para sólidos de baja energía superficial.

$$\frac{\gamma_L(1 + \cos \theta)}{2(\gamma_L^d)^{1/2}} = (\gamma_S^i)^{1/2} \left(\frac{\gamma_L^i}{\gamma_L^d}\right) + (\gamma_S^d)^{1/2} \quad (1-29)$$

- Modelo de Fowkes.

La teoría de Fowkes comparte el mismo modelamiento matemático del modelo de Owens & Wendt, sin embargo, para hacer un ajuste para sólidos cuya componente polar tiene mayor participación en la característica superficial del sólido, y por tanto introduce el concepto de energía de adhesión (Ec.(1-30)) (Fowkes, 1964)

$$W_{ADH} = 2\left[(\gamma_S^d \gamma_L^d)^{1/2} + (\gamma_S^i \gamma_L^i)^{1/2}\right] \quad (1-30)$$

- Modelo de Van Oss. Teoría de tres componentes.

De acuerdo con Van Oss, la energía libre superficial de un sólido se divide en: i) una componente de dispersión y ii) dos componentes que sumadas vectorialmente dan como resultado la componente iónica de la tensión superficial, una de ellas ligada a la propensión de la superficie de interactuar con líquidos que donan electrones, denominada componente ácida (γ_S^+) y una componente iónica asociada a la propensión de la superficie a donar electrones, denominada componente básica (γ_S^-) (Van Oss, Good, & Chaudhury, 1986).

La Ec. (1-31) que representa el modelo de Van Oss, requiere de emplear al menos tres líquidos: i) líquido apolar, ii) líquido que no posea componente ácida y iii) líquido sin componente básica.

$$\frac{\gamma_L(1 + \cos \theta)}{2} = \sqrt{\gamma_L^d \gamma_S^d} + \sqrt{\gamma_S^+ \gamma_L^-} + \sqrt{\gamma_S^- \gamma_L^+} \quad (1-31)$$

1.4.5 Interfase solido-liquido

La tensión interfacial entre dos fases α y β es designada ($\gamma_{\alpha\beta}$). Ahora supóngase una interfase con área unitaria, si se intentara separar ambas fases se generaría 1 m² de nueva superficie de la fase α pura, con una correspondiente energía libre superficial de ($\gamma_{\alpha G}$), sucediendo lo mismo para la fase β , con energía libre superficial ($\gamma_{\beta G}$) como se muestra en la Figura 1-8(a).

El aumento de la energía libre de Gibbs correspondiente a esta transición de un estado 1 de fases en contacto a un estado 2 de fases separadas, está dado por la Ec. (1-32). Este aumento de energía se denomina trabajo de adhesión (W_{ADH}) entre las fases α y β .

$$\Delta G = \gamma_{\alpha G} + \gamma_{\beta G} - \gamma_{\alpha\beta} = W_{ADH} \quad (1-32)$$

De aquí puede decirse que la superficie tiene afinidad con cualquier otra fase en la que se encuentre en contacto, cuando el cambio energético (ΔG) contempla un gran incremento, concluyendo que los sitios superficiales del sólido dan la posibilidad a las moléculas del líquido de actuar a través de fuerzas equivalentes (Castro & García, 2003),

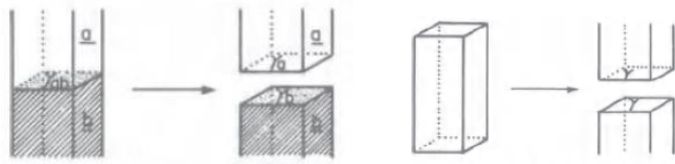
Si la separación fuese a partir de una misma fase, se generan 2 m² de nueva superficie de la fase y el aumento de la energía libre de Gibbs debido a esta transición ilustrada en la Figura 1-8(b), está dada por la Ec.(1-33). (Castellan, 1987)

$$\Delta G = 2\gamma_{\alpha G} = W_C^\alpha \quad (1-33)$$

Figura 1-8: (a) Trabajo de adhesión; (b) Trabajo de cohesión

(a)

(b)



Fuente: (Leja, 1982)

A medida que la energía de Gibbs de adhesión entre las fases α y β aumenta, la tensión interfacial disminuye, idealmente cuando $\gamma_{\alpha\beta} = 0$, la interfaz se extenderá de forma libre y espontánea.

Considerando un sistema solido/líquido como el ilustrado en la Figura 1-9, aun cuando γ_{SG} y γ_{SL} , son difícilmente medibles, a través de la relación $(\gamma_{SG} - \gamma_{SL})$, el ángulo de contacto, y la tensión superficial de la fase acuosa puede obtenerse una relación que determine el esparcimiento de la gota de líquido sobre la superficie de sólido. Ahora, puede notarse que el líquido se deforme ligeramente sobre la superficie del sólido, de forma que el área de contacto entre las fases aumenta en una proporción dA_{SL} , debido a ello existe un cambio en la energía libre de Gibbs, dado por:

$$dG = \gamma_{SL}dA_{SL} + \gamma_{SG}dA_{SL} + \gamma_{LG}dA_{SL}$$

Y podemos notar de la Figura 1-9 que es posible expresar todos los diferenciales de área en función del incremento interfacial, obteniendo:

$$dG = (\gamma_{SL} - \gamma_{SG} + \gamma_{LG} \cos \theta)dA_{SL}$$

puede definirse el coeficiente de extensión para el líquido sobre el sólido mediante la Ec.(1-34)

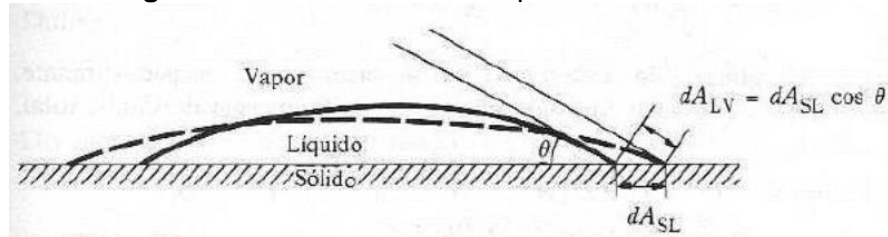
$$\sigma_{SL} = -\frac{\partial G}{\partial A_{SL}} \quad (1-34)$$

De aquí, si $\sigma_{SL} > 0$, la relación $\frac{\partial G}{\partial A_{SL}}$ es negativa y la energía libre de Gibbs disminuirá conforme aumente el área de contacto entre las fases, y por tanto el líquido se esparce

espontáneamente; si $\sigma_{SL} < 0$, el líquido formará un lente sobre la superficie del sólido y la disminución de A_{SL} , será el fenómeno que se presente espontáneamente.

Para valores $\sigma_{SL} = 0$ el sistema sólido - líquido es estable respecto a las variaciones de área interfacial y se obtiene como resultado la expresión de Young, Ec. (1-27) (Castellan, 1987).

Figura 1-9: Extensión de un líquido sobre un sólido

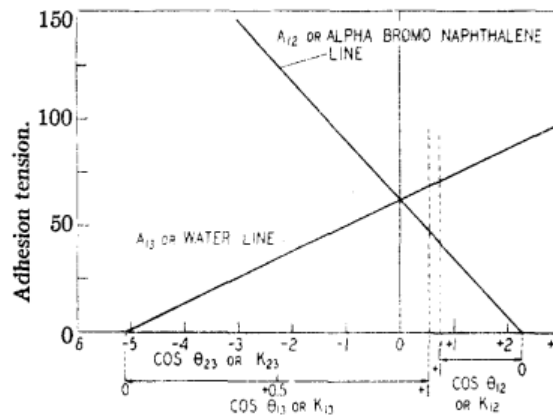


Fuente: (Castellan, 1987)

Adicional a la expresión de trabajo de adhesión Bartell (1934) introdujo el término tensión de adhesión, que permite establecer una relación tensión de adhesión (A_{SLV}) (Ec.(1-35)) parámetro características de humectación directamente relacionado con el estado actual de energías superficiales en el sistema sólido - Líquido - Gas (Adamson, 1997) (Bartell & Bartell, 1934) y su interacción mediante el ángulo de contacto. Se ha observado que el orden de crecimiento de la tensión de adhesión entre el agua y superficies es contrario al orden de crecimiento de la tensión de adhesión para la misma superficie y líquidos de carácter orgánico (Figura 1-10)

$$A_{SLV} = \gamma_{LG} \cos \theta = \gamma_{SG} - \gamma_{SL} \quad (1-35)$$

Figura 1-10: Comportamiento de tensión de adhesión para líquidos orgánicos y agua.



Fuente: (Bartell & Bartell, 1934)

1.4.6 Fenómenos de adhesión y adsorción

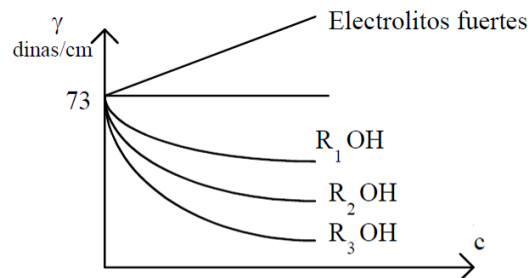
La adsorción tiene su fuerza directriz en la energía libre superficial, siendo una manifestación de las fuerzas moleculares de tensión que se desarrollan en la interfase, las cuales son suficientes para garantizar la adhesión de una especie sobre la superficie de otra. Para que proceda de forma espontánea la adsorción de una fase sobre otra, deberá existir una disminución de la energía libre superficial, cuya consecuencia es la adsorción de especies en la interfase, fenómeno interpretado por la Ec.(1-36) (Castro & García, 2003).

$$0 = -SdT + \sum_{i=1}^m n_i d\mu_i + Ad\gamma \quad (1-36)$$

Considerando un ambiente a temperatura constante, y un sistema formado por dos componentes, soluto y agua, se define un exceso superficial Γ como n_i/A , resultando en la ecuación de Gibbs, donde a bajas concentraciones se puede aproximar el área de adsorción a la concentración del soluto Ec.(1-37) (Castro & García, 2003).

$$\Gamma_i = -\left(\frac{d\gamma}{d\mu_i}\right)_T = -\frac{1}{RT}\left(\frac{d\gamma}{Ln(A_i)}\right) = -\frac{1}{RT}\left(\frac{d\gamma}{Ln(C_i)}\right) \quad (1-37)$$

Figura 1-11: Isoterma de Gibbs, cambio de la tensión superficial en función de la concentración de un soluto.



Fuente: (Castro & García, 2003)

Entendida la adsorción, específicamente la quimisorción, como la adhesión de átomos o moléculas de una sustancia sobre la superficie de otra, la energía libre interfacial determina la fuerza de adhesión, también llamadas fuerzas de humectación o mojabilidad de una especie sobre el plano superficial (Cuadros & Mulero, 1998) (Hougen, Watson, & Ragatz, 1976), donde la libertad de traslación molecular se reduce del plano tridimensional a dos dimensiones en superficie Figura 1-9 y se obtiene el balance de la Ec. (1-27), no debe olvidarse que para llegar al estado de adhesión se hace necesario romper la capa límite difusa de la partícula, la energía necesaria para llevarlo a cabo se denomina trabajo de adhesión (W_{ADH}) y es cuantitativamente igual a la energía libre superficial, pero con signo contrario (Yianatos, 2005).

De la interacción de fases sólida y acuosa en un sistema heterogéneo, puede decirse que algunas de las moléculas de la fase acuosa establecen enlaces con el plano superficial de la fase sólida de la fuerza del enlace establecida, se puede referir a: i) Adsorción física. Donde las especies son atraídas a la superficie mediante fuerzas débiles de van der Waals, ii) Quimisorción. Resultado de una interacción más fuerte, puede estar limitada a puntos moleculares definidos en la superficie y a bajas temperaturas es de cinética lenta (Hougen, Watson, & Ragatz, 1976); dado que las fuerzas de valencia disminuyen fuertemente con la distancia la quimisorción no puede formar más que una monocapa de especie adsorbida (Szekely, Evans, & Sohn, 1976).

Siendo la quimisorción la principal responsable de las reacciones en sistemas heterogéneos (Masel, 1996), Langmuir anota que:

- La adsorción no necesariamente toma lugar en la totalidad de la superficie del sólido, se da en sitios específicos, y en cada uno de estos sitios solo puede estar una especie adsorbida.
- La cobertura de especie adsorbida es una monocapa
- La superficie del sólido es energéticamente uniforme

La velocidad a la que ocurre esta adsorción es proporcional al número de moléculas que colisionan contra la superficie del sólido, que a su vez es proporcional a la presión parcial del medio a temperatura constante, si la concentración de sitios cubiertos en la superficie del sólido es θ , la velocidad de adsorción por unidad de área superficial puede escribirse

como la Ec.(1-39) la cual expresa la velocidad de desorción de productos, donde k_a es una constante cinética de proporcionalidad (Szekely, Evans, & Sohn, 1976).

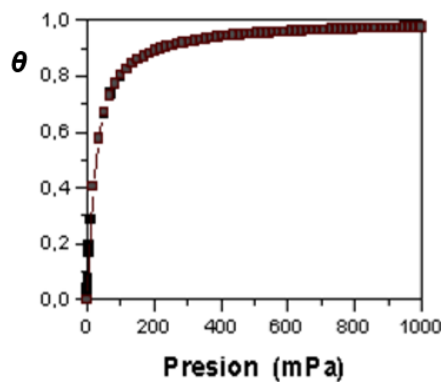
$$v_a = k_a p_A (1 - \theta) \quad (1-38)$$

$$v_d = k_d \theta \quad (1-39)$$

En el equilibrio, las velocidades de adsorción y desorción son iguales, pudiéndose obtener información de los sitios reactivos, mediante la isoterma de Langmuir.

$$\theta_c = K p_A / (1 + K p_A) \quad (1-40)$$

Figura 1-12: Isotherma de adsorción de Langmuir, con soluciones asintóticas: i) $\theta \rightarrow 1$ y
ii) $\theta = k p_A$



Fuente: (Bustamante, 2018)

Si bien la teoría de Langmuir no se ajusta estrictamente a la realidad de los sistemas, es de gran utilidad para desarrollar la interpretación de reacciones heterogéneas en superficies sólidas.

- Calor de humedecimiento.

Al ponerse en contacto una superficie sólida con un líquido insoluble, este último se extenderá como una monocapa sobre la superficie si el sólido es de carácter hidrófilo, la formación de dicha película viene acompañada de un desprendimiento de calor. El calor de humedecimiento por unidad de área en interfase es pequeño, lo que hace que sea prácticamente despreciable por unidad de masa de sólido a menos que haya una gran extensión de área interfacial en comparación del volumen, caso de partículas muy finas o

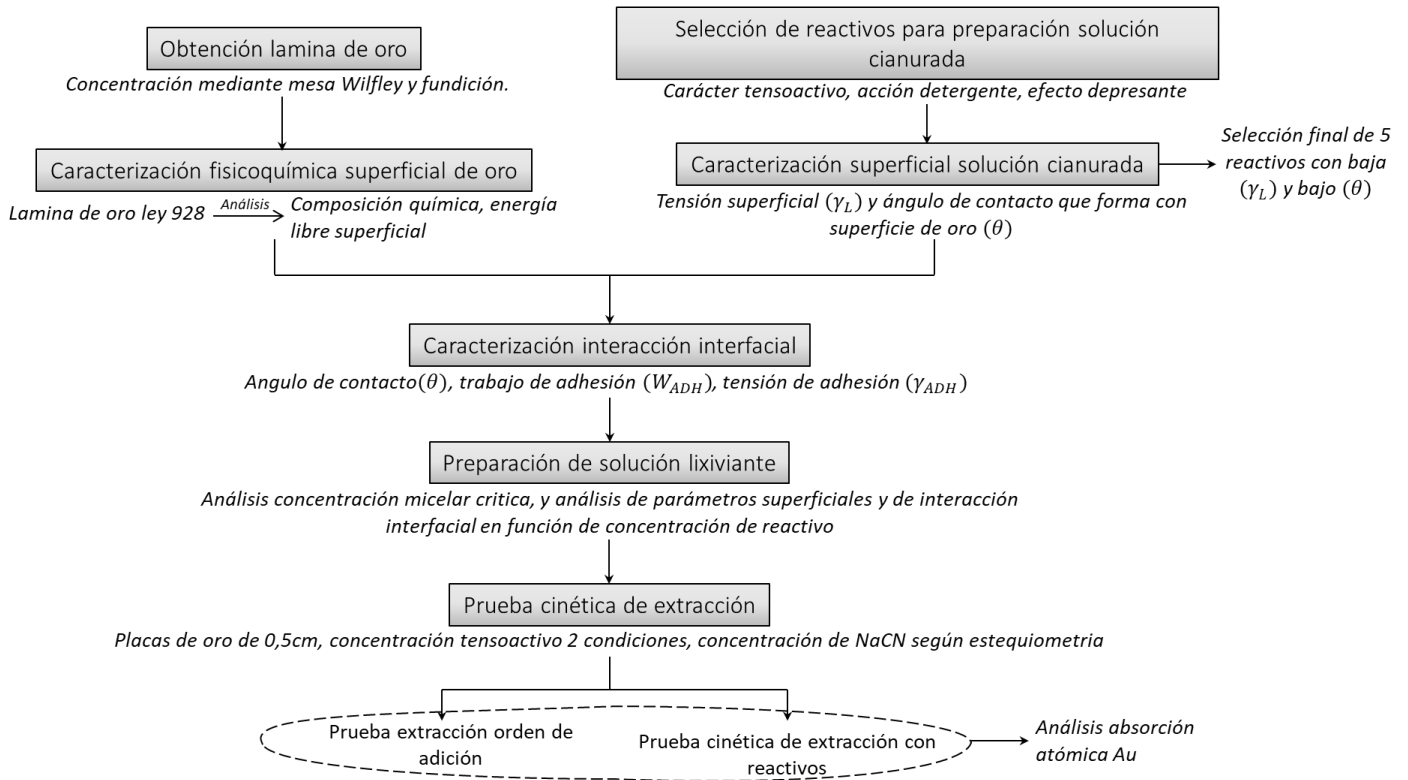
solidos muy porosos y depende de la naturaleza del sólido y líquido. El calor de humedecimiento completo es la variación de entalpia ΔH que tiene lugar cuando el sólido se humedece con suficiente líquido, de tal forma que una adición posterior de líquido no genere ningún efecto térmico adicional. (Hougen, Watson, & Ragatz, 1976)

2.Desarrollo experimental

2.1 Metodología

La heterogeneidad de la fisicoquímica superficial del oro generada por el desarrollo de parches dispersos de áreas hidrofóbicas, hacen necesario utilizar un modelo de superficie más realista que la superficie pulida empleada, de aquí que sea necesario verificar la influencia de parámetros de control interfacial en el mecanismo de lixiviación del oro, pues el comportamiento de la adsorción de los reactivos empleados en el proceso de cianuración, está en función de las propiedades adhesivas del sólido, para lo cual se planteó el siguiente esquema de trabajo, ilustrado en la Figura 2-1.

- Obtención de placas de oro como mineral de trabajo, caracterización química y fisicoquímica superficial del oro.
- Selección de agentes modificadores de tensión superficial, preparación de diferentes soluciones cianuradas con asistencia de reactivos y caracterización fisicoquímica superficial.
- Caracterización de interacción interfacial del sistema lámina de oro/solución cianurada asistida por agentes surfactantes.
- Realización de pruebas de cinética de extracción.

Figura 2-1: Diagrama de flujo de la metodología propuesta.

2.2 Equipos

El desarrollo experimental, fase de caracterización y evaluación de tasas de extracción, se efectuó usando los siguientes equipos:

- Caracterización fisicoquímica superficial, goniómetro tipo OCA 15 PLUS, perteneciente al instituto de minerales CIMEX, este equipo es un dispositivo de medición de nivel de entrada para mediciones profesionales de ángulos de contacto y análisis de forma de gota. Cuenta con un lente de objetivo 6,5x, con enfoque manual y ángulo de observación ajustable en combinación con una cámara con interfaz USB. El software SCA 20 es el programa modular empleado para realizar actividades como: medición de ángulo de contacto estático y dinámico, determinación de tensión superficial e interfacial, así como sus componentes polar y no polar, determinación de la energía libre superficial de sólidos.
- Caracterización química, efectuada en espectrómetro de fluorescencia de rayos x Epsilon 1 de Malvern Panalytical perteneciente al Instituto de minerales CIMEX de la Universidad Nacional de Colombia, consta de: i) Un tubo de rayos x, voltaje

máximo de 50kV, con un ánodo de plata; ii) Un detector de estado sólido construido con un cuerpo de silicio (145 eV), el cual permite identificar elementos en un rango que abarca desde el Sodio (Na), hasta el Americio (Am), mediante la técnica de Fluorescencia de rayos X de energía dispersiva, la cual es un método analítico que permite determinar de forma cualitativa y semi-cuantitativa la composición química de rocas, minerales, sedimentos y fluidos.

Un espectrómetro de fluorescencia de rayos x consta de una fuente, una muestra y un sistema de detección, donde la fuente irradia la muestra y el detector mide las radiaciones características emitida por la muestra. Los elementos presentes en la muestra emitirán radiación fluorescente de rayos-X con energías discretas (equivalentes al color en la luz visible) y características para esos elementos. La medición de estas energías de radiación emitidas por la muestra permite determinar los elementos que están presentes.

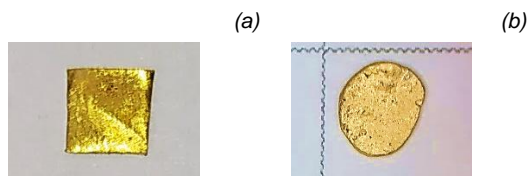
- Determinación de contenidos de oro en soluciones lixiviantes, espectrofotómetro de absorción atómica, espectrofotómetro de absorción atómica, Termo-Element, modelo iCE 3300, que cuenta con un quemador universal de titanio con aletas de 50 mm permite el uso de aire/acetileno y óxido nitroso/llama de acetileno.

2.3 Caracterización química y fisicoquímica superficial del oro

2.3.1 Obtención de placas de oro

Con el objetivo de analizar el mecanismo de disolución de oro desde una perspectiva fisicoquímica interfacial, se realizó el análisis experimental con oro de alta ley, el cual se obtiene por concentración gravimétrica a partir de un mineral de carácter aluvial proveniente del suroeste del departamento de Antioquia; la corriente de concentrado del proceso es enviada a etapa de fundición obteniendo un botón doré con un peso aproximado de 1,352 g, posteriormente el botón fue prensado para formar una placa de oro con un espesor aproximado de 0,7 mm, la cual fue seccionada para obtener 43 placas de (5x5)mm para realizar las pruebas de cianuración.

Para la etapa de caracterización se empleó: i) Placa de oro fundido proveniente del proceso concentración gravimétrica y ii) Láminas de oro nativo que no fueron sometidas al proceso de fundición, con un radio máximo de 3 mm y un espesor de 1 mm.

Figura 2-2: (a) Placa de oro fundido, (b) Lámina de oro nativo.

2.3.2 Caracterización química placa de oro

Con el propósito de analizar el comportamiento de la disolución de oro en presencia de reactivos tensoactivos, se emplea oro de ley 927 (Figura 2-2(a) y Figura 2-1(b)), para evitar interferencias de otros elementos que puedan consumir las especies activas CN^- y O_2 . Así entonces, la placa de oro fundido y la lámina de oro nativo fueron analizadas por la técnica de fluorescencia de rayos X (FRX), para determinar su composición química.

El análisis se llevó a cabo en un espectrómetro de fluorescencia de rayos x Epsilon 1, Panalytical, el cual cuenta con una calibración para cada uno de los elementos reportados; a través de dicha calibración y en función del reporte de las intensidades obtenidas al someter la muestra a un bombardeo de rayos x, se determinan las concentraciones de los elementos esto es realizado a través del software de Panalytical.

Tabla 2-1: Resultado análisis FRX (a) placa de oro fundida; (b) Lámina de oro

(a)		(b)	
Elemento	Concentración [%]	Elemento	Concentración [%]
Fe	0,261%	Fe	0,273%
Cu	0,178%	Cu	0,182%
Ag	6,776%	Ag	4,424%
Au	92,784%	Au	95,121%
Total	100,000%	Total	100,000%

2.3.3 Caracterización fisicoquímica superficial de placa de oro

El proceso para estimar la energía libre superficial del oro se realizó mediante la aproximación de Owens & Wendt indicada en la sección 1.4.4, la cual se vale de los parámetros: i) Tensión superficial, con su componente iónica y componente de dispersión y ii) Angulo de contacto entre superficie de oro y los líquidos de prueba. Se usaron como líquidos de prueba: agua, etilenglicol, n-hexano, glicerol, cuyas componentes se indican en la Tabla 2-2.

Con el objetivo de estimar la energía superficial del oro, bajo condiciones convencionales de interacción atmosférica, las cuales implican la adsorción de especies provenientes fundamentalmente de gases presentes en la atmósfera como se mencionó en la sección 1.4.4; se hace una limpieza leve sobre la superficie de las láminas de oro mediante: *i)* Lavado con etanol al 90% de la superficie de la lámina de oro, *ii)* Enjuague con agua desionizada y *iii)* Barrido con papel sin pelusa

Las mediciones fueron llevadas a cabo en el goniómetro tipo OCA 15 PLUS y el método empleado fue un análisis de contorno de gota cautiva adherida a la superficie, seguido de la medición del ángulo de contacto formado entre los líquidos de prueba y la superficie de oro. Previo a la medición de los ángulos de contacto sobre las superficies de oro, se verificaron los valores de tensión superficial de cada líquido de referencia y se realizó la medición de ángulos de contacto mediante el método de gota colgante a una temperatura ambiente de 22°C.

Tabla 2-2: Componentes de dispersión e iónica de la tensión superficial de líquidos de prueba.

<i>Líquido</i>	<i>Tensión superficial</i> ($\gamma_{\text{líquido}}$) [mN/m]	<i>Componente iónica</i> ($\gamma_{\text{líquido}}^i$) [mN/m]	<i>Componente de dispersión</i> ($\gamma_{\text{líquido}}^d$) [mN/m]
n-Hexano	18,4	0	18,4
Agua	72,8	26,40	46,40
Etilenglicol	48,54	21,68	26,86
Glicerol	58,18	34,6	22,86

2.4 Soluciones cianuradas asistidas con agente modificador de tensión superficial

De la revisión bibliográfica presentada en la sección 1.4.5, pudo notarse que uno de los parámetros que mejor describe la interacción superficial entre fases es el trabajo de adhesión (W_{ADH}); valores altos de este parámetro demuestran la necesidad de emplear mayor energía para lograr separar fases en contacto, de aquí, que puedan relacionarse los valores de (W_{ADH}) con el grado de unión entre superficies. Ahora, para el sistema oro/solución lixivante planteado, la afinidad entre estas fases sugiere un estado de equilibrio que condiciona la intensidad de las fuerzas de adsorción de especies como el NaCN y O₂ sobre los sitios superficiales de la partícula de oro; lo que a su vez puede indicar un incremento en la tasa de cianuración del oro.

El trabajo de adhesión es cuantificado de forma indirecta a través de: i) La energía libre superficial (ΔG) de la lámina de oro, ii) La naturaleza del comportamiento fisicoquímico superficial de la solución cianurada (γ_L) y iii) El ángulo de contacto (θ) formado entre la superficie de oro y la solución lixivante.

Así entonces, se propone aumentar el trabajo de adhesión del sistema oro/solución cianurada, a través de la manipulación de parámetros superficiales de la solución cianurada que a su vez modifican los parámetros interfaciales del sistema, para ello se hace la preparación de una solución cianurada con diferentes valores de tensión superficial a través de la adición de un reactivo que no interfiera en la reacción electroquímica del proceso de disolución de oro, en contraposición con una solución de cianuración convencional.

2.4.1 Selección de reactivos

Se seleccionaron 3 reactivos orgánicos con solubilidad parcial o total en agua, que contienen cadenas hidrocarbonadas de pequeña a mediana longitud, los cuales se extienden en mayor o menor medida de forma espontánea sobre una superficie (Levine, 2002), que cumpla con alguna de las siguientes características:

- Carácter tensoactivo, implica la disminución de la tensión superficial de un líquido (Levine, 2002)
- Acción detergente, implica la disminución de la tensión superficial de un líquido y formación de miscelas (Levine, 2002), (Castro & García, 2003)
- Efecto depresante, cuya función es mantener el carácter hidrofílico de las superficies. (Yianatos, 2005)

Adicional a estos reactivos, se seleccionan dos reactivos empleados comúnmente en procesos de flotación, con el propósito de analizar la influencia de los mismos sobre la cinética de cianuración, sin embargo, los reactivos escogidos cumplen con las características ya mencionadas y por tanto se eligieron reactivos de flotación tipo espumante, cuyo propósito es estabilizar la espuma enriquecida como forma de evitar el fenómeno de coalescencia, manteniendo burbujas pequeñas a través de la adsorción del reactivo en la interfase líquido/gas.

Considerando que la energía libre superficial es la propiedad termodinámica predominante en el contacto interfacial, y que a su vez, el ángulo de contacto se establece como el parámetro que relaciona la interacción superficial entre fases, como puede concluirse a partir de un análisis de la sección 1.4.3, se eligen como criterios de evaluación primarios para la selección de reactivos, los parámetros de tensión superficial del reactivo (γ_L) y el ángulo de contacto (θ) formado entre una gota de reactivo y la superficie del oro, para hacer una selección final de 5 reactivos que participaran en las pruebas de cinética de lixiviación.

Los reactivos empleados para la selección son: Etanol, etilenglicol, carboximetilcelulosa (CMC), Silicato de sodio, Glicerina, oleato de potasio y metil isobutil carbinol (MIBC) (Tabla 2-3) y la superficie sobre la cual se realizaron las mediciones de ángulo de contacto corresponde a la placa de oro fundido.

La medición de tensión superficial de los reactivos y ángulo de contacto con la superficie de oro, se llevan a cabo en el goniómetro tipo OCA 15 PLUS. Los reactivos se introducen en una jeringa y se dosifica automáticamente, de la gota emergente se analiza el contorno mediante la evaluación de Young-Laplace en el software DataPhysics SCA 20, la detección de ángulo de contacto se hace mediante esta misma evaluación.

Tabla 2-3: Caracterización fisicoquímica superficial de selección primaria de reactivos.

Reactivo	γ_L [mN/m]	(θ)
Etanol 70%	34,49	32,2
Etilenglicol	48,2	54,25
Carboximetilcelulosa (CMC) (48mg/L _{agua})	72,68	71,1
Silicato de sodio (50%)	35,47	66,55
Glicerina	40,9	63,6
A65	45,66	24,65
Oleato de potasio (15ml/ L _{agua})	38,13	38,15
Metil isobutil carbinol (MIBC)	36,2	32,5

Considerando que: *i*) Existe una adsorción positiva de un adsorbato sobre un adsorbente, cuando la tensión superficial (γ_L) disminuye al aumentar la concentración de este según lo observado en la sección 1.4.6, y *ii*) un ángulo de contacto (θ) que tiende a cero, implica la afinidad existente entre la interacción de dos fases; se seleccionaron los reactivos cuyos

valores de γ_L y θ fueron mínimos: Etanol 70%, etilenglicol, oleato de potasio y como representantes de los reactivos de flotación tipo espumante: A65 y MIBC.

Finalmente, se evaluó el desempeño de 3 reactivos, indicados en la Tabla 2-4, proporcionados por la empresa Amtex, cuyo elemento activo es el poliacrilato.

Tabla 2-4: Caracterización fisicoquímica superficial de reactivos proporcionados por Amtex

Reactivo	γ_L [mN/m]	(θ°)
Aramin 1 (0,2ml/L _{solución})	84	57,8
Aramin 2 (0,8ml/L _{solución})	84,7	45,25
Aramin 4 (0,4mg/L _{solución})	83,59	59,1

2.4.2 Preparación de soluciones de cianuración

Se determina la concentración óptima de tensoactivo a adicionar como asistente de cianuración a través de un análisis de curva de concentración micelar crítica (CMC) (sección 1.4.2) de los tensoactivos seleccionados.

Los criterios de selección de concentraciones óptimas fueron: *i*) intervalo de concentración que no fomente la formación de micelas, *ii*) concentración en la cual se obtenga el máximo valor de trabajo de adhesión como resultado de la interacción entre las fases y *iii*) concentración que permita la disminución de la tensión superficial sin disminuir notablemente el trabajo de adhesión. Bajo el cumplimiento de los criterios mencionados y la construcción de curvas de tensión superficial vs concentración, se seleccionaron dos niveles de dosificación de reactivo, como sigue: *i*) concentración baja de tensoactivo, cantidad de tensoactivo correspondiente a valores menores de trabajo de adhesión y *ii*) dosificación baja, correspondiente a la cantidad de reactivo necesario para alcanzar valores mayores de trabajo de adhesión, lo anterior, dentro del rango mencionado de máximo trabajo de adhesión, con el propósito de analizar el efecto de la concentración de reactivo en el desempeño de la cianuración, en la Tabla 2-5, se señalan las concentraciones seleccionadas.

La determinación de la curva de tensión superficial variable mencionada, se hace a través de la medición de la tensión superficial de los diferentes reactivos a diferentes concentraciones, para ello se prepararon soluciones en recipientes de 200 ml empleando: agua desionizada, NaOH para alcanzar un pH de 10,5 y NaCN en una concentración

convencional de $0,0769 \frac{g NaCN}{L_{solución}}$; la adición de cada uno de los reactivos seleccionados se hace según el cambio de tensión superficial observado a medida que se hace la adición de tensoactivo durante la construcción de la curva.

Tabla 2-5: Dosificación de tensoactivos seleccionadas para asistir pruebas de cianuración.

<i>Tensoactivo</i>	<i>Dosificación (ml/L_{agua})</i>
Etanol 70%	26,67
	106,67
Etilenglicol	53,33
	246,67
A65	2,67
	10,67
MIBC	2,67
	13,33
Oleato de potasio	1
	2,5
ARAMIN 1	0,2
ARAMIN 4	0,4
	1,4
ARAMIN 2	0,4
	0,8

2.5 Caracterización de interacción interfacial del sistema lámina de oro-solución cianurada asistida por tensoactivo

Como se mencionó en la sección 1.4.3, el término hidrofílico hace referencia al alto grado de afinidad y adhesión existente entre la superficie de un sólido y los grupos iónicos del agua con el que se encuentra en contacto, indicando entonces que la presencia de sitios/parches hidrofóbicos en la superficie del oro es muy baja, lo que permite fomentar la interacción del sistema partícula de oro/solución de cianuración. Entonces, con el propósito de analizar el grado de unión/afinidad entre las superficies, se evalúa el ángulo de contacto (θ) como parámetro de interacción con la idea de determinar el grado de afinidad de la superficie del oro con la solución cianurada, bajo las condiciones de solución cianurada señaladas en el inciso (2.4.2).

2.6 Pruebas de cinética de extracción

Las pruebas de extracción de oro mediante cianuración fueron llevadas a cabo en recipientes de 200 ml usando agua desionizada para la preparación de las soluciones a

temperatura ambiente y presión atmosférica, empleando agitación mecánica para mantener las placas de oro en suspensión. Se empleó una solución lixiviante de 150 ml empleando las concentraciones halladas mediante la curva de CMC en la sección 2.4.2; las condiciones base de cianuración para cada prueba que se enseñan en la Tabla 2-6.

Con el propósito de bloquear el efecto generado por la disolución de oro libre de gran tamaño en la cinética de lixiviación la cual se hace más pausada, la totalidad de las pruebas son comparadas con una prueba patrón de cianuración convencional sin adición de reactivo y para garantizar la reproducibilidad de los resultados, para cada prueba se hacen 3 réplicas (Anexo A).

Para esta sección se llevaron a cabo dos tipos de prueba: *i)* Prueba de extracción para determinar la influencia del orden de los reactivos y *ii)* Prueba cinética de extracción empleando reactivos seleccionados en la sección 2.4.1. El montaje de las pruebas se ilustra en la Figura 2-4.

Tabla 2-6: Condiciones pruebas de cianuración.

<i>Variable</i>	<i>Valor</i>
pH de trabajo	10,5
Concentración de NaCN	Según estequiometría (2 gNaCN/gAu)
Agitación	850 rpm

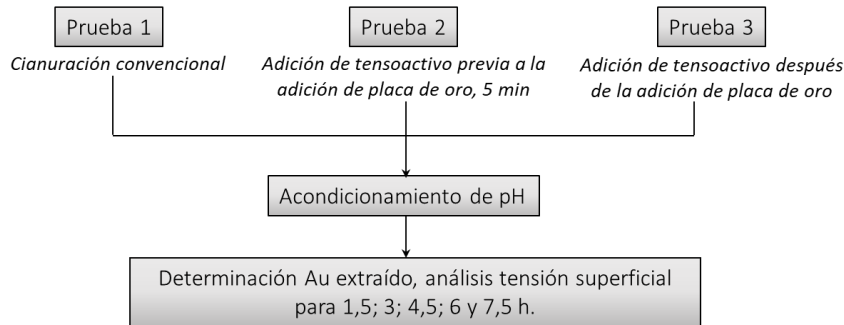
2.6.1 Prueba de extracción para determinar orden de adición de reactivos

Las pruebas se realizaron en recipientes de 250 ml bajo las condiciones establecidas en la Tabla 2-6, empleando como agente surfactante de prueba etanol al 70%, para una concentración de 50% (% *v/v*) empleada en la prueba que se determinó mediante el análisis de la curva de concentración micelar crítica.

Se realizaron 3 pruebas de cianuración simultáneas, donde se alterna el orden de adición del tensoactivo de la siguiente forma: *i)* Prueba 1: Cianuración convencional sin adición de tensoactivo; *ii)* Prueba 2: Adición de tensoactivo previo a la adición de placa de oro, con tiempo de acondicionamiento de 5 min y *iii)* Prueba 3: adición de tensoactivo después de adición de placa de oro, la Figura 2-3 ilustra el diagrama de flujo para las pruebas realizadas. El tiempo total de cianuración es de 7,5 h con análisis de oro disuelto en la

solución a través del espectrofotómetro de absorción atómica cada 1,5h después de comenzadas las pruebas.

Figura 2-3: Diagrama de flujo para prueba de cianuración primaria.



2.6.2 Prueba cinética de extracción

Las pruebas se realizaron en recipientes de 200 ml con agua desionizada bajo las condiciones establecidas en la Tabla 2-6, agregando los tensoactivos seleccionados en el inciso 2.4.1 previo a la adición de las placas de oro, con las concentraciones señaladas en la Tabla 2-5, se ajusta el pH de trabajo a 10,5 y se determina la concentración de oro disuelto en las soluciones mediante espectrofotómetro de absorción atómica para 11 tiempos en las horas: 1,2h – 2,37 h – 3,53 h – 4,82 h – 6,15 h – 7,45 h – 8,15 h – 9,43 h – 10,68 h – 25,3 h – 43,35 h, para un tiempo total de cianuración de 43,35 h.

Cada prueba se realiza bajo tres condiciones: *i*) condición 1, cianuración convencional, *ii*) condición 2, concentración baja de tensoactivo y *iii*) condición 3, concentración alta de tensoactivo, estando las últimas dos condiciones en condiciones óptimas de trabajo de adhesión.

Figura 2-4: Montaje experimental pruebas de cianuración.



3. Resultados y discusión

3.1 Caracterización fisicoquímica superficial de placas de oro

Como se mencionó en la sección 1.4.4, el concepto de superficie limpia es teóricamente posible únicamente bajo un escenario que contemple la existencia de cristales perfectamente desarrollados en una atmósfera de vacío, por tanto, bajo condiciones normales de presión y temperatura en una atmósfera oxidante como la nuestra, cualquier superficie formará una interfase sólido - gas que se caracterizará por una superficie siempre cubierta por numerosas capas de gas adsorbido, de aquí que se haya realizado una limpieza leve tanto de la superficie de la placa de oro fundido, como de la lámina de oro nativo, con el propósito de conservar las características in-situ del material.

Es importante además, recordar que la superficie de oro se encuentra en equilibrio con la fase gaseosa que la circunda, la cual se adsorbe como capa delgada sobre la superficie del oro como se mencionó en la sección 1.4.4, por lo que las ecuaciones que se emplearán en las secciones posteriores para la estimación de parámetros que indiquen afinidad de la superficie de oro con la solución de cianuración, involucrarán siempre parámetros interfaciales, que para propósitos prácticos se llamarán superficiales, para aquellas fases que estén en equilibrio con una fase gaseosa.

Una vez preparada la superficie se realizaron las mediciones de ángulo de contacto para los líquidos de prueba y a través del modelo desarrollado por Owens & Wendt, que asocia las ecuaciones de Young y Good, es posible describir interacciones superficiales, como la energía libre superficial del oro, mediante una regresión lineal como muestran las (Figura 3-1(a) y Figura 3-1(b)), de esta forma la determinación de la componente polar de la energía superficial del oro : (γ_{oro}^i) está dada por la pendiente de la línea recta y así mismo

el intercepto de la misma define la componente de no polar (γ_{oro}^d). La sumatoria de ambas componentes corresponde a la energía superficial neta de la superficie del oro γ_{oro} .

Figura 3-1: Regresión modelo Owens & Wendt para (a) Placa de oro fundido, (b) Lámina de oro nativo.

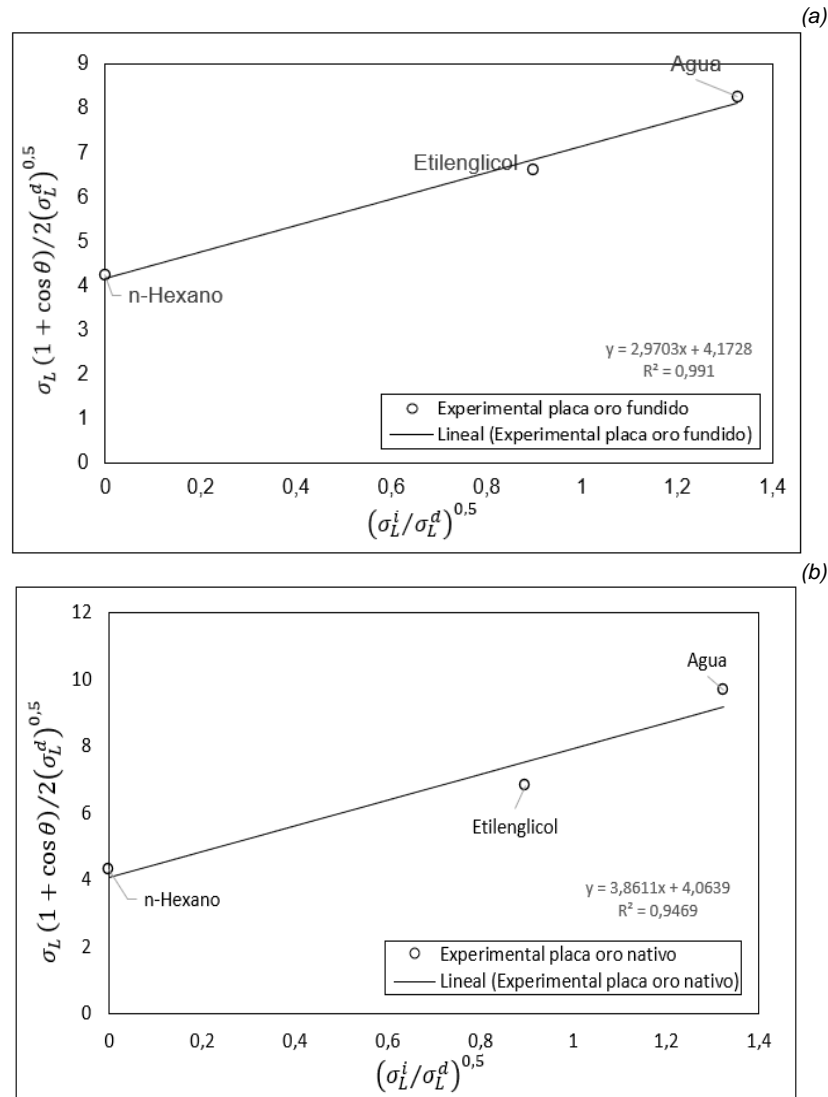


Tabla 3-1: Estimación energía libre superficial para láminas de oro.

	Energía libre superficial (γ_{oro}) [mN/m]	Componente iónica (γ_{oro}^i) [mN/m]	Componente de dispersion (γ_{oro}^d) [mN/m]
Placa oro fundido	26,235	8,823	17,412
Lamina oro nativo	31,433	14,908	16,515

A partir del resultado obtenido de la envolvente propuesta por Owens & Wendt, puede observarse que la estimación de energía libre superficial tanto para la placa de oro fundido como para la lámina de oro nativo arroja valores de energía superficial de $26,235 \text{ mN/m}$ y $31,433 \text{ mN/m}$ respectivamente, valores comparativamente más bajos que la mayoría sólidos metálicos, sin embargo la naturaleza del contacto interfacial del oro con otras fases, no estará determinado por la cantidad neta de energía libre en su superficie, si no, por la afinidad de las componentes polar y no polar de esta energía, con las componentes correspondientes de la fase (gas, líquido) con la que se encuentre en contacto (sección 1.4.4)

Fueron determinados entonces, los componentes polar ($\gamma_{sólido}^i$) y no polar ($\gamma_{sólido}^d$) de la energía superficial para la placa de oro fundido y para la lámina de oro nativo, como se muestra en la Tabla 3-1, de donde se puede notar que la componente dispersiva de la energía de la placa de oro fundida es mayor que la componente iónica, tanto para la placa de oro fundido como para la lámina de oro nativo, de aquí se puede concluir que el comportamiento fisicoquímico de la superficie del oro está controlado predominantemente por fuerzas de carácter repulsivo/dispersivo, por tanto, aquellas fases cuya componente predominante sea la componente iónica no tendrán un alto grado de afinidad/unión con la superficie de estos sólidos.

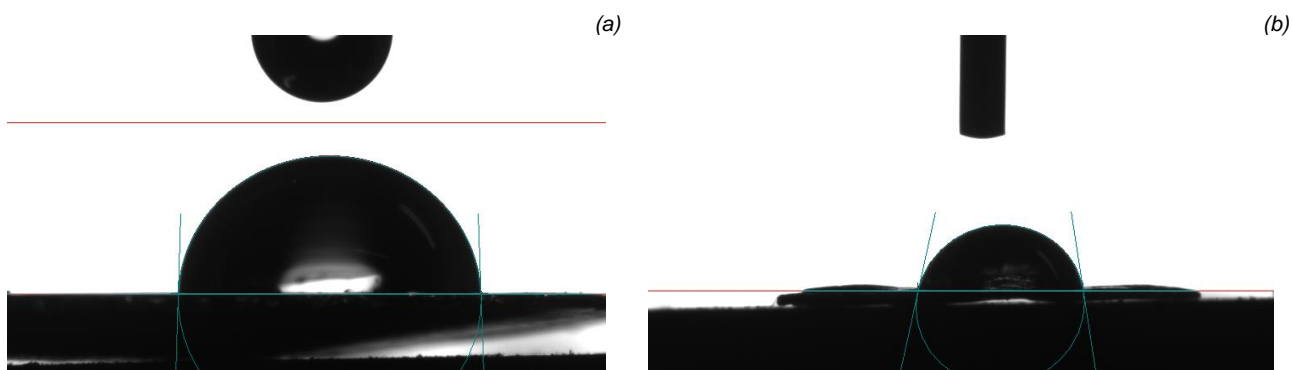
De la Tabla 2-2 donde se muestran las componentes iónica y de dispersión de la tensión superficial de los líquidos de prueba, puede notarse que la componente dominante de la tensión superficial para el agua, con un valor aproximado de $46,40 \text{ mN/m}$ es la componente polar, razón por la cual el agua establecerá relaciones de alta afinidad con superficies de sólidos cuyo componente de energía libre superficial dominante sea la componente iónica/polar, esto se ve confirmado por los resultados obtenidos del ángulo de contacto formado entre la superficie de oro y el agua, indicados en la Tabla 3-2, donde valores de $88,1^\circ$ y 80° para la placa de oro fundido y la lámina de oro nativo respectivamente, que son valores cercanos a 90° , son prueba de la baja humectación de la superficie del oro, es decir que no hay alta afinidad entre la superficie del metal y el agua, lo que se traduce en un comportamiento parcialmente hidrofóbico de la superficie, como se puede ver en las Figura 3-2(a) y Figura 3-2(b), consecuencia de este comportamiento es la flotabilidad natural que exhiben láminas de oro en procesos de concentración gravimétrica.

La existencia de zonas hidrofóbicas en la superficie del oro disminuye la adhesión la fase acuosa (solución cianurada) en la interfase del sistema oro/solución, y esta a su vez, implica la reducción de adsorción de especies CN^- y O_2 sobre la superficie del oro.

Tabla 3-2: Angulo de contacto formado sobre superficie de oro sin modificar en contacto con líquidos de prueba.

<i>Superficie</i>	(θ°)			
	<i>n-Hexano</i>	<i>Agua</i>	<i>Etilenglicol</i>	<i>Glicerol</i>
Placa de oro fundido	11,90	88,10	66,2	87,4
Lamina de oro nativo	0,00	80,00	63,94	79,1

Figura 3-2: Medida ángulo de contacto sobre (a) Placa de oro fundido, (b) Lámina de oro nativo



3.2 Análisis de interacción interfacial del sistema placa de oro-solución cianurada asistida por tensoactivo

3.2.1 Ángulo de contacto y tensión superficial de solución de cianuro

Una vez preparadas las soluciones de cianuración, como se indicó en la sección 2.4.2, se hizo la medición de parámetros de control interfacial en función de los cambios de propiedades superficiales observados de la fase acuosa como consecuencia del aumento de la concentración de tensoactivo, así entonces, las **Figura 3-3 a Figura 3-10** ilustran: *i*) La variación de la tensión superficial de la solución cianurada en función de la concentración de tensoactivo y *ii*) La variación del ángulo de contacto para el sistema placa de oro/solución cianurada en función del cambio de tensión superficial de la solución.

La Tabla 3-3 indica la condición inicial de propiedades superficiales en las que se encuentra la solución de cianuración sin la adición de tensoactivo. De aquí se puede

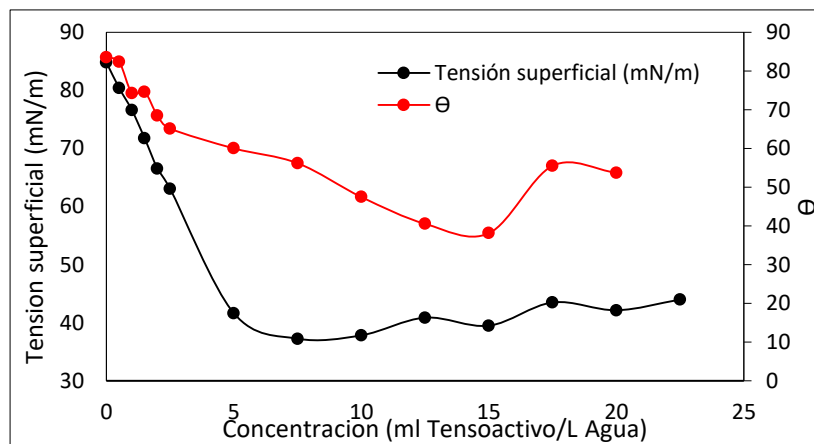
anotar: *i*) La presencia de especies disueltas en al agua (NaOH, como regulador de pH y NaCN, como agente acomplejante) provoca un aumento de la tensión superficial de la fase acuosa desde un valor de $72,8 \text{ mN/m}$ (valor indicado en la Tabla 2-2) a un valor de $84,4 \text{ mN/m}$, y *ii*) El ángulo de contacto entre la placa de oro y la solución de cianuro, con un valor de $83,51^\circ$, indica la persistencia del carácter parcialmente hidrofóbico de la superficie del oro.

Tabla 3-3: Parámetros de interacción interfacial para el sistema oro/solución cianurada convencional.

$\gamma_L [\text{mN/m}]$	θ°
84,8	83,51

Partiendo de un análisis de las curvas presentadas en las Figura 3-3 a la Figura 3-10, pueden estimarse las concentraciones de tensoactivo en las cuales el ángulo de contacto del sistema oro/solución de cianuración y tensión superficial de la solución de cianuración, son mínimos, y por tanto para dicha condición se espera que el área de interfase del sistema aumente, indicando la afinidad entre las fases.

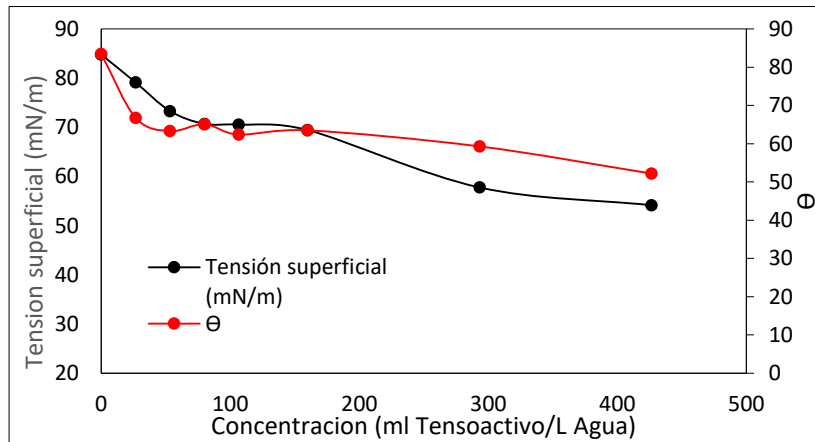
Figura 3-3: Curva de concentración micelar crítica y análisis de ángulo de contacto, oleato de potasio.



De la Partiendo de un análisis de las curvas presentadas en las Figura 3-3 a la Figura 3-10, pueden estimarse las concentraciones de tensoactivo en las cuales el ángulo de contacto del sistema oro/solución de cianuración y tensión superficial de la solución de cianuración, son mínimos, y por tanto para dicha condición se espera que el área de interfase del sistema aumente, indicando la afinidad entre las fases.

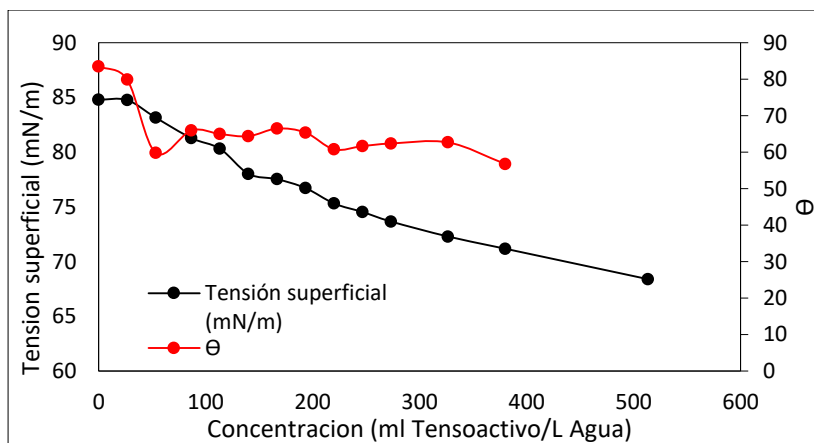
Figura 3-3, puede observarse que el valor mínimo de ángulo de contacto se logra a una concentración de $15 \text{ ml}_{\text{oleato de potasio}}/\text{L}_{\text{agua}}$, alcanzando la solución en este punto, una tensión superficial de $39,48 \text{ mN/m}$; puede notarse que para esta concentración la tensión superficial de la solución se comporta con una tendencia constante por lo que no se descarta la posibilidad de formación de micelas en este punto; sin mencionar, que, para valores de concentración superior a $15 \text{ ml}_{\text{oleato de potasio}}/\text{L}_{\text{agua}}$ la tasa de cambio del ángulo de contacto respecto a la concentración se vuelve positiva implicando un aumento del ángulo de contacto.

Figura 3-4: Curva de concentración micelar crítica y análisis de ángulo de contacto, etanol 70%.



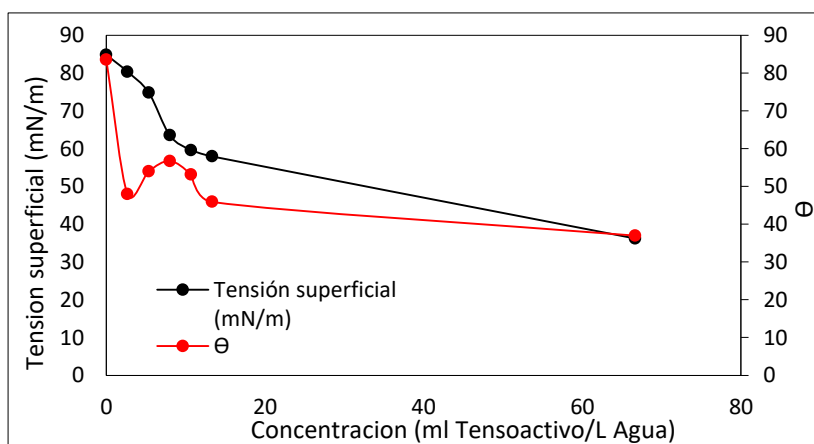
De la Figura 3-4, puede notarse que el valor mínimo de ángulo de contacto del sistema se da a una concentración de $426,66 \text{ ml}_{\text{Etanol}}/\text{L}_{\text{agua}}$, sin embargo, a una concentración de etanol de $53,33 \text{ ml}_{\text{Etanol}}/\text{L}_{\text{agua}}$, se obtiene un ángulo de contacto de $63,3^\circ$, lo anterior debido a que para concentraciones superiores a $53,33 \text{ ml}_{\text{Etanol}}/\text{L}_{\text{agua}}$ la tasa de disminución del ángulo de contacto con respecto a la concentración es muy pequeña y por tanto para lograr una mínima disminución del ángulo de contacto, será necesario la adición de una gran cantidad de tensoactivo.

Figura 3-5: Curva de concentración micelar crítica y análisis de ángulo de contacto, etilenglicol



De la Figura 3-5 puede observarse que existe un mínimo de ángulo de contacto a una concentración de $53,33 \text{ ml}_{\text{Etilenglicol}}/\text{L}_{\text{agua}}$, para concentraciones superiores a la anterior, el ángulo de contacto se mantiene relativamente constante, sin embargo la tasa de disminución de la tensión superficial con respecto a la concentración no disminuye hasta volverse aproximadamente una línea constante y por tanto la tensión superficial de la solución sigue disminuyendo con el aumento de la concentración con una tendencia lineal.

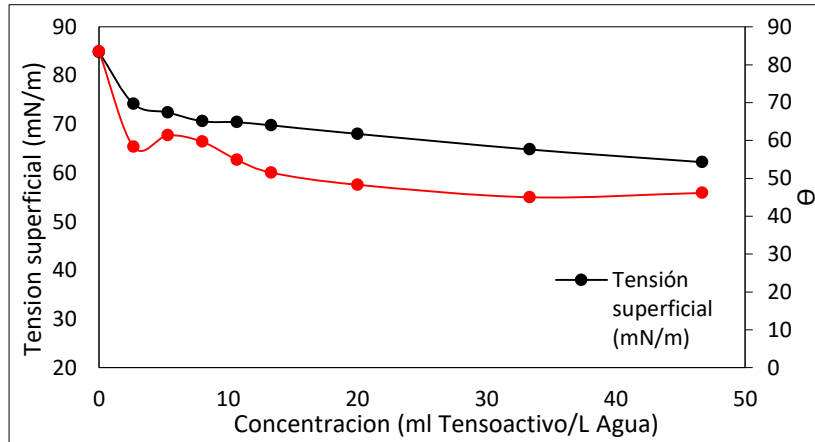
Figura 3-6: Curva de concentración micelar crítica y análisis de ángulo de contacto, MIBC.



De la Figura 3-6 se observa que se alcanza un mínimo de ángulo de contacto en simultáneo con la tensión superficial de la solución a una concentración de $66,67 \text{ ml}_{\text{MIBC}}/\text{L}_{\text{agua}}$, sin

embargo, para concentraciones inferiores a $13,33 \text{ ml}_{MIBC}/L_{\text{agua}}$, puede observarse que existen mínimos de tensión superficial y de ángulo de contacto; para concentraciones superiores a $13,33 \text{ ml}_{MIBC}/L_{\text{agua}}$ la tasa de disminución de ambos parámetros con respecto a la concentración es considerablemente baja.

Figura 3-7: Curva de concentración micelar crítica y análisis de ángulo de contacto, A 65.

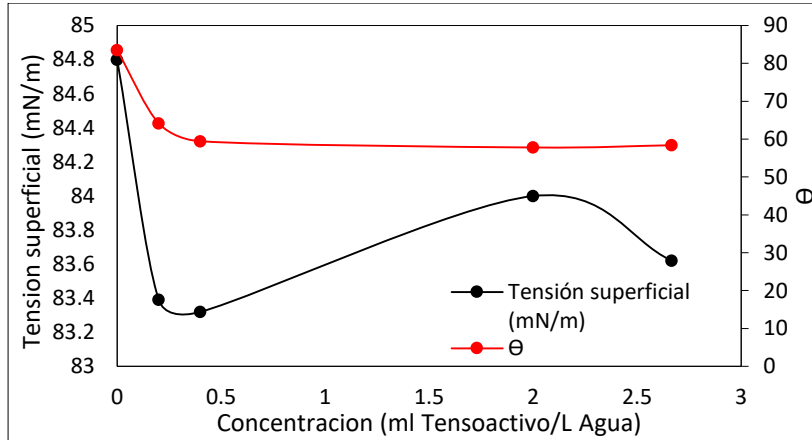


La Figura 3-7 muestra tanto para la curva de tensión superficial como para la de ángulo de contacto tasas de variación similares a partir de una concentración aproximada de $10,66 \text{ ml}_{A65}/L_{\text{agua}}$ y si bien a una concentración de $46,66 \text{ ml}_{A65}/L_{\text{agua}}$ se da el mínimo valor del ángulo de contacto y la tensión superficial, para valores superiores a una concentración de $2,67 \text{ ml}_{A65}/L_{\text{agua}}$ la tasa de disminución de ambos parámetros con respecto a la concentración no disminuye notablemente en comparación a valores de concentración inferiores, por lo que cualquier adición de tensoactivo no disminuirá de forma considerable los valores de ángulo de contacto y especialmente de tensión superficial cuyos valores se mantienen casi constantes para estas concentraciones.

En términos generales, de las Figura 3-3 a Figura 3-7 puede señalarse que la tendencia de las curvas de comportamiento de ángulo de contacto y tensión superficial tienen una tasa de disminución con respecto a la concentración similares, donde se puede distinguir una zona de tasa de disminución con respecto a la concentración alta, seguido de una segunda zona de tasa de disminución baja, en el punto de cambio de pendiente se encuentra el primer mínimo del ángulo de contacto, que suele darse a concentraciones inferiores a $15 \text{ ml}_{\text{tensoactivo}}/L_{\text{agua}}$ exceptuando para la curva del etilenglicol Figura 3-5; los reactivos que alcanzan un primer mínimo de ángulo de contacto con la menor adición de tensoactivo son A65 y MIBC; como se mencionó inicialmente la curva de tensión superficial

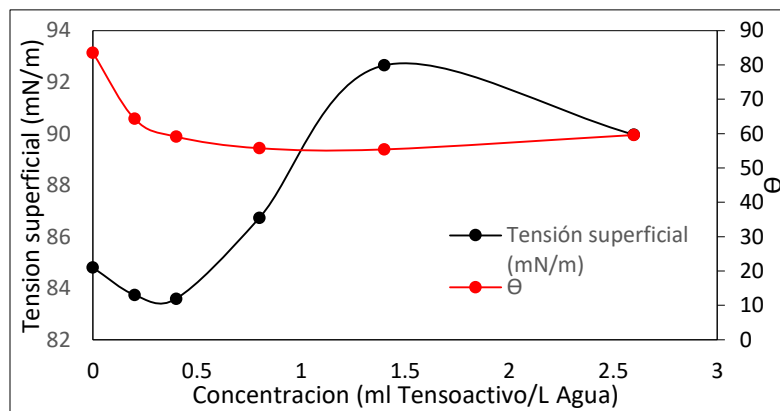
tiene un comportamiento similar a la del ángulo de contacto, sin embargo, para el etilenglicol la curva se comporta como monótonamente decreciente aun para concentraciones altas, de alrededor de $500 \text{ ml}_{\text{etilenglicol}}/\text{L}_{\text{agua}}$.

Figura 3-8: Curva de concentración micelar crítica y análisis de ángulo de contacto, ARAMIN 1.



De la Figura 3-8, puede notarse que la curva de ángulo de contacto alcanza rápidamente su valor mínimo en $58,4^\circ$ con una concentración de $0,4 \text{ ml}_{\text{ARAMIN 1}}/\text{L}_{\text{agua}}$ y para concentraciones superiores a este valor no se observa un cambio en el comportamiento del ángulo de contacto, ahora, si bien la tensión superficial también alcanza su valor mínimo de $83,32 \text{ mN/m}$ en esta concentración debe señalarse que para concentraciones superiores a la mencionada, la tensión superficial comienza a aumentar.

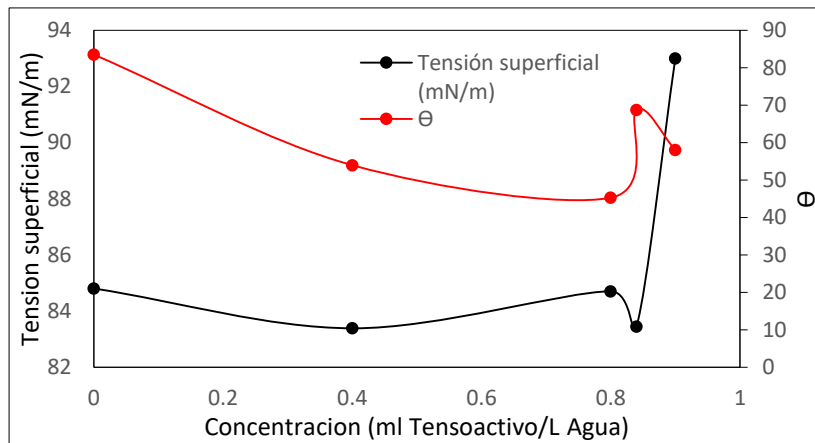
Figura 3-9: Curva de concentración micelar crítica y análisis de ángulo de contacto, ARAMIN 4.



La Figura 3-9, muestra que el tensoactivo ARAMIN 4 tiene un comportamiento similar al reactivo ARAMIN 2, alcanzando su mínimo de ángulo de contacto en un valor de $51,9^\circ$ con

una concentración de tensoactivo de $0,4 \text{ ml}_{\text{ARAMIN 4}}/\text{L}_{\text{agua}}$ y un incremento de la tensión superficial después de alcanzar su valor mínimo de $83,59 \text{ mN/m}$ para la misma concentración del mínimo de ángulo de contacto.

Figura 3-10: Curva de concentración micelar crítica y análisis de ángulo de contacto, ARAMIN 2.



De la Figura 3-10 puede notarse que el tensoactivo alcanza su valor mínimo de ángulo de contacto ($45,25^\circ$) de forma menos abrupta que los reactivos ARAMIN 1 y ARAMIN 2, por lo cual la concentración a la cual el sistema oro/solución alcanza el mínimo de ángulo ($0,8 \text{ ml}_{\text{ARAMIN 2}}/\text{L}_{\text{agua}}$) es mayor que la de los reactivos anteriormente mencionados, de forma similar se comporta la curva de tensión superficial con un valor mínimo de $83,59 \text{ mN/m}$.

Los resultados obtenidos para los reactivos proporcionados por la empresa AMTEX (ARAMIN 1, ARAMIN 2, ARAMIN 4), a diferencia de los 5 primeros tensoactivos, se caracterizan por tener un único valor mínimo dentro de las concentraciones analizadas, tanto para la curva de ángulo de contacto como para la de tensión superficial, puede notarse de las Figura 3-8 a Figura 3-10 que este valor se alcanza a concentraciones inferiores a $1 \text{ ml}_{\text{AREMIN}}/\text{L}_{\text{agua}}$, por lo que la tasa de disminución de estos parámetros con respecto a la concentración es mas alta que para los reactivos anteriores, sin embargo para los mínimos de tensión superficial debe señalarse que los valores obtenidos no distan en gran medida de la tensión superficial de una solución de cianuración convencional sin adición de tensoactivo, adicionalmente, después de alcanzar este mínimo, la tensión superficial de la solución comienza a aumentar.

3.2.2 Trabajo de adhesión y humectación

Si bien un análisis de la tensión superficial y ángulo de contacto es un buen indicador del comportamiento interfacial entre la superficie del oro y la solución de cianuración, la interacción de ambos parámetros debe ser analizada a través de la ecuación de Young, la cual hace referencia al balance de energías establecido en un sistema donde se forma una lente de fase acuosa sobre la superficie de un sólido con un líquido como se menciona en la sección 1.4.5, lo anterior debido a la relación que conservan estos parámetros a través de la tensión interfacial designada como $\gamma_{oro/solucion\ cianurada}$.

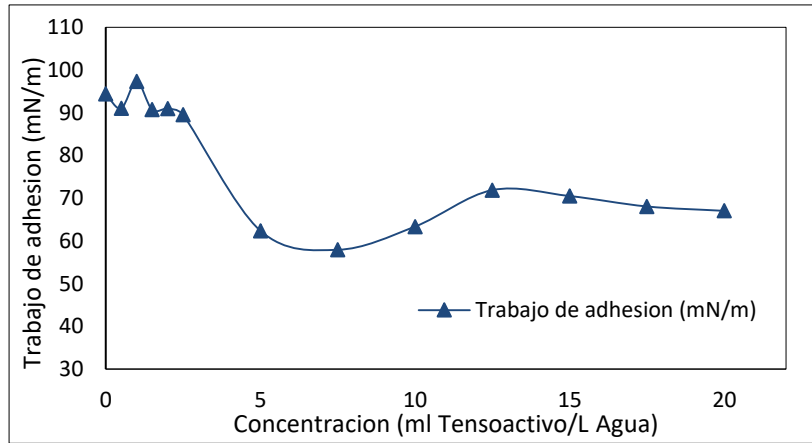
El parámetro de tensión interfacial será evaluado a través de la estimación del trabajo de adhesión (W_{ADH}) y la tensión de adhesión (A_{SLV}), debido a que brindan información mas directa de los estados energéticos del sistema, representando W_{ADH} la cantidad de energía necesaria para separar dos fases en contacto, de aquí que un valor de trabajo de adhesión alto implique mayor afinidad de fases para el sistema oro/solución de cianuración, pues indica que es necesario emplear mayor cantidad de energía para separar la fase acuosa de la superficie del sólido.

La Tabla 3-4 y las Figura 3-12 a Figura 3-18 indican los resultados obtenidos de la estimación del trabajo de adhesión en función de las mediciones realizadas de ángulo de contacto y tensión superficial para una solución convencional de cianuración y para la adición de diferentes cantidades de tensoactivo.

Tabla 3-4: Estimación de trabajo de adhesión para el sistema oro/solución cianurada convencional.

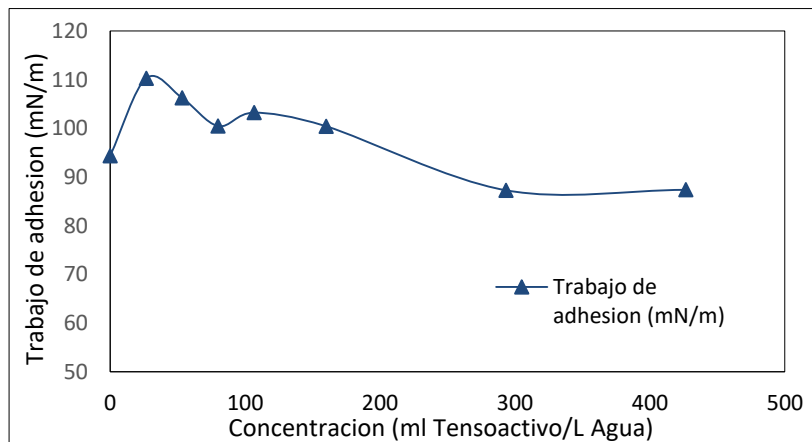
$W_{ADH}(mN/m)$	$A_{SLV}(mN/m)$
95,25	9,87

Figura 3-11: Estimación del trabajo de adhesión y su comportamiento en función de la concentración de tensoactivo, oleato de potasio



De la Figura 3-11, puede notarse que el máximo trabajo de adhesión ocurre alrededor de una concentración de $1 \text{ ml}_{\text{oleato de potasio}}/\text{L}_{\text{agua}}$, la curva conserva valores altos hasta una concentración de aproximadamente $2,5 \text{ ml}_{\text{oleato de potasio}}/\text{L}_{\text{agua}}$, valor de concentración cercano al rango donde comienza a disminuir el ángulo de contacto, puede notarse que para concentraciones superiores a $5 \text{ ml}_{\text{oleato de potasio}}/\text{L}_{\text{agua}}$, el trabajo de adhesión disminuye, siendo incluso menor que la condición inicial sin adición de reactivo, por lo que se espera que para este rango de concentraciones la afinidad superficial no sea muy alta.

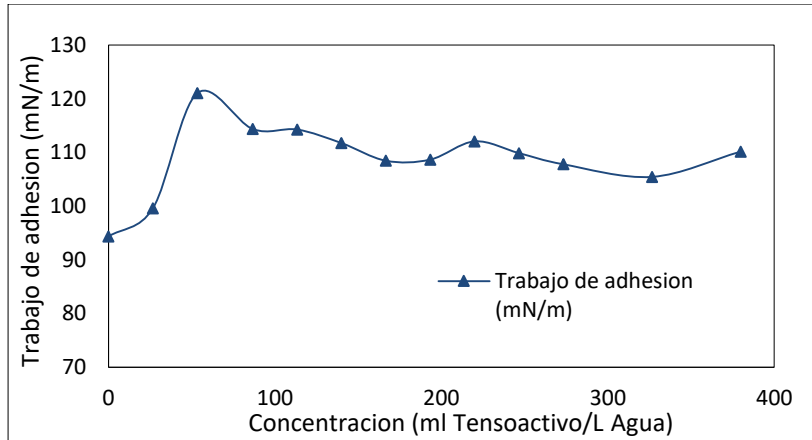
Figura 3-12: Estimación del trabajo de adhesión y su comportamiento en función de la concentración de tensoactivo, etanol 70%.



La Figura 3-12 muestra una curva cuyo máximo de adhesión se encuentra alrededor de una concentración de $26,67 \text{ ml}_{\text{etanol}}/\text{L}_{\text{agua}}$ y $106,67 \text{ ml}_{\text{etanol}}/\text{L}_{\text{agua}}$, valores que coinciden con los mínimos de ángulo de contacto descritos en la sección 3.2.1 para este reactivo,

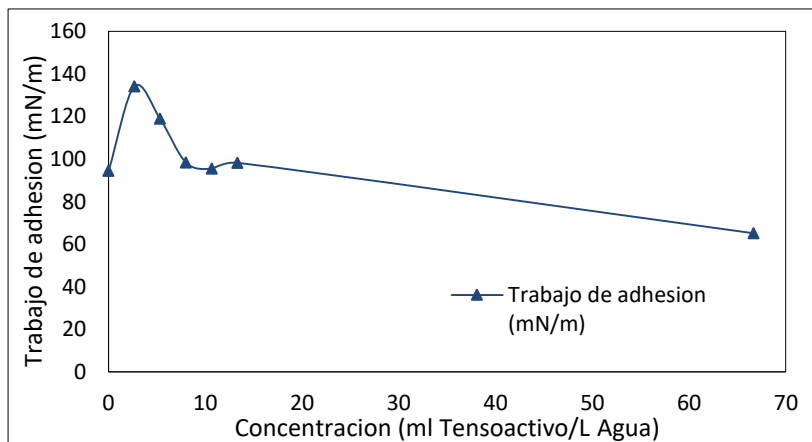
que, debe resaltarse, son valores de dosificación demasiado altos, para dichas condiciones la tensión de adhesión es superior a $26,67 \text{ mN/m}$, existe una disminución del trabajo de adhesión por debajo de la condición inicial a una concentración de $293,33 \text{ ml}_{\text{etanol}}/\text{L}_{\text{agua}}$.

Figura 3-13: Estimación del trabajo de adhesión y su comportamiento en función de la concentración de tensoactivo, etilenglicol.



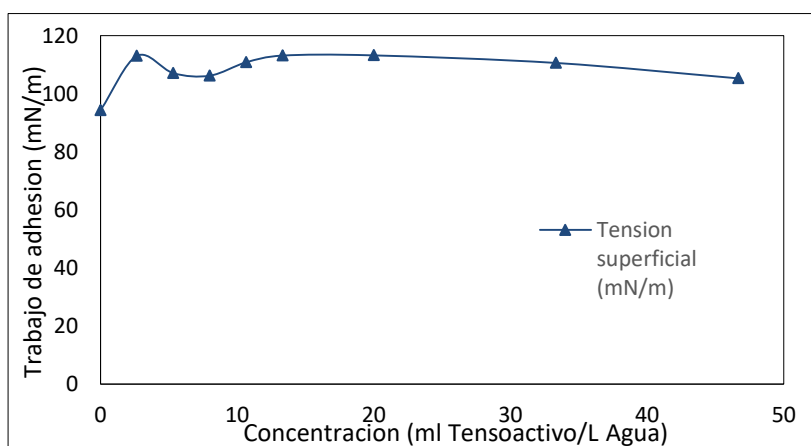
De la curva en la Figura 3-13 puede notarse que el trabajo de adhesión alrededor del rango de concentraciones analizado no varía notablemente, comportamiento similar al analizado en su curva de ángulo de contacto, por lo que no se espera una diferencia significativa al realizar las pruebas de cianuración con la adición de tensoactivo, también es de anotar que el parámetro de tensión de adhesión tiene una tasa de incremento muy baja a diferencia de los demás reactivos, los cuales con una pequeña adición de tensoactivo incrementan notablemente su tensión de adhesión.

Figura 3-14: Estimación del trabajo de adhesión y su comportamiento en función de la concentración de tensoactivo, MIBC



La Figura 3-14 muestra un pico de trabajo de adhesión para una concentración de $2,6 \text{ ml}_{MIBC}/L_{agua}$, valor que coincide con el mínimo de ángulo de contacto presentado en la curva de la sección 3.2.1, además de contar con una tensión de adhesión de $53,8 \text{ mN/m}$, valor que sobresale entre todos los reactivos, cabe mencionarse además que para una concentración de $8 \text{ ml}_{MIBC}/L_{agua}$ puede notarse una disminución del trabajo de adhesión de igual forma que para la curva de ángulo de contacto y para una concentración de $66,67 \text{ ml}_{MIBC}/L_{agua}$ el trabajo de adhesión cae por debajo del valor estimado para el sistema oro/solución de cianuro sin adición de tensoactivo.

Figura 3-15: Estimación del trabajo de adhesión y su comportamiento en función de la concentración de tensoactivo, A65

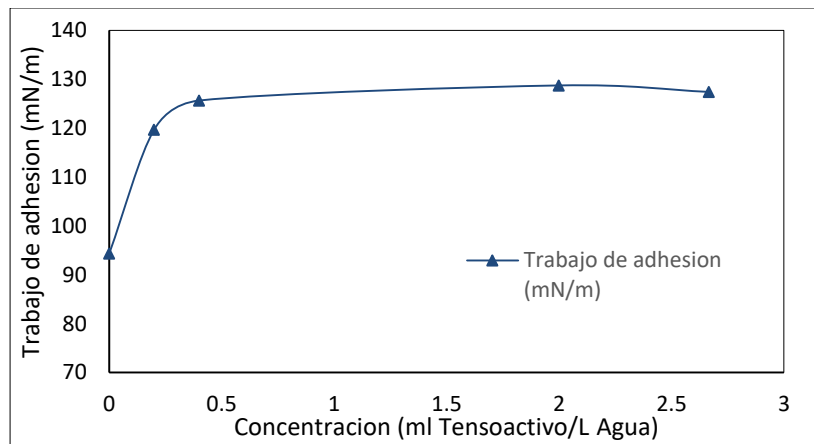


Para la curva de la Figura 3-15, se observa un máximo de trabajo de adhesión alrededor de una concentración de $2,67 \text{ ml}_{MIBC}/L_{agua}$ con un valor de tensión de adhesión de $38,93 \text{ mN/m}$, valor que coincide con el mínimo valor de ángulo de contacto, a diferencia de la mayoría de los reactivos anteriores la curva para el MIBC no muestra una disminución del trabajo de adhesión a partir de la adición de cierta cantidad de tensoactivo, hecho que se ve respaldado por la curva de ángulo de contacto, sin embargo la curva de tensión superficial tiene una tasa de reducción muy baja, por lo que es posible que a altas concentraciones se llegue a un punto de formación de micelas.

Un análisis global de las Figura 3-11 a Figura 3-15, permite establecer como conclusión para la adición de estos tensoactivos en la solución de cianuración, que, el trabajo de adhesión por lo general no coincide con valores extremos de los parámetros interfaciales (ángulo de contacto y tensión interfacial), sin embargo se observa la existencia de un pico de trabajo de adhesión W_{ADH} que por lo general coincide con el primer mínimo de la curva

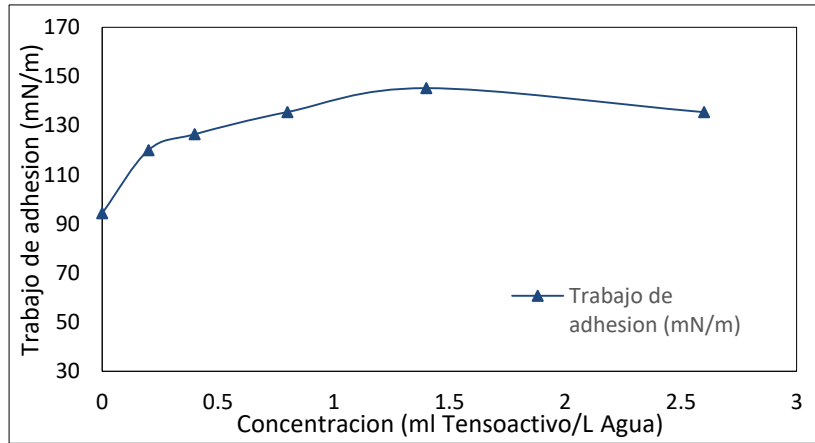
de ángulo de contacto, el cual ocurre a bajas concentraciones de tensoactivo, condición en la cual la tensión superficial no ha disminuido en gran medida; de aquí que pueda plantearse como situación ideal la adición de un reactivo que sin necesidad de disminuir en gran medida su tensión superficial, permita reducir de forma más notoria el ángulo de contacto del sistema oro/solución de cianuración, de tal forma que el trabajo de adhesión del sistema con la adición de dicho reactivo sea mucho mayor que para la situación convencional sin adición de reactivo, dicho lo anterior, se presentan los resultados obtenidos para los reactivos ARAMIN 1, ARAMIN 2 y ARAMIN 4 en las Figura 3-16 a Figura 3-18 cuyas curvas de trabajo de adhesión exhiben este comportamiento.

Figura 3-16: Estimación del trabajo de adhesión y su comportamiento en función de la concentración de tensoactivo, ARAMIN 1.



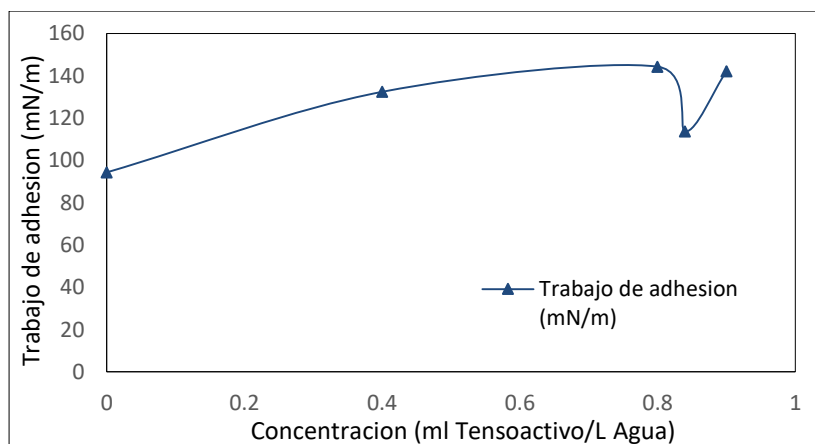
Puede observarse que en la Figura 3-16, se presenta un máximo de trabajo de adhesión alrededor de $0,4 \text{ ml}_{\text{ARAMIN 1}}/\text{L}_{\text{agua}}$ el cual se mantiene aproximadamente constante en todo el rango de concentraciones analizado, es de señalar además que este máximo coincide con el mínimo de ángulo de contacto y además con el mínimo conseguido por la tensión superficial, que con un valor de $83,32 \text{ mN/m}$ que no es un valor bajo de tensión superficial se llega a un valor promedio de $125,4 \text{ mN/m}$ para el trabajo de adhesión en este rango de concentraciones.

Figura 3-17: Estimación del trabajo de adhesión y su comportamiento en función de la concentración de tensoactivo, ARAMIN 4.



La Figura 3-17 muestra que no existe un cambio abrupto del trabajo de adhesión con las primeras adiciones de reactivo, en contraposición con otros reactivos, sin embargo, la tendencia del trabajo de adhesión es creciente conforme se adiciona el reactivo, el máximo valor señalado para la curva se encuentra en una concentración de $1,4 \text{ ml}_{\text{ARAMIN 4}}/\text{L}_{\text{agua}}$, si bien en este punto el ángulo de contacto es mínimo la tensión superficial ha aumentado incluso por encima del valor inicial de la solución de cianuro, por lo que se señala un punto con una concentración de $0,4 \text{ ml}_{\text{ARAMIN 4}}/\text{L}_{\text{agua}}$ que no difiere en gran medida en el valor de trabajo de adhesión para la concentración de $1,4 \text{ ml}_{\text{ARAMIN 4}}/\text{L}_{\text{agua}}$.

Figura 3-18: Estimación del trabajo de adhesión y su comportamiento en función de la concentración de tensoactivo, ARAMIN 2.



La Figura 3-18 exhibe un comportamiento de la curva de trabajo de adhesión similar al de la curva de ángulo de contacto y de tensión superficial, el cual indica un cambio abrupto

en la concavidad de las curvas después de una concentración de alrededor de $0,8 \text{ ml}_{\text{ARAMIN 4}}/\text{L}_{\text{agua}}$, lo cual implica que después de este punto el trabajo de adhesión se reduce coincidiendo con un aumento de la tensión superficial y del ángulo de contacto.

De forma general, de las Figura 3-11 a Figura 3-18 puede notarse que la curva de trabajo de adhesión pasa por un máximo, donde se espera no solo que el contacto entre la superficie de la placa de oro y la solución de cianuración sea máximo, sino, además que la afinidad de las fases sea máxima, con la idea de aumentar la fuerza de adsorción de especies CN^- y O_2 , siendo este punto, la condición óptima de concentración para realizar las pruebas de cianuración, por lo que en la Tabla 3-5 se indican las concentraciones seleccionadas en función de los parámetros de trabajo de adhesión y tensión de adhesión. Si bien para muchos de los reactivos solo existía un máximo de trabajo de adhesión, se elige: *i*) concentración donde se da el máximo trabajo de adhesión y *ii*) concentración mayor a la anterior que conserve tendencia de valores altos de trabajo de adhesión, lo anterior con el propósito de evaluar el efecto de la concentración de reactivo sobre la extracción durante la cianuración.

Tabla 3-5: Resumen de condiciones superficiales e interfaciales del sistema oro/solución de cianuro para concentraciones óptimas de tensoactivo.

Reactivo	Concentración [ml/L _{agua}]	γ_L (mN/m)	θ°	W_{ADH} (mN/m)	A_{SLV} (mN/m)
-	0	84,8	83,51	95,25	9,87
Oleato de potasio	1	76,58	68,9	104,15	27,57
	2,5	64,04	60,5	95,57	31,53
Etanol 70%	26,67	79,12	63,00	115,04	35,92
	106,67	70,55	57,3	108,66	38,11
Etilenglicol	53,33	83,16	72,5	108,16	25,00
	246,67	74,54	61,7	109,87	35,33
MIBC	2,67	80,33	47,95	134,13	53,80
	13,33	57,92	45,9	98,23	40,30
A65	2,67	74,19	58,35	113,12	38,93
	10,67	70,42	54,9	110,91	40,49
ARAMIN 1	0,2	83,39	64,15	119,75	36,36
ARAMIN 4	0,4	83,59	59,1	126,52	42,93
	1,4	92,65	55,4	145,26	52,61
ARAMIN 2	0,4	83,38	53,95	132,44	49,07
	0,8	84,7	45,25	144,33	59,63

Cabe resaltar que los trabajos de adhesión de diferentes reactivos no son comparables entre sí, debido a que este parámetro hace referencia a un estado de transición, un cambio energético (ΔG), de forma que depende de un estado inicial I donde las fases se

encuentran en contacto (tensión interfacial del sistema oro/solución de cianuración) y de un estado final II, donde las fases se encuentran completamente separadas (energía libre superficial del oro y tensión superficial de solución de cianuración), sin embargo el parámetro tensión de adhesión se define de forma estática, estando en función únicamente del ángulo de contacto del sistema y de la tensión superficial, por lo que es más comparable entre reactivos.

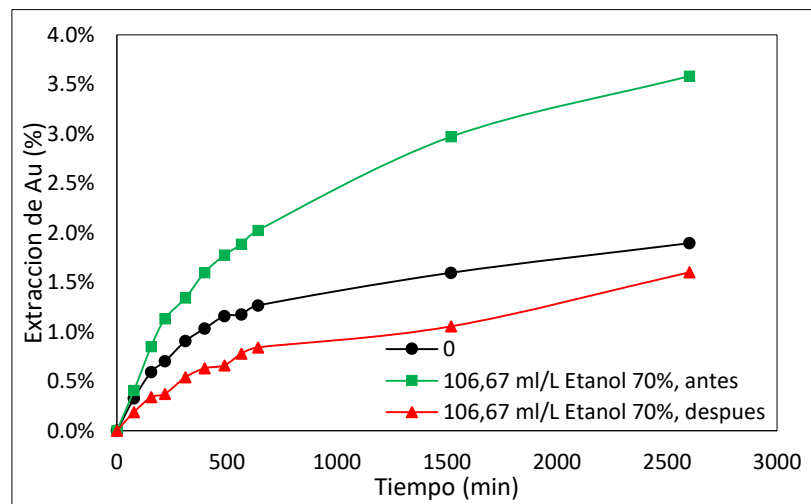
3.3 Pruebas de extracción

Con el propósito de evaluar la eficiencia del trabajo de adhesión como parámetro de alto grado de influencia en el desarrollo de la interacción superficial entre fases, se hacen pruebas de cianuración para las condiciones de concentración de reactivo seleccionadas en el inciso 3.2.2.

De las Figura 3-19 - Figura 3-27, puede notarse que los factores orden de adición y concentración de tensoactivo, tienen un efecto significativo sobre la tasa de extracción de oro en el proceso de lixiviación, variables como velocidad de agitación permanecen constantes durante la prueba a una velocidad de 850 rpm, de forma que esta etapa de transporte de masas no se transforme en un limitante para la cinética de la reacción global.

3.3.1 Efecto del orden de adición de tensoactivo

Figura 3-19: Cinética de cianuración, adición de reactivo previo a adición de placa de oro.



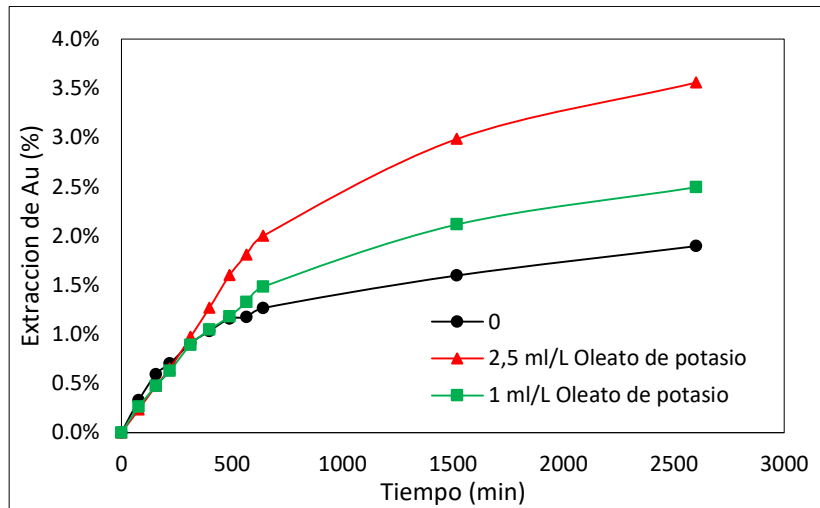
En la Figura 3-19 se indica que el máximo índice de extracción de oro alcanzado corresponde a la prueba 2, con un valor de 3,58%, logrando extraer 1,89 veces lo extraído en la prueba 1 de cianuración convencional. Ahora, si bien los resultados de la prueba 3 muestran un comportamiento cinético similar a los resultados arrojados por la prueba 1 para tiempos de cianuración superiores a 8 horas, para las primeras horas de la prueba la tasa de extracción fue 1,5 veces menor que la de la prueba 1 ($3 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$), generando como consecuencia directa una extracción máxima de 1,60% para la prueba 3. Es de notar que los parámetros interfaciales de ángulo de contacto y tensión superficial de la solución son los mismos para la prueba 2 y 3, sin embargo las condiciones iniciales de acondicionamiento son diferentes para cada una de las pruebas, como se indica en el diagrama de flujo de la Figura 2-3 de la sección 2.6.1, lo cual pudo generar el establecimiento de diferentes tipos de equilibrio, explicándose la disminución de la tasa de extracción, debido a la disminución de la afinidad representada por el trabajo de adhesión entre la superficie del oro y la solución de cianuro, causada por la adsorción de tensoactivo en la interfase sólido - líquido en lugar de la interfase líquido - gas, dando lugar a un escenario de hidrofobización de la superficie de la placa de oro, que disminuye la disponibilidad de sitios reactivos en la superficie y por tanto impide/dificulta la adsorción de especies CN^- y O_2 necesarias para llevar a cabo la reacción de lixiviación.

Con el propósito de evitar la hidrofobización del frente de reacción, por algún tipo de afinidad que pueda existir entre el reactivo y el oro, las pruebas se llevan a cabo con un acondicionamiento previo de la solución de cianuración en presencia del reactivo tensoactivo con un tiempo de agitación de 5 min.

3.3.2 Efecto de la concentración de tensoactivo

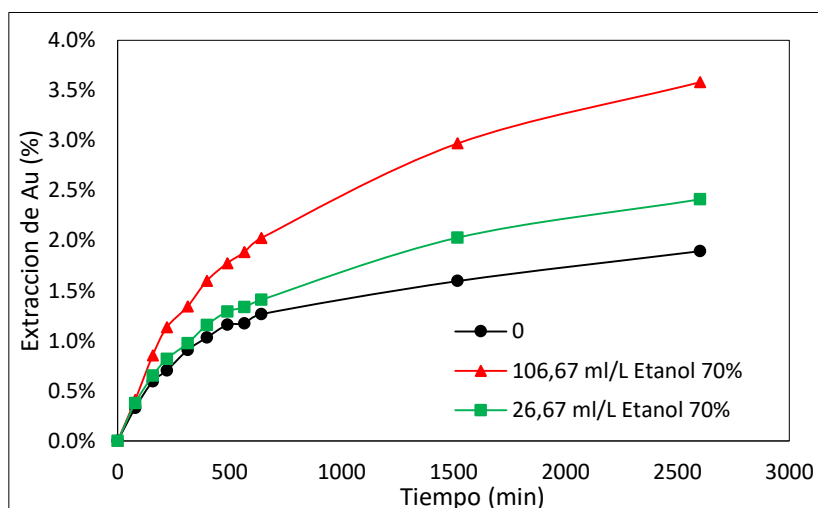
Las Figura 3-19-Figura 3-27, ilustran la disolución de la placa de oro de alta pureza en presencia de los reactivos de carácter tensoactivo y los proporcionados por la empresa AMTEX, se analiza la extracción de oro a través del índice metalúrgico de recuperación de metal, para diferentes condiciones de concentración del reactivo

La máxima extracción alcanzada por la cianuración convencional es de 1,89%, con una tasa inicial de extracción de alrededor de ($2 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$), la cual disminuye por un factor de 6,67 veces de la tasa inicial llegando a un valor de ($3 \times 10^{-6} \text{ min}^{-1}$), los resultados tienen una desviación estándar de 0,069%.

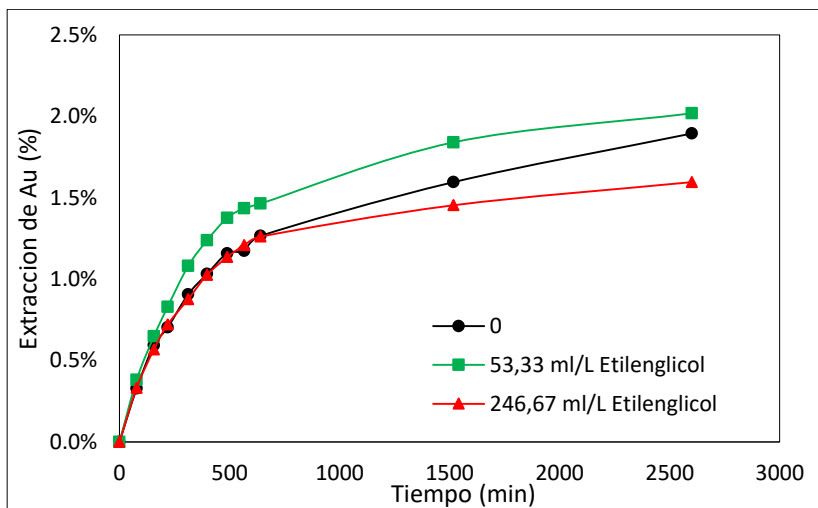
Figura 3-20: Cinética de extracción de Au, oleato de potasio.

De acuerdo con la Figura 3-20 la extracción de Au más alta es alcanzada por la condición 3, de alta concentración de tensoactivo, la cual con un valor de 3,56% es alcanzada gracias a la tasa de extracción alcanzada en las 10 primeras horas de lixiviación ($3 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$) con un comportamiento aproximadamente lineal, en contraposición con las condiciones 1 y 2 cuyas tasas son 1,5 veces menores que la de la condición 3. Para todas las condiciones puede notarse que alrededor de las 10h la tasa de extracción disminuye, sin embargo, la condición 3 sigue conservando una tasa 1,6 veces mayor que las pruebas con menor concentración de tensoactivo; es de anotar, que los resultados para esta condición fueron menos reproducibles que los de la prueba 1 y 2 con una desviación estándar de 0,243%. Ahora, si bien, la condición de máximo desempeño no coincide con el tope máximo del trabajo de adhesión entre los valores altos observados, si coincide con el valor mínimo del ángulo de contacto en el rango de trabajos de adhesión altos analizados, sin mencionar, que para esta condición la tensión de adhesión es mayor que para la condición 2.

Figura 3-21: Cinética de extracción de Au, etanol 70%

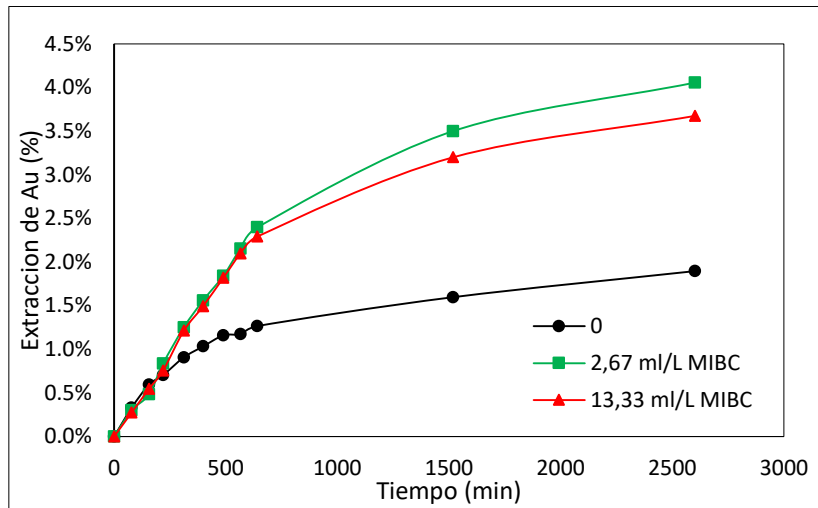


La Figura 3-21 muestra un comportamiento menos lineal de la cinética de extracción acercándose más a un comportamiento logarítmico, en comparación de la prueba con oleato de potasio, la máxima extracción es alcanzada por la condición 3 de alta concentración de tensoactivo con un valor de 3,58%, sin embargo, debe tenerse en mente que alcanzar esta condición implica tener una solución con un contenido de etanol correspondiente a un 10%, dosificación que debe considerarse alta en comparación con la concentración estándar máxima de los demás reactivos, sin mencionar la alta tasa de evaporación de este reactivo, debido a su baja presión de vapor lo que ocasiona el aumento progresivo de la tensión superficial de la solución. Al igual que para el oleato de potasio, la máxima condición de concentración si bien tuvo la máxima extracción promedio, la reproducibilidad es menor que las de las condiciones 1 y 2 con un valor de desviación estándar de 0,29%, nuevamente la máxima extracción es lograda no por el máximo trabajo de adhesión, pero si por el mínimo ángulo de contacto en el rango de concentraciones logradas para altos trabajos de adhesión, valores respaldados además por la tensión de adhesión.

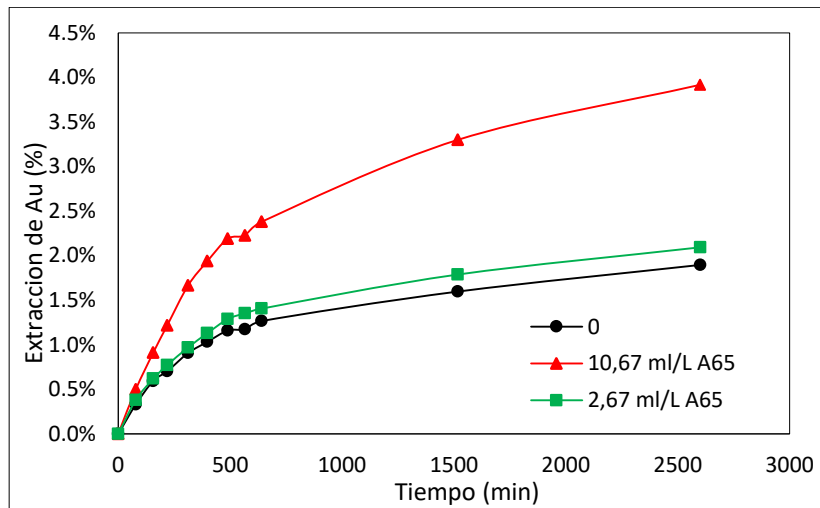
Figura 3-22: Cinética de extracción de Au, etilenglicol.

La Figura 3-22 muestra un comportamiento poco destacable, considerando que para los reactivos anteriores ambas condiciones de concentración de reactivo dieron como resultado porcentajes de extracción mayores que la cianuración convencional, aquí, si bien la condición 2 obtiene la mayor extracción, no difiere notablemente del valor promedio obtenido para la cianuración convencional (1,89%). Puede decirse que en las primeras 8 horas de lixiviación la adición de una baja concentración de tensoactivo eleva la tasa de extracción promedio hasta un valor de $(3 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1})$, pero para tiempos posteriores, la tasa de extracción decrece de tal forma que la curva tiene el mismo comportamiento que exhibe la cianuración convencional. Por otro lado, la condición 3 llega a una extracción 1,19 veces más baja que la extracción máxima obtenida por la cianuración convencional, debe considerarse que, si bien para esta condición las estimaciones de trabajo de adhesión eran mayores a la convencional, el ángulo de contacto muestra un pequeño incremento para concentraciones superiores a $220 \text{ ml}_{\text{etilenglicol}}/\text{L}_{\text{agua}}$. Como se mencionó en la sección 3.2.2 para este reactivo no se esperaban resultados positivos, sin mencionar, que una concentración de $246,67 \text{ ml}_{\text{etilenglicol}}/\text{L}_{\text{agua}}$, es una dosificación que siendo alta no representaba un cambio significativo en la tensión superficial de la solución.

Figura 3-23: Cinética de extracción de Au, MIBC.



La Figura 3-23 muestra que la adición de tanto bajas como altas concentraciones de tensoactivo eleva considerablemente la tasa de extracción especialmente durante las primeras 10 horas, alcanzando una tasa de $(4 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1})$ para ambas condiciones, posterior a las 10 horas de lixiviación la tasa de lixiviación decrece a $(8 \times 10^{-6} \text{ min}^{-1})$ para la condición 2 que logra alcanzar una extracción de oro máxima 2,14 veces mayor que la obtenida a través de cianuración convencional, esta condición coincide con el máximo de trabajo de adhesión establecido, el mínimo valor de ángulo de contacto y la máxima tensión de adhesión, cabe resaltar además que estas condiciones superficiales son alcanzadas con bajas concentraciones de tensoactivo, después de las 10h la tasa de extracción de la condición 3 disminuye 1,14 veces por debajo de la condición 2 alcanzando una extracción máxima de oro de 3,676%, los resultados correspondientes a esta prueba tienen una desviación estándar de 0,18%.

Figura 3-24: Cinética de extracción de Au, A65.

A diferencia del tensoactivo MIBC y considerando que ambos son empleados como espumantes de procesos de flotación, la Figura 3-24 muestra que la condición baja de tensoactivo no tiene gran efecto diferencial contra los resultados obtenidos para una cianuración convencional, caso contrario de la condición 2 de alta concentración de reactivo, en la cual se tiene un comportamiento cinético aproximadamente lineal durante las 10 primeras horas con una tasa de extracción de alrededor de $(4 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1})$ para en tiempos superiores disminuir a una tasa de $(8 \times 10^{-6} \text{ min}^{-1})$, los resultados de la condición 3 conservan la tendencia de ser menos reproducibles que las condiciones 1 y 2, con una desviación estándar de 0,087%

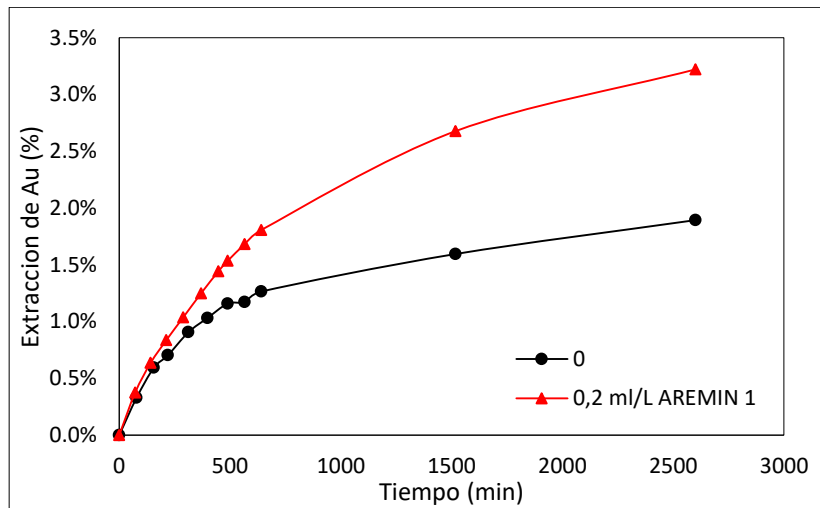
El comportamiento que exhiben las curvas de extracción para los primeros 5 reactivos de carácter tensoactivo, es muy similar a la cinética de lixiviación demostrada por la cianuración convencional, la cual obedece a: *i)* zona 1: tiempos de alta tasa de extracción observada entre las primeras 8 a 10 h y *ii)* zona 2: tiempos de disminución de tasa de extracción con respecto a las primeras horas de cianuración, donde la velocidad de cianuración es casi 6 veces menor que para la zona 1.

Siendo las máximas extracciones valores promedio de 3,99% en un tiempo de prueba de 43,35 horas, alcanzadas por los tensoactivos con acción espumante A65 y MIBC, puede inferirse, que a la luz de los comportamientos fisicoquímicos de las energías superficiales, el aumento de tasa de extracción con respecto a la prueba de cianuración convencional, se puede deber a: *i)* incremento de la tasa de extracción debido a la adición de tensoactivo y *ii)* la disminución de velocidad de cianuración no es tan fuerte como para la cianuración

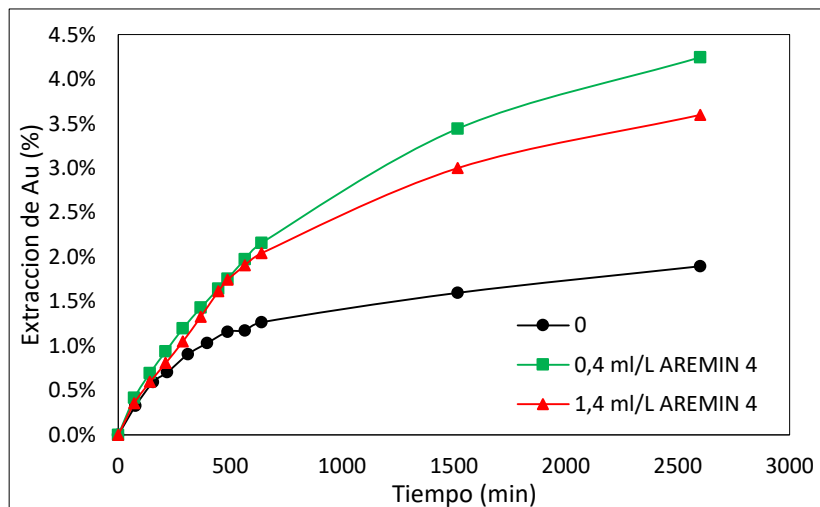
convencional. Todas las pruebas tienen buena reproducibilidad con una desviación estándar no mayor a 0,3%.

Es de anotar como conclusión general para este grupo de reactivos, que, como regla general se cumple que el incremento de trabajo de adhesión en el sistema oro/solución de cianuración favorece la extracción, y si bien las condiciones óptimas de dosificación en algunos casos no coincidían con el pico máximo de trabajo de adhesión, si coincidían con alguna de las siguientes condiciones de fisicoquímica superficial: *i)* Angulo de contacto mínimo, *ii)* Tensión de adhesión máxima, dejando claro que ambas condiciones se cumplen en un rango de concentración de tensoactivo donde se estiman trabajos de adhesión mucho mayores que el valor estimado para la cianuración convencional. Ahora, el parámetro de tensión superficial global de la solución cianurada si bien no fue determinante a la hora de establecer algún tipo de condición, si establece un límite de dosificación para los reactivos, como pudo observarse para los resultados obtenidos para la cianuración asistida por etilenglicol, pues en un principio/inicialmente se esperaba que una disminución considerable de la tensión superficial de la solución implicara el aumento de extracción; sin embargo pudo notarse que no fue necesario la disminución considerable de tensión superficial para alcanzar altos valores del parámetro trabajo de adhesión, siendo tal el punto en el que los mayores trabajos de adhesión son alcanzados cuando la tensión superficial permanece cercana a la tensión de una solución sin adición de tensoactivo, mientras su ángulo de contacto sufre un incremento, esto puede deberse a que la disminución de tensión se da solo en una de sus componentes, específicamente componente iónica, se hace necesario así posteriormente analizar las componentes de la tensión (iónica y de dispersión) de forma que se pueda establecer una relación entre las componentes de la solución y las componentes del sólido.

A continuación, se muestran los resultados obtenidos para los reactivos proporcionados por la empresa AMTEX

Figura 3-25: Cinética de extracción de Au, ARAMIN 1.

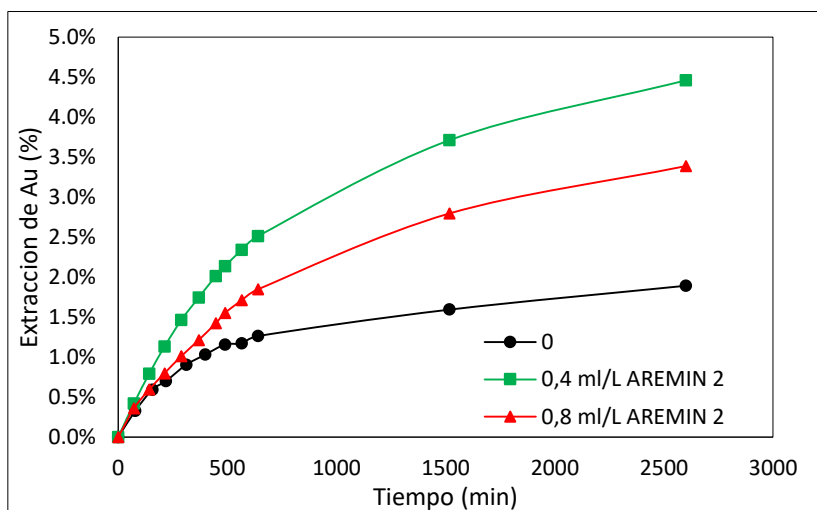
De la Figura 3-25 puede notarse que la tasa de extracción durante las primeras 10 horas, conserva una tasa de lixiviación de alrededor de $3 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ y en horas posteriores disminuye a un valor de $7 \times 10^{-6} \text{ min}^{-1}$, comportándose de forma similar a los reactivos tensoactivos con mejor desempeño (Etanol 70%, MIBC, A65), lo anterior considerando que la dosificación suministrada de ARAMIN 1 no disminuyó de forma representativa la tensión superficial de la solución, pero con esta pequeña adición de reactivo se alcanzaron ángulos de contacto similares a los obtenidos por los 5 primeros reactivos de carácter tensoactivo.

Figura 3-26: Cinética de extracción de Au, ARAMIN 4.

Con una tasa inicial de lixiviación de $8 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$, la Figura 3-26 señala que la máxima extracción (4,25%) alcanzada por la asistencia del ARAMIN 4, se debe a la condición 2 de

dosificación baja de reactivo, sin embargo, ambas condiciones de adición de reactivo (2 y 3) tienen una tasa inicial de lixiviación de $8 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$, la cual disminuye después de las primeras 10 horas, pero para la condición 2 es 3,33 veces mayor que la velocidad de lixiviación de la cianuración convencional en este rango de tiempo.

Figura 3-27: Cinética de extracción de Au, ARAMIN 2.



De la Figura 3-27 puede notarse que la máxima extracción alcanzada es de 4,46% para la condición 2 de baja dosificación de reactivo, con el mejor desempeño obtenido por las pruebas de ARAMIN se estima una velocidad de extracción inicial de alrededor de $4 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$, similar a los resultados obtenidos para MIBC y A65, sin embargo la disminución de la tasa de lixiviación después de las 10h no es tan alta como para los mencionados tensoactivos, la cual alcanza un valor de $1 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$, este máximo desempeño corresponde con valores bajos de ángulo de contacto, altos de tensión de adhesión y trabajo de adhesión, pero especialmente coincide con el menor valor alcanzado por la tensión superficial; sin embargo el conocimiento de su desempeño es parcial, debido a que no se conoce de forma concreta su composición, por lo tanto el comportamiento de su fisicoquímica superficial es parcialmente incierto.

A diferencia de las curvas de extracción ilustradas por las primeras figuras, puede notarse que los reactivos ARAMIN si bien tienden a tener un comportamiento similar al de los primeros 5 reactivos de carácter tensoactivo, la disminución de la tasa de extracción después de las 8 horas no es tan alta en comparación del grupo de reactivos anteriores, lo que permite que estos reactivos alcancen valores de extracción un poco más altos para los mismos tiempos de cianuración de las demás pruebas. Para estos reactivos si bien los

altos valores de extracción corresponden a valores altos de trabajo de adhesión y ángulo de contacto, se ven notoriamente limitados por los valores de tensión superficial, coincidiendo los valores de máxima extracción, con el mínimo valor de tensión superficial alcanzado por la solución.

Como se dijo anteriormente, de la imposibilidad de comparar trabajos de adhesión entre soluciones, en la Tabla 3-6 se compara la tensión de adhesión para cada uno de los reactivos en contraposición con su respectivo trabajo de adhesión.

Tabla 3-6: Resumen de extracciones máximas de cianuración en función de W_{ADH}

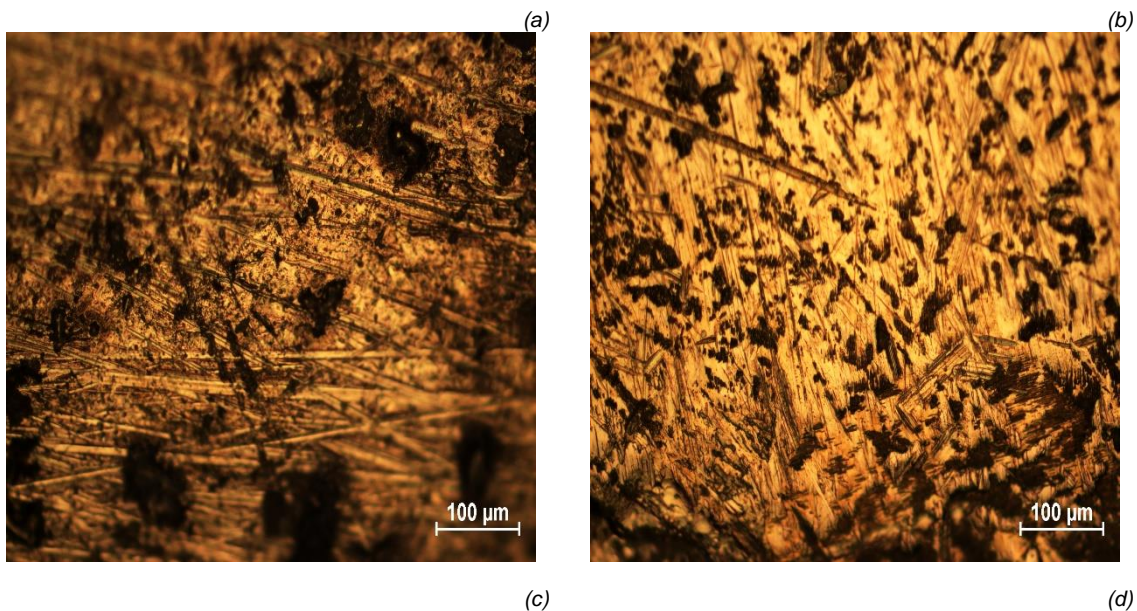
Reactivo	Concentración [ml/L_{agua}]	W_{ADH}(mN/m)	A_{SLV}(mN/m)	Extracción máxima de Au
-	0	95,25	9,87	1,895%
Oleato de potasio	1	104,15	27,57	2,495%
	2,5	95,57	31,53	3,558%
Etanol 70%	26,67	115,04	35,92	2,412%
	106,67	108,66	38,11	3,583%
Etilenglicol	53,33	108,16	25,00	2,018%
	246,67	109,87	35,33	1,596%
MIBC	2,67	134,13	53,80	4,056%
	13,33	98,23	40,30	3,676%
A65	2,67	113,12	38,93	2,094%
	10,67	110,91	40,49	3,917%
ARAMIN 1	0,2	119,75	36,36	3,22%
ARAMIN 4	0,4	126,52	42,93	4,25%
	1,4	145,26	52,61	3,60%
ARAMIN 2	0,4	132,44	49,07	4,46%
	0,8	144,33	59,63	3,39%

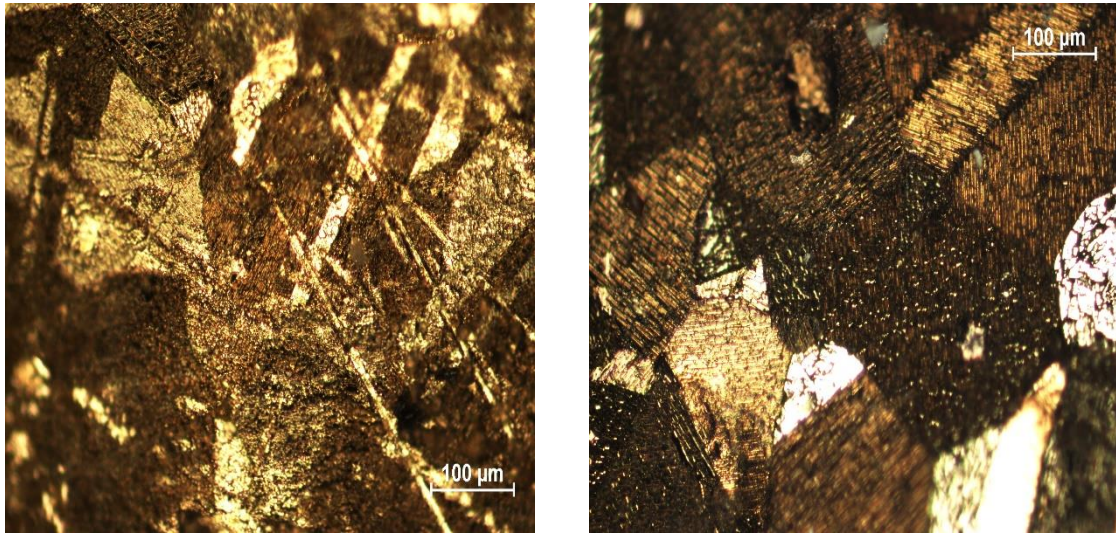
De los resultados analizados en la sección 3.2.2, puede notarse que el aumento de trabajo de adhesión debido a la modificación de propiedades superficiales del sistema oro/solución de cianuración (tensión superficial), generan un efecto positivo sobre la cinética de lixiviación del oro, alcanzando, hasta el doble de oro extraído para los resultados más destacables. Como parámetro de control entre las soluciones, la tensión de adhesión, que relaciona directamente las variables superficiales de tensión superficial de la solución y ángulo de contacto del sistema, logra predecir/determinar las condiciones de las pruebas de cianuración con el mejor desempeño de extracción y que además coinciden con valores máximos de trabajo de adhesión dentro de los rangos de concentración analizados. De aquí que pueda concluirse que la manipulación de parámetros superficiales de alguna de las fases del sistema oro – solución de cianuración (siendo el caso en consideración el

cambio de tensión superficial de la solución de lixiviación) altere de tal forma el equilibrio interfacial del sistema que el desempeño de la cianuración se vea beneficiado.

Es de notar como nota final, que después de realizadas pruebas de cianuración, algunas de las placas de oro exhiben su estructura interna de grano, en mayor o menor grado de exposición según el alcance de la lixiviación; estas áreas cristalinas son visibles al ojo humano y magnificadas a través de un microscopio óptico de luz reflejada E200 con objetivo 25x perteneciente a la facultad de minas; , se hace una limpieza leve de la superficie con el objetivo de observar la alteración de la superficie generada únicamente por efecto de la cianuración. No se debe olvidar que todas las placas empleadas para las pruebas de cianuración provienen de una misma placa madre cuya composición es señalada en la Tabla 2-1.

Figura 3-28: Estructura interna de grano placa de oro fundido (a) Sin lixiviar, (b) Cianuración convencional, (c) cianuración asistida con oleato de potasio, (d) cianuración asistida con MIBC.





De la Figura 3-28(a) puede notarse como para una placa de oro fundido sin tratamiento no se observan áreas cristalinas (granos) expuestas que muestren la interacción del metal entre sí y con otros componentes, puede notarse que si bien la Figura 3-28(b) corresponde a una cianuración convencional que alcanza una extracción máxima de oro de 1,89%, no se alcanzan a visibilizar ningún tipo de grano, límite de borde que detallen de alguna forma la estructura interna cristalina de la placa de oro, pero pueden notarse zonas ligeramente corroídas, caso contrario ocurre para las Figura 3-28(c) y Figura 3-28(d) donde se alcanzan a apreciar claramente bordes de grano, en mayor proporción para la placa cianurada con asistencia de MIBC, cuya extracción máxima alcanza un valor de 4,056% el cual corresponde al consumo progresivo del área superficial de la placa de oro

4. Discusión general

La cianuración es un proceso que consiste en lixiviar minerales auríferos con una solución diluida de cianuro; el cianuro disuelve el oro formando complejos, con una cinética de reacción que se ve afectada principalmente por el área superficial expuesta de oro, concentración de reactivos, composición del mineral y tiempo. El proceso de cianuración se puede caracterizar bajo el modelo cinético de núcleo reaccionante sometido a un control mixto, donde predominan las fases: i) de difusión de reactivos (CN^- y O_2) hacia la superficie de la partícula de oro y ii) la reacción química llevada a cabo en la interfase sólido-líquido, como primera fase del mecanismo de reacción la etapa de transferencia de masa ha sido ampliamente estudiada, siendo quizás el paso mejor comprendido de toda la secuencia de reacción global, sin embargo se ha prestado relativamente poca atención a los mecanismos de reacción detallados de la cinética intrínseca la cual puede involucrar procesos como: hidroxilación e hidratación superficial en sitios favorables, adhesión y adsorción de reactivos sobre superficie de la partícula de oro en sitios reactivos, procesos que de no solo retardan la cinética de la reacción sino que pueden llegar a inhibir la misma extracción del oro. (Sohn & Wadsworth, 1979)

Considerando que los sitios reactivos de superficie de la partícula son el lugar donde se lleva a cabo esta etapa de reacción electroquímica que tiene como resultado la disolución y acomplejación del ion aurífero, se puede inferir que la cianuración es un proceso altamente dependiente de las características de la interfaz sólido-líquido. Con esto en mente, bajo condiciones de carácter superficial controladas, es posible alcanzar tasas mayores de cianuración para oro nativo.

Como mecanismo de acción del reactivo sobre la solución de cianuración, se propone el aumento de trabajo de adhesión entre la fase sólida, superficie de placa de oro y la fase

acuosa, solución de cianuración, de forma que aumente la tasa de extracción de la lixiviación, así:

1. Adsorción del reactivo de carácter surfactante en la interfase líquido-gas de la solución cianurada que se ve representada por un cambio en la tensión superficial de la solución
2. El cambio de tensión superficial afecta la interacción de las fases, hecho que se manifiesta en la disminución del ángulo de contacto
3. Los cambios de tensión superficial y ángulo de contacto cambian el estado energético del sistema oro/solución de cianuración, esto se ve reflejado en un aumento del trabajo de adhesión para los casos favorables.
4. Al promover la afinidad entre la superficie del oro y la solución de cianuración, debido al aumento de trabajo de adhesión entre fases, aumentar la probabilidad de existencia de sitios reactivos en la superficie del oro, lugar donde serán adsorbidas las especies CN^- y O_2 , vitales para la operación de cianuración

Demostrando así que el control de parámetros superficiales de las fases involucradas en el proceso de cianuración, tienen una fuerte influencia sobre el desempeño de la cinética de lixiviación.

5. Conclusiones y recomendaciones

La actividad superficial de un mineral está condicionada por el medio en el que se encuentre inmerso, y considerando que: i) Previo a la cianuración no existe tratamiento individual para las partículas de oro y ii) Es inevitable la adsorción de especies provenientes fundamentalmente de gases presentes en la atmosfera; la estimación de energía libre superficial del oro involucra realmente la estimación de la energía libre de la interfase oro/atmosfera, lo que, según los resultados analizados tanto para una lámina de oro nativo como para una placa de oro fundida, deja a la superficie en un escenario de interacción con el agua parcialmente hidrofóbico.

Como regla general, la adición de un reactivo que disminuye la tensión superficial de la fase acuosa, logra a su vez disminuir el ángulo de contacto, aumentando la afinidad entre las fases, sin embargo puede existir el caso de un reactivo, como ocurre por los proporcionados por la empresa AMTEX, que sin disminuir notablemente la tensión superficial dan lugar a una disminución notoria del ángulo de contacto y con ello altos trabajos de adhesión, condición respaldada por los resultados de extracción de oro obtenidos, que para este tipo de reactivos, bajo todas las condiciones estuvieron alrededor de la media de los mejores resultados de los reactivos de tipo tensoactivo (3,76% de extracción).

El aumento de la concentración de tensoactivo en la mayoría de las pruebas realizadas para los 5 reactivos primarios exhibe una tendencia de mejoramiento de la curva de extracción de oro, sin embargo, para los reactivos ARAMIN se puede notar el comportamiento contrario, posiblemente debido a la naturaleza del reactivo.

Pudo notarse que para que sea factible el aumento del trabajo de adhesión del sistema, se hace necesario que la adsorción de reactivo se de en la interfase liquido-gas, lo que implica que deben existir tiempos de acondicionamiento de la solución previo a la adición de la partícula de oro.

De estudios previos se ha concluido que la presencia de reactivos de flotación tuene un efecto perjudicial en el proceso de cianuración, el cual aumenta al incrementar la concentración de reactivo, la mayoría de estudios han sido referidos respecto a reactivos tipo de flotación tipo colector, dicho reactivo es adsorbido en la interfase solido/liquido hidrofobizando la superficie de los minerales, sin embargo poco se ha referido a reactivos tipo espumante cuyo campo de acción es la interfase liquido/gas, de los resultados analizados, puedo notarse como los reactivos tipo espumante (MIBC y A65) obtuvieron una de las mejores extracciones, 4,06% y 3,917% respectivamente, concluyendo que la influencia de un reactivo de cianuración depende en gran medida de la interfase sobre la cual es adsorbido, este mismo hecho es corroborado en la sección 3.3.1.

La mejor extracción de oro se obtuvo: i) con la adición de MIBC a una concentración de 2,67 ml/*L_{agua}*, para los reactivos de carácter tensoactivo, y ii) con la adición de ARAMIN 2 a una concentración de 0,4 ml/*L_{agua}*, para los reactivos proporcionados por la empresa AMTEX, con valores de 4,06% 4,46% respectivamente, en contraposición con la extracción para una cianuración convencional con un valor de 1,89%. Las condiciones en las cuales se obtuve las mayores extracciones coinciden con algunos de los valores más altos de tensión de adhesión entre todos los reactivos y con algunos de los valores más bajos de ángulo de contacto. Las condiciones con mayores tensiones de adhesión no obtuvieron los mayores valores de extracción posiblemente debido al aumento de la tensión superficial con el aumento de la concentración.

El incremento de la probabilidad de encontrar sitios reactivos sobre la superficie del oro debido al aumento de la afinidad entre fases del sistema oro/solución de cianuración, por la adición de un agente modificador de propiedades superficiales, implica directamente un cambio en la cinética de extracción, hecho que se corrobora con las tasas de extracción obtenidas para el MIBC y el ARAMIN 2, con valor de $8 \times 10^{-6} \text{ min}^{-1}$ y $1 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$, para tiempos mayores a 10h y una tasa de extracción de alrededor de $4 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ para las primeras 10 h para ambas pruebas, en contraposición con la prueba de cianuración convencional con una tasa de extracción de alrededor de $2 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ para las primeras 10 h y de $3 \times 10^{-6} \text{ min}^{-1}$ para tiempos posteriores. Las tasas de extracción de los reactivos con mejor desempeño se acercan a un comportamiento cinético lineal.

El mecanismo propuesto puede funcionar como alternativa para la cianuración de partículas de oro libre ultrafino, que ya no es posible recuperar mediante concentración gravimétrica,

pues pudo notarse que para un sistema donde la fase sólida es oro libre, la adición de un agente tensoactivo que modifique las condiciones interfaciales del sistema puede aumentar la cinética de la cianuración.

Si bien los parámetros superficiales de tensión superficial y ángulo de contacto y los parámetros de interacción trabajo de adhesión y tensión de adhesión son buenos indicadores de las condiciones en las que la tasa de cianuración aumenta, debido al aumento de la probabilidad de encontrar sitios reactivos en la superficie del oro, se propone el análisis de isotermas de adsorción de Gibbs de forma que se de garantía del aumento de la afinidad del sistema oro/solución de cianuro, mediante la adsorción de la especie CN^- .

Si bien, el mecanismo analizado es útil como alternativa para la cianuración de oro ultrafino, se propone realizar el análisis de: i) oro en presencia de impurezas y agentes cianicidas ii) comportamiento del mecanismo propuesto en oro asociado.

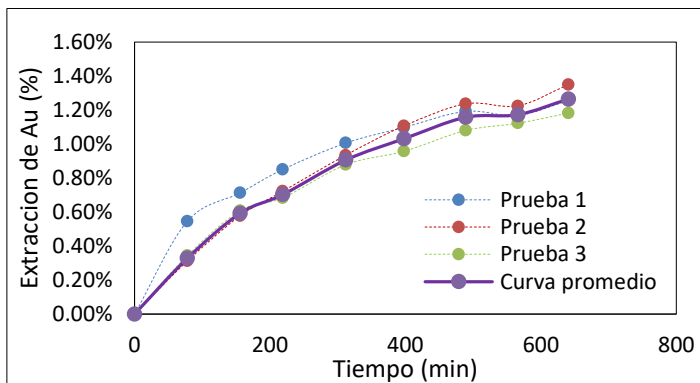
El control de parámetros superficiales para alterar la interacción entre fases puede analizarse con la posibilidad de inhibir la interacción entre especies cianicidas y de esta forma bloquear aquellas especies que afecten negativamente el desarrollo de una lixiviación.

Análisis de componentes de tensión superficial (γ^l y γ^d) para soluciones de cianuración con el propósito de analizar la relación entre la distribución de estas componentes y el aumento de trabajo de adhesión.

De forma que se puede controlar parámetros superficiales para aumentar la afinidad entre la superficie del mineral y su solución lixivante, puede analizarse la posibilidad de inhibir esa interacción y de esta forma bloquear aquellas especies que afecten negativamente el desarrollo de una lixiviación.

A. Anexo: Pruebas de cianuración asistidas con agentes tensoactivos.

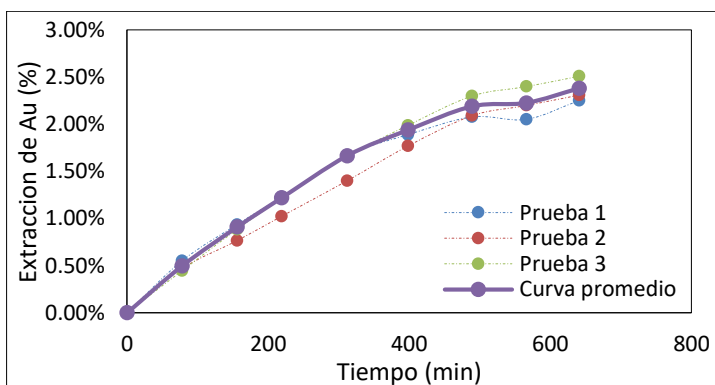
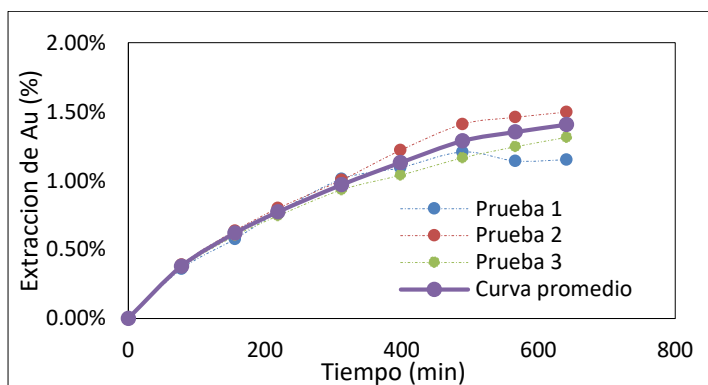
<i>Convencional</i>			
<i>Tiempo (min)</i>	<i>Prueba 1</i>	<i>Prueba 2</i>	<i>Prueba 3</i>
0	0	0	0
78	0,55%	0,312%	0,344%
156	0,71%	0,578%	0,608%
219	0,85%	0,722%	0,684%
312	1,01%	0,934%	0,879%
398	1,10%	1,106%	0,958%
489	1,19%	1,236%	1,080%
566	1,17%	1,224%	1,123%
641	1,26%	1,349%	1,182%
1518			1,596%
2601			1,89%



A65						
Tiempo (min)	<i>2,67 ml/L_{agua}</i>			<i>10,67 ml/L_{agua}</i>		
	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3
0	0	0	0	0	0	0
78	0,360%	0,39%	0,368%	0,55%	0,47%	0,445%
156	0,58%	0,637%	0,600%	0,94%	0,765%	0,884%
219	0,77%	0,800%	0,745%	1,23%	1,023%	1,210%
312	1,01%	1,005%	0,934%	1,67%	1,400%	1,659%
398	1,09%	1,220%	1,040%	1,89%	1,768%	1,987%
489	1,21%	1,410%	1,166%	2,08%	2,091%	2,300%
566	1,14%	1,460%	1,246%	2,05%	2,200%	2,400%
641	1,15%	1,498%	1,315%	2,25%	2,310%	2,510%
1518			1,789%			3,300%
2601			2,09%			3,92%

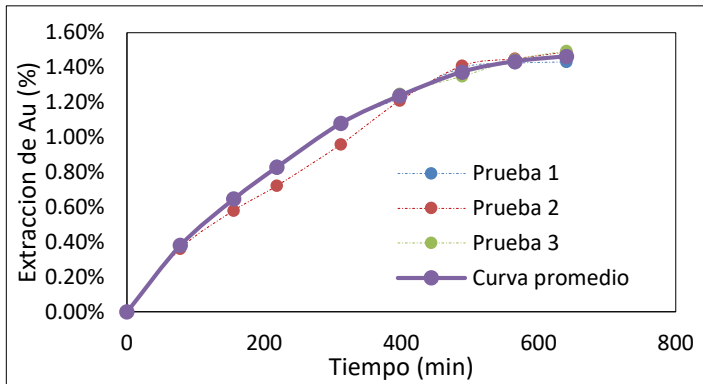
2,67 ml_{A65}/L_{agua}

10,67 ml_{A65}/L_{agua}

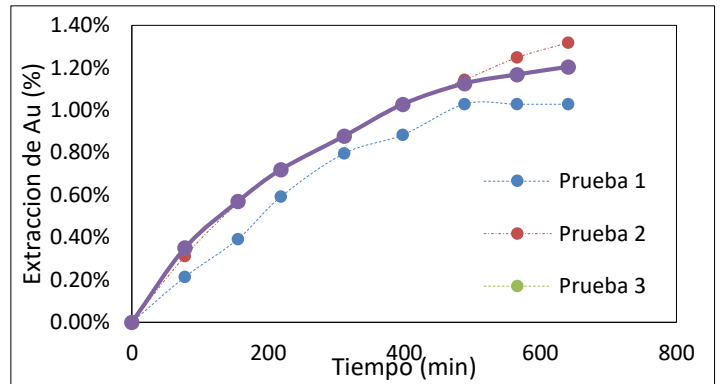


Etilenglicol						
Tiempo (min)	<i>53,33 ml/L_{agua}</i>			<i>246,67 ml/L_{agua}</i>		
	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3
0	0	0	0	0	0	0
78	0,377%	0,362%	0,386%	0,214%	0,312%	0,351%
156	0,64%	0,581%	0,650%	0,39%	0,564%	0,570%
219	0,84%	0,723%	0,823%	0,59%	0,722%	0,720%
312	1,08%	0,960%	1,077%	0,80%	0,876%	0,878%
398	1,23%	1,210%	1,250%	0,88%	1,024%	1,028%
489	1,40%	1,410%	1,350%	1,03%	1,144%	1,126%
566	1,42%	1,450%	1,445%	1,03%	1,249%	1,168%
641	1,43%	1,489%	1,495%	1,03%	1,319%	1,204%
1518			1,840%			1,454%
2601			2,02%			1,60%

53,33 ml_{Etilenglicol}/L_{agua}

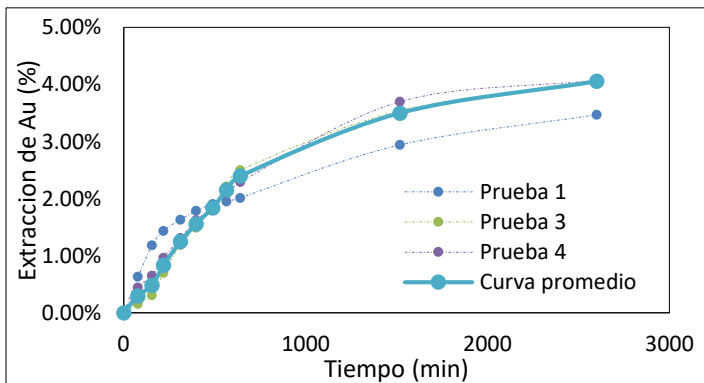


246,67 ml_{Etilenglicol}/L_{agua}

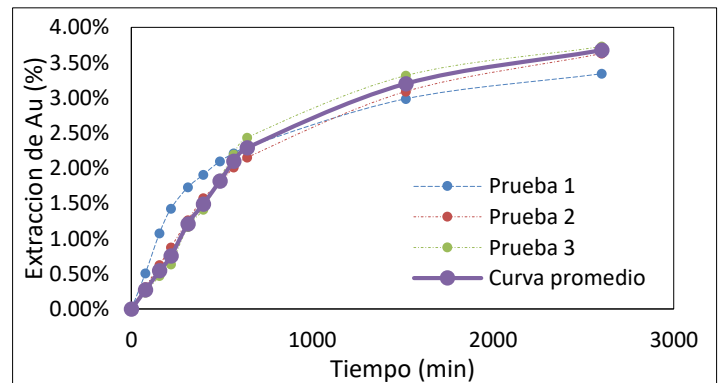


MIBC						
Tiempo (min)	2,67 ml/L_{agua}			13,33 ml/L_{agua}		
	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3
0	0	0	0	0	0	0
78	0,63%	0,156%	0,44%	0,51%	0,312%	0,234%
156	1,184%	0,312%	0,654%	1,076%	0,624%	0,468%
219	1,438%	0,702%	0,968%	1,425%	0,876%	0,634%
312	1,634%	1,189%	1,312%	1,726%	1,2580%	1,166%
398	1,789%	1,492%	1,624%	1,906%	1,5740%	1,412%
489	1,909%	1,847%	1,837%	2,095%	1,7880%	1,850%
566	1,949%	2,216%	2,092%	2,211%	2,0080%	2,190%
641	2,015%	2,500%	2,295%	2,303%	2,1520%	2,433%
1518	2,941%	3,539%	3,700%	2,984%	3,0886%	3,314%
2601	3,470%	4,034%	4,078%	3,339%	3,626%	3,725%

2,67 ml_{MIBC}/L_{agua}

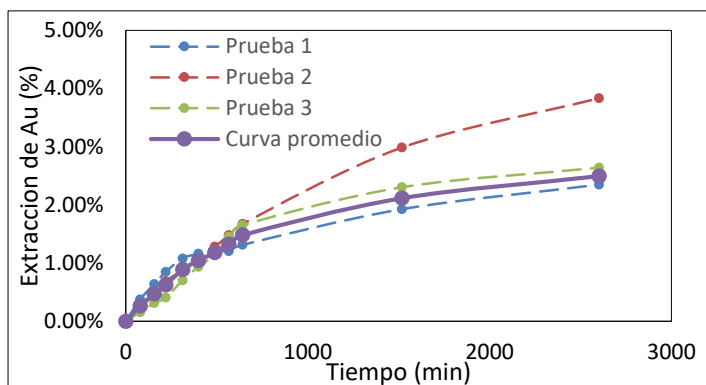
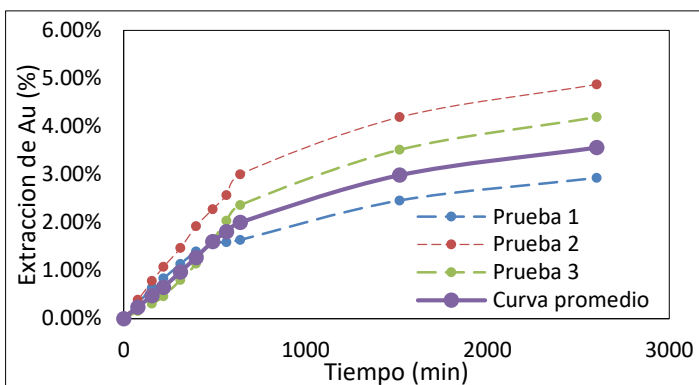


13,33 ml_{MIBC}/L_{agua}



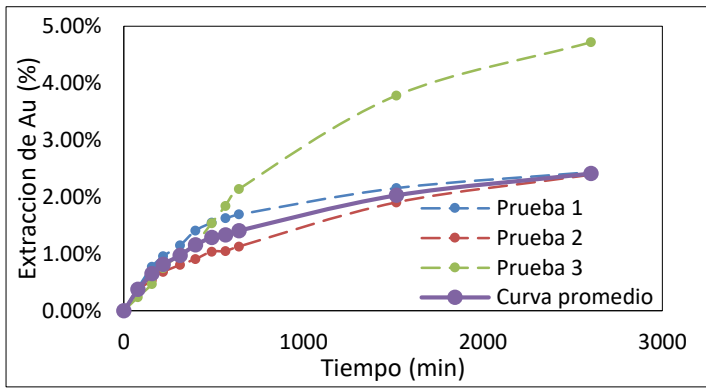
Oleato de potasio

Tiempo (min)	<i>1 ml/L_{agua}</i>			<i>2,5 ml/L_{agua}</i>		
	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3
0	0	0	0	0	0	0
78	0,372%	0,234%	0,156%	0,314%	0,390%	0,156%
156	0,638%	0,468%	0,312%	0,638%	0,780%	0,312%
219	0,847%	0,688%	0,407%	0,836%	1,075%	0,465%
312	1,081%	0,874%	0,703%	1,136%	1,470%	0,806%
398	1,158%	1,079%	0,934%	1,394%	1,922%	1,142%
489	1,21%	1,281%	1,147%	1,573%	2,276%	1,626%
566	1,21%	1,478%	1,450%	1,587%	2,570%	2,032%
641	1,31%	1,673%	1,652%	1,636%	3,003%	2,363%
1518	1,93%	2,985%	2,305%	2,456%	4,192%	3,513%
2601	2,35%	3,833%	2,641%	2,925%	4,871%	4,192%

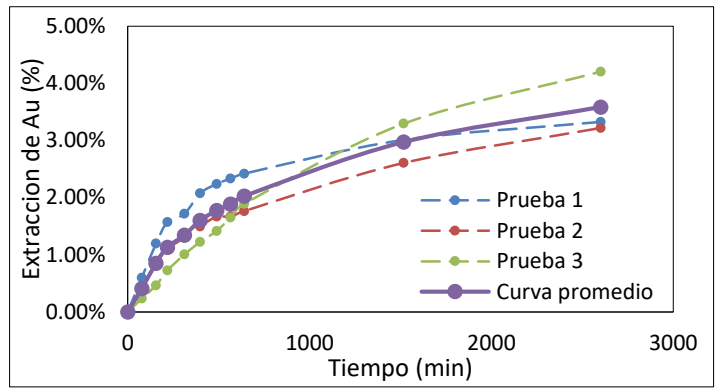
1 ml Oleato de potasio/L_{agua}*2,5 ml Oleato de potasio/L_{agua}***Etanol 70%**

Tiempo (min)	<i>26,67 ml/L_{agua}</i>			<i>106,67 ml/L_{agua}</i>		
	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3
0	0	0	0	0	0	0
78	0,397%	0,354%	0,234%	0,601%	0,392%	0,234%
156	0,768%	0,532%	0,468%	1,196%	0,890%	0,468%
219	0,957%	0,679%	0,747%	1,574%	1,100%	0,727%
312	1,146%	0,802%	0,986%	1,718%	1,304%	1,006%
398	1,406%	0,906%	1,174%	2,076%	1,496%	1,224%
489	1,544%	1,037%	1,537%	2,239%	1,666%	1,418%
566	1,623%	1,046%	1,840%	2,337%	1,666%	1,654%
641	1,690%	1,127%	2,135%	2,420%	1,764%	1,894%
1518	2,156%	1,902%	3,779%	3,01%	2,607%	3,295%
2601	2,44%	2,387%	4,714%	3,33%	3,219%	4,205%

26,67 ml_{Etanol}/L_{agua}



106,67 ml_{Etanol}/L_{agua}



Bibliografía

- Adamson, A. (1997). *Physical chemistry of surfaces*.
- Allan, G. C., & Woodcock, J. T. (2001). A review of the flotation of native gold and electrum. *Minerals Engineering*, 931-962.
- Ashurst, K. G., & Finkelstein, N. P. (1970). *The influence of sulphhydryl and cationic flotation reagents on the flotation of native gold*.
- Bangham, D. H., & Razouk, R. I. (1937). *Trans. Faraday Soc.*, 33, 1459.
- Bartell, F. E., & Bartell, L. S. (1934). Quantitative correlation of interfacial free surface energies. *Journal of the american chemical society*, 2205-2210.
- Bustamante, M. O. (2018). *Notas de clase flotación avanzada*.
- Castellan, G. (1987). *Fisicoquímica*.
- Castro, S., & García, J. A. (2003). *Flotacion Fundamentos y aplicaciones*.
- Chang, R. (2007). *Química*.
- Chryssoulis, S. L., & Dimov, S. S. (2004). Optimized conditions for selective gold flotation by ToF-SIMS and ToF-LIMS. *Surface science*, 265-268.
- Cuadros, F., & Mulero, A. (1998). Adsorción y fluidos bidimensionales. *Información tecnológica*.
- Fowkes, F. M. (1964). *Attractive Forces at Interfaces*.
- Fowkes, F. M. (1964). *Hydrophobic Surfaces*. New York.
- Gardner, J. R., & Woods, R. (s.f.). An electrochemical investigation of contact angle and of flotation in the presence of alkyl xanthates, I, platinum and gold surfaces .

- Gaviria, A. C., Restrepo, O. J., & Bustamante, M. O. (2007). *Notas de clase, programa de la asignatura: Hidrometalurgia aplicada, línea de metales preciosos.*
- Gaviria, A. C., Restrepo, O. J., & Bustamante, M. O. (2007). *Notas de clase: Hidrometalurgia aplicada.* Medellín.
- Gibbs, J. W. (1876, 1948). *Collected Works, Part I-Thermodynamics.* Connecticut.
- Guo, B., Peng, Y., & Espinosa-Gomez, R. (2014). Cyanide chemistry and its effect on mineral flotation. *Minerals Engineering*, 25-32.
- Harkins, W. D., & Livingston, H. K. (1942). *J. Chem. Phys*, 10, 342.
- Harris, H. C. (1990). The mineralogy of gold and its relevance to gold recoveries. *Miner. Deposits*, 53-67.
- Hill, T. L. (1963). *Thermodynamics of Small Systems.* Massachusetts.
- Hougen, O. A., Watson, K. M., & Ragatz, R. A. (1976). *Principios de los procesos químicos.*
- Leja, J. (1982). *Surface Chemistry of Froth Flotation.* New York.
- Levenspiel, O. (1987). *Ingeniería de las reacciones químicas.*
- Levine, I. N. (2002). *Físicoquímica.*
- Marsden, J. O., & House, C. I. (1960). *The Chemistry of Gold Extraction.*
- Masel, R. I. (1996). *Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces.*
- Mihovilovic, D. (2001). *Hidrometalurgia, fundamentos, procesos y aplicaciones.*
- Monte, M. B., Lins, F. F., & Olivera, J. F. (1997). Selective flotation of gold from pyrite. *International Journal of Mineral Processing*, 255-267.
- Owens, D., & Wendt, R. (1969). *Estimation of the Surface Free Energy of Polymers.*
- Sohn, H. Y., & Wadsworth, M. E. (1979). *Rate processes of extractive metallurgy.*
- Soto, J. C. (2013). *Estudio cinético para la extracción de oro en una matriz sulfurosa utilizando lixiviación oxidativa a presiones moderadas.*
- Szekely, J., Evans, J. W., & Sohn, H. Y. (1976). *Gas-Solid reactions.*
- Van Oss, C. J., Good, R. J., & Chaudhury, M. K. (1986). *The Role of Van der Waals Forces and Hydrogen Bonds in Hydrophobic Interactions Between Biopolymers and Low Energy Surface.*
- Yannopoulos, J. C. (1991). *The Extractive Metallurgy of Gold.*
- Yianatos, J. (2005). *Flotación de minerales.*
- Young, T. (1885). *Miscellaneous Works, Vol 1.* Londres.

Zisman, W. A. (1952). *Adhesion and Cohesion*. Amsterdam.