

Efectos del plomo y el origen del crecimiento ramificado en la recuperación de plata con polvo de zinc en el proceso Merrill-Crowe

Tesis que para obtener el grado de Doctor en Ciencias presenta
M. en C. Gonzalo Viramontes Gamboa
Instituto de Física

Asesores:

Dr. Magdaleno Medina Noyola
Instituto de Física

y

Dr. Alejandro López Valdivieso
Instituto de Metalurgia

Universidad Autónoma de San Luis Potosí

19 de octubre de 2004

A comprehensive study of the role and effect of lead in cyanidation could engage a research effort of many man-years [1].

AL17 254
D.C.F
V54
7005
(2)

Índice general

Índice general	v
Índice de figuras	ix
Índice de cuadros	xi
Agradecimientos	1
Resumen	3
1. Introducción	7
1.1. Lixiviación con cianuro y cementación con zinc	8
1.1.1. Reseña histórica	8
1.1.2. Lixiviación con cianuro	9
1.1.3. El proceso Merrill-Crowe	10
1.2. Fenómenos analizados en este trabajo	12
1.2.1. Efectos cinéticos del Pb^{2+} y el CN^{-}	12
1.2.2. Origen de los cambios morfológicos	13
1.2.3. Efectos químicos	14
1.3. Estado actual del conocimiento	15
1.3.1. Efectos del tamaño del zinc, temperatura y pH	15
1.3.2. Efectos del cianuro	16
1.3.3. Explicaciones de los efectos causados por el plomo	16
1.3.4. Origen de las transiciones morfológicas	19
2. Procedimiento experimental y análisis teórico	25
2.1. Metodología experimental	25
2.1.1. Reactores agitados de laboratorio	26

2.1.2.	Cementación de plata en discos de zinc	27
2.1.3.	Espectroscopía de absorción atómica	30
2.1.4.	Microscopía electrónica de barrido	30
2.1.5.	Difracción de rayos X para polvos	31
2.1.6.	Desorción de gases por pirólisis	31
2.2.	Análisis teórico y modelo matemático	32
3.	Resultados y discusión	45
3.1.	Resultados experimentales de laboratorio	45
3.1.1.	Cambios químicos	46
3.1.2.	Transiciones morfológicas	55
3.1.3.	Cambios cinéticos	65
3.2.	Explicación a los fenómenos observados	71
3.2.1.	Explicación a la disminución de 2 a 1 en la eficiencia de recuperación	71
3.2.2.	Explicación a las transiciones morfológicas originadas por el cianuro	77
3.2.3.	Explicación a las transiciones morfológicas originadas por el plomo	78
3.2.4.	Explicación a los cambios cinéticos originados por el cianuro	82
3.2.5.	Explicación a los efectos catalíticos inducidos por el plomo	84
3.3.	Resultados teóricos	85
3.4.	Esquema global, integración de resultados	90
4.	Pruebas a nivel de operación en planta	93
4.1.	Metodología	94
4.2.	Resultados y discusión	94
4.3.	Resumen	103
5.	Conclusiones	105
A.	Diagramas de especies en equilibrio termodinámico	107
A.1.	Sistema $Ag - CN - H_2O$	107
A.2.	Sistema $Pb - H_2O$	112

B. Deducción del modelo matemático	113
B.1. Sistemas fuera del equilibrio sin interfases	113
B.2. Leyes de conservación	115
B.2.1. Conservación de la masa	115
B.2.2. Ecuación de balance para el momento	119
B.2.3. Conservación de la energía	120
B.3. Sistemas fuera del equilibrio con interfases	121
B.3.1. Relación de Gibbs-Duhem generalizada	121
B.3.2. Derivada parcial temporal de ρs	123
B.4. Derivación de las ecuaciones de campo fase	123
 Bibliografía	 129

Índice de figuras

1.1. Las morfologías esenciales en experimentos en celdas Hele-Shaw	23
2.1. Diagrama esquemático del reactor agitado	27
2.2. Diagrama esquemático de los discos de Zn	28
2.3. Diagrama esquemático del arreglo experimental para cementación en discos de Zn	29
2.4. Diagrama esquemático para análisis pirolítico de gases	32
2.5. Representación esquemática de la cementación por núcleo decreciente	34
2.6. Representación esquemática de la cementación con crecimiento hacia el exterior	34
3.1. Relación molar entre plata cementada y zinc disuelto en función de la concentración de cianuro	50
3.2. Aumento en la alcalinidad en función de la concentración de cianuro	50
3.3. Eficiencia de recuperación a diferentes concentraciones de Pb y $NaCN = 4Ag$	51
3.4. Eficiencia de recuperación a diferentes concentraciones de Pb y $NaCN = 16Ag$	54
3.5. Liberación de H_2 en los análisis pirolíticos a $NaCN = 10Ag$ y $Pb = 7,5mg/l$	56
3.6. Liberación de HCN adsorbido en el zinc y la plata recuperados	56
3.7. Morfología de núcleo decreciente a bajas concentraciones de cianuro	58
3.8. Combinación de formas de crecimiento	59
3.9. Morfología de crecimiento hacia el exterior	60
3.10. Morfología densamente ramificada en los depósitos de plata	61

3.11. Formación de pares galvánicos zinc-plomo	62
3.12. Ausencia de efectos morfológicos del plomo a bajas concentra- ciones de cianuro	62
3.13. Transiciones morfológicas originadas por el plomo A	63
3.14. Transiciones morfológicas originadas por el plomo B	65
3.15. Cambio en la textura de las dendritas de Ag en función de la concentración de Pb	66
3.16. Cambio en la cinética de cementación en función de la concen- tración de cianuro	67
3.17. Efectos del plomo en la cinética de cementación a $NaCN = 4Ag$	69
3.18. Efectos del plomo en la cinética de cementación a $NaCN = 10Ag$	69
3.19. Efectos del plomo en la cinética de cementación a $NaCN = 16Ag$	70
3.20. Constante cinética de reacción a diferentes concentraciones de cianuro y plomo	70
3.21. Inicio de la cementación hacia el exterior	72
3.22. Pérdida de contacto entre el Zn y la plata cementada	73
3.23. Experimentos con discos de Zn	74
3.24. Espectros de rayos X	80
3.25. Evolución de la morfología de ramificación densa a anisotropía cero	86
3.26. Evolución de la morfología dendrítica en la presencia de anisotropía microscópica	86
3.27. Comparación de la cinética de precipitación para distintas morfologías	87
3.28. Evolución de cristales principales dendríticos a orden de anisotropía 6	88
3.29. Evolución de cristales principales dendríticos a orden de anisotropía 8	88
3.30. Observación experimental de la morfología en estrella	89
3.31. Comparación de la cinética de precipitación para las mor- fologías dendrítica y en estrella	89
4.1. Diagrama esquemático usado en la Cía. Minera El Pílon para agregar $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$	95
4.2. Concentraciones de Ag, Au, Cu, Zn en las soluciones rica y estéril de la Cía. Minera El Pílon.	97
4.3. Concentraciones de Ag, Au, Cu, Zn y Pb en el precipitado de la Cía. Minera El Pílon.	98

4.4. Microfotografías de barrido electrónico del zinc usado en la Cía. Minera El Pílon	99
4.5. Dendritas observadas en la Cía. Minera El Pílon a $Pb = 0.0$ mg/l adicionados	100
4.6. Precipitado de la Cía. Minera El Pílon a $Pb = 0.0$ mg/l adicionados	100
4.7. Dendritas observadas en la Cía. Minera El Pílon a $Pb = 2.5$ mg/l adicionados	101
4.8. Dendritas observadas en la Cía. Minera El Pílon a $Pb = 2,5$ mg/l adicionados	101
4.9. Dendritas con un alto contenido de Cu observadas en la Cía. Minera El Pílon a $Pb = 7,5$ mg/l	102
4.10. Dendritas observadas en la Cía. Minera El Pílon a $Pb = 7.5$ mg/l adicionados	102
A.1. Diagrama de especies del sistema $Ag - CN - H_2O$ a $NaCN = 3Ag$	109
A.2. Diagrama de especies del sistema $Ag - CN - H_2O$ a $NaCN = 8Ag$	109
A.3. Diagrama de especies del sistema $Ag - CN - H_2O$ a $NaCN = 16Ag$	110
A.4. Diagrama de especies del sistema $Ag - CN - H_2O$ a $pH = 10,8110$	
A.5. Diagrama de especiación del sistema $Pb - H_2O$	112

Índice de cuadros

1.1. Potenciales de electrodo estándar	18
A.1. Constantes de equilibrio del sistema $Ag - CN - H_2O$	108

Agradecimientos

Agradezco sinceramente el apoyo que me brindaron los asesores de este trabajo. Dr. Alejandro López Valdivieso y Dr. Magdaleno Medina Noyola. Ambos científicos con mucha visión y un profundo interés en promover el desarrollo científico de México, tarea a la que prácticamente han consagrado sus vidas.

La convivencia con los compañeros estudiantes y trabajadores del Instituto de Metalurgia, UASLP, representó una fuente constante de convivencia y conocimiento nuevo. Agradezco especialmente a Guillermo sus discusiones académicas, a Aurora su ayuda con la química, y a Pancho y Nico su valiosa y muy oportuna ayuda en el Taller.

A los directivos, operadores y obreros de la Cía. Minera El Pilón.

El apoyo económico para el desarrollo de este trabajo provino del Proyecto Materiales Biomoleculares-CONACyT, subvenciones G29589E y ER026, y por Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico de Servicios Industriales Peñoles. Agradezco ampliamente el apoyo de ambas instituciones.

Resumen

El proceso Merrill-Crowe consiste esencialmente en la precipitación de metales preciosos de soluciones cianuradas utilizando polvo de zinc como agente reductor en atmósfera libre de oxígeno. La importancia de su estudio radica en que este proceso es actualmente uno de los métodos más empleados en la industria minera mexicana y mundial para la recuperación de oro y plata de sus menas. La introducción de este método de recuperación fue un tanto empírico, basado en ensayos de prueba y error. Como arrojó excelentes resultados desde sus inicios, desplazó a los métodos previos y no fue necesario desarrollarlo en base a una comprensión detallada de los fundamentos de su funcionamiento. En la actualidad aún no han sido entendidos muchos de sus detalles finos, entre ellos los efectos catalíticos del plomo. Por eso, en esta tesis se estudian teóricamente y experimentalmente los efectos del plomo y el cianuro en la recuperación de plata por el proceso Merrill-Crowe teniendo en mente los siguientes objetivos:

1. Esclarecer las vías y mecanismos mediante los cuales actúan el plomo y el cianuro para producir cambios químicos, cinéticos y morfológicos.
2. Explicar el origen y desarrollo de las distintas morfologías observadas en la plata recuperada.
3. Establecer los intervalos de concentración de plomo óptimos para la recuperación de plata.
4. Desarrollar un modelo matemático capaz de reproducir las características cinéticas de las reacciones químicas involucradas y las transiciones morfológicas del depósito y establecer con él la influencia de la morfología en la cinética de recuperación.

Los estudios experimentales se realizaron tanto en laboratorio como en planta. En el laboratorio se ha hecho uso de reactores agitados en los cuales

se prepara la solución sintética de complejos argentocianuro a partir de reactivos de grado analítico. La recuperación de la plata se lleva a cabo agregando a la solución polvo de zinc metálico y sales de nitrato de plomo. Se han mantenido constantes variables experimentales cuyos efectos ya han sido estudiados extensivamente como la temperatura, la velocidad de agitación de los reactores y el tamaño del zinc [2, 3]. Se utilizaron tres tipos diferentes de polvo de zinc; cada uno de ellos muestra fenómenos distintos del proceso. Se han variado las concentraciones iniciales de cianuro total, de plomo y de plata. Conforme se lleva a cabo la cementación se monitorean los cambios del potencial de óxido-reducción, del pH, de las concentraciones de cianuro, plata, zinc y plomo.

Con la finalidad de establecer los mecanismos químicos que toman lugar conforme se recupera la plata, se han utilizado los registros de pH y las concentraciones de los diferentes metales en solución, determinadas por espectrofotometría de absorción atómica. La concentración de cianuro libre se determina por titulación con nitrato de plata. Para identificar los gases que se producen en las interfases durante las reacciones químicas heterogéneas involucradas se han hecho análisis pirolíticos acoplados con espectrometría de masas de los sólidos recuperados. El estudio de morfología y textura se realizó por microscopía electrónica de barrido. La estructura cristalina por difracción de rayos X para polvos.

Los experimentos en planta se realizaron en la Cía. Minera El Pílon, localizada en San Martín de Bolaños en el estado de Jalisco. Consistieron en la adición de tres concentraciones diferentes de plomo en el área de cementación con polvo de zinc. Debido a que la solución rica de esta planta tiene altos contenidos de cobre no fue posible establecer el papel del plomo de forma independiente.

Para comprender las causas que originan las transiciones morfológicas y la influencia de la morfología en la cinética de precipitación, se ha desarrollado un modelo matemático que reproduce las tendencias observadas experimentalmente, basado en los métodos de campo fase ampliamente desarrollados en la literatura para estudios de solidificación dendrítica de sólidos puros fundidos [4]. En su planteamiento, estos modelos toman en cuenta a nivel de ecuaciones hidrodinámicas los fundamentos fisicoquímicos de los procesos y reacciones involucradas en los fenómenos de precipitación, y los acoplan a las anisotropías microscópicas que originan el crecimiento dendrítico del precipitado sólido.

Los resultados originales obtenidos en esta investigación son los siguientes:

- Por primera vez se ha identificado una transición de carácter morfológico, cinético y químico en la cementación de plata por el proceso Merrill-Crowe. Dicha transición depende únicamente de la concentración de cianuro en el sistema. Sus rasgos característicos son los siguientes:
- A bajas concentraciones de cianuro, $[CN^-] \rightarrow 0$, la cementación de plata es un proceso electroquímico convencional cuya estequiometría es de dos moles de plata recuperados por uno de zinc disuelto. La morfología del depósito de plata obedece un comportamiento de núcleo decreciente. La cinética de cementación aumenta al aumentar la concentración de cianuro en el sistema.
 - A altas concentraciones de cianuro, $[NaCN] \approx 8[Ag]$, en la cementación de plata las reacciones de oxidación del zinc y reducción de la plata ocurren en interfaces diferentes, que no están conectadas por un medio conductor de electrones. La estequiometría es de un mol de plata recuperada por uno de zinc disuelto. El crecimiento del precipitado de plata es hacia el exterior, en forma ramificada o uniforme. La cinética de cementación disminuye al aumentar la concentración de cianuro.
 - Experimentalmente se demuestra en este trabajo que la disminución en la capacidad del zinc para recuperar plata a altas concentraciones de cianuro, se debe a la pérdida de contacto físico entre las partículas de zinc que se están disolviendo y el precipitado de plata que está creciendo.
- El origen de ésta transición ha sido explicado en función de la estabilidad del $Zn(OH)_2$ a diferentes concentraciones de cianuro, y de su influencia en el paso limitante del proceso.
- La adición de sales de plomo en el proceso Merrill-Crowe no modifica ni la estequiometría ni la dirección de cristalización de la plata.
- Los efectos catalíticos del plomo son significativos únicamente a bajas concentraciones de cianuro y tienden a desaparecer a altas. Se da una explicación a este comportamiento. El máximo efecto catalítico se presenta a concentraciones de plomo de 8 a 10 mg/l.

- ▶ Se obtuvieron resultados experimentales que asocian el crecimiento dendrítico de la plata con la codeposición de hidrógeno, el cual proviene de la reducción del agua sobre la superficie del zinc. Sin embargo, no son resultados conclusivos.
- ▶ De las pruebas a nivel planta se dedujeron dos resultados importantes. El primero es que la adición de plomo en las condiciones a las que opera la planta promueve la precipitación de cobre, lo cual es perjudicial para el proceso. El segundo es que, aun con el cobre en el precipitado, la solución estéril contiene concentraciones de oro y plata menores que cuando no se agrega plomo al proceso, lo cual aumenta la productividad y representa un área de oportunidad.
- ▶ El modelo matemático desarrollado es capaz de reproducir las transiciones morfológicas entre la morfología de ramificación densa y la dendrítica observada experimentalmente a altas concentraciones de cianuro y presencia de ion plomo en la solución. De acuerdo al modelo ésta transición morfológica no origina efectos catalíticos significantes. Este resultado es confirmado por las observaciones experimentales.

Capítulo 1

Introducción

En este capítulo se plantean detalladamente los fenómenos investigados en este trabajo de doctorado, y se analizan la importancia y el posible impacto de este estudio en la industria minera mexicana. También se presenta una breve reseña para situar el trabajo en su debido contexto científico, histórico y tecnológico.

El desarrollo de esta tesis se presenta como un estudio en el área de la fisicoquímica con un estricto carácter científico fundamental. Su nacimiento y contenido responden a la necesidad de comprender los fundamentos de uno de los procesos tecnológicos más utilizados en la actualidad, a escala mundial, para recuperar metales preciosos de sus menas: la cianuración seguida por precipitación con zinc. También responde a una necesidad científica de un país que a lo largo de 500 años ha figurado en la lista de los principales productores de plata en el mundo. Como este método de extracción es uno de los procesos industriales más utilizados en el mundo, actualmente cuenta con muchas áreas de investigación activa; *en este trabajo se estudian específicamente los efectos del plomo y el cianuro en la precipitación de plata de soluciones cianuradas con polvo de zinc.*

En la sección 1.1 se sitúa el contexto tecnológico que llevó al nacimiento de esta tesis, acompañado de una descripción sintetizada de la lixiviación de metales por cianuración y su recuperación por el proceso Merrill-Crowe. En la sección 1.2 se consideran los efectos más importantes que tienen el plomo y el cianuro en la recuperación de metales preciosos con zinc y se hace un planteamiento detallado de los que se analizan en esta tesis. Por último, en la sección 1.3, se presenta el estado del arte de nuestro tema de estudio recopilado de una revisión de la literatura científica principalmente de las

últimas tres décadas, ya que éstas han presenciado el nacimiento y desarrollo de los estudios experimentales a nivel laboratorio en el área.

1.1. Lixiviación con cianuro y cementación con zinc

En esta parte se presenta una reseña histórica del desarrollo de la minería Mexicana, huella fiel del contexto a nivel mundial, desde sus inicios coloniales hasta el estado actual. Posteriormente se presenta una descripción sintetizada de la lixiviación con cianuro, seguida por una más detallada de la cementación o precipitación con polvo de zinc. La finalidad de esta sección es indicar la relevancia tecnológica de los estudios desarrollados en esta tesis.

1.1.1. Reseña histórica

Desde el descubrimiento de América hasta nuestros días México ha ocupado un lugar preponderante en la producción mundial de plata, siendo en la actualidad el productor principal con 17% a escala global, seguido por Perú con 13% y Estados Unidos con 10%. The Silver Institute (Instituto de la Plata), con sede en Washington, Estados Unidos, estima que para el recién iniciado milenio la producción mexicana contribuirá con el 20% de la producción mundial. En nuestro suelo, testigo de una intensa explotación minera a lo largo de este último medio milenio, se han utilizado diferentes técnicas de explotación y beneficio acordes al desarrollo tecnológico de cada época. Los españoles introdujeron muchas técnicas en la minería, pero quizá la más importante fue el uso del mercurio o azogue para amalgamar el oro y la plata y separarlo del mineral de ganga. Históricamente este método de separación fue una contribución romana, no española, al acervo cultural del conocimiento humano. Aunque sí fue en territorio actualmente español donde el mercurio fue obtenido por primera vez mediante la destilación del cinabrio. En España la minería romana alcanzó un alto nivel y fue perfeccionada por los árabes.

La búsqueda de metales preciosos se inició una década después de que Cortés conquistó la ciudad de México, y ya en el decenio de 1530-1540 los españoles habían fundado varios centros mineros en la audiencia occidental de Nueva Galicia. La producción de plata aumentó con rapidez, estimulada por el descubrimiento de ricos yacimientos y por la importación de métodos

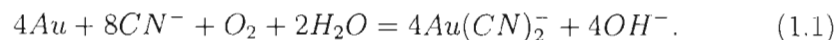
Europeos de extracción. El descubrimiento de mineral argentífero en Zacatecas en 1546 provocó la primera gran bonanza del norte de México. Sus minas junto con las de Guanajuato (1546) y del Real del Monte (1552), estimularon la economía de la Nueva España y dieron origen a un período de auge que duró hasta la tercera década del siglo XVII. En el siglo XVIII la minería americana alcanzó un desarrollo científico con la fundación de la Escuela de Minería en México en 1792.

El método por separación con mercurio fue el más utilizado durante la colonización española, en todas sus colonias, y aun después de su independencia, hasta que el ocaso del siglo XIX vio la luz de un nuevo proceso para la recuperación de metales preciosos: *la lixiviación con cianuro seguida por precipitación con zinc*. Este sigue siendo en la actualidad el método más utilizado en el mundo para recuperar metales preciosos de sus menas, aunque no es el único, pues nuevas alternativas han surgido a consecuencia del acelerado desarrollo científico del siglo XX.

1.1.2. Lixiviación con cianuro

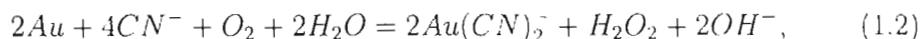
En la metalurgia extractiva la *lixiviación* es el proceso de extraer un constituyente soluble de algún sólido mediante el solvente adecuado. En el tratamiento de menas de oro y plata el solvente más utilizado actualmente es una solución acuosa de cianuro de sodio ($NaCN$). La forma en que es usado a escala industrial puede consultarse en el texto clásico de Hamilton [5]. El cianuro libre en solución, CN^- , forma moléculas iónicas de alta estabilidad con más de 20 metales [6], entre ellos la plata, el oro y el cobre. Al interactuar la solución cianurada con los minerales pulverizados que contienen los metales preciosos, éstos reaccionan con el cianuro libre y forman complejos iónicos que pasan a solución. Para el caso de la plata, los complejos solubles argento-cianuro que se forman en condiciones alcalinas son $Ag(CN)_2^-$, $Ag(CN)_3^{2-}$ y $Ag(CN)_4^{3-}$. La alcalinidad de la solución es necesaria para evitar la formación de HCN , un gas de alta toxicidad.

La reacción iónica (llamada ecuación de Elsner) que ha sido tradicionalmente aceptada como la primera vía para la disolución del oro por el cianuro es



Sin embargo investigaciones recientes [7] indican que el mecanismo de dis-

olución procede en dos etapas. La mayor parte del oro se disuelve por la reacción:



con una pequeña, pero significativa, porción del oro disuelto vía la reacción 1.1.

La velocidad de disolución del oro depende, entre otros parámetros, de la concentración de cianuro de sodio y de la alcalinidad de la solución, siendo el pH óptimo $\approx 10,3$.

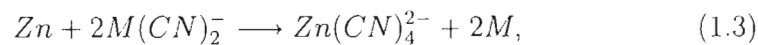
Aunque el efecto del cianuro era conocido por los alquimistas del siglo XVIII [7] y la idea básica de la cianuración fue publicada por Elsner en 1846 [8], correspondió a Jhon Stewart MacArthur, un químico metalurgista, y a los médicos R. W. Forrest y W. Forrest, científicos ingleses, apreciar e implementar su uso a escala industrial. Su primera patente fue registrada el 19 de octubre de 1887 (Patente británica No. 14174), y para finales de 1888 había ya expediciones implementando el proceso en varias partes del mundo, como Australia, Nueva Zelanda, Africa y Estados Unidos. Posteriormente se intentaba implementarlo en Chile, Columbia Británica, India, México y Rusia. La primera planta comercial de cianuración fue construida en la mina Crown, en Nueva Zelanda, en 1889 por J. McConnell., James [8] introdujo la cianuración en Johannesburgo, Africa, en 1890. Le siguieron plantas en Estados Unidos en 1891 y para 1894 en México.

1.1.3. El proceso Merrill-Crowe

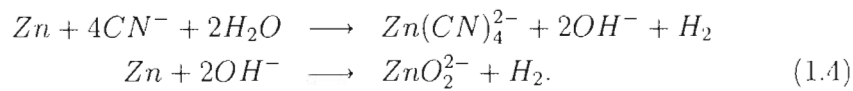
Ya cuando los metales preciosos están disueltos en la solución cianurada pasan a un proceso de **cementación**, nombre dado a la precipitación de un metal a partir de sus sales en solución por otro metal. Su finalidad es extraer de la solución rica los metales preciosos en forma sólida, lo que se logra agregando polvos o virutas de algún agente reductor, usualmente zinc, que cristaliza la plata u oro mediante reacciones de oxido-reducción. La plata al reducirse se cementa alrededor de la partícula de zinc, mientras éste se disuelve al oxidarse. Esta tecnología fue originalmente patentada por Salman y Pichard y aplicada en planta en 1897 por C. W. Merrill en las operaciones de Homestake, Dakota del Sur [9]. Por último la solución ya sin metales preciosos se filtra para recuperar los sólidos, que aún contienen zinc residual

e impurezas que se cementan junto con los metales preciosos. El método más utilizado para separar el zinc residual de la plata u oro cementados es la fundición. Se aprovecha que la temperatura de ebullición del zinc, $\sim 907^\circ\text{C}$, es menor que la temperatura de fusión de la plata, $\sim 961,8^\circ\text{C}$. Así al ir aumentando la temperatura el zinc se evapora antes que la plata se funda. El resultado final del proceso es la obtención de barras de plata metálica.

Actualmente al proceso de recuperación de metales preciosos de soluciones ricas desoxigenadas mediante cementación con polvo de zinc se le conoce como Merrill-Crowe, y es el método más utilizado en el mundo para este fin. La reacción química global aceptada es



donde M es oro o plata. El proceso puede ser acompañado por la disolución de zinc con la liberación de hidrógeno de acuerdo a las siguientes reacciones



La primera es predominante a pH's $\approx 10-11,5$ y la segunda a pH's mayores [2, 10, 28]. El método de lixiviación con cianuro y la posterior cementación con zinc es simple, barato y eficiente; generalmente puede llegar a recuperarse hasta el 99 por ciento del metal precioso de la mena. Desde su introducción el método de precipitación con zinc ha sufrido algunas modificaciones importantes, la primera de ellas fue propuesta y patentada por el mismo MacArthur en 1894 [8] y consistió en agregar al proceso pequeñas cantidades de sales de plomo (en forma de acetato o nitrato). Sus efectos son variados, dependientes de las características y condiciones de la solución rica y de la cantidad de plomo misma, pero en general un manejo adecuado puede ayudar a mejorar el proceso de cementación. Para el caso del oro, por ejemplo, puede aumentar la recuperación hasta en un 30 por ciento bajo ciertas condiciones [11], aunque también se encuentran situaciones en que no se tiene efecto significativo [12]. La siguiente mejora fue el cambio del uso de virutas a polvo de zinc, en 1897, para llevar a cabo la reacción de cementación en una área mayor. La última mejora sobresaliente fue introducida en 1916 y fue la introducción, por T. B. Crowe [9], de una torre de vacío que extrae el oxígeno disuelto en la solución rica antes de ser cementada. El inconveniente del oxígeno es que actúa como agente oxidante y contribuye a disolver nuevamente la plata una vez que ya

ha sido cementada. Obviamente estas mejoras han sido acompañadas por otras más de carácter tecnológico y estratégico que científico, como lo es el uso de la automatización por computadora.

A pesar de su gran éxito, la cianuración actualmente enfrenta serios problemas de carácter no científico ocasionadas por la alta toxicidad del cianuro. Una de las áreas más activas de la investigación en el campo de la metalurgia está encaminada a la sustitución del cianuro por lixiviantes menos tóxicos, como la tiourea o el tiosulfato. Aún así, la lixiviación con cianuro y la cementación por el método Merrill-Crowe seguirán ocupando el puesto número uno por muchos años, entre otros procesos hidrometalúrgicos orientados a la explotación de metales preciosos.

1.2. Fenómenos analizados en este trabajo

En el proceso Merrill-Crowe los efectos del plomo y del cianuro son variados. En este trabajo se analizan los efectos cinéticos, morfológicos y químicos, exclusivamente para la cementación de plata sobre polvo de zinc. Continuamente se comparan las cementaciones de plata y oro con la finalidad de acentuar sus similitudes o diferencias, ya que la mayoría de las investigaciones científicas se han realizado para la cementación de este último metal. En la literatura es común extrapolar los comportamientos observados para el oro al caso de la plata. Efectivamente, en muchos aspectos ambos sistemas se comportan de manera similar. Particularmente uno de los temas de estudio que nos interesa, el origen de la morfología ramificada en la cementación de plata, no es uno de ellos, ya que morfológicamente la cementación de oro tiene un comportamiento distinto al de la plata en la presencia y ausencia de sales de plomo.

1.2.1. Efectos cinéticos del Pb^{2+} y el CN^-

Uno de los efectos bien documentados (mas no libre de interrogantes) del plomo es su influencia en la cinética de recuperación de diferentes cianoaniones [2, 9, 11, 13]. Para el caso del oro y la plata la cinética de recuperación con zinc es del tipo exponencial, la concentración molar de plata u oro en solución $C(t)$, disminuye con el tiempo t , de acuerdo a

$$C(t) = C_0 e^{-k \cdot t}, \quad (1.5)$$

donde C_0 es la concentración inicial y k_r una constante cinética de reacción. Este comportamiento no se ve afectado por el plomo, pero sí la rapidez de decaimiento de la curva, dada por k_r . Se sabe que el efecto no solo depende de la concentración de cianuro, sino también del cianoanión. *En esta tesis se han estudiado los cambios cinéticos experimentados por la precipitación de plata sobre polvo de zinc a diferentes concentraciones de cianuro y de plomo* mediante los métodos experimentales descritos en la sección 2.1. El objetivo de esta parte de la tesis fue obtener las concentraciones de *Pb* óptimas para la recuperación de *Ag* en función de la concentración de cianuro, así como entender el origen de los efectos catalíticos del plomo.

1.2.2. Origen de los cambios morfológicos

El proceso de cementación puede verse afectado de manera negativa por diferentes causas, conocidas o desconocidas, y esto ha dado origen a estudios fundamentales para entenderlas y de ser posible solucionarlas. Obviamente, el objetivo de un buen funcionamiento en la práctica de planta es recuperar la mayor cantidad de plata con el mínimo de zinc en el tiempo más adecuado para el proceso total. El polvo de zinc utilizado industrialmente es producido especialmente para este proceso y está constituido por pequeñas partículas aproximadamente esféricas con un diámetro polidisperso alrededor de las 10 μm . Uno de los problemas bien conocidos que se presenta en la cementación de oro, tanto en experimentos de laboratorio controlados como en la práctica de planta, es la pasivación de la partícula de zinc por el mismo precipitado [2, 14]. Esto se debe a que el oro, al cementarse obedeciendo un comportamiento de núcleo decreciente, forma un cascarón de baja porosidad que evita que los iones $Au(CN)_2^-$ hagan contacto con el Zn y él mismo detiene la reacción de cementación. La pasividad del zinc por el metal precioso cementado es uno de los fenómenos que han sido estudiados para el oro y generalizados a la plata.

La adición de sales de plomo tiene un efecto benéfico transformando la morfología de los precipitados. A los de oro los vuelve más porosos, a los de plata los transforma notoriamente de uniformes a ramificados. Ambos efectos evitan la posible pasividad del zinc en ambos sistemas.

Dependiendo de las condiciones experimentales la plata puede precipitar sobre el zinc en texturas y formas diferentes, pudiéndose obtener desde recubrimientos uniformes hasta complicados patrones ramificados. Como los

mecanismos de acción del plomo y el cianuro para inducir cambios morfológicos en el proceso Merrill-Crowe aplicado a la recuperación de plata no han sido explicados por completo en la literatura, ***uno de los objetivos de esta tesis es incursionar en su entendimiento***. Debido a las implicaciones que tiene la morfología en la calidad del precipitado [15], y a los pocos estudios dedicados a entender su origen, ***en esta tesis se realiza un análisis completo y sistemático de los efectos morfológicos del plomo y el cianuro en la precipitación de plata***. El origen de las transiciones morfológicas en sistemas como fluidos viscosos, electrodeposición en celdas electroquímicas, precipitación de soluciones sobresaturadas, solidificación de metales fundidos, etc, ha recibido considerable atención en el área de la física en las últimas 2 décadas [16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26]. En base al conocimiento generado por la investigación sistemática en esos sistemas, ***se proporciona una explicación al origen y evolución de las distintas morfologías observadas en la plata precipitada por el proceso Merrill-Crowe***.

1.2.3. Efectos químicos

En la práctica de planta aproximadamente se recupera un mol de metal precioso por mol de zinc disuelto [8, 15, 27]. Sin embargo una reacción electroquímica directa predice una eficiencia máxima de dos moles de oro o plata recuperados por uno de Zn disuelto, como lo indica la ecuación 1.3. La disminución observada en plata de la eficiencia del Zn ha sido explicada en la literatura en base a pérdidas por reducción colateral del agua e impurezas presentes [28, 7]. Sin embargo, en los trabajos previos a esta investigación no se cuenta con una explicación satisfactoria al porqué de la relación estequiométrica final de 1 a 1, ni se reporta si es o no influenciada por la presencia de iones plomo en solución [29]. ***En este trabajo se analizan los efectos químicos del cianuro y del plomo***, entendiéndose por ello la posibilidad de inducir, suprimir, o modificar las reacciones químicas involucradas en el proceso de precipitación. El objetivo de esta parte fue comprender el origen de las diferentes estequiometrías globales para la cementación de plata observadas tanto a nivel industrial como en el laboratorio [29]

1.3. Estado actual del conocimiento

Desde los inicios de la cianuración en 1887 hasta entrada la década de los 1970's, la mayoría de los avances relacionados con el desarrollo de la cianuración y la precipitación con zinc fueron desarrollados en aplicaciones en planta [2, 15]. Excelentes compilaciones del conocimiento de las primeras décadas puede consultarse en los textos de James [8] y Dorr [27]. El inconveniente de los experimentos en planta es la imposibilidad de estudiar el efecto separado de los parámetros de importancia, ya que la preparación de la solución no está totalmente bajo control. Los trabajos pioneros de laboratorio con condiciones totalmente controladas referentes a la cementación de metales preciosos con zinc, comenzaron alrededor de los 1970's, con los trabajos de Nicol et al. [11], von Han et. al [30] y Barin et al. [31]. Le siguieron en los 1980's diferentes grupos de todo el mundo. En la Universidad de Utah comenzó una investigación integral para establecer los efectos de diferentes variables como son: el tamaño de las partículas de zinc, las concentraciones de metal precioso en solución, velocidad de agitación, pH, temperatura y concentraciones de plomo, cianuro y cobre [2, 32, 33]. Grupos en Canadá estudiaron el efecto combinado de diferentes impurezas, como níquel, plomo y cobre [34]. En Australia se investigaron los efectos del plomo y la temperatura en la recuperación de oro [14]. En esta sección se presentan los resultados de las investigaciones de laboratorio realizadas por estos y otros grupos, así como el estado actual del entendimiento referente al origen de las formas y las transiciones entre ellas.

1.3.1. Efectos del tamaño del zinc, temperatura y pH

En lo referente al tamaño de partícula se sabe que la cinética de reacción aumenta al disminuir el tamaño del polvo utilizado, lo cual es natural considerando que esto implica mayor área de reacción [2]. La cinética disminuye al aumentar la concentración de oro [2, 35]; esto ha sido asociado principalmente a la pasivación de la partícula de zinc por el mismo oro recuperado y a fenómenos de agregación [2, 33]. La velocidad de agitación no parece afectar ni la cementación de oro [2] ni la de plata [3]. La cementación de oro parece verse afectada considerablemente con la temperatura, pues se reportan cambios morfológicos y cinéticos así como transiciones en el paso limitante calculadas a partir de las energías de activación [2, 14]. En lo referente a la plata, el aumento en la temperatura origina un aumento en la cinética

de recuperación, acompañada por cambios en la rugosidad del depósito. Las gráficas de Arrhenius para la energía de activación no presentan transiciones que indiquen cambios a la difusión de los iones argentocianuro como el paso limitante en el intervalo de $0 - \approx 60^\circ\text{C}$ como sucede con el oro [2]. No existe reportado efecto significativo del pH en la cinética de recuperación [2], aunque son de esperarse efectos importantes relacionados con la formación de $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

1.3.2. Efectos del cianuro

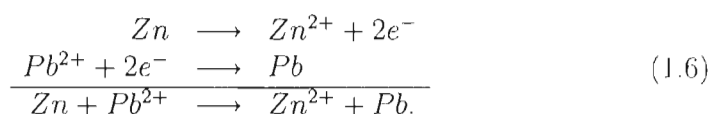
Para la cementación de oro, conforme aumenta la concentración de NaCN aumenta la cinética de recuperación [2]. En el caso de la plata en cierto intervalo de concentraciones la cinética aumenta y a concentraciones mayores sucede lo contrario, es decir, disminuye [2]. La disminución ha sido asociada al incremento en la estabilidad de los complejos $\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}$ y $\text{Ag}(\text{CN})_4^{3-}$ a altas concentraciones de cianuro [47], pues debido a su tamaño tienen un coeficiente de difusión menor que $1,5 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$, que es el valor para los complejos $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$. La figura A.4 del apéndice A (página 110) muestra como aumenta la estabilidad termodinámica de estos complejos en función de la concentración de cianuro. Tal vez más importante que el efecto directo del cianuro sobre el zinc, sea su efecto sobre la estabilidad del $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Como es sabido el $\text{Zn}(\text{OH})_2$ tiene importantes consecuencias en la cementación, a altas concentraciones puede incluso detener la de oro [2]. Su estabilidad puede ser controlada con la cantidad de cianuro o plomo agregada al sistema, el $\text{Zn}(\text{OH})_2$ sólo es estable a bajas concentraciones de cianuro [2, 10, 31]

1.3.3. Explicaciones de los efectos causados por el plomo

En lo referente a la recuperación de metales preciosos los diversos efectos benéficos originados por el plomo han sido asociados principalmente a cuatro causas: a) la formación de pares galvánicos zinc-plomo, b) el incremento en la solubilidad del Zn, c) su influencia sobre la estabilidad del $\text{Zn}(\text{OH})_2$, y d) la depolarización inducida por el plomo que separan los potenciales para la reducción del agua y el oro, respectivamente.

Formación de pares galvánicos

Desde la introducción de sales de plomo en 1894 para mejorar el proceso Merrill-Crowe, se ha considerado que la mejora es debida a la formación de pares zinc-plomo [10, 13, 36]. En la referencia [10] se muestra un diagrama Eh-pH para el sistema $Zn - Pb - CN - H_2O$ que claramente demuestra que el plomo puede ser reducido al estado metálico en soluciones cianuradas. En ese trabajo se arguye que la especie que se reduce sobre la superficie del Zn es el Pb^{2+} de acuerdo a la reacción



De acuerdo a los potenciales de la serie electroquímica mostrados en el Cuadro 1.1 la reacción es termodinámicamente viable. Se cree que las áreas de plomo metálico se cargan catódicamente y las especies negativas $Ag(CN)_2^-$ o $Au(CN)_2^-$ se reducen preferentemente en esas regiones [10, 13, 27, 36]. El plomo metálico actúa como centro de nucleación y la cristalización de oro o plata se da por clusters o agrupaciones con intersticios porosos entre ellos. La formación de estos poros es de vital importancia, pues a través de ellos se difunden las especies solubles y evitan la pasivación del zinc. Su formación ha sido claramente demostrada por Oo et. al [14] para la cementación de oro. En esta tesis también han sido observados estos efectos para el caso de la plata. Sin embargo, este efecto no se observa de forma general, por el contrario, bajo algunas condiciones no está presente. Por ejemplo, Oo et. al [14] demuestran que la cristalización de oro a 50 mg/l es muy similar con y sin plomo. Por el contrario, a concentraciones de oro de 500 mg/l el plomo notoriamente modifica el depósito de oro haciéndolo más poroso.

El problema de esta explicación es que a los pH usados en el proceso la concentración de Pb^{2+} es casi nula, como se muestra en la Figura A.5 del apéndice A. En ella se presenta el diagrama de especies en equilibrio termodinámico para el plomo en función del pH. Como puede verse, a un $pH \approx 10,5 - 11$ conveniente para el proceso de cementación, la mayor parte del Pb se encuentra como $Pb(OH)_2$, un sólido coloidal insoluble de baja reactividad.

Cuadro 1.1: Potenciales de electrodo estándar a 25°C para las reacciones involucradas en la recuperación de Ag.

	Reacción	Potencial (Volts)
$Pb^{2+} + 2e^-$	$\longleftrightarrow Pb$	-0,126
$Zn^{2+} + 2e^-$	$\longleftrightarrow Zn$	-0,763
$Ag(CN)_2^- + e^-$	$\longleftrightarrow Ag + 2CN^-$	-0,310
$2H_2O + 2e^-$	$\longleftrightarrow 2OH^- + H_2$	-0,828
$Zn(CN)_4^{2-} + 2e^-$	$\longleftrightarrow Zn + 4(CN)^-$	-1,260

Incremento en la solubilidad del zinc

De acuerdo con Chi et al. [10] la solubilidad del zinc en soluciones cianuradas se ve afectada principalmente por el pH, el O_2 disuelto y las concentraciones de $NaCN$ y de Pb . Su análisis muestra que a una concentración de 10 – 15 mg/l de $Pb(NO_3)_2$ la solubilidad del Zn alcanza un máximo a concentraciones de 100 y 300 mg/l de $NaCN$, lo cual coincide con las concentraciones de plomo óptimas para la precipitación de oro mediante el proceso Merrill-Crowe. Esa observación es la base para que estos autores propongan que el aumento en la solubilidad del zinc es el mecanismo mediante el cual el plomo mejora el proceso de cementación. A concentraciones mayores de $Pb(NO_3)_2$, ~ 150 mg/l, las partículas de zinc se recubren totalmente de plomo reducido sobre su superficie causando un efecto de pasivación. Según los autores esto explica el efecto detrimental experimentado a altas concentraciones de plomo.

Efectos sobre la formación de $Zn(OH)_2$

Uno de los bien conocidos efectos benéficos del plomo es su habilidad para evitar la pasivación de la superficie del zinc por la formación de $Zn(OH)_2$ a bajas concentraciones de cianuro [33], donde éste hidróxido es altamente estable [2, 10, 14, 31]. Esto es particularmente importante en la cementación de oro, ya que la de plata no se ve tan afectada por la formación del $Zn(OH)_2$ [31]. Según [2, 33], la fijación del plomo en la superficie del zinc puede disminuir la concentración superficial de Zn iónico en la región interfacial anódica y disminuir la reducción de protones, evitando la tendencia a la formación del hidróxido de zinc. Esta explicación realmente es más una sugerencia que

una demostración.

Depolarización y su influencia en la evolución de hidrógeno

El papel del plomo también ha sido asociado con un desplazamiento del potencial redox en la superficie del zinc. Concentraciones de plomo del orden de 1 – 2 mg/l pueden desplazar la disolución anódica del zinc hacia potenciales positivos hasta por 200 mV [11, 37]. Oo et al. [14] y Kirk et al. [34] han demostrado que la depolarización originada por el plomo separa las reacciones de reducción del oro y de evolución de hidrógeno hasta por 150 mV a 10 mg/l de plomo; en su ausencia ambas reacciones ocurren simultáneamente [2, 11, 14, 31, 34]. El caso de la plata es diferente, estudios por técnicas electroquímicas demuestran que las reacciones están completamente separadas y la plata puede reducirse sin la evolución de hidrógeno [2, 47].

Se ha reportado que efectos de depolarización similares a los causados por el *Pb* pueden ser inducidos por otros elementos pesados como el *Tl*, el *Bi* y el *Hg* [37]. Se ha reportado que el *Tl*, el *Pb*, el *Bi* y el *Hg* también incrementan la tasa de lixiviación de oro en soluciones cianuradas [1], no solo su precipitación; esto sugiere que los mecanismos de acción que logran la depolarización y la actividad catalítica involucra fenómenos que se dan en ambos procesos. Dichos mecanismo de acción no son conocidos totalmente, McIntyre et. al [37] y Eisenmann [38] han propuesto una amplia lista de posibles explicaciones y discuten detalladamente sus pros y contras. Según esos autores, los mecanismos más viables para explicar estos efectos son: a) Un incremento en la tasa de nucleación inducida por una fuerte adsorción de los elementos pesados (ver [37] para detalles), b) La presencia de reacciones químicas de desplazamiento entre el elemento pesado (adsorbido específicamente) y la especie a reducir u oxidar (ver [37] para detalles) y c) cambios en los estados energéticos de las especies adsorbidas, reducidas y oxidadas inducidas por la presencia de los elementos pesados mencionados; esos estados energéticos pueden depender de la orientación cristalina de los sustratos así como de varias propiedades de la solución, incluyendo la presencia de *Co* y *Pb* (ver [38] para detalles).

1.3.4. Origen de las transiciones morfológicas

En esta tesis se clasifican las diferentes morfologías de crecimiento en cuatro grupos básicos:

- ▶ *Morfología uniforme o por facetas.*
- ▶ *Morfología densamente ramificada.*
- ▶ *Morfología dendrítica.*
- ▶ *Morfología de ramificación fractal.*

La morfología uniforme aplicada a la cementación de plata consiste en un crecimiento del precipitado hacia el exterior, relativamente uniforme e isotrópico, alrededor de la partícula de zinc. La figura 1.1 tomada de la referencia [18] muestra para un sistema bidimensional las características de las otras tres formas de crecimiento. La característica principal de la **morfología de ramificación densa**, figura 1.1a, es que las puntas de la interfase de crecimiento se desdoblán progresivamente y el espacio entre ramas no aumenta al aumentar el radio r del objeto, el cual tiende a llenar todo el espacio y se comporta como un objeto euclidiano en el que la masa del crecimiento depende de $\sim r^2$ o $\sim r^3$ en dos y tres dimensiones, respectivamente. Esta morfología es el resultado de procesos limitados por difusión en los cuales no existen anisotropías microscópicas [18]. La **Morfología dendrítica**, figuras 1.1b-c, está constituida por el crecimiento de un eje principal del cual nacen ramificaciones laterales, que pueden ser simétricas o asimétricas. Hay dos explicaciones al origen de esta morfología, una lo atribuye a la presencia de anisotropías microscópicas y la otra a la codeposición ordenada de impurezas (mas abajo se dan los detalles). En la **Morfología fractal**, figura 1.1d, las puntas de crecimiento se desdoblán gradualmente y el espacio entre ramas aumenta al aumentar el radio del objeto; su masa se comporta como $\sim r^d$ donde d es una dimensión fractal no entera. En todos los experimentos de esta tesis sólo las primeras tres de la lista fueron obtenidas; bajo ninguna condición experimental se observó un crecimiento fractal del tipo mostrado en la figura 1.1d.

El principal misterio relacionado con las transiciones morfológicas y el origen del crecimiento dendrítico es entender cómo la dinámica microscópica, operativa al nivel de Amstrongs, es amplificada a tal grado que controla la forma macroscópica a escalas mayores, hasta de centímetros o metros. Actualmente existen dos tendencias distintas que intentan dar respuesta a esta pregunta. La primera, aunque fue planteada desde las primeras décadas del siglo XX, surgió en la década de los 1980's gracias a la capacidad de

cómputo actual. La respuesta está en que un tratamiento macroscópico mediante las ecuaciones de la hidrodinámica necesita incluir las anisotropías a nivel microscópico originadas por la tensión y cinética superficiales, ya que estas actúan como perturbaciones singulares que cambian completamente el carácter de la solución [16, 17, 18]. Cuando la tensión y la cinética superficiales son isotrópicas, no se da el crecimiento dendrítico, sino que se obtiene el desdoblamiento de puntas que lleva a la morfología densamente ramificada cuyo origen radica en la inestabilidad de Mullins-Sekerka [18, 21, 22]. Se requiere de la existencia de la anisotropía en la dinámica interfacial para obtener crecimientos dendríticos [16, 17, 39].

Otra explicación de como puede surgir orden a largo alcance en condiciones de crecimiento completamente fuera del equilibrio fue establecida por Grier et al. [19]. En su estudio, ellos crecen electrodepositos de Zn a partir de soluciones de $ZnSO_4$ y demuestran que cuando el Zn crece en dendritas hay H atómico depositado junto con el Zn. Ellos explican el surgimiento de la morfología dendrítica como consecuencia de un incremento gradual en el orden microscópico, originado por la codeposición ordenada de hidrógeno. Ellos sugieren que la presencia de hidrógeno en la interfase donde toma lugar la electrodeposición es importante para lograr el orden a largo alcance y la formación de la morfología dendrítica. La estabilización de las dendritas involucra un proceso cinético en la interfase acompañado por la codeposición ordenada de hidrógeno.

En la literatura el surgimiento de transiciones morfológicas y cambios texturales originadas por el hidrógeno es noticia relativamente nueva, nacida hace poco más de una década. Además de los trabajos de Grier [19] no han sido muchos los sistemas observados en los cuales el hidrógeno sea el responsable de la estabilización de la morfología dendrítica. Wang et al. [24] fueron los primeros en reportar, en 1993, transiciones en la misma rama de crecimiento entre la morfología de ramificación densa y la dendrítica en electrodepositos de Fe a partir de soluciones de $FeSO_4$. Según los autores éstas son originadas por la acumulación de H_3O^+ en la interfase del electrodeposito justo antes de iniciarse la evolución de hidrógeno molecular. Publicaciones posteriores han soportado este punto de vista [20, 25, 26]. Electrodepositos de cobre a partir de $CuSO_4$, con H_2SO_4 como electrolito de soporte, también presentan transiciones morfológicas justo antes de iniciarse la evolución de hidrógeno molecular [40]. El hidrógeno atómico ha sido señalado como responsable de la estabilización de la fase fcc en electrodepositos de cobalto, una explicación basada en consideraciones cuánticas de la forma en que el hidrógeno esta-

biliza esta fase termodinámicamente inestable es dada por Tochitskii et al. [23]. El H_3O^+ también ha sido señalado como responsable de inducir transiciones entre una morfología “de malla” y una de ramificación densa, aunque no es claro si la forma en la que actúa es iniciando electroconvección entre ramas o modificando la energía libre de la interfase de crecimiento [25, 41]. La coexistencia y transiciones entre diferentes morfologías en el mismo electrodepósito ha sido reportada desde tiempo anterior, para una revisión ver Trigueros et al. [42], pero la explicación basada en la posible responsabilidad de la acumulación de hidrógeno nació con el trabajo de Grier et al. [19].

En esta tesis se reporta la presencia de transiciones entre ramificación densa y dendritas en la misma rama de crecimiento, en la cementación de plata con zinc en soluciones cianuradas, similares a las observadas por Wang et al [24]. En este trabajo se dan algunos argumentos adicionales que sustentan la vía del hidrógeno como responsable de las transiciones morfológicas en nuestro sistema.

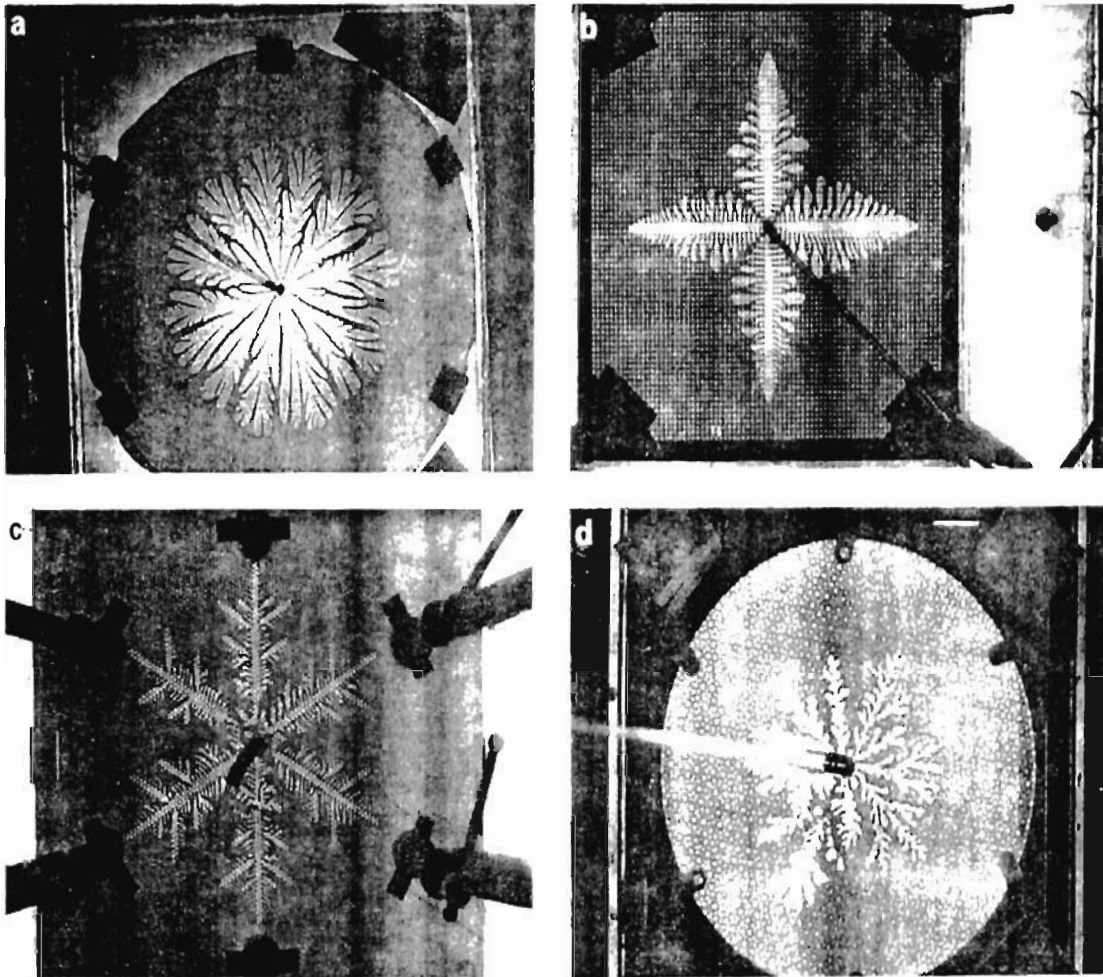


Figura 1.1: Las morfologías esenciales en experimentos en celdas Hele-Shaw. a) La *morfología de ramificación densa*, las puntas de la interfase de crecimiento se desdoblan progresivamente y el espacio entre ramas no aumenta al aumentar el radio r del objeto, el cual tiende a llenar todo el espacio y se comporta como un objeto euclidiano en el que la masa del crecimiento depende de $\sim r^2$ o $\sim r^3$ en dos y tres dimensiones, respectivamente. b) y c) *Morfología dendrítica*, Consiste de un crecimiento con un eje principal del cual nacen ramificaciones laterales. d) *Morfología fractal*, las puntas de crecimiento se desdoblan gradualmente y el espacio entre ramas aumenta al aumentar el radio del objeto; su masa se comporta como $\sim r^d$ donde d es una dimensión fractal no entera.

Capítulo 2

Procedimiento experimental y análisis teórico

En esta tesis se utilizaron diferentes técnicas y procedimientos experimentales. En la sección 2.1 se describen los que se utilizaron para analizar los efectos cinéticos, morfológicos y químicos del plomo y el cianuro total. Como uno de los objetivos del trabajo es estudiar los efectos de la morfología sobre la cinética de recuperación, en la sección 2.2 se presentan las ecuaciones del modelo matemático desarrollado para este fin. La deducción completa se presenta por separado en el Apéndice B.

2.1. Metodología experimental

Para hacer los análisis desarrollados en esta tesis se hizo uso de las siguientes técnicas experimentales:

- ▶ Cementaciones de plata sobre polvo de zinc suspendido mediante agitación mecánica en reactores agitados de laboratorio.
- ▶ Cementaciones de plata sobre discos de zinc
- ▶ Medidas por espectroscopía de absorción atómica.
- ▶ Análisis morfológicos por microscopía electrónica de barrido.
- ▶ Análisis cristalográfico mediante difracción de rayos X para polvos.

- Análisis pirolítico de gases mediante espectroscopía de masas.

En esta sección se describe la información obtenida con cada una de ellas y la forma en que fue utilizada.

2.1.1. Reactores agitados de laboratorio

Los experimentos en reactores agitados de laboratorio, esquemáticamente representados en la figura 2.1, permiten realizar la reacción de cementación de forma controlada en un reactor de vidrio pyrex de 2,5 l inmerso en un baño de agua a 25 °C. La tapa del reactor contiene aberturas para extracción de muestras, burbujeo de nitrógeno de ultra alta pureza (99.999%), alimentación de reactivos (Zn , $Pb(NO_3)_2$, $NaOH$, $NaCN$, etc.), introducción de electrodos (pH , ORP y O_2 disuelto) y un orificio central que permite el giro libre del eje de una propela de acrílico para agitar la solución de forma controlada.

Inicialmente se preparan todas las soluciones a las concentraciones deseadas utilizando $Ag(NO_3)$, $NaCN$ y $Pb(NO_3)_2$ de grado analítico, se fija el pH inicial con $NaOH$ y HNO_3 . Se procede a desplazar el O_2 disuelto en la solución mediante el burbujeo de N_2 gaseoso de ultra alta pureza, el cual pasa por una solución de pyrogallol antes de hacer contacto con la solución, esto permite alcanzar fácilmente concentraciones de O_2 disuelto menores a 0,2 mg/l. El burbujeo de N_2 se mantiene durante todo el experimento para mantener la atmósfera libre de O_2 y evitar que la plata ya cementada se vuelva a disolver por los mecanismos indicados en las ecuaciones 1.1 y 1.2. Por último se procede a alimentar la solución sintética con el polvo de zinc para comenzar la cementación. Fueron utilizados tres tipos diferentes de polvo de zinc, a través del texto serán identificados como zinc Peñoles, zinc Asimza y zinc Alfa. El objetivo de usar tres tipos diferentes fue mostrar aspectos distintos del proceso de cementación. El zinc Peñoles tiene una forma esférica, es usado a escala industrial y en su producción es contaminado intencionalmente con plomo metálico, así que resulta idóneo para estudiar sus efectos en el proceso de cementación (ver figura 3.11). El zinc Asimza, también de forma esférica, tiene un área superficial BET de 0,1494 m^2/g y al igual que el de Peñoles es usado a escala industrial, mas sin embargo es muy puro y no esta contaminado con plomo metálico; todos los resultados cinéticos relacionados con los efectos del plomo en solución fueron realizados con este zinc. El zinc Alfa (obtenido de Alfa-Easer) tiene forma irregular (pasa a -100 mal-

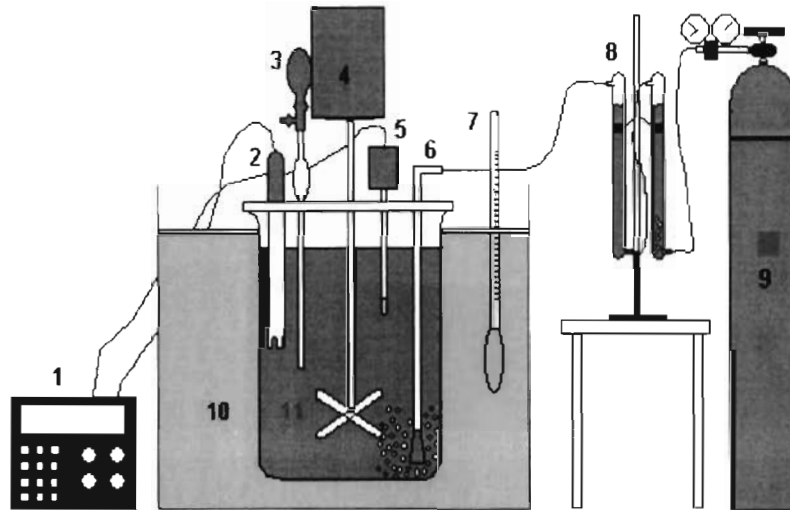


Figura 2.1: Arreglo experimental esquemático de los reactores agitados de laboratorio. 1.- Medidor de O_2 disuelto, potencial de óxido-reducción y de pH , 2.- electrodo de pH y/o ORP , 3.- Pipeta para alicuotas muestra, 4.- Agitador variable con propela de acrílico, 5.- Electrodo de O_2 disuelto, 6.- Tubo para burbujeo de N_2 , 7.- Termómetro, 8.- Solución de pyrogallol, 9.- Tanque de N_2 de ultra alta pureza, 10.- Baño de agua a $25^\circ C$ y 11.- Reactor de vidrio pyrex de 2,5 l

las) con área superficial BET de $0,0034 \text{ m}^2/g$ y una pureza de 99.999%, fue utilizado para estudiar la evolución de las morfologías de ramificación densa y dendrítica a altas concentraciones de cianuro; debido a su gran tamaño los efectos morfológicos son mas notorios que en los polvos anteriores.

Durante todos los experimentos se monitorean continuamente los cambios en el pH y el ORP . Todos se realizaron a $25^\circ C$ y 500 rpm . En la mayoría de los resultados mostrados en este trabajo el pH_0 y $[Ag_0]$ iniciales son de $10,8 \pm 0,01$ y $9,27 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, respectivamente. En caso de tratarse con otros valores iniciales de estas variables será explícitamente señalado.

2.1.2. Cementación de plata en discos de zinc

El objetivo de estos experimentos es demostrar que a altas concentraciones de cianuro el depósito de plata se va formando sin que exista contacto físico entre él y el zinc metálico. Esto demuestra que bajo estas condiciones

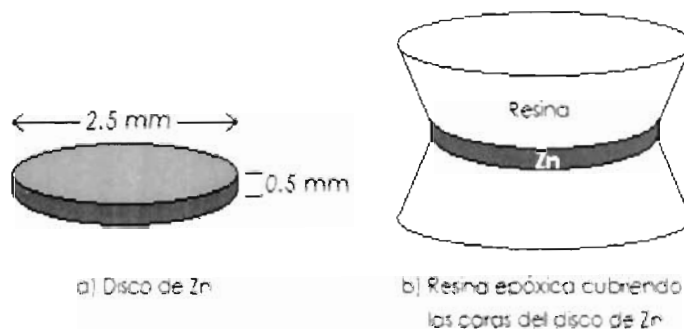


Figura 2.2: Diagrama esquemático de la preparación de los disco de Zn. a) Disco de Zn desnudo, tanto las caras como el canto del disco están expuestos. b) Ambas caras del disco se han cubierto con resina epóxica transparente para que la reacción de cementación ocurra sólo sobre el canto del disco.

de cianuro las áreas de reducción catódica de la plata y las áreas de disolución anódica del zinc no están unidas por un medio continuo que conduzca los electrones liberados por el zinc entre ambos sitios.

Para tal fin se prepararon manualmente discos de zinc de aproximadamente 2 – 2,5 mm de diámetro y 0,2 – 0,5 mm de altura, como se muestra esquemáticamente en la figura 2.2a. Se procedió a cubrir completamente el disco de Zn con resina epóxica transparente de tal forma que las caras del disco permanecieron cubiertas y fuertemente adheridas a la resina, mientras que el canto del disco quedó completamente expuesto para reaccionar con la solución cianurada, figura 2.2b.

Como se muestra esquemáticamente en la figura 2.3, se procede a introducir este arreglo en la solución sintética de $Ag(CN)_2^-$ contenida en una caja Petri a la que se le han hecho orificios de entrada y salida para mantener en su interior un flujo continuo de solución. Esta es desoxigenada por separado mediante burbujeo de nitrógeno en un contenedor de 0.5 l, desde el cual se alimenta de solución a la caja Petri mediante un sistema de mangueras y una bomba peristáltica. El avance de la cementación se observa directamente enfocando el disco de zinc mediante un microscopio óptico de transmisión que tiene acoplado un sistema de videomicroscopía para el registro de imágenes. El disco de zinc se coloca de tal forma que sus caras queden perpendicular al haz de luz. La transparencia de la resina epóxica es un requisito nece-

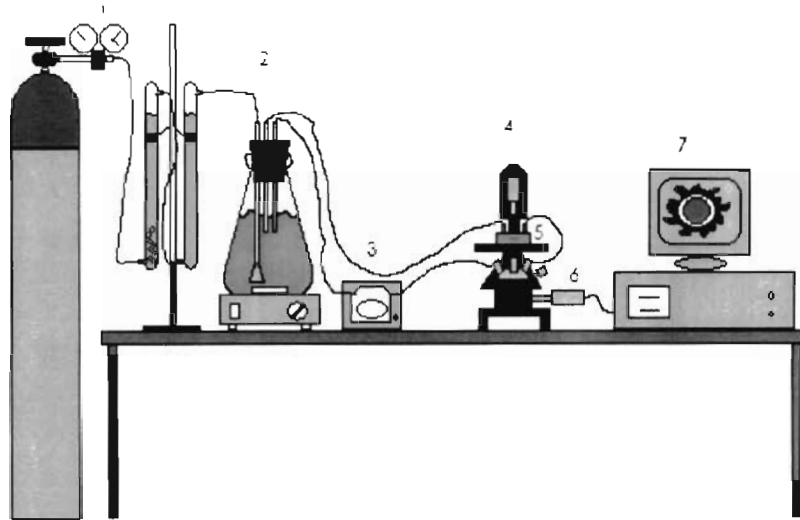


Figura 2.3: Diagrama esquemático del arreglo experimental utilizado para cementar plata únicamente sobre el canto de los disco de Zn. 1- Sistema de burbujeo de N_2 de ultra alta pureza. 2- Desoxigenación de la solución cianurada. 3- Bomba peristáltica y sistema de mangueras que alimentan continuamente de solución a la caja Petri que contiene el disco de Zn. 4- Microscopio óptico de transmisión. 5- Caja Petri con el zinc reaccionando en su interior. 6.- Video cámara acoplada al microscopio. 7- Sistema de captura y procesamiento de imágenes

sario para poder observar mediante este método el avance de las interfaces formadas entre la solución cianurada y la plata cementada y entre la solución y el zinc metálico. A altas concentraciones de cianuro puede observarse que conforme avanza la cementación se forma un aro luminoso continuo que separa por completo a la plata cementada y al zinc metálico, es decir, la cementación procede sin contacto físico entre ambos metales.

Las condiciones a las que se realizaron estos experimentos fueron: $[Ag] = 0.0037 M$, $[NaCN] = 30[Ag]$, $pH = 10.8$ y $T = 25^\circ C$. La resina epóxica utilizada es la EPO-THIN de baja viscosidad fabricada por BUEHLER con número 20 - 8140 - 032 y el endurecedor, de la misma marca, es el No. 20-8142-016. Al combinarla en una fracción de peso de 100 partes de resina por 36 partes de endurecedor el producto fraguado a temperatura y presión ambiente tiene una resistividad de $1 - 1.2 \times 10^{16} \Omega \cdot cm$ (dato obtenido directamente del fabricante), es decir, es un excelente aislante. Además, introducida en el agua es

prácticamente transparente.

2.1.3. Espectroscopía de absorción atómica

Las curvas cinéticas que muestran el avance temporal de la disminución de plata y el aumento del zinc en solución se obtienen tomando alícuotas de 10 *ml* a diferentes intervalos de tiempo conforme transcurren los experimentos, inmediatamente se filtran para separar los sólidos y detener la cementación utilizando filtros de $0,2\mu$ de tamaño de poro. Las concentraciones de $[Ag]$, $[Zn]$ y $[Pb]$ de las soluciones se miden mediante espectroscopía de absorción atómica a la flama. Esto además de obtener las curvas cinéticas permite establecer la *eficiencia de recuperación*, ϵ , definida como la relación molar de plata recuperada a zinc disuelto, arrojando información esencial de la estequiometría de las reacciones químicas presentes.

Las medidas de las concentraciones de plomo por espectroscopía de absorción atómica presentaron problemas de reproducibilidad, por este motivo no se pudo realizar un análisis sistemático de la cinética de desaparición del plomo en solución. Esto se debe a que en soluciones alcalinas la mayor parte del plomo se encuentra en forma de un precipitado coloidal de $Pb(OH)_2$, ver la figura A.5 (página 112). Al filtrar las alícuotas las partículas de $Pb(OH)_2$ menores a $0,2\mu$ pasan a través del filtro y al ionizar la solución en la flama estas originan interferencias con las líneas de absorción del plomo, distorsionando los resultados de las medidas de forma aleatoria. Las partículas mayores a las $0,2\mu$ son retenidas con los sólidos y no contribuyen a la media de plomo en solución.

2.1.4. Microscopía electrónica de barrido

La morfología y dirección de crecimiento de la plata cementada, así como la forma en que se disuelve el polvo de Zn en los experimentos en reactores agitados, se establecen mediante la observación directa por microscopía electrónica de barrido de los sólidos filtrados, los cuales también son químicamente analizados mediante un EDAX acoplado al microscopio. Las microfotografías en 2 y 3 dimensiones de los polvos recuperados, junto con el análisis químico, arrojan información valuable de los sitios químicamente activos de las partículas.

En algunas ocasiones puede observarse que el plomo se deposita sobre la plata cementada en forma de finas hojuelas de $Pb(OH)_2$ entrelazadas con las

ramificaciones de plata.

2.1.5. Difracción de rayos X para polvos

Las transiciones morfológicas que experimenta la plata cementada en función de las concentraciones de $NaCN$ y $Pb(NO_3)_2$ son extremadamente marcadas. Con el objetivo de entender a fondo su origen se hizo uso de la difracción de rayos X para estudiar los cambios cristalográficos de los sólidos recuperados. De esta forma se pueden identificar nuevas estructuras cristalinas originadas por la presencia de plomo, como efectivamente sucede. Aunque en este estudio no se obtuvieron difractogramas polares para determinar la textura de la plata depositada, es posible que el crecimiento de ciertas direcciones cristalinas de la plata se vea favorecido por la presencia del plomo, principalmente la (111) que es la de menor energía de formación. De acuerdo a la teoría que asocia el crecimiento dendrítico a anisotropías microscópicas, diferentes velocidades de crecimiento para los distintos planos cristalográficos es el resultado de una anisotropía obvia. Este efecto ha sido demostrado experimentalmente para electrodepositos de Cu [40].

2.1.6. Desorción de gases por pirólisis

Con la finalidad de establecer la identidad de los gases generados en las reacciones químicas involucradas en el proceso de cementación, se analizaron los polvos filtrados por pirólisis. El diagrama esquemático del arreglo experimental se presenta en la figura 2.4. Dentro de la cámara al alto vacío se coloca la muestra cerca de un calefactor que eleva la temperatura de forma controlada, conforme ésta aumenta se expulsan los gases contenidos en la muestra y son identificados por el espectrómetro de masas acoplado a la cámara. De esta forma se ha comprobado la presencia de H (en pequeñas cantidades), de H_2 y de HCN . Tomando en cuenta que los sólidos analizados contienen zinc y plata metálicos, no se tiene forma de distinguir en cual de los dos metales se encuentran adsorbidos estos gases. Tampoco sabemos si el hidrógeno molecular es el resultado de una recombinación, producida por la elevación de la temperatura, de hidrógeno atómico adsorbido, o si ya estaba adsorbido en su estado molecular.

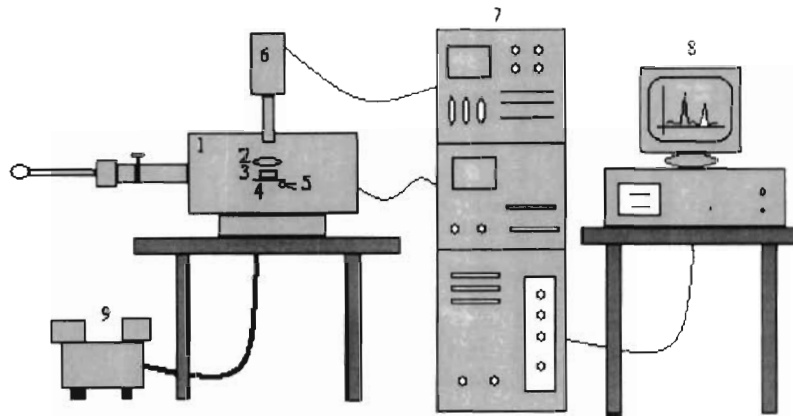


Figura 2.4: Arreglo experimental esquemático utilizado para el análisis pirolítico de los gases contenidos en los sólidos recuperados. 1.- Cámara al alto vacío, 2.- Calefactor, 3.- Muestra, 4.- Portamuestras de Molibdeno, 5.- Termopar, 6.- Espectrómetro de masas, 7.- Consola de controles manuales del sistema, 8.- Computadora y software y 9.- Sistema de vacío

2.2. Análisis teórico y modelo matemático

Es necesario anticipar en esta parte que el estudio experimental realizado en este trabajo demuestra que la plata puede cementarse por dos mecanismos distintos. Uno de ellos es el ampliamente conocido mecanismo de *cementación de núcleo decreciente*, del cual existe en la literatura amplia información y muchos detalles de su modelaje matemático [3]. En esta tesis se ha identificado otro mecanismo de cementación para la plata completamente diferente, del cual no existían antecedentes en la literatura y que aquí denominamos *cementación hacia el exterior*, [43]. Con la finalidad de definir la terminología e indicar claramente las diferencias entre ambos mecanismos de cementación, se comienza por presentar una descripción, basada en las observaciones experimentales, de las características de cada uno de ellos. Luego se presenta en forma resumida la deducción de un modelo matemático sencillo cuyos objetivos son: a) brindar una herramienta matemática capaz de producir morfologías complicadas como la dendrítica, así como identificar

posibles transiciones morfológicas y b) estudiar con él la relación entre la morfología y la cinética de los procesos de cementación. La deducción completa del modelo puede consultarse en el Apéndice B.

Se entiende que un proceso obedece una *cementación de núcleo decreciente* cuando el crecimiento del metal cementado es hacia el interior, ocupando el espacio liberado al disolverse el metal reductor, como lo muestra esquemáticamente la figura 2.5. Aplicado a la cementación de plata con polvo de zinc, el crecimiento en núcleo decreciente implica que el espacio liberado por el zinc al irse disolviendo, es ocupado por la plata que se va cristalizando hacia el interior. Las reacciones químicas de la cementación se llevan en la interfase *plata-zinc*, lo que implica que tanto el CN^- , destinado a acomplejarse con el zinc, como los complejos argentocianuro, deben difundirse desde la solución a través de la capa de plata cementada y alcanzar esta interfase. Asimismo, los complejos solubles de zinc que resultan de la reacción, como el $Zn(CN)_4^{2-}$, deben abandonar la interfase a través del cascarón de plata y llegar a la solución. La morfología de este comportamiento es la de un cuerpo sólido, con un cascarón de metal cementado y un núcleo de metal reductor, idealmente sin espacio entre ellos. En principio, los electrones liberados por el zinc pueden transportarse por conducción hasta la interfase exterior *plata cementada-solución*, sin embargo, como la cementación no se lleva en esta interfase este proceso de conducción no está presente.

La figura 2.6 muestra esquemáticamente una *cementación hacia el exterior*. La descripción que a continuación se ofrece de sus características está basada en los resultados experimentales. En el capítulo 3 se demuestra y explica lo que aquí sólo se describe. El zinc al disolverse reduce su tamaño y un hueco se forma en su lugar. La plata no llena este hueco, por el contrario, crece hacia el exterior con una morfología que puede ser relativamente uniforme o ramificada. Este mecanismo de cementación origina la formación de tres interfaces en el sistema, una entre la partícula de zinc y la solución, y dos entre el cascarón de plata y la solución, una interior y otra exterior. Sobre la interfase *zinc-solución* toman lugar la oxidación del zinc de Zn^0 a Zn^{2+} , la formación de los complejos $Zn(CN)_4^{2-}$, la liberación de electrones, y la reducción de agua con la subsecuente evolución de hidrógeno. En la interfase interior *plata-solución* no se reduce plata, pues el hueco está libre de complejos argentocianuro. *La reducción de plata toma lugar exclusivamente en la interfase exterior plata-solución*, originando el crecimiento hacia el exterior. Existen dos mecanismos posibles mediante los cuales la plata puede ser reducida en la interfase exterior *plata-solución*. El primero es que la partícula

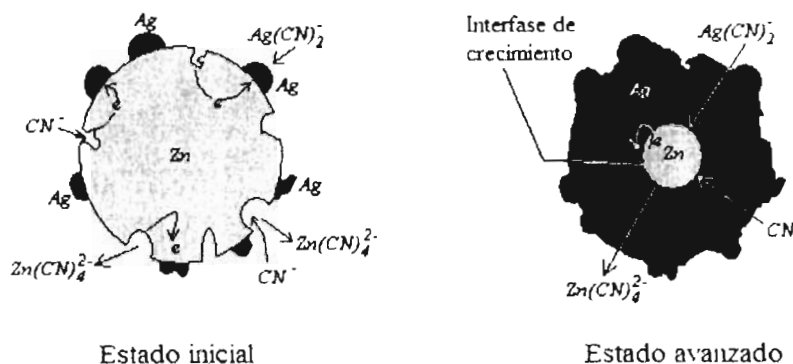


Figura 2.5: Representación esquemática de la cementación por núcleo decreciente. La plata se reduce directamente sobre la superficie del zinc y gradualmente llena el espacio creado por el zinc al disolverse. La interfase de crecimiento coincide con la interfase *zinc metálico-plata metálica* y la dirección de cristalización de la plata es hacia el interior. En el proceso el $Zn(CN)_4^{2-}$ se difunde de la interfase de crecimiento hacia la solución a través de la capa de plata depositada, el $Ag(CN)_2^-$ lo hace en dirección opuesta.

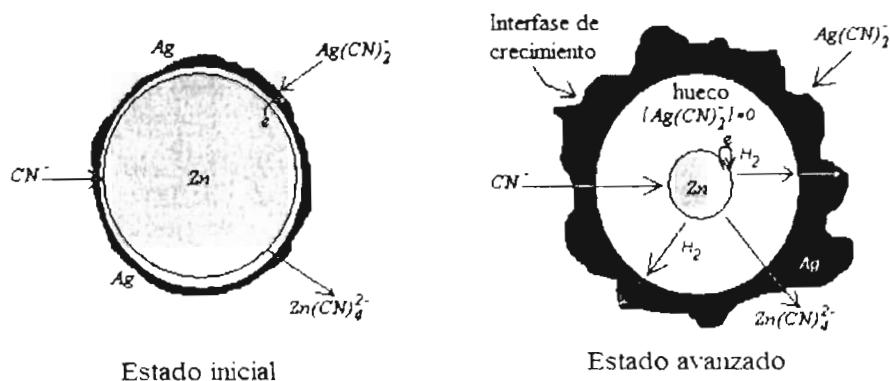


Figura 2.6: Representación esquemática de la cementación con crecimiento hacia el exterior. Conforme el zinc se disuelve un hueco ocupa su lugar, formándose así dos interfasas entre la plata cementada y la solución, una interior y una exterior. La reducción de la plata toma lugar exclusivamente sobre la interfase exterior *plata cementada-solución*, la interior conserva su forma original durante todo el proceso. El CN^- se difunde del seno de la solución hasta alcanzar el zinc, el $Ag(CN)_2^-$ se difunde del seno de la solución hasta la interfase de crecimiento y el $Zn(CN)_4^{2-}$ se difunde desde el zinc hasta el seno de la solución.

de zinc en movimiento browniano dentro de su hueco se adhiera (o continuamente golpe) a la pared interior de la plata y haga contacto físico con el cascarón, transportando así a los electrones por conducción hacia la interfase exterior *plata cementada-solución* donde se sabe que la plata es reducida. Si el contacto físico entre la partícula de zinc y la plata cementada no se da, por cuestiones de repulsión electrostática [44] o porque lo impida la formación de burbujas en el interior del hueco, entonces no puede establecerse una corriente eléctrica desde los sitios de oxidación del zinc hasta los sitios de reducción de la plata. De ser este el caso es necesaria la formación de una especie intermedia que se forme sobre la interfase *zinc-solución* y viaje hasta la interfase exterior *plata cementada-solución* para reducir los complejos argentocianuro. Aunque parece difícil discernir cual de los dos mecanismos de reducción es el real, los resultados arrojados por las cementaciones en reactores agitados y en las caras de los discos de zinc sugieren que el segundo de los mecanismos es el correcto. Por eso éste es el esquematizado en la figura 2.6.

Como el modelaje matemático de la cementación de plata en núcleo decreciente ya está reportado en la literatura [3], los esfuerzos de este trabajo en el aspecto teórico son dirigidos hacia la modelación de la cementación hacia el exterior, una tarea evidentemente más compleja. En varios reportes se asocia el origen de efectos catalíticos y cambios cinéticos a las transiciones morfológicas [2, 32] que sufre el depósito de plata en función de las diferentes variables experimentales. Como dicha asociación está lejos de ser una demostración, se desea que el modelo matemático sea capaz de reproducir tanto la cinética de recuperación como la morfología. De esta forma se podrá evaluar la veracidad de dicha asociación.

Al introducir el zinc metálico en la solución cianurada que contiene los complejos argentocianuro, el equilibrio termodinámico inicial es perturbado. En la interfase *zinc metálico-solución cianurada* se crea una diferencia de potencial que da inicio a una serie de reacciones electroquímicas de óxido-reducción que encaminan al sistema a su nuevo estado de equilibrio termodinámico. Los electrones transferidos a las moléculas iónicas $Ag(CN)_2^-$ reducen a los átomos de plata que pasan de Ag^+ a Ag y comienzan a cristalizarse. En este trabajo se denomina *interfase de crecimiento* a la interfase donde se lleva a cabo la reducción e incorporación de los átomos de plata a su estado cristalino. Es una superficie tridimensional cuya forma evoluciona con el tiempo al transcurrir la cementación.

Para el caso de una cementación por núcleo decreciente la interfase de crecimiento coincide con la interfase *zinc metálico-plata cementada* y es a su

vez la superficie de reacción. En una situación ideal la forma de la interfase de crecimiento es una superficie esférica que disminuye su tamaño desde un radio inicial igual al radio de la partícula de zinc hasta un radio igual a 0 cuando el zinc se ha consumido por completo.

Cuando la plata cementada crece hacia el exterior la situación es, por mucho, más compleja. En este caso la interfase de crecimiento coincide con la interfase exterior *plata cementada-solución acuosa*, cuya morfología puede ser de ramificación densa, dendrítica o un crecimiento uniforme (puede verse la figura 3.15 (página 66) para una situación real).

Ya existen en la literatura modelos matemáticos de campo fase capaces de reproducir la dinámica de interfases de crecimiento de morfologías complicadas, como es nuestro caso. Fueron desarrollados para estudiar las microestructuras desarrolladas en procesos de solidificación de metales y aleaciones fundidas. El enfoque que aquí se toma coincide con las líneas de análisis utilizadas en esos estudios. La diferencia principal radica en que la fuerza termodinámica que origina nuestra transición de fase de plata en solución a plata en estado cristalino no es la temperatura, sino el potencial químico.

En los *modelos de campo fase*, la forma tridimensional de la interfase de crecimiento y su evolución temporal son obtenidos *aposteriori* como parte de la solución del problema. No es necesario conocer la forma de la interfase *apriori* para establecer condiciones de frontera y rastrear la huella de su evolución temporal. Para ello se define una nueva variable, llamada la *variable de fase* $\phi(\mathbf{r}, t)$, que varía de forma continua en una pequeña región del espacio entre dos valores, 0 para el sólido y 1 para el líquido. La región de transición define una interfase difusa como una aproximación a una interfase real. Si uno puede obtener una ecuación diferencial que gobierne el comportamiento de $\phi(\mathbf{r}, t)$ entonces se puede trazar la evolución temporal de la interfase de crecimiento en función del espacio y el tiempo. Para ello hay que seguir la trayectoria tridimensional seguida por la superficie $\phi(\mathbf{r}, t) = 0.5$, ya que éste valor indica la transición entre el estado cristalino de los átomos de plata reducidos y su estado iónico en solución.

Los modelos de campo fase logran establecer dicha ecuación acoplada a los flujos de difusión de todas las especies iónicas en solución y las reacciones químicas de óxido-reducción involucradas.

Se parte de una generalización de la función entropía. En un sistema homogéneo fuera del equilibrio termodinámico la entropía específica (por unidad de masa) es una función de la energía interna específica u , del volumen específico $v (= \rho^{-1})$ y de las concentraciones específicas $c_k (= \frac{\rho_k}{\rho})$ de cada una

de las n especies del sistema,

$$\begin{aligned} s &= s(u, v, c_k) \\ k &= 1, 2, 3, \dots, n \end{aligned} \quad (2.1)$$

ρ_k es la masa de la especie k por unidad de volumen y $\rho = \sum_{k=1}^r \rho_k$. La entropía S contenida en un volumen V del sistema de volumen total V_{Total} , está dada por

$$S = \int_V \rho s dV. \quad (2.2)$$

Para el caso en que el sistema es heterogéneo, es decir, constituido por estados diferentes separados por sus interfaces respectivas, deben tomarse en cuenta las contribuciones a la entropía y/o energía libre debidas a la presencia de las interfaces. De acuerdo a la teorías de Cahn-Hilliard y Ginzburg-Landau para el tratamiento de transiciones de fase, la contribución a la energía libre debida a la existencia de gradientes de concentración (o gradientes en cualquier parámetro de orden que describa una transición de fase) en el sistema, son proporcionales al cuadrado de dicho gradiente (o del parámetro de orden adecuado). En base a esas teorías, la funcional de energía libre de Helmholtz puede ponerse como

$$\begin{aligned} F &= U - TS \\ &= \int_V \left[f(T, \phi) + \frac{1}{2} \varepsilon^2 T (\nabla \phi)^2 \right] dV \end{aligned} \quad (2.3)$$

$$(2.4)$$

donde $\phi = \phi(\mathbf{r}, t)$ es la variable de fase y ε es una constante de proporcionalidad. Así, en los modelos de campo fase, con sólo una interfase, la expresión para S se generaliza de acuerdo a

$$S = \int_V \left(\rho s - \frac{1}{2} \varepsilon^2 (\nabla \phi)^2 \right) dV. \quad (2.5)$$

Debido a que $\nabla \phi \neq 0$ sólo en la región de transición entre el sólido y el líquido, el segundo término del integrando en la ecuación 2.5 da cuenta de la contribución de la interfase a la entropía total del volumen V .

Obteniendo la derivada temporal de S es posible separar las contribuciones a la variación de la entropía dentro de un volumen del sistema en dos términos, uno que representa flujos a través de las fronteras y otro que representa producción de entropía local. Este último está dado por

$$\sigma = - \sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k \cdot \frac{\nabla \tilde{\mu}_k}{T} - \sum_{j=1}^r \frac{J_j A_j}{T} + \left(\frac{\partial S}{\partial \phi} + \varepsilon^2 \nabla^2 \phi \right) \frac{\partial \phi}{\partial t}, \quad (2.6)$$

donde σ representa la entropía producida por unidad de volumen, \mathbf{J}_k ($= \rho_k(\mathbf{v}_k - \mathbf{v}_{cm})$) representa el flujo de la especie k visto desde el centro de masas, $\tilde{\mu}_k$ representa el potencial electroquímico de la especie k , T es la temperatura, J_j y A_j son la tasa y la actividad de la j -ésima reacción química respectivamente, y t es el tiempo.

Usando ecuaciones fenomenológicas que relacionan linealmente los flujos con las fuerzas termodinámicas en esta expresión para σ , y requiriendo una producción local de entropía positiva, sin considerar efectos cruzados, se obtiene el siguiente conjunto de ecuaciones diferenciales que acoplan la dinámica de la interfase de crecimiento, dado por $\phi(\mathbf{r}, t)$, con los campos de difusión y las r reacciones químicas entre las n especies que componen al sistema:

$$\tau \frac{\partial \phi}{\partial t} = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \mu_i Q_i \right) \frac{\partial p(\phi)}{\partial \phi} + \frac{\partial F(\phi)}{\partial \phi} \right] + \varepsilon^2 \nabla^2 \phi \quad (2.7)$$

$$J_j = - \frac{a_j}{T} \sum_{k=1}^n \nu_{kj} \left[\left(\frac{\partial g_L}{\partial c_k} \right)_{c_i \neq c_k} + (p(\phi) - 1) \left(\frac{\partial L}{\partial c_k} \right)_{c_i \neq c_k} \right] \quad (2.8)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial g_L}{\partial t} \right)_{c_i \neq c_k} &= - \frac{M_k}{T \rho} \nabla^2 \left[\left(\frac{\partial g_L}{\partial c_k} \right)_{c_i \neq c_k} + (p(\phi) - 1) \left(\frac{\partial L}{\partial c_k} \right)_{c_i \neq c_k} + z_k v \right] \\ &- (p(\phi) - 1) \dot{L} - \left[\left(L + \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \mu_i Q_i \right) p'(\phi) - F'(\phi) \right] \frac{\partial \phi}{\partial t} \\ &+ \sum_{j=1}^r \nu_{kj} J_j. \end{aligned} \quad (2.9)$$

En el apéndice B se detalla la deducción de estas ecuaciones y se indica el significado de cada símbolo. τ , a_j y M_k son constantes positivas; μ_i son los

potenciales químicos, T es la temperatura, z_k la carga de la especie k , ψ el potencial eléctrico externo, c_k las concentraciones, n el número total de especies, r el número de reacciones químicas, ρ la densidad total, g_L es la energía libre de la fase líquida escrita de la forma usual (sin su dependencia en ϕ). ϕ la variable de fase, $p(\phi)$ es una función que cumple

$$p(\phi) = \begin{cases} 0 & \text{En el sólido} \\ 1 & \text{En el líquido} \end{cases} \quad (2.10)$$

y $F(\phi)$ es una función a ser determinada por las características del sistema.

Para el caso de solidificación de metales fundidos este tipo de modelos es capaz de producir morfologías ramificadas y diferentes transiciones morfológicas del tipo que se presentan en nuestro sistema [15].

En este momento procedemos a simplificar las ecuaciones para describir el proceso de cementación en los términos más sencillos posibles. Se adaptarán las ecuaciones a la fenomenología descrita para un crecimiento hacia el exterior, que como se verá en el capítulo 3 es la que se da a altas concentraciones de cianuro. La característica más importante de este tipo de crecimiento es que está limitado por la difusión de la molécula o átomo, a través de la capa límite, desde el seno de la solución hasta la interfase de crecimiento. Por este motivo, puede simplificarse enormemente el sistema de ecuaciones si el estudio se centra únicamente en el ion cementado. Así, el sistema que se modelará es la precipitación de una molécula en una solución sobresaturada. Existen dos fases en el sistema, una sólida y otra líquida, la primera crece con el tiempo a expensas de la segunda. Las variables desconocidas que deben ser obtenidas del modelo matemático son la cinética de la precipitación y la forma de la interfase de crecimiento. Este es el sistema más sencillo que posee las principales características de la cementación con crecimiento hacia el exterior. Es decir, que en el sistema fuera de equilibrio las moléculas se incorporan al cristal al alcanzar la interfase de crecimiento.

Si se reduce el sistema de ecuaciones 2.9 a una sola especie no cargada y su energía libre en la solución acuosa se escribe como

$$\begin{aligned} g_L(c) - g_L(c_{eq}) &= c\mu - c_{eq}\mu_{c_{eq}} \\ &= c(\mu^* + RT \ln(c)) - c_{eq}(\mu^* + RT \ln(c_{eq})) \\ &\approx \mu^*(c - c_{eq} + RT c_{eq} \ln(\frac{c}{c_{eq}})) \end{aligned} \quad (2.11)$$

donde los subíndices *eq* se refieren a las concentraciones en las que el sistema se encuentra en equilibrio (A $c > c_{eq}$ el precipitado crece, a $c < c_{eq}$ el precipitado se disuelve), el conjunto de ecuaciones se reduce a:

$$\begin{aligned} (\mu^* + (p(\phi) - 1)L'(c)) \frac{\partial c}{\partial t} &= D\nabla^2(c) - \frac{M_k}{T} \nabla^2 \left((p(\phi) - 1) \frac{\partial L}{\partial c} \right) \\ &- \left(\left[L + \left(\mu^* + (p(\phi) - 1) \frac{\partial L}{\partial c} \right) Q \right] p'(\phi) - F'(\phi) \right) \frac{\partial \phi}{\partial t} \\ \tau \frac{\partial \phi}{\partial t} &= \frac{1}{T} (\mu Q p'(\phi) + F'(\phi)) + \varepsilon^2 \nabla^2 \phi \end{aligned} \quad (2.12)$$

Para que el sistema contenga dos fases, es necesario que la función $h = g - c\mu$ (cuyo variable natural es el potencial químico) tenga 2 mínimos, en $\phi = 0, 1$ para cualquier valor de μ y además debe ser continua, por lo tanto:

$$\begin{aligned} h(\mu_{eq}, 0) &= h(\mu_{eq}, 1) \\ \frac{\partial h}{\partial \phi} \Big|_{\phi=0,1} &= 0 \\ \frac{\partial^2 h}{\partial^2 \phi} \Big|_{\phi=0,1} &> 0 \end{aligned} \quad (2.13)$$

Sustituyendo estos requisitos en la forma funcional de h , ver ecuación B.41, se obtiene las siguientes condiciones para la función $F(\phi)$

$$\begin{aligned} F(0) &= F(1) \\ F'(\phi) - p'(\phi)\mu Q &= 0 \\ F''(\phi) - p''(\phi)\mu Q &> 0 \end{aligned} \quad (2.14)$$

Estas condiciones se cumplen si para $F(\phi)$ se toma un pozo de doble potencial en la variable ϕ

$$F(\phi) = \frac{1}{4a} g(\phi) = \frac{1}{4a} \phi^2 (1 - \phi)^2 \quad (2.15)$$

La selección

$$p(\phi) = \phi^3 (10 - 15\phi + 6\phi^2) \quad (2.16)$$

satisface todas las condiciones especificadas en la ecuación 2.14 independientemente de la forma funcional del producto μQ . Sustituyendo 2.15 y 2.16 en 2.12 se tiene el conjunto final de ecuaciones a resolver. El significado de la constante a introducido en la definición de la función F se obtienen resolviendo el sistema de ecuaciones para el caso unidimensional en equilibrio. En esas condiciones la segunda de las ecuaciones en 2.12 se reduce a

$$\varepsilon^2 \frac{d^2 \phi}{dx^2} - \frac{1}{4a} g'(\phi) = 0 \quad (2.17)$$

cuya solución es

$$\phi(x) = \frac{1}{2} \left[\tanh \left(\frac{x}{2\sqrt{2a\varepsilon}} \right) + 1 \right] \quad (2.18)$$

Así, la longitud característica que define el ancho de la interfase de crecimiento, δ , es

$$\delta = \sqrt{a\varepsilon} \quad (2.19)$$

De esta manera, el parámetro a se relaciona con las características físicas del sistema. La solución unidimensional 2.18 también permite relacionar la energía interfacial, σ , con estos parámetros.

$$\begin{aligned} \sigma &= \int_{-\infty}^{+\infty} \varepsilon^2 T \left(\frac{d\phi}{dx} \right)^2 dx \\ &= \frac{\sqrt{2}\delta T}{12a}. \end{aligned} \quad (2.20)$$

Como puede verse de 2.19 y 2.20, las propiedades de la interfase están definidas por la variable ε introducida en 2.5. Si ε es constante entonces se tienen un sistema isotrópico. Si por el contrario, se permite que ε varíe en el espacio se estarán agregando anisotropías microscópicas en la interfase de crecimiento del sistema. El tratamiento matemático para una $\varepsilon(\mathbf{r})$ dependiente del espacio en tres dimensiones es complicado, el de dos dimensiones es tratable. Una forma matemáticamente adecuada para incluir anisotropía en el caso bidimensional es definiendo ε como

$$\begin{aligned} \varepsilon(\theta) &= \varepsilon_0 \eta(\theta) \\ &= \varepsilon_0 (1 + \gamma \cos(k\theta)), \end{aligned} \quad (2.21)$$

donde θ es el ángulo medido a partir de una dirección fija (eje x), k es el orden de la anisotropía y γ su amplitud. Si se introduce esta definición en la expresión 2.5 para la entropía generalizada y poniendo ε dentro del gradiente las ecuaciones para nuestro sistema sobresaturado se transforman en

$$\begin{aligned}
 (\mu^* + (p(\phi) - 1)L'(c)) \frac{\partial c}{\partial t} &= D\nabla^2(c) - \frac{M_k}{T} \nabla^2 \left((p(\phi) - 1) \frac{\partial L}{\partial c} \right) \\
 &- \left(\left[L + \left(\mu^* + (p(\phi) - 1) \frac{\partial L}{\partial c} \right) Q \right] p'(\phi) - F'(\phi) \right) \frac{\partial \phi}{\partial t} \\
 \tau \frac{\partial \phi}{\partial t} &= \frac{1}{T} (\mu Q p'(\phi) + F'(\phi)) - \varepsilon_0 \frac{\partial}{\partial x} \left(\eta(\theta) \eta'(\theta) \frac{\partial \phi}{\partial y} \right) \\
 &+ \varepsilon_0 \frac{\partial}{\partial y} \left(\eta(\theta) \eta'(\theta) \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) + \varepsilon_0^2 \nabla \cdot (\eta^2(\theta) \nabla \phi) \quad (2.22)
 \end{aligned}$$

Este sistema de ecuaciones es el que se resuelve siguiendo los métodos numéricos de la referencia [45] y con el se estudian los efectos de la anisotropía interfacial sobre la morfología de crecimiento y la cinética de precipitación.

Es necesario señalar que no se pretende comparar cuantitativamente los resultados arrojados por el modelo con los experimentales debido principalmente a dos causas: a) la imposibilidad de acceder a los valores reales de los parámetros necesarios para el modelo como son: la tensión interfacial sólido-electrolito, los parámetros de las anisotropías microscópicas γ y k , el ancho de la interfase, etc. b) La solución numérica es cara en cuanto a recursos de computo y métodos numéricos se refiere y solo ha sido resulta en 2 dimensiones. Para obtener soluciones tridimensionales es necesario el desarrollo de algoritmos de malla refinada con métodos de elemento finito. Debido a la dificultad intrínseca de esos métodos, la solución 3D está fuera del alcance de este trabajo.

Por esas razones, el objetivo del modelo no es la comparación exacta de sus resultados con el experimento, sino la identificación de tendencias y efectos importantes. Para el caso de la cementación limitada por difusión de un metal sobre un sustrato, se pueden estudiar los efectos al variar la anisotropía interfacial sobre la evolución morfológica del depósito y sobre la cinética del proceso. Esto permite identificar cuáles son las variables importantes que modifican la morfología de crecimiento. A lo largo de la discusión de las observaciones y resultados experimentales se ha señalado que una de las explicaciones de la forma en que el plomo induce efectos catalíticos es a través de

sus efectos morfológicos. Los modelos matemáticos del tipo aquí presentado son de gran ayuda para examinar la veracidad de esos argumentos.

Capítulo 3

Resultados y discusión

En este capítulo se presentan los resultados experimentales de laboratorio, así como los resultados teóricos obtenidos a partir del modelo matemático propuesto. Con la finalidad de identificar con claridad las contribuciones únicas de la tesis, el capítulo está organizado de tal forma que primero se describen, en la sección 3.1, las observaciones novedosas realizadas. Posteriormente, en la sección 3.2 se ofrece una explicación de cada fenómeno nuevo observado. Ya expuestas las contribuciones del trabajo y su respectiva explicación, en la sección 3.4 se procede a exponer un esquema global de la cementación de plata con polvo de zinc en el proceso Merrill-Crowe que integra todos los resultados experimentales obtenidos.

A lo largo del capítulo se reportan hechos que demuestran que la cementación de plata y oro difieren considerablemente. Los resultados de las pruebas realizadas en una planta de recuperación de plata, que fueron diseñadas para establecer el efecto del plomo a escala industrial, se presentan por separado en el capítulo 4.

3.1. Resultados experimentales de laboratorio

De los tres fenómenos analizados en la tesis: a) cambios químicos, b) cambios cinéticos y c) transiciones morfológicas, en la primera parte de la sección se exponen los resultados referentes a los cambios químicos. Se encontró que sólo el cianuro tiene efecto; el plomo, aunque no cambia la eficiencia de recuperación, sí origina una disolución más rápida del zinc. En el análisis de

los cambios cinéticos originados por el cianuro y el plomo se expandió el intervalo de concentraciones considerado en otros trabajos [2] y se generó un diagrama que establece la cinética máxima en función de las concentraciones de $NaCN$ y plomo. En la última parte se presentan los estudios de las transiciones morfológicas y su posible origen, se establece su interdependencia con los cambios químicos y cinéticos y se asocia su surgimiento con la codeposición de hidrógeno.

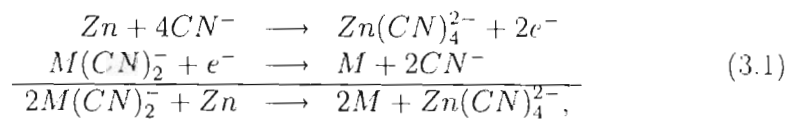
3.1.1. Cambios químicos

Originados por el cianuro

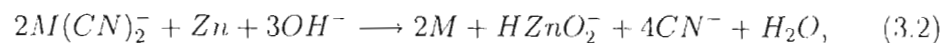
Básicamente el proceso de cementación de metales preciosos sobre polvo de zinc es un proceso de naturaleza electroquímica, con reacciones químicas de desplazamiento [11, 13, 14, 27, 31, 33, 3, 46]. La experiencia acumulada en un poco más de un siglo de aplicaciones en planta y diversas investigaciones de laboratorio han demostrado el cumplimiento de 4 hechos básicos:

- ▶ El potencial de reducción estándar del zinc es más negativo que el de la plata y el oro en soluciones cianuradas. Por tanto, el zinc puede cementar espontáneamente los complejos $Ag(CN)_2^-$ y $Au(CN)_2^-$
- ▶ Se requiere de cianuro libre para lograr la cementación.
- ▶ La cementación puede ir acompañada por la liberación de hidrógeno.
- ▶ La alcalinidad de la solución tiende a aumentar durante la cementación.

Generalmente es aceptado el siguiente esquema electroquímico general:

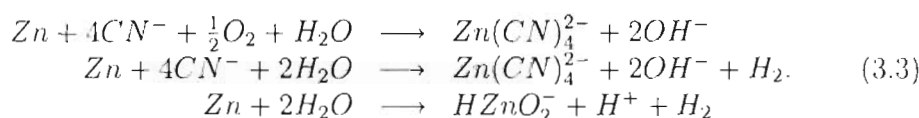


donde M puede ser Ag o Au . Dependiendo del pH de la solución otras reacciones pueden tener lugar en menor grado [2, 28], como



que se encuentra a pH mayores que 12 [10].

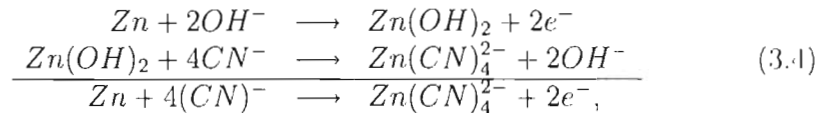
Con la finalidad de introducir un parámetro que nos de la cantidad de moles de plata recuperados por cada uno de zinc disuelto, se introduce en este trabajo el concepto de *eficiencia de recuperación*, ϵ . Esta es definida como la razón molar de plata recuperada a zinc disuelto, $\epsilon = [Ag]_{recuperada}/[Zn]_{disuelto}$. Las reacciones globales 3.1 y 3.2 predicen para la recuperación de *Ag* un $\epsilon = 2$, es decir, por cada mol de zinc disuelto se recuperan dos de plata. Usualmente en la práctica de planta el valor de ϵ es próximo a la unidad [8, 15, 27], y no a 2. Esto significa que el zinc se consume en reacciones colaterales no destinadas a la recuperación de metal precioso. Es de importancia fundamental comprender el origen de la disminución en la eficiencia de recuperación, ya que el consumo de zinc en las operaciones industriales representa uno de los gastos principales necesarios para la operación de las plantas. Principalmente se ha argumentado el posible efecto negativo del oxígeno en solución y el consumo en la evolución de hidrógeno de acuerdo a las siguientes reacciones [2, 8, 10, 13, 28, 31, 3]:



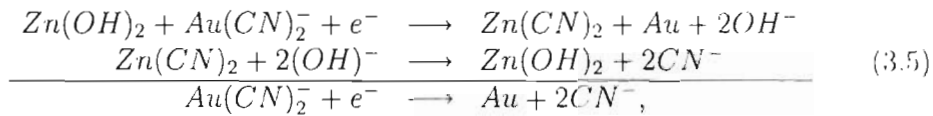
Aunque teóricamente la presencia de oxígeno disuelto implica pérdidas de zinc según la primera de las reacciones 3.3, en la práctica resulta benéfico si sus concentraciones no exceden 1,0 mg/l [10, 13]. En experimentos de laboratorio es posible controlar con facilidad la concentración de oxígeno y otras impurezas indeseables en la solución, y pueden reducirse prácticamente a cero las pérdidas de zinc originadas por su presencia. Estos experimentos de laboratorio, como se verá a continuación, demuestran que la disminución de 2 a 1 en el valor de ϵ se presenta aún cuando no hay impurezas ni altos niveles de oxígeno en la solución. Por ello, el mecanismo principal responsable del zinc desperdiciado es la reducción del agua, con el consecuente desprendimiento de hidrógeno de acuerdo a las dos últimas reacciones en 3.3.

Barin et al. [31] propusieron un mecanismo de cementación de oro a partir de soluciones cianuradas que goza de amplia aceptación en la comunidad científica. Dicho mecanismo de cementación brinda una explicación a la relación $\epsilon = 1$ generalmente observada en las operaciones a nivel industrial, tanto para el oro como para la plata. Por esta razón, aunque el mecanismo fue originalmente propuesto para la cementación de oro, algunos

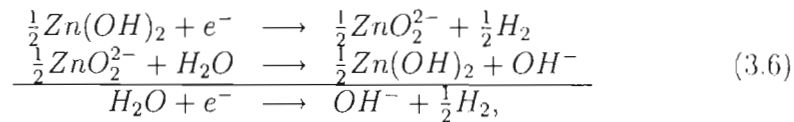
autores han extendido su validez al caso de la plata [3]. Los autores proponen que la disolución anódica del zinc, para las concentraciones de cianuro comúnmente aplicadas en operaciones en planta ($[CN^-] \approx 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$), se lleva a través de la formación intermedia de $Zn(OH)_2$ de acuerdo a las siguientes reacciones



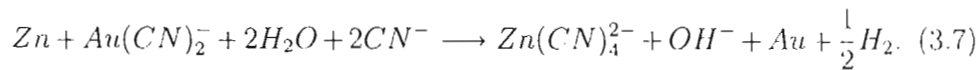
y que la reducción catódica del oro se lleva sobre el $Zn(OH)_2$, no sobre el zinc, según el esquema



todo esto acompañado por la evolución catódica de hidrógeno también sobre el $Zn(OH)_2$,



siendo la reacción química global



Este esquema de cementación y su estequiometría global 3.7 es más realista que el esquema dado por 3.1 y/o 3.2 en lo referente al valor predicho para ϵ , ya que predice una relación $\epsilon = 1$, que es la que se verifica tanto en planta como en experimentos de laboratorio. Si se acepta el esquema de cementación propuesto por Barin et al. y se aplican las reacciones catódica y anódicas que él sugiere a la recuperación con polvo de zinc en el proceso Merrill-Crowe, es necesario señalar que de cada dos electrones provistos por la disolución de un átomo de zinc, uno es consumido en la reducción de un átomo de oro por la ecuación 3.5 y el otro es consumido en la evolución de hidrógeno de acuerdo a 3.6. Así, para obtener $\epsilon = 1$ en el modelo de Barin

et al. se asume que la corriente eléctrica establecida entre los sitios catódicos y anódicos se divide en dos partes iguales, una para reducir oro y otra para desprender hidrógeno.

El esquema representado por las ecuaciones 3.4 - 3.7 fue deducido en estudios electroquímicos de cementación de oro por la técnica del cilindro rotatorio. Otros autores, mediante experimentos de recuperación con polvo de zinc, han demostrado que esta estequiometría global también es la más adecuada para la cementación de plata [3]. Además es confirmada por la experiencia diaria en las plantas de recuperación a nivel industrial.

Sin duda alguna, sólidas pruebas han hecho que la reacción global 3.7 acapare la mayoría de los votos entre las teorías químicas de la cementación de oro y plata por zinc. Los experimentos de laboratorio en reactores agitados realizados en este estudio, confirman una vez más la validez estequiométrica de la reacción 3.7 aplicada a la recuperación de plata. *Sin embargo, se ha encontrado que su validez está restringida a ciertas concentraciones de cianuro y que el mecanismo propuesto por Barin et al. [31] para su deducción, reacciones 3.4 - 3.7, debe ser modificado para poder explicar algunos resultados, nuestros y de otros autores, concernientes al mecanismo y morfología de la cementación en el caso de la plata.*

En las figuras 3.1 y 3.2 se muestran los resultados de una serie de experimentos en reactores agitados diseñados para analizar los efectos del cianuro en la eficiencia de recuperación. Ellas muestra el primero de los resultados importantes de este trabajo:

- ▶ La eficiencia de recuperación, ϵ , disminuye gradualmente de 2 a 1 conforme se aumenta la cantidad de cianuro.
- ▶ La disminución gradual de ϵ está acompañada por un aumento en la alcalinidad de la solución.

En ambas figuras el único parámetro variado fue la concentración de cianuro total inicialmente agregado en la solución sintética, $[NaCN]_0$, que se indica en el eje de las abscisas como $[NaCN]_0/[Ag]_0$, donde $[Ag]_0 = 9,27 \times 10^{-1} M$. En la figura 3.1 puede observarse que la plata no se recupera si no hay cianuro libre en la solución. Además, se observa que la eficiencia de recuperación disminuye gradualmente desde su valor máximo teóricamente permitido, $\epsilon = 2$, hasta establecerse en un valor final $\epsilon = 1$. Este comportamiento en ϵ (y otros fenómenos expuestos en las secciones siguientes) establece tres regímenes de

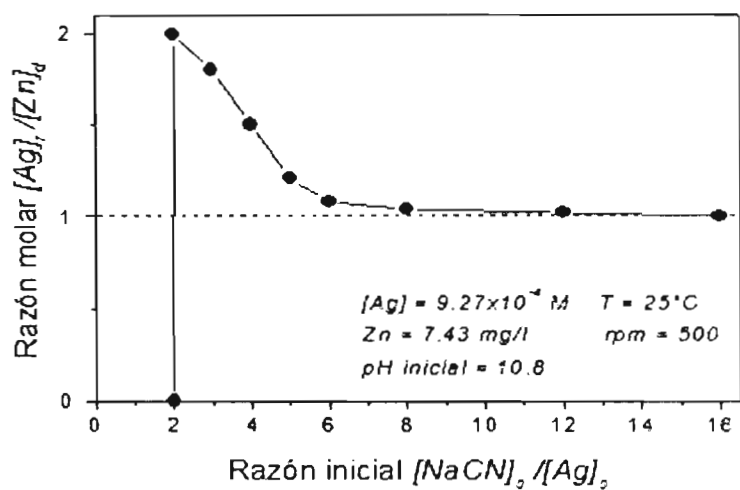


Figura 3.1: La eficiencia de recuperación depende de la concentración de cianuro, disminuye de 2 a 1 conforme $[NaCN]$ aumenta de 2 a 10 veces $[Ag]$

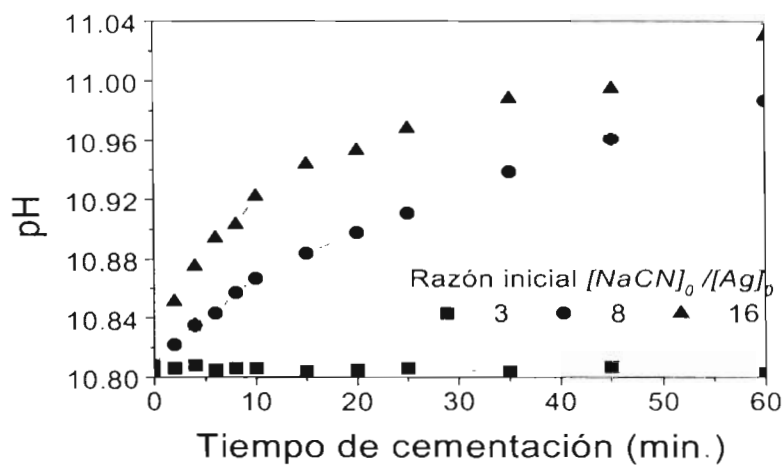
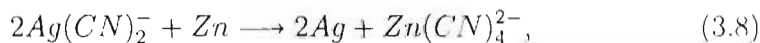


Figura 3.2: Al aumentar la concentración de cianuro aumenta también la alcalinidad de la solución, a mayor $[NaCN]$ mayor pH

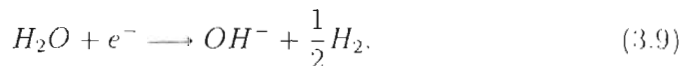
concentración de cianuro diferentes. El régimen de concentración baja de cianuro está dado por razones $[NaCN]_0/[Ag]_0$ ligeramente mayores que 2, donde la concentración de cianuro libre en solución comienza a ser significativa y $\epsilon \approx 2$. El régimen de concentración alta de cianuro está dado por $[NaCN]_0/[Ag]_0 \gtrsim 8$, donde $\epsilon \approx 1$. Por último, el régimen de concentración intermedia de cianuro, a razones $[NaCN]_0/[Ag]_0$ entre los valores anteriores, donde ϵ decrece gradualmente de 2 a 1. En el régimen de cianuro bajo cada átomo de zinc disuelto recupera dos de plata, ya que cada uno de los dos electrones provistos por la disolución del zinc reduce un átomo de plata, originando una eficiencia de recuperación máxima $\epsilon = 2$. En el régimen de cianuro alto cada átomo de zinc disuelto recupera sólo uno de plata, lo que significa que aproximadamente la mitad de los electrones provistos en la disolución del zinc ha sido desperdiciado. En el régimen de cianuro intermedio ocurre una transición gradual entre estos dos extremos.

El hecho de que el pH permanezca constante a bajas concentraciones de cianuro, como lo muestra la figura 3.2, y que $\epsilon \approx 2$ es consistente con la estequiometría dada por la reacción global

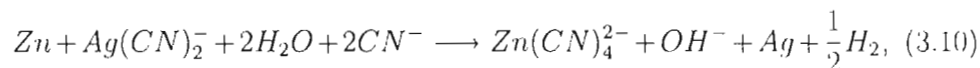


ya que ésta no implican cambios en las concentraciones de H_3O^+ o OH^- y predice para la eficiencia de recuperación un valor de 2, el máximo teóricamente posible.

Como generalmente es el caso, la disminución en ϵ se debe a que parte del zinc es consumido en la evolución de hidrógeno a partir de la reducción del agua, según



Por tanto, la disminución en la eficiencia de recuperación debe ir acompañada de un aumento en la alcalinidad de la solución. La figura 3.2 confirma esta predicción conforme se aumenta la cantidad de cianuro. Como puede verse en las figuras 3.1 y 3.2 el aumento en la alcalinidad de la solución y la disminución en ϵ están totalmente relacionadas. Por tanto, la disminución de $\epsilon = 2$ a $\epsilon = 1$ en el régimen de cianuro intermedio puede ser atribuida al desprendimiento de hidrógeno. Tomando en cuenta la observación experimental en el régimen de cianuro alto que demuestra que la mitad de los electrones son usados para la evolución de hidrógeno, la estequiometría global a esas concentraciones está dada por



La transición gradual de 2 a 1 en la eficiencia de recuperación conforme aumenta la concentración de cianuro ha sido explicada *simplemente asumiendo* un aumento gradual en la evolución de hidrógeno en la interfase donde ocurre la cementación [31], hasta disminuir el valor de ϵ a la mitad. Pero el hecho de que ***!exactamente la mitad!*** de los electrones disponibles de la oxidación del zinc terminen en el desprendimiento de hidrógeno merece mayor atención y *debe ser explicada, no asumida*. Es realmente improbable que la corriente eléctrica se divida en dos partes iguales, una para reducir plata y otra para reducir agua, ya que el cambio de energía libre para cementar un mol de plata, ΔG_{Ag} , y el correspondiente para reducir un mol de agua, $\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}$, son distintos. De hecho, los experimentos de electroquímica reportados en las referencias [2, 11, 31, 34, 47] demuestran que la corriente catódica no se divide por igual en la reducción del metal precioso y la evolución de hidrógeno. A diferencia del oro, para el caso de la plata las dos reacciones están completamente separadas [2], lo que indica que electroquímicamente la plata puede recuperarse separada de la evolución de hidrógeno. En las concentraciones reportadas por J. R. Parga [2] la evolución de hidrógeno en la cementación de plata fue indetectable. Es un hecho conocido que los sobrepotenciales para la evolución de hidrógeno sobre electrodos de plata son del doble de magnitud comparados con electrodos de oro [2].

¿Cómo entender entonces la transición estequiométrica demostrada en las figuras 3.1 y 3.2?. La razón es que estas figuras nos indican la presencia de dos mecanismos químicos diferentes, la transición en la eficiencia de recuperación simplemente es el reflejo de la transición gradual entre los dos mecanismos operantes. En la sección 3.4 se muestra que, a bajas concentraciones de cianuro, el mecanismo químico operante involucra la disolución del zinc con la formación de $\text{Zn}(\text{OH})_2$; la plata se cementa directamente sobre este hidróxido sin ningún tipo de pérdidas colaterales, originando una eficiencia de recuperación de 2. A altas concentraciones, $[\text{NaCN}] \gtrsim 10[\text{Ag}]$, la disolución anódica del zinc y la reducción catódica de la plata se dan en interfases diferentes que no están unidas por un medio conductor electrónico, así que especies intermediarias están involucradas. Ahí se propone, en base a las observaciones aquí expuestas y a los resultados de los análisis morfológicos, un mecanismo que nos lleva de forma natural a una eficiencia de

recuperación de 1.

Originados por el plomo

Las figuras 3.3 y 3.4 muestran el siguiente resultado importante relacionado con los cambios químicos:

- La presencia del plomo no afecta la eficiencia de recuperación a diferentes concentraciones de cianuro.

La figura 3.3 muestra el resultado de 5 experimentos a diferentes concentraciones de plomo y $[NaCN]_0 = 4[Ag]_0$, que corresponden al régimen de cianuro intermedio, todos ellos con duración de 60 minutos. Por cada mol de plata en solución se agregaron 1.325 moles de zinc ($\sim 80 \text{ mg/l}$), considerando que a estas concentraciones de cianuro $\epsilon \approx 1,5$, entonces basta con $\approx 40 \text{ mg/l}$ para recuperar toda la plata. La cantidad de zinc agregado excede prácticamente en 100% al teóricamente necesario. El eje de las abscisas muestra en orden ascendente la concentración molar de zinc disuelto, el de las ordenadas la de la plata recuperada. La inclinación de las curvas al final de la reacción indican que el zinc aún se está disolviendo aunque ya no se recupere plata, resultado importante ya que comprueba que a las concentraciones usadas el plomo no pasiva la superficie de zinc, como ha sido sugerido por Chi et al. [10]. A excepción del experimento a $Pb = 0 \text{ mg/l}$, en todos los restantes la recuperación de plata solo alcanzó el 96% del total y en ese valor se detuvo, esto puede indicar que es la superficie de plata la que se pasiva, ya que en la ausencia del plomo la recuperación alcanza prácticamente el 100%. Desde los instantes iniciales hasta antes de que termine la recuperación de plata, la figura muestra que ninguna de las concentraciones de plomo afecta considerablemente la eficiencia de recuperación, dada por las pendientes de las partes lineales de la gráfica. El valor de la eficiencia de recuperación está determinado únicamente por la concentración de cianuro.

La figura 3.4 obtenida para el régimen de cianuro alto, $[NaCN] = 16[Ag]$, muestra que a altas concentraciones de cianuro la eficiencia de recuperación tampoco se ve afectada por la presencia del plomo. La pendiente promedio de la parte lineal en la figura 3.3 es $\approx 1,5$, y en la figura 3.4 es ≈ 1 , dichas pendientes corresponden a la definición de la eficiencia de recuperación, y sus valores deben concordar con los dados en la figura 3.1, como puede comprobarse que es el caso. En la figura 3.4, los experimentos también duraron

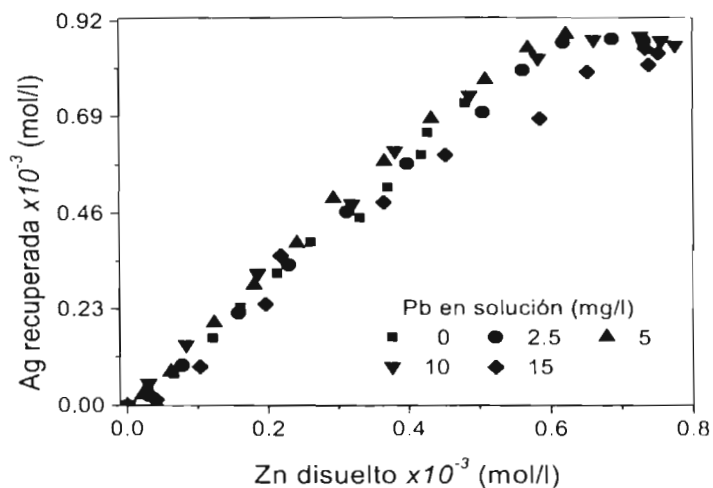


Figura 3.3: La eficiencia de recuperación no se ve afectada por las diferentes concentraciones de plomo. $[Ag]_0 = 9,27 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, $[NaCN]_0 = 4[Ag]_0$, $T = 25^\circ\text{C}$, velocidad de agitación de 500 rpm y zinc agregado de 80,3 mg/l.

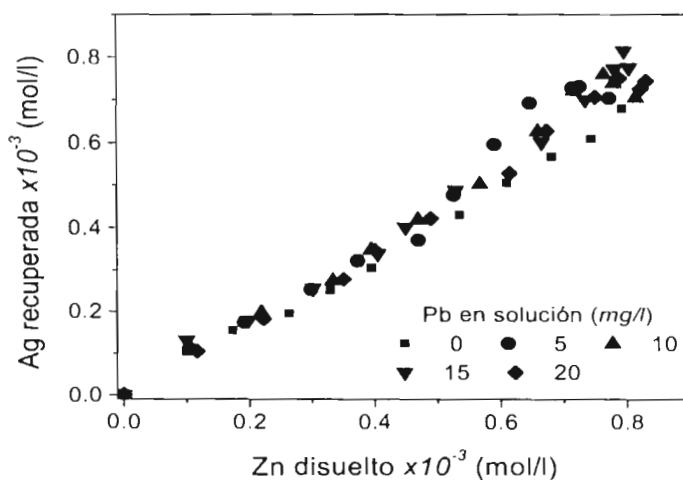


Figura 3.4: La eficiencia de recuperación no se ve afectada por las diferentes concentraciones de plomo. $[Ag]_0 = 9,27 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, $[NaCN]_0 = 16[Ag]_0$, $T = 25^\circ\text{C}$, velocidad de agitación de 500 rpm y zinc agregado de 80,3 mg/l.

60 minutos, en ese tiempo la plata no alcanzó a recuperarse en su totalidad, por lo que no se observa el mismo comportamiento final que en la figura 3.3. McIntyre y Peck Jr. [37] han propuesto que uno de los posibles mecanismos de acción del plomo, y de otros elementos con efecto catalítico, es la ocurrencia de reacciones de desplazamiento electroquímico en los que el plomo interviene de forma directa. La invariancia en la eficiencia de recuperación a diferentes concentraciones de plomo y cianuro demuestra que para la cementación de plata con zinc tal mecanismo no está presente. De haber sido el caso, parte del zinc se hubiera consumido al cementar al plomo y la estequiometría se hubiera visto afectada.

Las figuras 3.5 y 3.6 muestran los resultados de los análisis de desorción de gases por pirólisis realizados a los polvos recuperados de 5 experimentos a las siguientes condiciones: $[Ag]_0 = 9,27 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, $[NaCN]_0 = 10[Ag]_0$, $Pb = 7,5 \text{ mg/l}$, $T = 25^\circ C$, $pH_0 = 10,8$, velocidad de agitación de 500 rpm y zinc agregado de $61,2 \text{ mg/l}$. En la figura 3.5 puede apreciarse la liberación continua de hidrógeno al aumenta la temperatura, esto demuestra su presencia definitiva en la plata cementada bajo estas condiciones experimentales. La forma de la gráfica muestra que el hidrógeno se adsorbe en la plata conforme se cementa.

Aunque todos los experimentos se realizaron en condiciones alcalinas para evitar la formación de HCN , la figura 3.6 muestra la presencia de este gas adsorbido en los sólidos recuperados, aún cuando el pH de las soluciones esté entre 10,8 al inicio y ≈ 11 al transcurrir los 60 minutos. Probablemente la detección de HCN se deba a que no es posible eliminarlo su presencia por completo con sólo aumentar el pH. Sin embargo, la presencia del HCN puede también originarse por la recombinación de CN^- y H_3O^+ adsorbidos en las interfases. Esto es más probable entre menor sea la alcalinidad de la solución que rodea la interfase. La forma de la curva en la figura 3.6 muestra que sólo están presentes dos energías de adsorción, probablemente una corresponda a adsorción sobre el zinc y otra a adsorción sobre la plata.

3.1.2. Transiciones morfológicas

Originadas por la concentración de cianuro

La serie de figuras 3.7 - 3.10 muestran en conjunto otro de los resultados sobresalientes obtenidos, la presencia de transiciones morfológicas originadas únicamente por el cianuro:

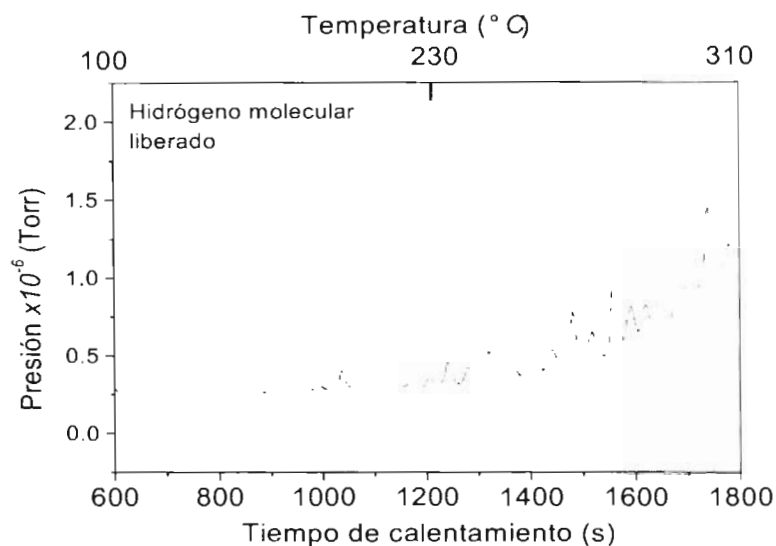


Figura 3.5: Presencia de H_2 absorbido en la plata cementada. $[Ag]_0 = 9,27 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$. $[NaCN]_0 = 10[Ag]_0$, $Pb = 7,5 \text{ mg/l}$, $T = 25^\circ C$, $pH_0 = 10,8$, velocidad de agitación de 500 rpm y zinc agregado de $61,2 \text{ mg/l}$

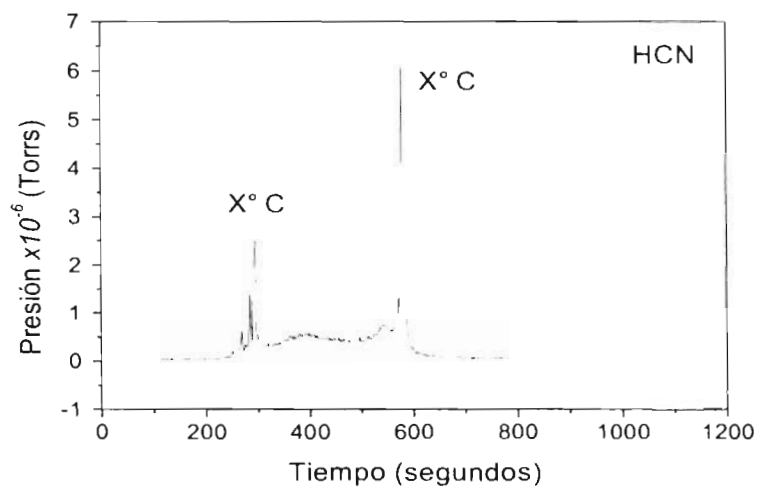


Figura 3.6: Aunque las soluciones se cementan en condiciones alcalinas, pH_0 de $10,8$ a $pH_{final} \approx 10,91 - 11$, este espectro demuestra la presencia de HCN adsorbido en los sólidos recuperados. Esto puede ser un indicativo de una modificación en el pH de las interfases, lo cual no es de extrañar considerando la gran cantidad de hidrógeno presente en ellas. $[Ag]_0 = 9,27 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, $[NaCN]_0 = 10[Ag]_0$, $Pb = 7,5 \text{ mg/l}$, $T = 25^\circ C$, $pH_0 = 10,8$, velocidad de agitación de 500 rpm y zinc agregado de $61,2 \text{ mg/l}$

- ▶ En el régimen de concentración de cianuro baja, $[NaCN] \lesssim 4[Ag]$ ($[CN^-] \rightarrow 0$), el crecimiento de la plata obedece un comportamiento de núcleo decreciente.
- ▶ A concentraciones de cianuro intermedias, $2[Ag] \lesssim [NaCN] \lesssim 8[Ag]$, la cementación hacia el exterior y por núcleo decreciente coexisten en el sistema.
- ▶ En el régimen de concentración de cianuro alta, $[NaCN] \gtrsim 8[Ag]$, la plata tiende gradualmente a crecer hacia el exterior. Cuando $[NaCN] \sim 30[Ag]$ el crecimiento es completamente hacia el exterior y puede llegar a desarrollar patrones con una morfología de ramificación densa.

La figura 3.7 presenta 4 microfotografías que demuestran que en el régimen de cianuro bajo, la cementación obedece un comportamiento de núcleo decreciente. Es notorio además la forma irregular en la que se disuelven las partículas de zinc originalmente esféricas. En algunas partículas es posible observar trazas de $Zn(OH)_2$ en la interfase *partícula de zinc-plata cementada*.

La figura 3.8 muestra que en el régimen de cianuro intermedio tanto el crecimiento hacia el interior como al exterior coexisten en el sistema. Sobre las partículas de zinc son notoriamente visibles capas de $Zn(OH)_2$ formadas irregularmente sobre su superficie, figuras 3.8a-b. En 3.8c se muestran dos partículas en las que el zinc no se separó de la plata cementada por un fenómeno de anclaje. Visiblemente se aprecia la penetración de dos prolongaciones de plata (tipo “colmillo”) incrustadas en el zinc, esto evita la separación de ambos metales. En todas las partículas que no se observa este fenómeno la plata tiende a separarse del zinc, el cual se disuelve en una forma relativamente isotrópica.

Las microfotografías de la figura 3.9 demuestran que en el régimen de cianuro alto el crecimiento de la plata es principalmente hacia el exterior y un hueco ocupa el lugar del zinc. En este régimen de cianuro no fue posible detectar la formación de $Zn(OH)_2$, puede afirmarse que no se está formando. Esta observación concuerda con las predicciones de la termodinámica [2, 10], cuyos diagramas Eh-pH muestran que el $Zn(OH)_2$ no es estable a concentraciones altas de cianuro.

Por último, en la figura 3.10 se muestra que en el régimen de cianuro alto la morfología de la plata cementada puede llegar a ser de ramificación densa si la concentración de cianuro es lo suficientemente alta, $[NaCN]_0 \gtrsim 20[Ag]_0$.

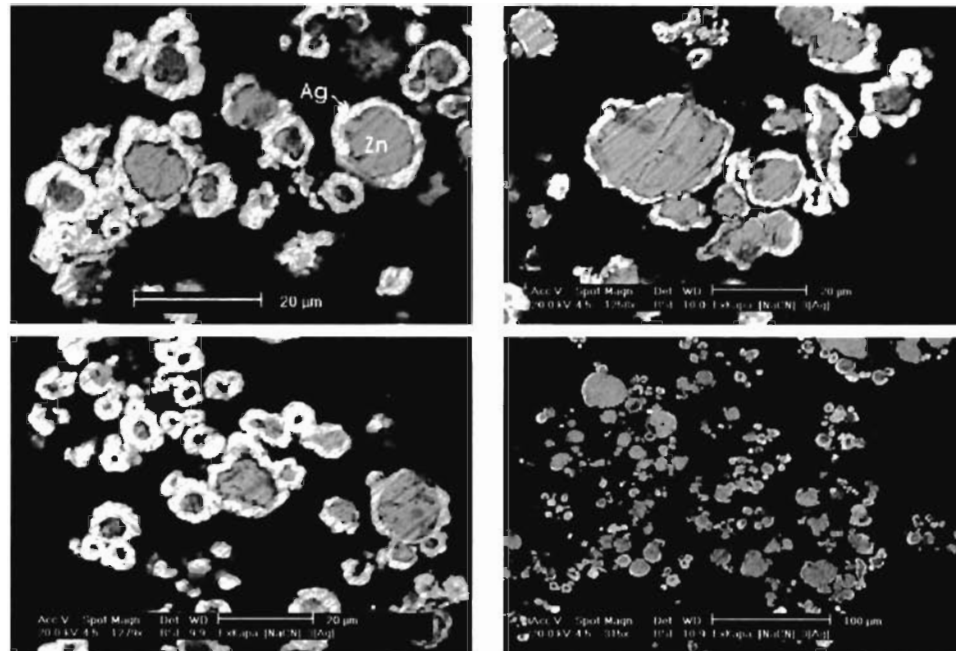


Figura 3.7: En el régimen de cianuro bajo ($[CN^-] \rightarrow 0$) la plata se cementa conforme al comportamiento de núcleo decreciente. Todas estas microfotografías fueron obtenidas con una relación de tres moléculas de cianuro por ion de plata a los 45 minutos de iniciada la cementación, es decir, por cada complejo iónico $Ag(CN)_2^-$ solo hay una molécula de cianuro libre. $[Ag]_0 = 9.27 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, $[NaCN]_0 = 3[Ag]_0$, $T = 25^\circ C$, $pH_0 = 10,8$, velocidad de agitación de 500 rpm y zinc (Azimza) agregado de 73,4 mg/l.

Las figuras 3.10a y 3.10d claramente demuestran que a altas concentraciones de cianuro la plata crece exclusivamente hacia el exterior, y que el zinc al disolverse deja un hueco vacío en su lugar. En la figura 3.10c es posible observar las etapas iniciales de la cementación, en primer lugar se forma una capa de plata que recubre al zinc en una forma mas o menos uniforme, seguida por el nacimiento y desarrollo de pequeñas estructuras en forma de hoja perpendiculares a la superficie, a partir de las cuales se empieza a desarrollar una ramificación densa.

En conjunto las figuras 3.7 a 3.10 demuestran que el cianuro, por sí solo, es capaz de inducir dos formas de cementación diferente: cementación por núcleo decreciente y cementación con crecimiento hacia el exterior. La morfología de núcleo decreciente se da en el régimen de cianuro bajo, en el que la eficiencia

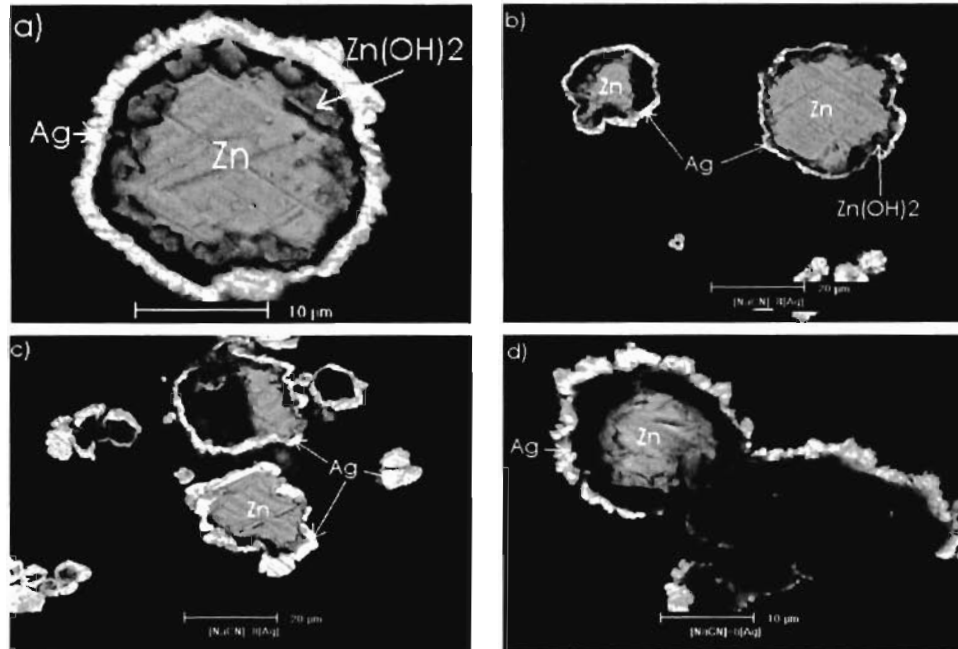


Figura 3.8: Estas microfotografías por MEB obtenidas a los 60 minutos de iniciada la cementación muestran que a concentraciones de cianuro total intermedias, $2[Ag]_0 \approx [NaCN]_0 \approx 10[Ag]_0$, coexisten dos formas de crecimiento, hacia el exterior y núcleo decreciente. $[Ag]_0 = 9,27 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, $[NaCN]_0 = 8[Ag]_0$, $T = 25^\circ C$, $pH_0 = 10,8$, velocidad de agitación de 500 rpm y zinc (Azimza) agregado de 73.4 mg/l.

de recuperación es $\epsilon = 2$. El crecimiento hacia el exterior, ya sea con una morfología uniforme o con la de ramificación densa, se da en el régimen de cianuro alto, en el que la eficiencia de recuperación es $\epsilon = 1$.

Es obvio que existe una dependencia directa e íntegra entre el tipo de crecimiento de la cementación, el paso limitante y el mecanismo químico de cementación.

Originadas por la presencia de iones plomo

A continuación se describen las transiciones y efectos morfológicos originadas exclusivamente por el plomo que han sido identificadas en esta tesis para la cementación de plata por el proceso Merrill-Crowe. Algunos efectos son completamente nuevos, otros ya han sido reportados. Estos últimos se

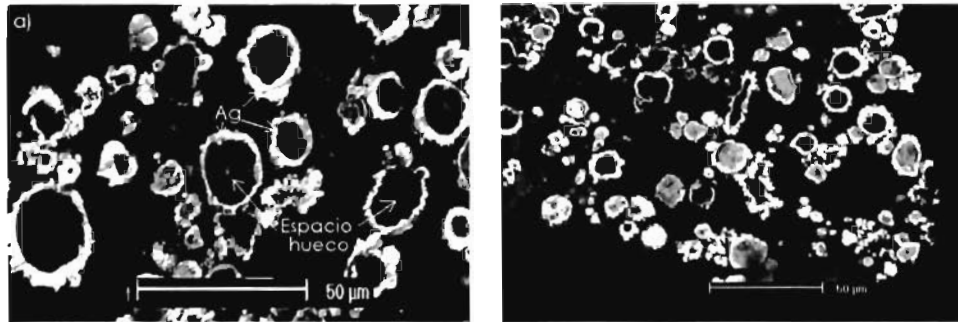


Figura 3.9: Microfotografías bidimensionales por MEB tomadas a los 60 minutos de iniciada la cementación. Muestran el crecimiento de la plata cementada hacia el exterior, un hueco ocupa el espacio dejado por zinc al disolverse. $[Ag]_0 = 9,27 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, $[NaCN]_0 = 16[Ag]_0$, $T = 25^\circ C$, $pH_0 = 10,8$, velocidad de agitación de 500 rpm y zinc (Azimza) agregado de 73,4 mg/l.

incluyen con la finalidad de presentar el trabajo en una forma íntegra. Los resultados principales son:

- ▶ La teoría de acción del plomo basada en la formación de pares galvánicos ha sido verificada para el caso de la cementación de plata.
- ▶ En el régimen de concentración de cianuro bajo el plomo no induce cambios morfológicos.
- ▶ En el régimen de concentración de cianuro alto el plomo induce transiciones entre la morfología de ramificación densa y la dendrítica.
- ▶ La transición morfológica originada por el plomo (punto anterior) va acompañada por la aparición de super-redes en la estructura cristalina de la plata cementada, como se verifica en los espectros de difracción de rayos X de los sólidos recuperados.

Como se discutió en el capítulo 1, una de las explicaciones de cómo el plomo puede cambiar la porosidad del oro cementado y evitar la pasivación del zinc está basada en la formación de pares galvánicos. De acuerdo a esta teoría los iones plomo en solución y el zinc metálico forman un par galvánico, en las áreas anódicas del par se da la disolución del zinc, mientras que el plomo se reduce en las áreas catódicas. Se cree que el oro tiene preferencia a cementarse sobre el plomo metálico formado por el par galvánico [10, 13, 14, 28].

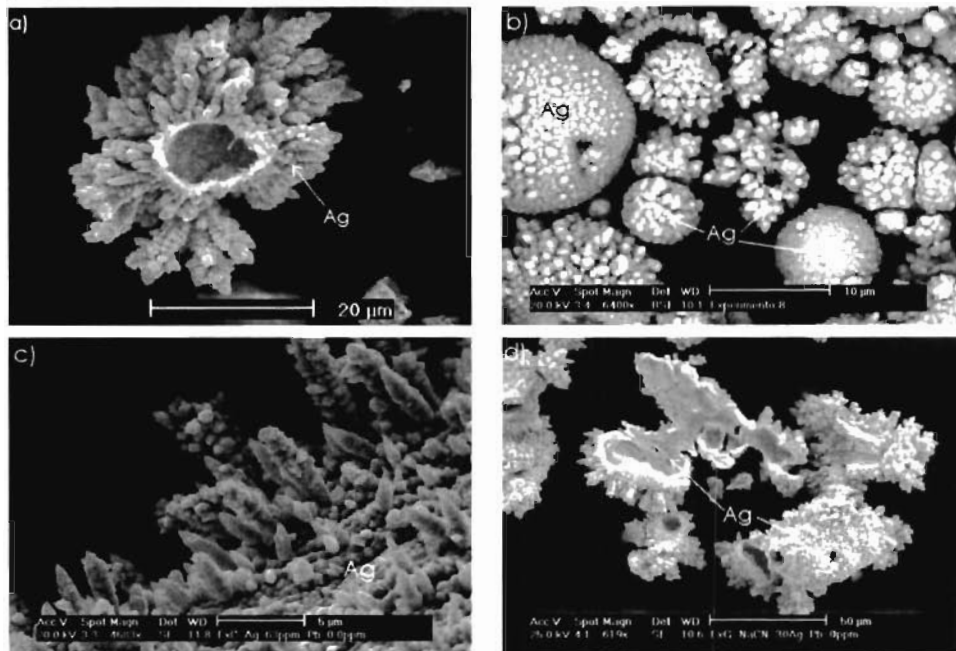


Figura 3.10: Microfotografías tridimensionales de MEB que muestran el crecimiento en ramificación densa en el régimen de cianuro alto a los 60 minutos de iniciada la cementación. a) $[NaCN]_0 = 22[Ag]_0$, para b), c) y d) $[NaCN]_0/[Ag]_0 = 30$. En c) es posible observar el estado inicial de las formaciones ramificadas. a) y d) muestran claramente que el crecimiento hacia el exterior comienza desde los primeros instantes de la cementación. Al disolverse el zinc su lugar es ocupado por un hueco. $[Ag]_0 = 9,27 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, $T = 25^\circ C$, $pH_0 = 10,5$, velocidad de agitación de 500 rpm , y zinc (Alfa) agregado de $73,4 \text{ mg/l}$.

Aunque las figuras 3.3 y 3.4 demuestran que es poco probable que el plomo en solución esté precipitándose sobre las partículas de zinc, en este trabajo se ha confirmado la tendencia de la plata a reducirse preferentemente sobre el plomo metálico. Para demostrar este fenómeno se usó el zinc Peñoles, que en su producción es contaminado con plomo metálico y se muestra en la figura 3.11a. La figura 3.11b muestra claramente cómo la plata se reduce preferentemente sobre el plomo metálico previamente depositado en la superficie del zinc. De esta forma, las pequeñas regiones de plomo metálico actúan como centros de nucleación y la plata tiende a depositarse en cúmulos, entre los cuales se forman poros que pueden permitir el flujo continuo de especies iónicas a través del depósito de plata.

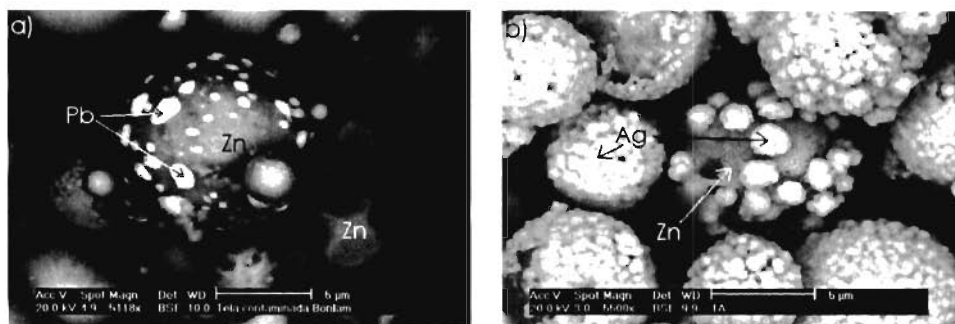


Figura 3.11: Tendencia de la plata a depositarse sobre plomo metálico. Microfotografías que muestran el polvo de Zn (Peñoles) a) antes y b) después de la cementación de plata. En b) puede observarse claramente la tendencia de la plata a reducirse sobre el plomo metálico incrustado en la superficie de las partículas de zinc.

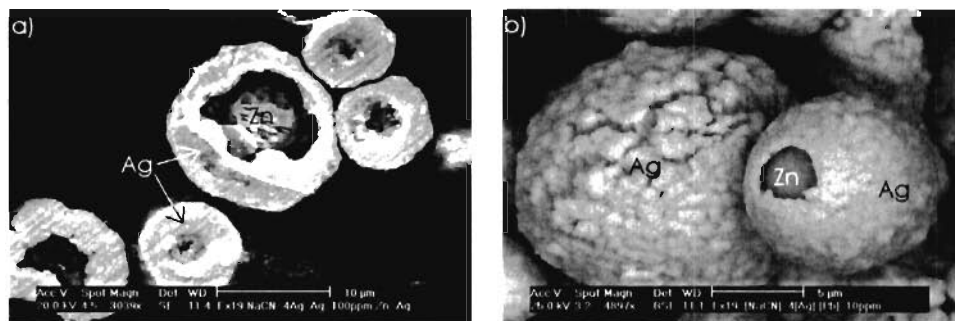


Figura 3.12: Ausencia de efectos morfológicos del plomo a bajas concentraciones de cianuro. a) 2D, b) 3D. La presencia del plomo no garantiza el desarrollo de la morfología dendrítica. Los sólidos mostrados en esta microfotografías de MEB fueron obtenidos a $[Ag]_0 = 9,27 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, $[NaCN]_0 = 4[Ag]_0$, $Pb = 10 \text{ mg/l}$, $pH_0 = 10,5$, $T = 25^\circ C$, velocidad de agitación de 500 rpm y zinc (Peñoles) agregado de 60 mg/l .

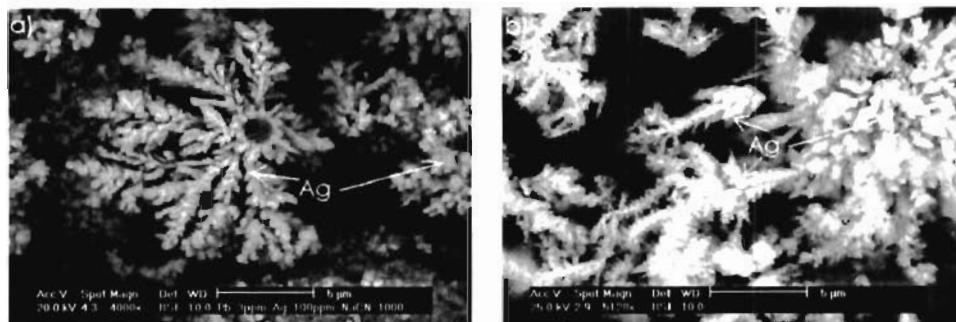


Figura 3.13: La presencia del plomo a altas concentraciones de cianuro induce transiciones morfológicas alternadas, de crecimiento dendrítico a ramificación densa o viceversa. Los sólidos mostrados en la microfotografía a) fueron obtenidos a $[Ag]_0 = 9,27 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, $[NaCN]_0 = 22[Ag]_0$, $[Pb] = 3 \text{ mg/l}$, $T = 25^\circ C$, $pH_0 = 10,8$, velocidad de agitación de 500 rpm y zinc (Peñoles) agregado de 100 mg/l . Los de b) se obtuvieron con $[Ag]_0 = 2,389 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ (257 mg/l), $[NaCN]_0 = 21[Ag]_0$, $Pb = 50 \text{ mg/l}$ y zinc (Peñoles) agregado de 350 mg/l .

Se analizarán ahora las microfotografías que demuestran que en los regímenes de concentración de cianuro bajo e intermedio, el plomo no induce ningún efecto sobre la morfología de la plata cementada. La figuras 3.12a-b muestran microfotografías en 2 y 3 dimensiones, respectivamente, en el régimen de concentración de cianuro intermedio a $[NaCN]_0 = 4[Ag]_0$ y a una concentración de plomo de 10 ppm . Al comparar la morfología desarrollada en este caso con la del caso en que no se ha adicionado plomo a la solución con concentraciones de cianuro similares, mostradas en las figuras 3.7 y 3.8, es claro que el plomo no tiene ningún efecto ni en el tipo de crecimiento ni en la morfología desarrollada por el depósito. Este resultado es importante porque existe la creencia en la comunidad científica que el desarrollo de morfologías dendríticas para la cementación de plata está garantizada por la sola presencia de iones plomo [2, 15, 32], estas microfotografías demuestran que éste no es el caso, y que existen concentraciones de cianuro en el que el plomo no tiene efecto morfológico alguno.

La figura 3.13 muestra nuestro resultado principal referente a los efectos morfológicos del plomo a altas concentraciones de cianuro, *el plomo induce transiciones entre la morfológica de ramificación densa y la dendrítica en la misma rama de crecimiento*. Este fenómeno de transiciones morfológicas alternadas en una misma rama de crecimiento ha sido también observado

en la electrodeposición de Fe a partir de soluciones de $FeSO_4$ [24, 25, 26]. La explicación que se le da al origen de dichas transiciones en ese sistema involucra la acumulación de impurezas en la punta de crecimiento. Debido a que sus experimentos se realizaron con la menor contaminación posible y a que las transiciones ocurrieron justamente antes de la evolución de hidrógeno molecular, los autores asocian el fenómeno a la acumulación de hidrógeno directamente. Otro sistema que presenta una morfología de ramificación densa justo antes de la evolución de hidrógeno, y una dendrítica a potenciales justo arriba de la evolución de hidrógeno, son los electrodepositos de Cu a partir de soluciones de $CuSO_4$, en la referencia [40] pueden consultarse los detalles. La formación de morfologías dendríticas originadas directamente por el hidrógeno también ha sido observada recientemente en la electrodeposición de zinc usando radiología de contraste de fases con radiación de sincrotrón en tiempo real, Tsai et al. [48] han demostrado que las dendritas de zinc se originan directamente en la interfase *electrodo-burbuja de H_2 gaseoso*.

Puede afirmarse que el plomo es el responsable de la transición entre la morfología de ramificación densa y la dendrítica, o viceversa. Sin embargo, es difícil discernir si lo hace directamente o en sinergia con el hidrógeno adsorbido en la interfase de crecimiento. La figura 3.14 muestra dos microfotografías obtenidas en el régimen de concentración de cianuro alto, todas las variables experimentales son las mismas para ambas imágenes, excepto que la microfotografía a) no contiene plomo mientras que la microfotografía en b) contiene 5 mg/l . Es claro que en la ausencia de plomo la ramificación densa está presente en todo momento, no se observó una sola partícula que no obedeciera este comportamiento, figura 3.14a. En cambio, al agregar plomo se observa que la morfología dominante después de la primera capa de cementación es la dendrítica, seguida por una transición a ramificación densa en algunas dendritas, figura 3.14b.

A concentraciones de plomo mayores ($\gtrsim 8 - 10\text{ mg/l}$) la morfología dendrítica se mantiene estable en todas las etapas de la cementación, como se ve en la figura 3.15. Entre mayor sea el contenido de plomo más finas son las dendritas en el depósito de plata.

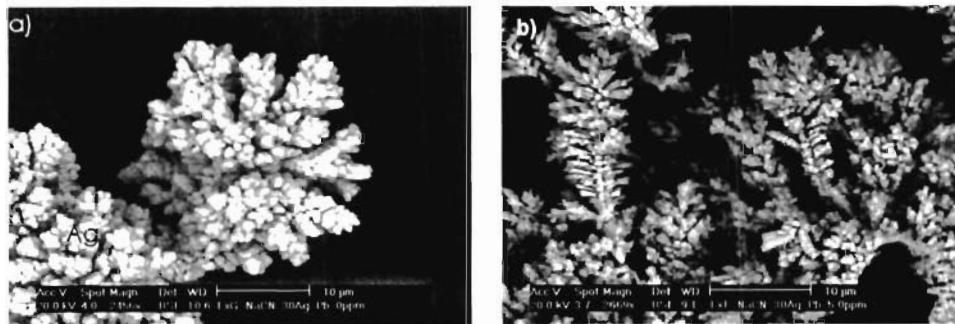


Figura 3.14: Morfología de la plata cementada en el régimen de cianuro alto. a) sin plomo, b) con $[Pb] = 5 \text{ mg/l}$, $[Ag]_0 = 9,27 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, $[NaCN]_0 = 30[Ag]_0$, $T = 25^\circ\text{C}$, $pH_0 = 10,8$, velocidad de agitación de 500 rpm y zinc (Alfa) agregado de $1,2[Ag]_0$.

3.1.3. Cambios cinéticos

Originados por la concentración de cianuro

En lo referente a los efectos cinéticos de la concentración de cianuro libre en la recuperación de plata, Parga et al. [2, 32] ya han informado resultados para concentraciones de $[NaCN] \gtrsim 10[Ag]$, con $[Ag] = 9,3 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$. Lo más sobresaliente de su análisis es el hecho de que la cinética de cementación disminuye al aumentar la concentración de cianuro. Basándose en estudios anteriores [49] esos autores atribuyen este efecto al incremento en la estabilidad del complejo $Ag(CN)_3^{2-}$ al aumentar la concentración de cianuro. El Apéndice A contiene diagramas de especies en equilibrio para el sistema $Ag - NaCN - H_2O$, en los cuales puede verificarse este hecho. La disminución en la cinética de cementación también ha sido verificada por nuestros resultados, pero sólo para el régimen de concentración alta de cianuro. En esta tesis se estudió la cinética para concentraciones de cianuro libre desde cero en adelante. Esto ha permitido establecer los siguientes resultados sobresalientes:

- ▶ En el rango de concentraciones de cianuro $2[Ag]_0 \lesssim [NaCN]_0 \lesssim 8[Ag]_0$, la cinética de recuperación se incrementa al aumentar la cantidad de cianuro.
- ▶ En el régimen de concentración alta de cianuro, $[NaCN]_0 \gtrsim 8[Ag]_0$, la cinética tiende gradualmente a disminuir conforme se aumenta la

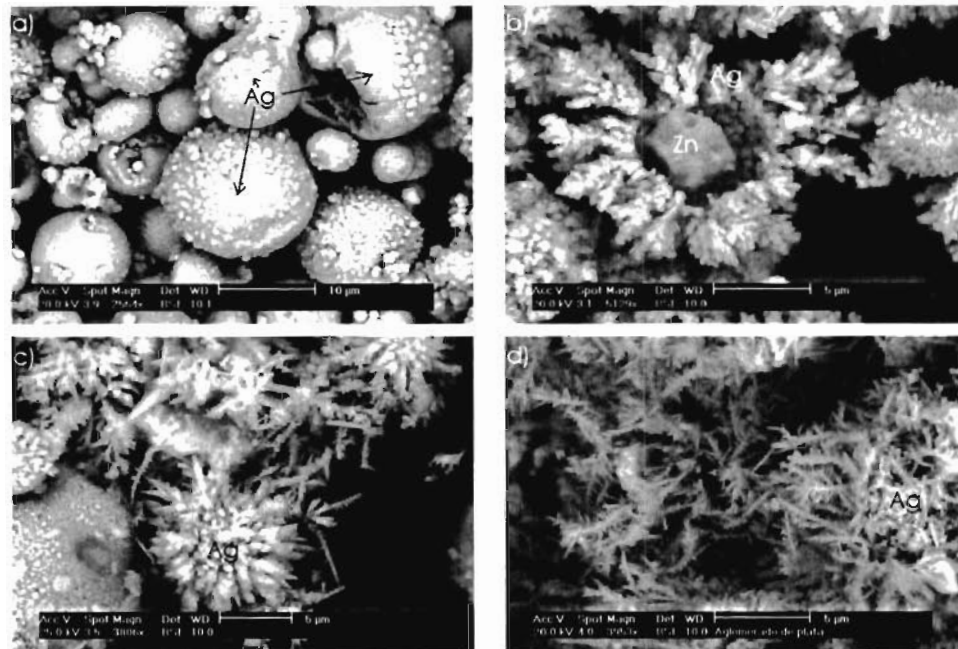


Figura 3.15: Diferentes texturas de las dendritas de plata inducidas por el plomo. Conforme aumenta su concentración en solución las dendritas se hacen cada vez mas finas. a) $Pb = 0 \text{ mg/l}$, b) $Pb = 10 \text{ mg/l}$, c) $Pb = 50 \text{ mg/l}$, y d) $Pb = 80 \text{ mg/l}$. Otras variables $[Ag]_0 = 2,4 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, $[NaCN]_0 = 21[Ag]_0$, $T = 25^\circ C$, $pH_0 = 10,5$, velocidad de agitación de 500 rpm y zinc (Peñoles) agregado de 365 mg/l .

concentración de cianuro. Esto está de acuerdo con lo expuesto por Miller et. al [32] y J. R. Parga [2].

La figura 3.16 muestra en una gráfica semilogarítmica las curvas cinéticas de la disminución de plata en solución en los primeros 10 minutos de cementación. En todos los experimentos se mantuvieron constantes los siguientes parámetros: $[Ag]_0 = 9,27 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, $T = 25^\circ C$, $pH_0 = 10,8$, velocidad de agitación de 500 rpm y el polvo de zinc (Azimza) agregado de $73,4 \text{ mg/l}$. Se varió la concentración de cianuro total en el intervalo $2[Ag]_0 \lesssim [NaCN]_0 \leq 16[Ag]_0$. Puede observarse que todas las curvas, a excepción de la etiquetada con $[NaCN]_0 = 8[Ag]_0$, presentan una transición entre dos regímenes cinéticos de primer orden en la concentración de plata en solución. A tiempos $\lesssim 2$ minutos se tiene el primer régimen cinético, en

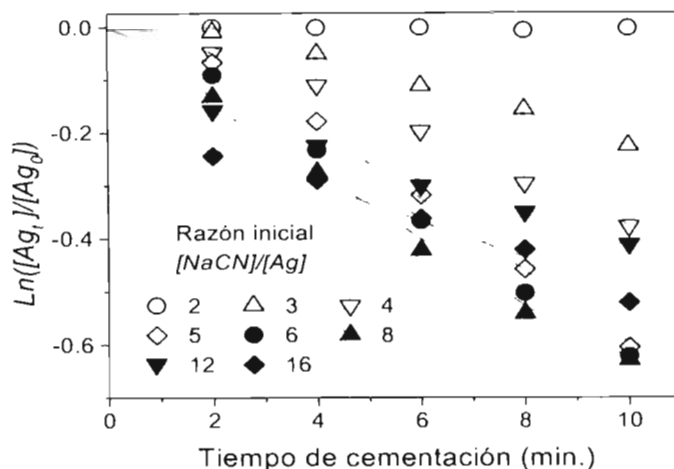


Figura 3.16: Cambios en la cinética de recuperación en función de la concentración de cianuro. En el eje de las abscisas el tiempo de cementación, en las ordenadas el logaritmo natural de la concentración molar de plata en solución normalizada con su valor inicial. $[Ag]_0 = 9,27 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $pH_0 = 10,8$, velocidad de agitación de 500 rpm y el polvo de zinc (Azimsa) agregado de $73,4 \text{ mg/l}$

él la cinética de cementación aumenta gradualmente al incrementar la concentración de cianuro. A tiempos mayores se presenta un segundo régimen cinético para todas las concentraciones de cianuro, se alcanza una cinética máxima cuando $[NaCN]_0 \approx 8[Ag]_0$. A concentraciones mayores de cianuro la cinética comienza a decrecer, en concordancia con las observaciones de Parga [2]. Puede observarse que a concentraciones de cianuro $[NaCN]_0 \lesssim 8[Ag]_0$ la cinética cambia de un régimen lento a uno más rápido, mientras que a concentraciones mayores sucede lo contrario.

Originados por la concentración de plomo

En su conjunto la serie de figuras 3.17-3.20 muestran los resultados de los cambios cinéticos originados por el plomo a diferentes concentraciones de cianuro. Todos los experimentos se ajustan a cinéticas de primer orden de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\frac{d[Ag_t]}{dt} = -k_r[Ag_t], \quad (3.11)$$

donde $[Ag_t]$ es la concentración molar de plata en solución al tiempo t y k_r es la constante cinética de reacción. A todas las combinaciones de cianuro y plomo puede verse una transición entre dos regímenes cinéticos entre el primer y segundo minuto de haberse iniciado la cementación.

Las figuras 3.16 y 3.17 muestran que a bajas concentraciones de cianuro, donde la formación de $Zn(OH)_2$ sobre la superficie del zinc es termodinámicamente estable, la transición entre los dos regímenes de primer orden es de una cinética lenta a una mayor, independientemente de la concentración de plomo. A altas concentraciones de cianuro, donde el $Zn(OH)_2$ no es termodinámicamente estable, las figuras 3.16, 3.18 y 3.19 muestran que la transición es de una cinética rápida a una lenta.

El efecto combinado del plomo y el cianuro en la cinética de cementación de plata se muestra en la figura 3.20. Las abscisas indican el valor de la constante de reacción experimental k_r para el segundo de los regímenes cinéticos. Las ordenadas indican la concentración de plomo utilizada. Cada curva en la gráfica corresponde a una concentración diferente de cianuro. El valor de k_r es la medida más fiel de la rapidez del proceso de cementación. Como puede constatarse los efectos catalíticos del plomo son mucho más pronunciados a bajas concentraciones de cianuro, donde el $Zn(OH)_2$ es termodinámicamente estable y la cementación tiende a desarrollarse en forma de núcleo decreciente. A altas concentraciones de cianuro, donde el $Zn(OH)_2$ es inestable y el crecimiento de la plata es hacia el exterior, el efecto catalítico del plomo tiende a desaparecer. Tanto en esta figura como en las tres anteriores puede observarse que para todas las concentraciones de cianuro, a bajas concentraciones de plomo la cinética aumenta conforme se aumenta su concentración hasta alcanzar un máximo. Después del máximo la cinética tiende a disminuir conforme se aumenta el plomo. La concentración de plomo a la que se localiza la cinética máxima depende de la concentración de cianuro, para las concentraciones usadas en esta tesis la cinética máxima se da a $\approx 8 - 10 \text{ mg/l}$ de plomo.

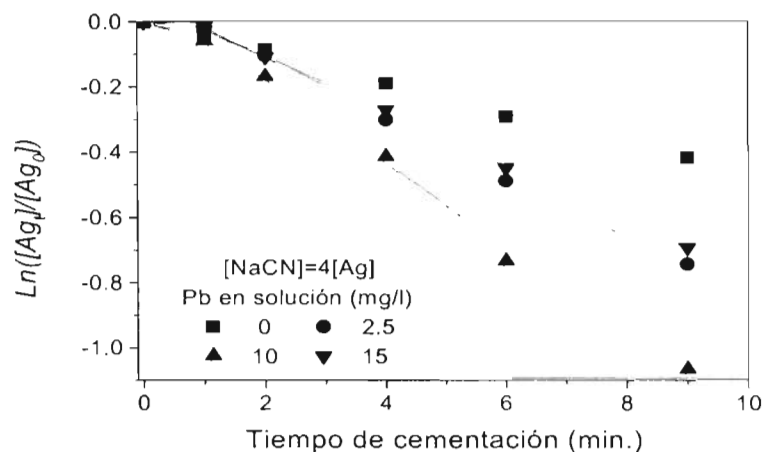


Figura 3.17: Efectos del plomo en la cinética de recuperación a $[NaCN]_0 = 4[Ag]_0$. En el eje de las abscisas el tiempo de cementación, en las ordenadas el logaritmo natural de la concentración molar de plata en solución normalizada con su valor inicial. $[Ag]_0 = 9.27 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $pH_0 = 10,8$, velocidad de agitación de 500 rpm y el polvo de zinc agregado de 80 mg/l .

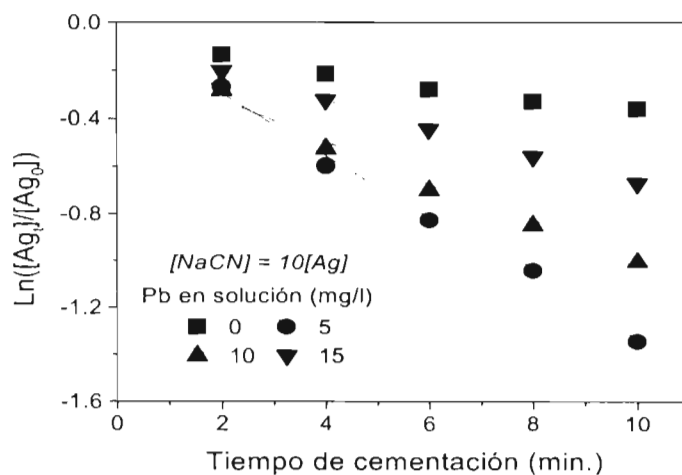


Figura 3.18: Efectos del plomo en la cinética de recuperación a $[NaCN]_0 = 10[Ag]_0$. En el eje de las abscisas el tiempo de cementación, en las ordenadas el logaritmo natural de la concentración molar de plata en solución normalizada con su valor inicial. $[Ag]_0 = 9.27 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $pH_0 = 10,8$, velocidad de agitación de 500 rpm y el polvo de zinc (Peñoles) agregado de 80 mg/l .

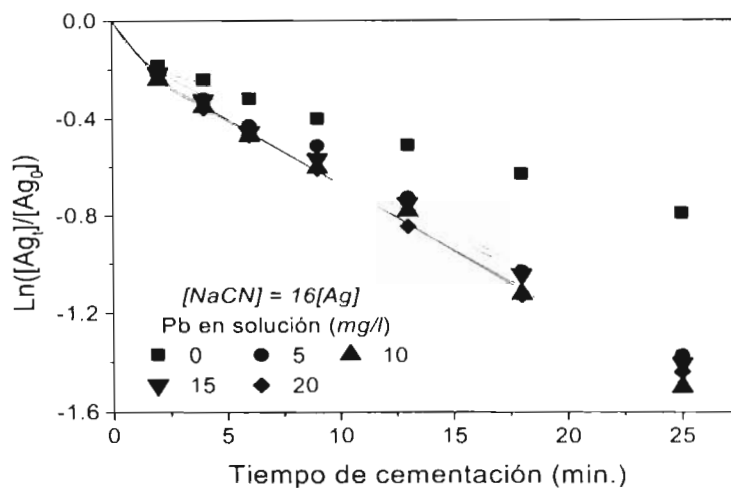


Figura 3.19: Efectos del plomo en la cinética de recuperación a $[NaCN]_0 = 16[Ag]_0$. En el eje de las abscisas el tiempo de cementación, en las ordenadas el logaritmo natural de la concentración molar de plata en solución normalizada con su valor inicial. $[Ag]_0 = 9,27 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, $T = 25^\circ C$, $pH_0 = 10,8$, velocidad de agitación de 500 rpm y el polvo de zinc agregado de 80 mg/l .

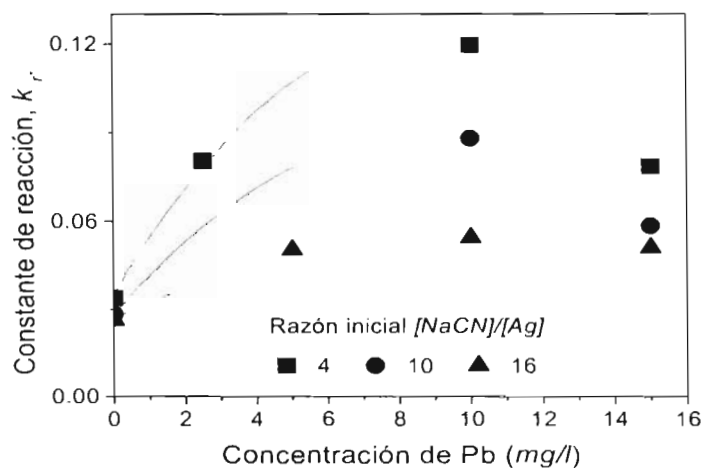


Figura 3.20: Constante cinética de reacción a diferentes concentraciones de cianuro y plomo. Los efectos catalíticos del plomo son mas intensos a bajas concentraciones de cianuro. La cinética de recuperación incrementa a concentraciones de plomo de 0 a $\approx 8 \text{ mg/l}$. Se alcanza un máximo entre 8 y 10 mg/l , a concentraciones mayores la cinética comienza a decrecer.

3.2. Explicación a los fenómenos observados

En esta sección se brindan las explicaciones a los fenómenos descritos en la sección anterior. En parte están basadas en hechos ya reportados en la literatura y en parte en observaciones y experimentos realizados en este estudio. Estos últimos constituyen contribuciones únicas de este trabajo.

3.2.1. Explicación a la disminución de 2 a 1 en la eficiencia de recuperación

De acuerdo a lo expuesto en la sección anterior, la eficiencia de recuperación ϵ disminuye gradualmente de 2 a 1 conforme se aumenta la concentración de cianuro. Dicha disminución está acompañada por una transición en la forma de crecimiento de la plata cementada y por una transición en la cinética de cementación. En general, puede afirmarse que en el régimen de concentración baja de cianuro la cementación obedece un comportamiento de núcleo decreciente, se recuperan dos moles de plata por uno de zinc disuelto y la cinética crece al aumentar la concentración de cianuro. En el régimen de concentración alta de cianuro sólo se recupera un mol de plata por cada mol de zinc disuelto, el crecimiento de la plata es hacia el exterior y la cinética disminuye al aumentar la concentración de cianuro. La identificación de esta transición es la contribución original más sobresaliente de esta tesis, y por tanto muchos de sus detalles no han sido explicados en la literatura. Las preguntas importantes a responder son:

- ▶ ¿Porqué la eficiencia de recuperación a altas concentraciones de cianuro es exactamente igual a 1?
- ▶ ¿En qué radica el origen de la transición?
- ▶ ¿Cuál es el mecanismo que origina las transiciones morfológicas?

Se comienza por dar respuesta a la primera. La transición de ϵ de 2 a 1 ocurre simultáneamente con una transición en el patrón de cementación, de un comportamiento de núcleo decreciente a uno de crecimiento hacia el exterior. Esto sugiere la posibilidad de que el valor final $\epsilon = 1$ a altas concentraciones de cianuro sea una consecuencia de la transición en el patrón de cementación. Además, el valor exacto 1 sugiere un origen estequiométrico a esta cuestión.

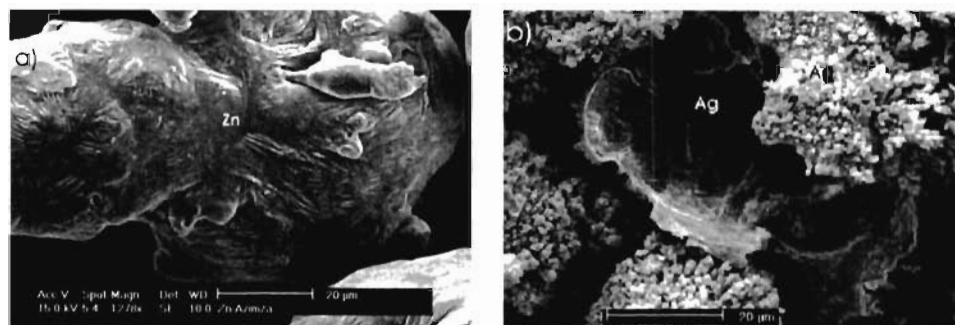


Figura 3.21: a) Textura superficial característica de las partículas de zinc, b) Textura de la cara interna del cascarón de plata cementada en el régimen de concentración alta de cianuro. $[Ag]_0 = 9.27 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, $[NaCN]_0 = 30[Ag]_0$, $T = 25^\circ C$, $pH_0 = 10,8$, velocidad de agitación de 500 rpm y zinc (Alfa) agregado de $1,2[Ag]_0$.

La cementación de la plata en el régimen de concentración alta de cianuro puede ser descrita como un cascarón de plata que crece alrededor de un espacio hueco, cuya forma y tamaño coinciden con los de la partícula original de zinc que lo generó al disolverse. Dentro del espacio hueco, el tamaño de la partícula de zinc se reduce progresivamente hasta su total desaparición. Una de las características importantes del hueco es que no contiene complejos $Ag(CN)_2^-$ en su interior, de haberlos serían cementados sobre la superficie del zinc o sobre la cara interna del cascarón de plata. Sin embargo, ninguna de esas posibilidades se confirma experimentalmente.

Para demostrar que el crecimiento de la plata hacia el exterior comienza instantáneamente al agregar el zinc a la solución cianurada, se hicieron cementaciones sobre partículas de zinc que tienen una estructura rugosa sobre su superficie, ver figura 3.21a. La figura 3.21b muestra la textura característica de la cara interna del cascarón de plata cementada con este zinc. La comparación de ambas imágenes demuestra que la textura y forma inicial de la partícula de zinc se imprime como un molde sobre la cara interna del cascarón de plata. Todas las partículas analizadas en el régimen de concentración alta de cianuro siguen este patrón. Debido a que la forma de la interfase interna *plata cementada-solución* permanece intacta hasta el final, puede afirmarse que el crecimiento de la plata se da exclusivamente en la interfase exterior *plata cementada-solución* desde el instante en que comienza el proceso de cementación. De esta forma la plata crece solo hacia el exterior.

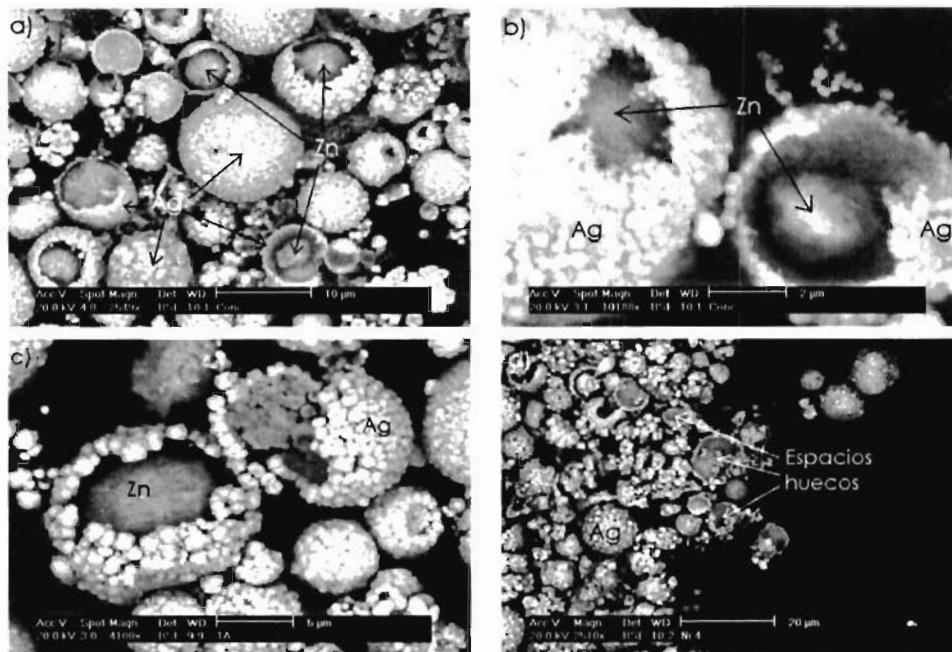


Figura 3.22: a), b), c) Microfotografías que muestran la disolución del zinc dentro de su espacio hueco, su forma permanece esférico al irse disolviendo. $Pb = 3 \text{ mg/l}$, d) Espacios huecos dejados por el zinc al disolverse, $Pb = 0 \text{ mg/l}$. Otras variables $[Ag]_0 = 2,4 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, $[NaCN]_0 = 21[Ag]_0$, $T = 25^\circ\text{C}$, $pH_0 = 10,5$, velocidad de agitación de 500 rpm y zinc (Peñoles) agregado de 365 mg/l .

Un fenómeno de importancia fundamental se puede observar en las figuras 3.8d, 3.10a, c, 3.13a, 3.14b, 3.15b, 3.22. Todas ellas comparten el haber sido obtenidas en el régimen de concentración alta de cianuro. Algunas muestran los huecos dejados por el zinc al disolverse y en otras, como la 3.22a-c, el zinc restante puede observarse dentro de los huecos. El fenómeno sobresaliente es que el zinc restante conserva su forma esférica al irse disolviendo. Esto sugiere que después de iniciada la cementación el zinc pierde el contacto físico con el cascarón de plata que lo rodea, lo que lleva a proponer la hipótesis de que en este régimen, en el que $\epsilon = 1$, entre la partícula de zinc y el cascarón de plata no hay contacto físico. Si la hipótesis es verdadera, como se demuestra experimentalmente mas adelante, los electrones necesarios para reducir la plata en la cara externa del cascarón no proceden directamente de las áreas de oxidación del zinc, localizadas en la superficie de las partículas de zinc.

En cambio, una especie química debe ser producida directamente sobre la superficie del zinc, difundirse a través de la solución dentro del espacio hueco y los poros del cascarón de plata, hasta finalmente reducir la plata sobre su interfase externa.

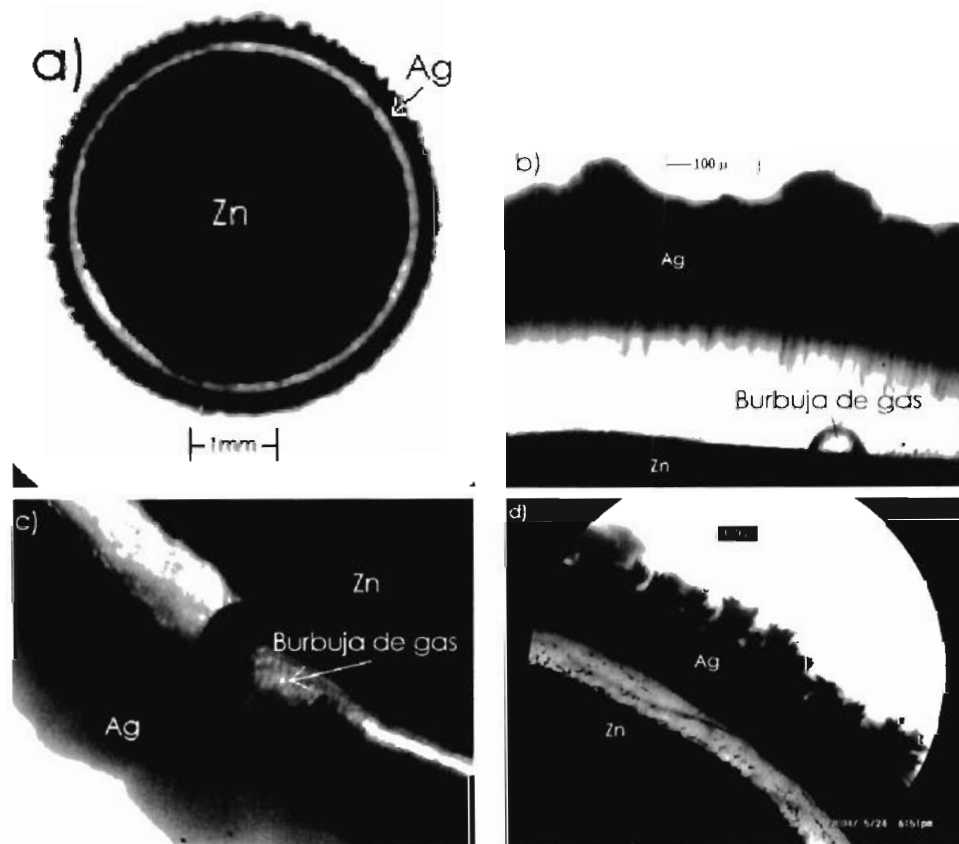


Figura 3.23: a) Aro luminoso separando el disco de Zn y la plata cementada, b) y c) Burbujas de gas detectadas en el interior del espacio hueco, d) Crecimiento de la plata hacia el exterior, alejándose del zinc y del aro luminoso.

Es realmente difícil realizar medidas directas de la energía de interacción entre una esfera metálica (partículas de zinc) dentro de otra partícula hueca (cascarón de plata) llena de un electrolito múltiple (solución cianurada). Debido a la dificultad de obtener directamente este dato, se diseñaron los experimentos con discos de zinc descritos en la sección 2.1.2 para evitar

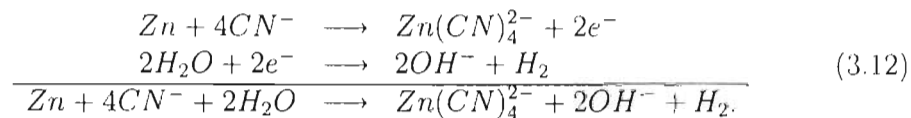
deliberadamente el contacto físico entre el zinc y su cascarón de plata. Su objetivo es demostrar la veracidad de la hipótesis evitando el contacto físico entre los dos metales. Si la cementación se detiene, entonces el contacto físico es un requisito necesario. Por el contrario, si ésta continúa entonces el proceso de cementación ocurre mediante un mecanismo distinto al convencionalmente aceptado.

Las cementaciones de plata realizadas sobre sistemas bidimensionales como los discos de zinc permiten la observación directa de la evolución del espacio hueco que separa la plata cementada y el zinc metálico. La figura 3.23 muestra el resultado de un experimento de cementación sobre un disco de zinc después de 48 horas. El aro luminoso continuo en este sistema bidimensional corresponde al espacio hueco en las cementaciones con polvo de zinc. El aro está rodeado por plata en el lado exterior y por zinc en el lado interior. Conforme la plata cementada crece hacia el exterior el disco de zinc se contrae, el aro luminoso se engruesa separando por completo ambos metales, figuras 3.23a-d, y la cementación no se detiene. Adicionalmente, las figuras 3.23b-c muestran burbujas de gas detectadas dentro del aro luminoso, muy probablemente de hidrógeno gaseoso. Como la resina epóxica es un excelente aislante, este tipo de experimentos demuestran que el mecanismo electroquímico esquematizado en la figura 2.5 está lejos de ser real en el régimen de concentración alta de cianuro, donde $\epsilon = 1$. El esquema electroquímico únicamente está presente en los regímenes de concentraciones baja e intermedia de cianuro, como claramente se observa en las figuras 3.7 y 3.8.

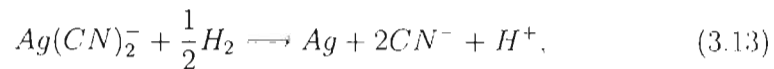
Los experimentos con discos de zinc demuestran que la cementación de plata a altas concentraciones de cianuro no necesitan necesariamente la continuidad eléctrica entre las áreas de disolución del zinc y de reducción de plata. Los resultados sólo pueden ser explicados en base a dos reacciones químicas que ocurren en interfases diferentes, y que están acopladas únicamente por un proceso de transporte a través del espacio hueco. Aunque la especie química que reduce a la plata no fue determinada con exactitud en este trabajo, hay bastantes razones para creer que el hidrógeno es el candidato más probable. El hidrógeno es producido sobre la interfase *zinc-solución* a tal grado que sus burbujas pueden ser observadas directamente en el interior del espacio hueco. Termodinámicamente, a las concentraciones y pH's usadas en el presente estudio (y en operaciones industriales) la reducción de plata con hidrógeno no está prohibida. Los análisis de desorción de gases por pirólisis al alto vacío y detectados por espectroscopía de masas, realizados en sólidos recuperados de las cementaciones, indican la codeposición de H , H_2

y HCN , ver figuras 3.5 y 3.6. La posibilidad debe ser tomada con cuidado, ya que se ha reportado que la reducción homogénea de plata en soluciones cianuradas alcalinas con H_2 presurizado es improbable [?, 51]. Sin embargo, se sabe que el Cu^{2+} , la Ag^+ y el Hg^{2+} pueden activar el hidrógeno molecular, como ha sido señalado recientemente por Osseo-Assare [52]. La formación de microambientes menos alcalinos alrededor de la interfase *plata cementada-solución cianurada* puede llevar a la activación del hidrógeno molecular a través de la estabilización de pequeñas concentraciones de Ag^+ . Como ha sido ya señalado, la ausencia de complejos $Ag(CN)_2^-$ dentro del espacio hueco y la presencia de HCN adsorbido en las interfases demuestran la formación de microambientes con propiedades diferentes a las del bulto.

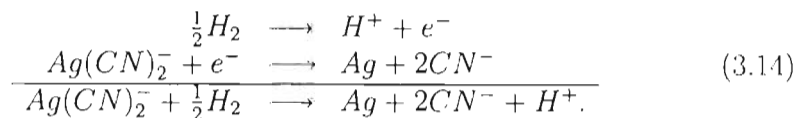
Los resultados descritos sugieren un mecanismo de cementación a altas concentraciones de cianuro que involucra la producción de hidrógeno sobre la interfase *zinc-solución*, de acuerdo a las siguientes reacciones electroquímicas:



Esta reacción incrementa el pH alrededor de las partículas de Zn formando en su alrededor un microambiente de alta alcalinidad. El hidrógeno es entonces transportado por difusión, o a través de microburbujas, hasta que alcanza la cara interna del cascarón de plata. Posteriormente continúa su difusión por los poros del cascarón de plata hasta que finalmente reduce a la plata sobre su cara externa. La reacción de reducción sobre esta interfase puede ser una reacción redox simple dada por:

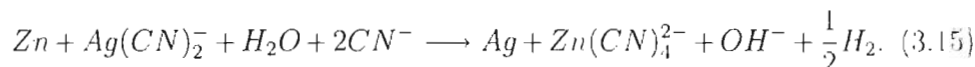


o bien, puede estar involucrado un esquema electroquímico, en el cual la oxidación del hidrógeno y la reducción de la plata se dan en áreas físicamente separadas, como sigue:



Ambas reacciones, 3.13, y 3.14 nos llevan a la formación de microambientes de baja alcalinidad. Las especies químicas involucradas en esas reacciones

están adsorbidas en la interfase de crecimiento. La reacción global deducida de 3.12 y 3.13 (o 3.14), nos lleva a la estequiometría global para la plata que se comprueba experimentalmente y está dada por:



De acuerdo a este esquema, la eficiencia de recuperación $\epsilon = 1$ se origina porque las áreas de disolución del zinc y cementación de plata no están conectadas eléctricamente, sino electrolíticamente. Es muy probable que las microburbujas de hidrógeno jueguen un papel importante evitando el contacto físico entre los metales.

3.2.2. Explicación a las transiciones morfológicas originadas por el cianuro

La transición de cementación en núcleo decreciente a crecimiento hacia el exterior es un fenómeno inducido exclusivamente por la concentración de cianuro en el sistema. A su vez, la disminución de ϵ de 2 a 1 es una consecuencia de dicha transición. En esta parte le daremos explicación a cómo el cianuro logra inducir estos cambios morfológicos.

Los dos mecanismos de cementación de plata, a bajas y altas concentraciones de cianuro, pueden ser explicados en base a la estabilidad del $\text{Zn}(\text{OH})_2$ y su relación con el paso determinante del proceso. A bajas concentraciones de cianuro el $\text{Zn}(\text{OH})_2$ es altamente estable y ha sido reportado que puede llegar a cubrir las partículas de zinc [2, 10, 32], e inclusive detener el proceso de cementación. Bajo esas condiciones es probable que el paso determinante esté relacionado con la oxidación del zinc, como ha sido propuesto en [53], y no a la difusión de los iones argentocianuro. Esto está de acuerdo con el hecho de que los complejos $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ se difunden del seno de la solución, a través del cascarón de plata, hasta la interfase de crecimiento *zinc-plata cementada* donde son reducidos catódicamente, como lo muestra esquemáticamente la figura 2.5. De esta forma el proceso sigue el comportamiento de núcleo decreciente observado experimentalmente en la figura 3.7, donde se muestra que la plata cementada crece hacia el centro de la partícula de zinc.

A altas concentraciones de cianuro las especies solubles del zinc son más estables que el $\text{Zn}(\text{OH})_2$, el cual pierde estabilidad [2, 10]. Se ha reportado

que bajo esas condiciones el paso determinante es la difusión de los complejos $Ag(CN)_2^-$ a través de la capa límite [2, 32]. Esto está de acuerdo con una morfología de ramificación densa del depósito de plata y una reacción de cementación de primer orden [2]. La morfología de ramificación densa es el resultado de la presencia de la inestabilidad de Mullins-Sekerka [21, 22]. Se sabe que en un proceso de cementación limitado por la difusión del elemento cementado, desde el seno de la solución a la interfase de crecimiento, en el que no hay anisotropías microscópicas, la morfología de ramificación densa es la morfología final del proceso. Esto ha sido verificado experimentalmente para un gran número de sistemas que incluyen: depósitos electroquímicos, solidificación de metales puros fundidos y precipitación en sistemas sobresaturados [16, 17, 18]. Al comenzar la cementación, los complejos $Ag(CN)_2^-$ primero son reducidos en la interfase *zinc-solución cianurada* formando una capa inicial de plata que se carga eléctricamente de forma inmediata, lo que induce a la descarga de los complejos argentocianuro adsorbidos. De esta forma se establece el control por difusión a través de la capa límite. La reducción de la especie $Ag(CN)_2^-$ tendrá lugar en la interfase exterior *plata cementada-solución acuosa*, haciendo que el depósito crezca hacia el exterior, como se muestra esquemáticamente en la figura 2.6. Para que esto ocurra en la ausencia de un contacto eléctrico entre el cascarón de plata y la partícula de zinc, la especie reductora necesita tener un coeficiente de difusión mayor que el de los complejos $Ag(CN)_2^-$, que es de $1,5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ [2]. El hidrógeno molecular cumple este requisito, ya que además de no estar solvatado por ser neutro y no polar, es más pequeño que las moléculas $Ag(CN)_2^-$.

Así, el cianuro induce la transición en el patrón de cementación porque interfiere con la estabilidad termodinámica del $Zn(OH)_2$. Lo que causa un cambio en el paso determinante del proceso a bajas y altas concentraciones de cianuro.

3.2.3. Explicación a las transiciones morfológicas originadas por el plomo

El efecto morfológico más notable originado por el plomo en los depósitos de plata está relacionado con las transiciones morfológicas de ramificación densa a crecimiento dendrítico. Esta transición sólo se da a concentraciones altas de cianuro. Entonces debe brindarse una explicación a dos preguntas fundamentales:

- ▶ ¿Cuál es el mecanismo mediante el cual el plomo genera dendritas a altas concentraciones de cianuro?
- ▶ ¿Porqué a bajas concentraciones de cianuro el plomo no origina ningún efecto morfológico?

Según el conocimiento actual sobre el origen de las microestructuras, la morfología de ramificación densa es la que se desarrolla en ausencia de anisotropías microscópicas en procesos limitados por difusión. La morfología dendrítica es una estructura con orden intrínseco de largo alcance. Existen dos explicaciones a la forma en que puede surgir orden en estructuras crecidas bajo condiciones totalmente fuera del equilibrio termodinámico. La primera se basa en la existencia de anisotropías microscópicas que contrarrestan la inestabilidad de Mullins-Sekerka [17, 39]. Según esta teoría todo proceso de crecimiento fuera de equilibrio que tenga como morfología final la dendrítica, se debe a que la energía y/o la cinética interfaciales son anisotrópicas a nivel microscópico. La segunda explicación está basada en la generación de orden a largo alcance a partir de la codeposición ordenada de impurezas. Grier et al. [19] han demostrado experimentalmente que la codeposición ordenada de hidrógeno estabiliza el orden a largo alcance y es el responsable del crecimiento dendrítico en electrodepósitos de zinc. La codeposición de hidrógeno también ha sido señalada como responsable de estabilizar fases metaestables de cobalto crecidas en soluciones acuosas [23]. La teoría basada en el hidrógeno ha sido probada haciendo estudios de microscopía de transmisión de electrones y de espectros de difracción de rayos X. De acuerdo a sus autores [19], las morfologías fractal y de ramificación densa encontradas en electrodepósitos de zinc no presentan puntos bien definidos por la difracción de electrones ni superredes en el patrón de difracción de su estructura cristalina. En cambio, la morfología dendrítica presenta un patrón de difracción de electrones con puntos claramente definidos; además el espectro de difracción de rayos X presenta reflexiones adicionales que corresponden al surgimiento de superredes [19] en la estructura cristalina del depósito.

Los espectros de difracción de rayos X de los sólidos recuperados de experimentos a diferentes concentraciones de cianuro y plomo se muestran en la figura 3.24, todas las variables restantes se mantuvieron constantes. La figura 3.24a muestra el espectro en el régimen de concentración baja de cianuro, $[NaCN]_0 = 2,5[Ag]_0$, todas las reflexiones obtenidas corresponden a plata o zinc metálicos, no hay ningún pico adicional. Las figuras 3.24b y

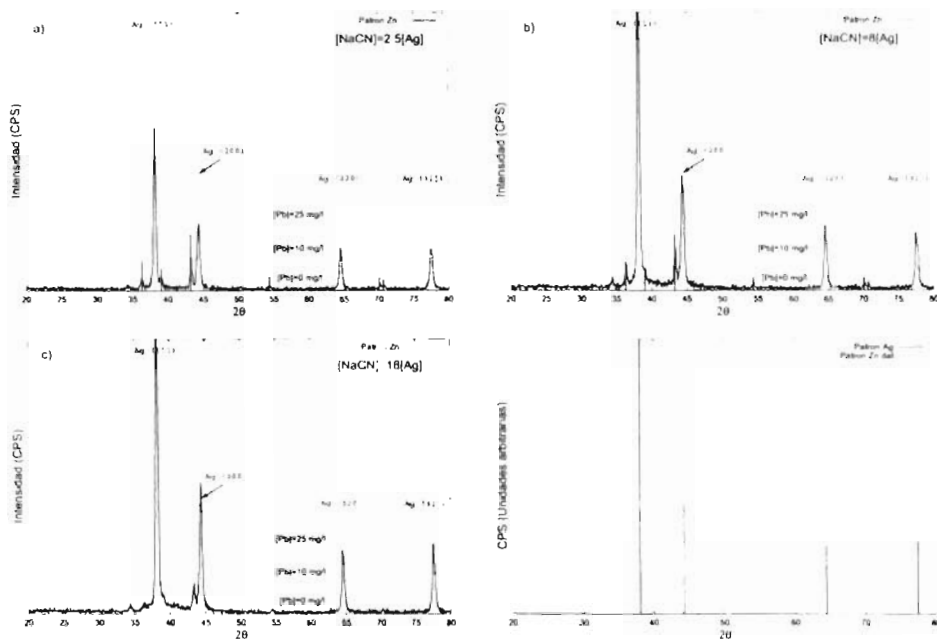


Figura 3.24: Espectros de rayos X (Cu) tomados a los sólidos recuperados. a) $[NaCN]_0 = 2.5[Ag]_0$, b) $[NaCN]_0 = 8[Ag]_0$, a) $[NaCN]_0 = 16[Ag]_0$. d) Patrones de difracción para diferentes compuestos posibles de encontrar en los sólidos. Otras variables: $[Ag]_0 = 9.27 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $pH_0 = 10,8$, velocidad de agitación de 500 rpm y zinc (Azimsa) agregado de $1,2[Ag]_0$. Los picos correspondientes a plata metálica se indican explícitamente. Para identificar los que corresponden al zinc se ha incluido su espectro.

3.24c muestran los espectros en los regímenes de concentración intermedia ($[NaCN]_0 = 8[Ag]_0$) y alta ($[NaCN]_0 = 16[Ag]_0$) de cianuro, respectivamente. La figura 3.24d muestra los patrones del Zn y Ag por separado. En las figuras 3.24b y 3.24c se observa el surgimiento de reflexiones adicionales de baja intensidad conforme se aumentan las concentraciones de plomo y cianuro localizadas en $2\theta = 20,84^\circ$, $26,6^\circ$ y $29,12^\circ$. Estos picos aparecen a las concentraciones de plomo y cianuro que generan morfología dendrítica del depósito de plata. Con la finalidad de asegurar que estos picos no corresponden a ningún compuesto, además de *Ag* y *Zn*, que pudiera estar presente en las muestras, se hizo una comparación con los patrones de difracción de la base de datos PDF de todos los compuestos que contengan *Ag*, *Zn*, *Pb*, *Na*, *C*, *N*, *O* y *H*. Ninguno de los patrones comparados corresponde a los picos

adicionales encontrados. Los patrones de difracción del $Pb(OH)_2$ y $Zn(OH)_2$, que son los que más probabilidades tienen de aparecer, tampoco coinciden con ellos. Este resultado sugiere que un mecanismo similar al que genera las dendritas de zinc depositadas electroquímicamente [19] está operando en nuestro caso, es decir, la codeposición de hidrógeno puede ser la responsable de la generación de orden a largo alcance.

Sin embargo, las reflexiones adicionales generadas por la morfología dendrítica son muy débiles, a excepción de la que se encuentra a $2\theta = 26,6^\circ$. Si se acepta que dichas reflexiones se originan por el surgimiento de una superred generada a partir de la codeposición ordenada de una impureza, debe tomarse en cuenta que la impureza no se está depositando en los sitios originales de la red FCC de la plata, pues las posiciones de los picos no corresponden a las posiciones de las reflexiones prohibidas para la plata (es decir $2\theta = 21,73^\circ$ para los planos (100) y $2\theta = 30,93^\circ$ para los plano (110)). Podría pensarse en el plomo como la impureza que se codeposita en forma ordenada en lugar del hidrógeno, pero esto no puede ser porque a temperatura ambiente la solubilidad del plomo en la plata metálica es cero [54]. Es importante señalar que se ha propuesto un método para medir el comportamiento fractal del área superficial de dendritas de plata, crecidas por deposición electroquímica, basado en que el plomo no se codeposita o solubiliza en la plata metálica. El plomo sólo se acumula en la interfase *plata-solución acuosa* [55]. Además de los muchos sistemas ya mencionados que presentan transiciones morfológicas similares originadas justo antes de la evolución de hidrógeno, existen razones adicionales que sugieren que es el hidrógeno, y no el plomo, quien se codeposita en forma ordenada junto con la plata:

- ▶ A bajas concentraciones de cianuro no se da la evolución de hidrógeno. Esto concuerda con la ausencia de picos adicionales en el patrón de difracción, figura 3.24a, y con la ausencia de cambios morfológicos, figura 3.12.
- ▶ La curva mostrada en la figura 3.5 muestra que al aumentar la temperatura el hidrógeno es liberado de forma continua; esto significa que la distribución energética que mantiene al hidrógeno unido a la plata es una distribución continua, esto sugiere que el hidrógeno se ha codepositado con la plata. Por el contrario, si la figura 3.5 hubiera mostrado picos bien definidos, entonces el hidrógeno sólo estaría adsorbido sobre la superficie del metal, no codepositado.

- ▶ La ausencia de detección de plomo en el análisis de rayos X. Ninguno de los picos de los espectros de la figura 3.24 coinciden con el espectro del plomo, del $Pb(OH)_2$, o de cualquier otro compuesto posible que contenga Pb.
- ▶ La falta de participación del plomo en las reacciones químicas de desplazamiento, figuras 3.3 y 3.4.

Todas estas observaciones sugieren que el plomo no induce la morfología dendrítica por sí solo, sino que actúa en sinergia con el hidrógeno generado en las reacciones químicas. La estabilización de la morfología dendrítica se da gradualmente a través de la codeposición ordenada de hidrógeno, como lo indica el surgimiento gradual de los picos adicionales en la figura 3.24.

Al respecto de la textura de los electrodepósitos de plata, ya ha sido reportado [56, 57] que es la $\langle 111 \rangle$ la que se desarrolla preferentemente en una amplia variedad de electrolitos, entre ellos las soluciones cianuradas. Kristev et al. [56] han reportado que, en el electroplateado a partir de complejos argentocianuro, la orientación principal de los cristalitos en el depósito es la $\langle 111 \rangle$, sin importar la cantidad de cianuro libre o la presencia de otros ligandos como ferrocianuro o tiocianato. Esos estudios sugieren que la dirección de crecimiento $\langle 111 \rangle$ es la dominante al desarrollarse la morfología dendrítica en el proceso de cementación.

Con el planteamiento expuesto, es fácil explicar porque el plomo no genera dendritas a bajas concentraciones de cianuro. La respuesta es que a esas condiciones no hay hidrógeno en cantidades suficientes para generarlas, como lo indica el hecho de que el pH se mantiene constante, figura 3.2.

3.2.4. Explicación a los cambios cinéticos originados por el cianuro

La figura 3.16 muestra los cambios cinéticos originados por el cianuro. Como ya se mencionó, la explicación existente en la literatura al porqué a altas concentraciones de cianuro la cinética de cementación disminuye con la concentración de cianuro, está basada en el aumento en la estabilidad del $Ag(CN)_3^{2-}$ y el $Ag(CN)_4^{3-}$. Debido a su mayor tamaño esos complejos tienen un coeficiente de difusión menor. Esta explicación sólo corresponde con la realidad de forma cualitativa, cuantitativamente está muy lejos de hacerlo. Como puede verse de la figura 3.16, al aumentar la relación $[NaCN]_0/[Ag]_0$

de 8 a 12 la constante de la reacción disminuye prácticamente en un 50%, mientras que la concentración de $Ag(CN)_3^{2-}$ aumenta en tan solo 3%, como lo muestra la figura A.4 en el apéndice A.

Los resultados de este trabajo muestran claramente que la disminución de la cinética en el régimen de concentración alta de cianuro, coincide con los cambios morfológicos y estequiométricos que tienen lugar en esas condiciones. Es decir, la cinética comienza a disminuir justo cuando el patrón de cementación cambia de núcleo decreciente a crecimiento hacia el exterior, donde la eficiencia de recuperación es $\epsilon = 1$. Esto indica que este fenómeno se debe a la transición en el patrón de cementación, más que al aumento en la estabilidad del $Ag(CN)_3^{2-}$. Ya se han presentado las observaciones experimentales que sugieren que a altas concentraciones de cianuro la partícula de zinc y el cascarón de plata están físicamente separados, y en consecuencia alguna especie debe difundirse desde la superficie del zinc hasta la cara exterior del cascarón de plata. También se ha demostrado que la morfología de crecimiento está sufriendo una transición de uniforme a densamente ramificada. Bajo este esquema, la disminución en la cinética de crecimiento puede ser comprendida cualitativamente por el hecho de que la morfología ramificada implica gradientes de concentración menores a través del cascarón de plata, debido a su mayor grosor en comparación con la morfología uniforme. Dicho de otro modo, en la morfología uniforme la especie que se difunde desde el zinc a la cara externa de la plata debe viajar distancias mayores a través del cascarón. Esto ocasiona que el gradiente de concentración sea menor, y por tanto que la tasa de difusión también sea menor.

Las transiciones entre dos regímenes cinéticos de primer orden del tipo mostradas en las figuras 3.16, 3.17, 3.18, 3.19, y que se presentan en cada experimento individual, están presentes en muchos otros sistemas similares, ver la referencia [58], y parece ser un fenómeno general. Para el caso de la plata esas transiciones han sido asociadas a efectos de rugosidad o porosidad de la capa de plata cementada [2]. En realidad, tal asociación obedece más a un análisis de carácter visual que a estudios detallados de la textura. En este trabajo no se diseñaron experimentos con el objetivo de profundizar en su explicación, sin embargo, Sedzimir [58] ha explicado de forma general el surgimiento de dichas transiciones en base a una competencia entre la morfología de crecimiento y los potenciales interfaciales. Para el caso de cementaciones de cobre, Zaghbi [59] ha demostrado que el origen de las transiciones obedece principalmente a cambios en la superficie de disolución anódica del zinc y no a cambios morfológicos en la capa de cobre cementado.

3.2.5. Explicación a los efectos catalíticos inducidos por el plomo

Al respecto de los efectos catalíticos inducidos por el plomo, tenemos como resultado experimental general que son muy pronunciados a bajas concentraciones de cianuro y tienden a desaparecer a altas, figura 3.20. Algunos autores [2, 15, 32] han sugerido que la morfología dendrítica es la responsable de los efectos catalíticos originados por el plomo, esta explicación está basada en que la estructura dendrítica posee una área superficial mayor que la morfología uniforme, lo que lleva a pensar que la tasa de la reacción de reducción de plata debe ser mayor. Sin embargo, la figura 3.20 muestra claramente que el efecto catalítico del plomo se da principalmente a concentraciones de plomo en las que no existe la morfología dendrítica. Es necesario entonces brindar una explicación alternativa a la pregunta de cómo el plomo origina dichos efectos.

La explicación está basada en un fenómeno ya reportado [2, 15, 32], en el que se demuestra que a bajas concentraciones de cianuro la adición de pequeñas cantidades de $Zn(OH)_2$ desestabiliza la formación de $Zn(OH)_2$. Incluso, demostraron que en sistemas donde la cementación de oro se había detenido por la formación de capas de $Zn(OH)_2$ alrededor del zinc, la adición de plomo en pequeñas cantidades desestabiliza dichas capas y reanuda la cementación. Como ya fue discutido, en nuestro sistema también está presente la formación de $Zn(OH)_2$ sobre las partículas de zinc. Así, a bajas concentraciones de cianuro el plomo desestabiliza la formación de $Zn(OH)_2$ promoviendo la cinética de cementación de plata.

También es fácil comprender porqué a altas concentraciones de cianuro el efecto catalítico tiende a desaparecer. La razón es que el proceso a esas condiciones está limitado por difusión, y un cambio en la morfología no tiene ningún efecto sobre el coeficiente o la tasa de difusión de ninguna de las especies. La diferencia en el área superficial de las morfologías de ramificación densa y dendrítica no parecen diferir considerablemente, y menos si se toma en cuenta que en la morfología dendrítica la deposición de plata sólo se da en las puntas activas de crecimiento.

3.3. Resultados teóricos

En esta sección se presentan los resultados arrojados por el modelo matemático descrito en la sección 2.2 y desarrollado en el apéndice B. Principalmente se presentan los resultados relacionados con los efectos en la morfología de crecimiento y en la cinética de cementación al incluir anisotropía microscópica en la energía interfacial. Recordemos que el parámetro de anisotropía en dos dimensiones está dado por:

$$\varepsilon(\theta) = \varepsilon_0(1 + \gamma \cos(k\theta)), \quad (3.16)$$

donde k es el orden de la anisotropía y γ la amplitud. La figura 3.25 muestra la evolución de la interfase de crecimiento con el tiempo en un sistema isotrópico ($\gamma = 0$). Bajo estas condiciones el modelo reproduce la dinámica de desdoblamiento de puntas que lleva a la morfología de ramificación densa. Al incluir anisotropía de orden 4 ($k = 4$) con $\gamma = 0,01$, la evolución morfológica cambia por completo, la dinámica de desdoblamiento de puntas se transforma a una con desarrollo dendrítico, como lo muestra la figura 3.26.

La dinámica de solidificación para las morfologías de las figuras 3.25 y 3.26 se compara en la figura 3.27. En el eje de las abscisas se indica el tiempo de cementación (en iteraciones) y en las ordenadas el material solidificado, medido en términos del número de puntos en la malla de simulación que son ocupados por el precipitado sólido. La pendiente de las curvas es una medida de la velocidad de precipitación. Puede observarse que las pendientes sólo muestran una ligera diferencia. Este resultado teórico, aunque no sea comparable en términos cuantitativos, concuerda perfectamente con los resultados experimentales de este trabajo. En ellos se demostró que, a altas concentraciones de cianuro, el efecto catalítico del plomo (que induce la morfología dendrítica) es mínimo. Así, la cinética de precipitación es prácticamente independiente de la morfología de crecimiento, mostrando ligeras tendencias a aumentar en la morfología dendrítica.

Otra característica importante en las curvas cinéticas de la figura 3.27 es que, para ambas morfologías, a tiempos cortos la dinámica presenta un régimen cinético diferente al de tiempos largos. La transición entre dos regímenes cinéticos es un hecho experimentalmente observado en el caso de cementación de plata, figuras 3.16, 3.17, 3.18 y 3.19. De acuerdo al modelo, la cinética de precipitación a tiempos cortos es menor que a tiempos largos, en los experimentos a altas concentraciones de cianuro la transición se da de cinéticas

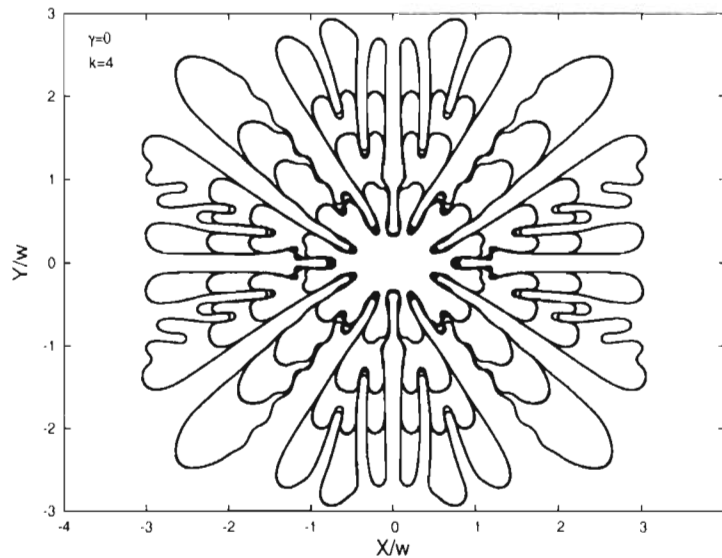


Figura 3.25: En el caso en que la energía interfacial no presenta anisotropía alguna, $\gamma = 0$, la morfología que evoluciona en el tiempo es la de ramificación densa. La figura muestra la forma de la interfase de crecimiento del metal precipitado a diferentes tiempos. Del centro al exterior a 4,000, 8,000, 12,000 y 20,000 iteraciones.

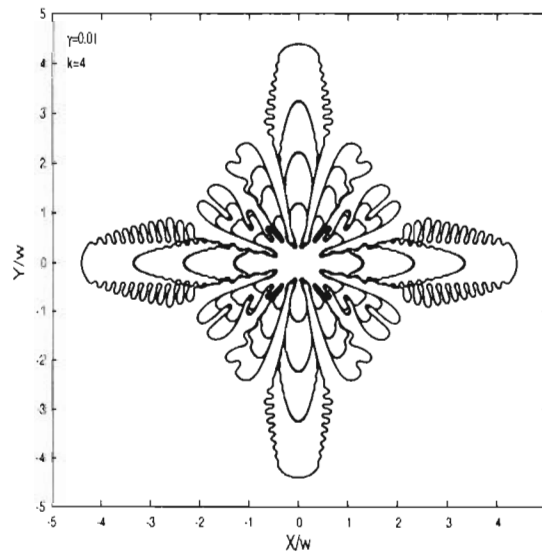


Figura 3.26: En el caso en que la energía interfacial presenta anisotropía microscópica de orden 4 con $\gamma = 0,01$, la morfología que evoluciona en el tiempo es la dendrítica. La figura muestra la forma de la interfase de crecimiento del metal precipitado a diferentes tiempos. Del centro al exterior a 4,000, 8,000, 12,000 y 20,000 iteraciones.

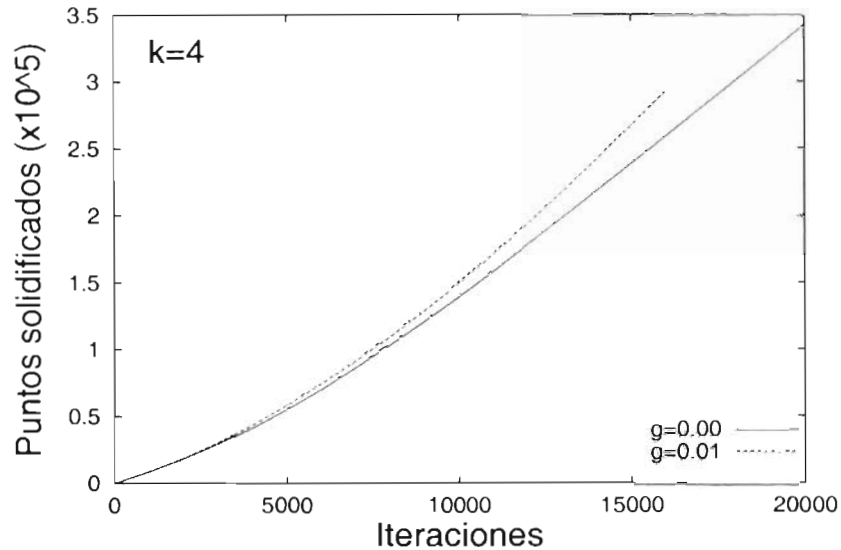


Figura 3.27: Comparación de la cinética de precipitación para las morfologías dendrítica y densamente ramificada con un orden de anisotropía $k = 4$. La morfología de ramificación densa se obtiene cuando $\gamma = 0$ y la dendrítica cuando $\gamma = 0,01$. La tasa de precipitación, dada por la pendiente de las curvas, es ligeramente mayor para la morfología dendrítica.

rápidas a lentas. Aunque en esta parte no coincidan el modelo con el experimento, el hecho importante es que predice una transición en la cinética de precipitación en el momento en que la interfase *sólido-líquido* comienza a desarrollar una rugosidad considerable, hecho que parece concordar con los experimentos de muchos tipos de precipitados [58].

Si se mantiene fija la amplitud de la anisotropía γ mientras se incrementa su orden k , la morfología dendrítica pierde sus ramificaciones laterales y sólo se desarrolla el eje principal. Las figuras 3.28 y 3.29 muestran la evolución de la interfase de crecimiento para γ constante ($= 0,01$) con $k = 6$ y $k = 8$, respectivamente. No es común encontrar esta morfología con apariencia de estrellas de varios picos en los experimentos de recuperación de plata. Sin embargo, en algunas ocasiones es posible detectarla, como lo muestra la figura 3.30. La figura 3.13b muestra también esta tendencia a no desarrollar las ramificaciones laterales. Como puede verse esto sucede a altas concentraciones de plomo ($\approx 50 \text{ mg/l}$), donde las dendritas son muy finas.

La figura 3.31 compara la cinética de precipitación para estas morfologías

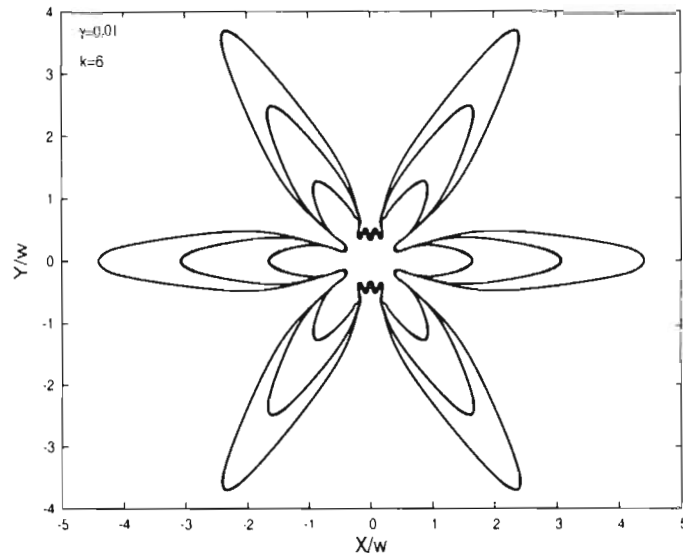


Figura 3.28: Desarrollo del eje principal dendrítico observado a $\gamma = 0,01$ y $k = 6$. La figura muestra la forma de la interfase de crecimiento del metal precipitado a diferentes tiempos. Del centro al exterior a 4,000, 8,000, y 12,000 iteraciones.

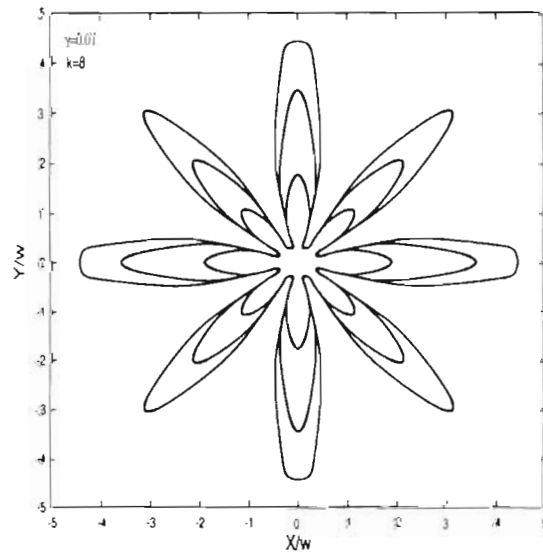


Figura 3.29: Desarrollo del eje principal dendrítico observado a $\gamma = 0,01$ y $k = 8$. La figura muestra la forma de la interfase de crecimiento del metal precipitado a diferentes tiempos. Del centro al exterior a 4,000, 8,000 y 12,000 iteraciones.



Figura 3.30: Observación experimental del desarrollo del eje principal dendrítico en la cementación de plata. $[Ag]_0 = 2,389 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ (257 mg/l), $[NaCN]_0 = 21[Ag]_0$, $Pb = 50 \text{ mg/l}$ y zinc (Peñoles) agregado de 350 mg/l.

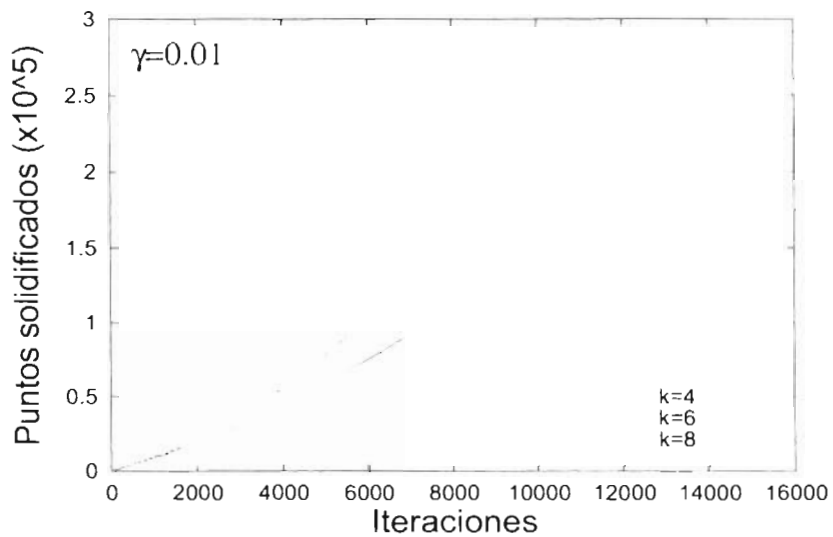


Figura 3.31: Comparación de la cinética de precipitación para las morfologías dendrítica y en forma de estrella con $\gamma = 0,01$. La morfología de estrella se obtiene cuando $k = 6, 8$ y la dendrítica cuando $k = 4$. La tasa de precipitación, dada por la pendiente de las curvas, aumenta considerablemente al aumentar el orden de la anisotropía.

que no desarrollan ramificaciones laterales ($k = 6, 8$) con la dendrítica que si las presentan ($k = 4$), manteniendo constante la amplitud de la anisotropía ($\gamma = 0,01$). En este caso puede advertirse un aumento considerable en la cinética de precipitación. No es posible comparar esta predicción con las tendencias experimentales, pues la morfología en estrella no es dominante a ninguna de las condiciones experimentales que aquí se trabajaron.

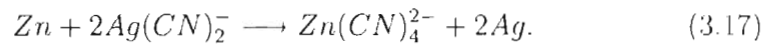
3.4. Esquema global, integración de resultados

Con la finalidad de presentar todos los resultados experimentales de forma íntegra, resumimos en las listas siguientes las características de la cementación de plata a altas y bajas concentraciones de cianuro. Entendiéndose que a concentraciones intermedias ocurre una transición gradual.

Entre más baja sea la concentración de cianuro ($[CN^-] \rightarrow 0 \text{ mol/l}$) los siguientes fenómenos están presentes simultáneamente:

- ▶ Cementación por núcleo decreciente.
- ▶ Una eficiencia de recuperación $\epsilon \rightarrow 2$ (dos átomos de plata recuperados por uno de zinc disuelto).
- ▶ El $Zn(OH)_2$ es termodinámicamente estable sobre la superficie del zinc.
- ▶ El pH de la solución no aumenta, lo que indica que no se está desprendiendo hidrógeno.
- ▶ La cinética de cementación aumenta al aumentar la concentración de cianuro.
- ▶ El plomo no induce ningún cambio ni en la morfología ni en la estructura cristalina del depósito de plata.
- ▶ El efecto catalítico del plomo es máximo.
- ▶ El paso limitante está relacionado con la oxidación del zinc

Bajo estas condiciones puede afirmarse que a bajas concentraciones de cianuro la reacción global de cementación es:



A altas concentraciones de cianuro ($[\text{NaCN}] \gtrsim 8[\text{Ag}]$) los siguientes fenómenos están presentes simultáneamente:

- ▶ Cementación hacia el exterior. La concentración de cianuro determina si el crecimiento es uniforme o densamente ramificado.
- ▶ Pérdida de contacto físico entre la partícula de zinc y el cascarón de plata.
- ▶ Una eficiencia de recuperación igual a 1 (un átomo de plata recuperado por uno de zinc disuelto).
- ▶ Un aumento en la desestabilización del $\text{Zn}(\text{OH})_2$, debido al incremento en la concentración de cianuro.
- ▶ El pH de la solución aumenta gradualmente, lo que indica el desprendimiento de hidrógeno.
- ▶ La cinética de cementación disminuye al aumentar la concentración de cianuro.
- ▶ El plomo induce transiciones a la morfología dendrítica. Esta morfología está acompañada por la formación de superredes en la estructura cristalina de la plata.
- ▶ Los efectos catalíticos del plomo son mínimos.
- ▶ El paso determinante del proceso es la difusión de los complejos argentocianuro a través de la capa límite.

El esquema químico que se propone para la cementación a estas concentraciones de cianuro está expuesto en las reacciones 3.12-3.15

Los mecanismos químicos propuestos hasta el momento para bajas y altas concentraciones de cianuro no involucran directamente al plomo, pues ya se

demostró que el responsable de inducir los cambios químicos es únicamente el cianuro. Los efectos morfológicos del plomo se llevan a cabo en sinergia con el hidrógeno.

Capítulo 4

Pruebas a nivel de operación en planta

En este capítulo se presentan los resultados de las pruebas realizadas en el área de precipitación de las instalaciones de la Cía. Minera El Pilon que consistieron en la adición de iones plomo (en forma de acetato de plomo, $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$) a 0, 2,5 y 7,5 mg/l en la solución rica. El objetivo de estas pruebas fue comprobar a nivel planta las observaciones y resultados obtenidos a nivel laboratorio sobre los efectos que tiene el plomo en la recuperación de plata de soluciones cianuradas con polvo de zinc. Los resultados de laboratorio muestran que la adición de plomo en la reacción de precipitación afecta tanto la velocidad de la reacción química, haciendo la precipitación más rápida, como la morfología de la plata recuperada, originando ramificaciones dendríticas que normalmente no se presentan en la ausencia del plomo. De acuerdo a la literatura [2, 15], la ventaja de obtener la morfología dendrítica reside en que los consumos de Zn pueden acercarse al mínimo teóricamente posible, pues la disolución de las partículas de zinc no se ve afectada por la posible formación en su superficie de cascarnes de plata cementada de baja porosidad que impiden la interacción del zinc con el cianuro. Según algunos autores [2, 15, 32] la morfología dendrítica, además, tiende a mejorar la recuperación de plata incrementando el área para la reacción de cementación de los complejos $Ag(CN)_2^-$.

4.1. Metodología

La solución de acetato de plomo se preparó disolviendo la sal en agua en tanques con capacidad para 100 l. Esta solución se mezcló, en el área de dosificación de zinc, con la solución rica mediante una bomba peristáltica de flujo variable que permite fácilmente dosificar el plomo a las concentraciones deseadas, ver Figura 4.1. Durante 2 días se agregó plomo a 2,5 mg/l en la solución rica y durante otros dos se adicionó a 7,5 mg/l. Se seleccionó una de las prensas para el monitoreo del precipitado y se tomaron muestras de las soluciones rica y estéril. Al término de cada período de adición de plomo se tomaron muestras de aproximadamente 100 g del precipitado para su caracterización física y química.

4.2. Resultados y discusión

En la figura 4.2 se muestran los contenidos de Au, Ag, Cu y Zn, de las soluciones rica y estéril para las 2 pruebas realizadas de adición de $(CH_3COO)_2Pb \cdot 3H_2O$, se incluyen los contenidos para el caso en que no se ha agregado plomo a la reacción de precipitación. Estos valores fueron obtenidos por espectrofotometría de absorción atómica.

Puede observarse que la concentración de cobre en la solución rica es mas alta (en peso) que la de plata. Así mismo puede notarse que la mayor recuperación de cobre se da en el caso en que se adicionan 7,5 mg/l de plomo. El resultado más importante en el análisis de las soluciones rica y estéril es que para el caso en que se agregó plomo a 7,5 mg/l, la solución estéril tiene una concentración de plata menor al caso en que no se agregó. Esto significa una recuperación adicional del orden de 1,6 g de plata por m^3 de solución. *Con un flujo promedio de 170 m^3/h esto representa un aumento en la recuperación de plata del orden de 6,4 kg diarios, 182 kg de plata al mes.*

En la figura 4.3 se muestran los resultados de los contenidos de Au, Ag, Cu, Pb y Zn de las muestras de los precipitados de la prensa seleccionada. Se incluyen para comparación los resultados sin la adición de plomo a la solución de una muestra de precipitado tomada aleatoriamente. De estos resultados se observa que la recuperación de cobre aumenta considerablemente conforme se aumenta la concentración de plomo agregado a la solución rica. Para el caso de la prensa seleccionada el 10% del precipitado fue cobre, para el

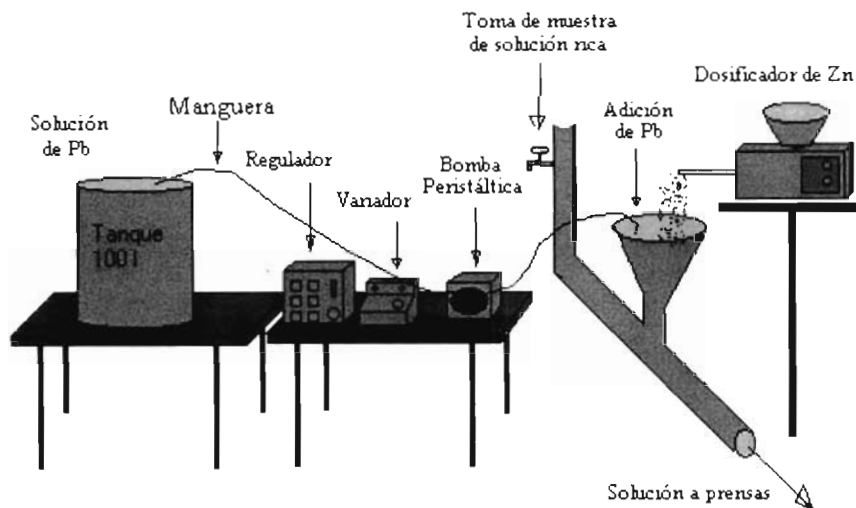
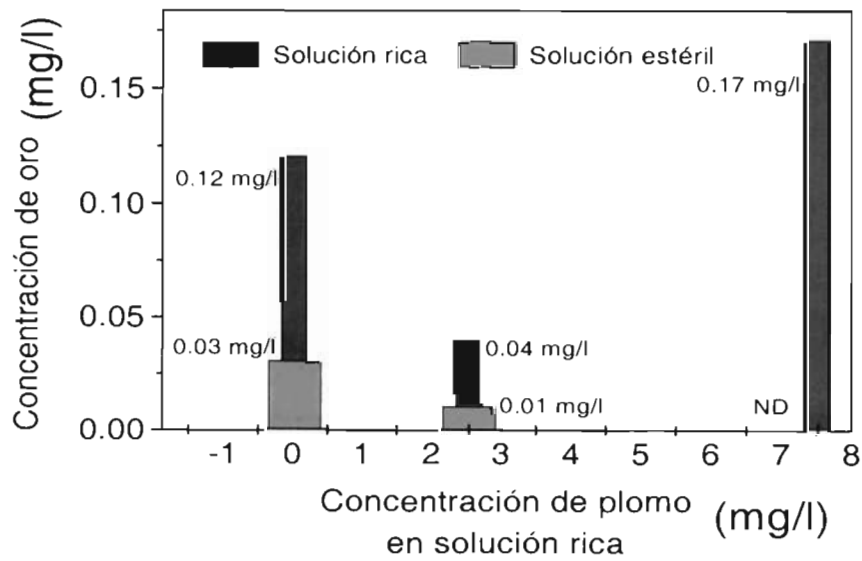
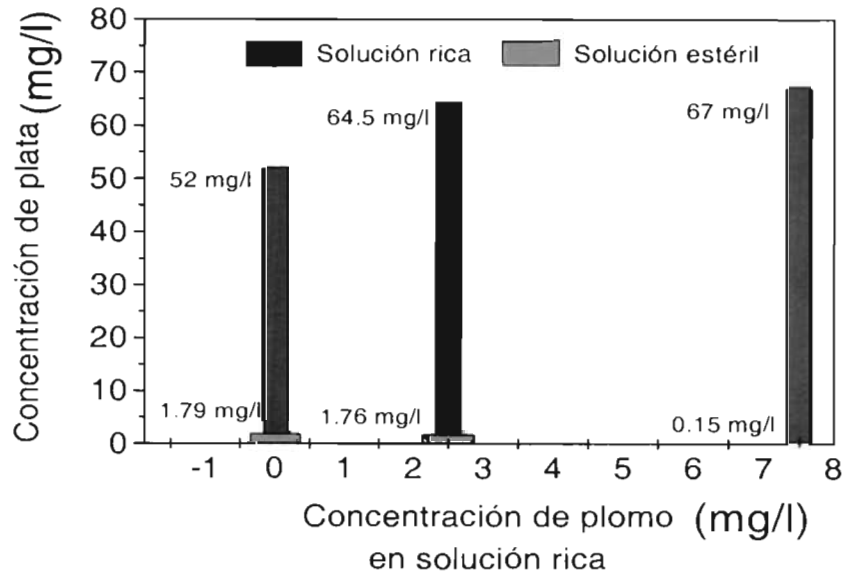


Figura 4.1: Diagrama esquemático que muestra el arreglo utilizado para la adición de plomo a la solución rica en el área de precipitado de la Cía. Minera El Pílon.

caso de otras prensas el Cu alcanzó hasta el 11.8%. El porcentaje de plata disminuye considerablemente hasta en un 14% o más, lo cual resulta bastante perjudicial para la calidad del producto final. Por último, una gran cantidad del plomo agregado se retiene en los filtros prensa porque se forma $Pb(OH)_2$ no soluble, cuyo tamaño es mayor a los poros de los filtros, este plomo no consume zinc ya que no participa en la reacción de cementación.

En la Figura 4.4 se muestran microfotografías tridimensionales tomadas por Microscopía Electrónica de Barrido del polvo de zinc utilizado en la Cía. Minera El Pílon. Su superficie tiene una excelente pureza y se encuentra completamente libre de impurezas u óxidos; por ello, los elementos precipitados y su morfología es consecuencia únicamente de las interacciones que tengan éstos con el Zn y no con posibles impurezas.

En las figuras 4.5 y 4.6 se muestra la morfología típica de la plata precipitada sobre la superficie de las partículas de zinc para el caso en que no se ha agregado plomo a la reacción de precipitación. También se muestra un espectro de los elementos presentes cuando la morfología es dendrítica. De este espectro es posible advertir que aún cuando no se agregue



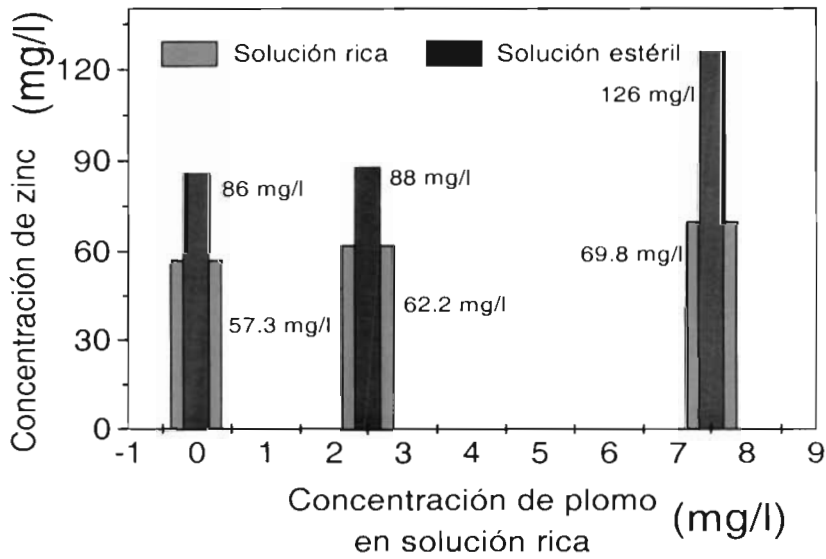
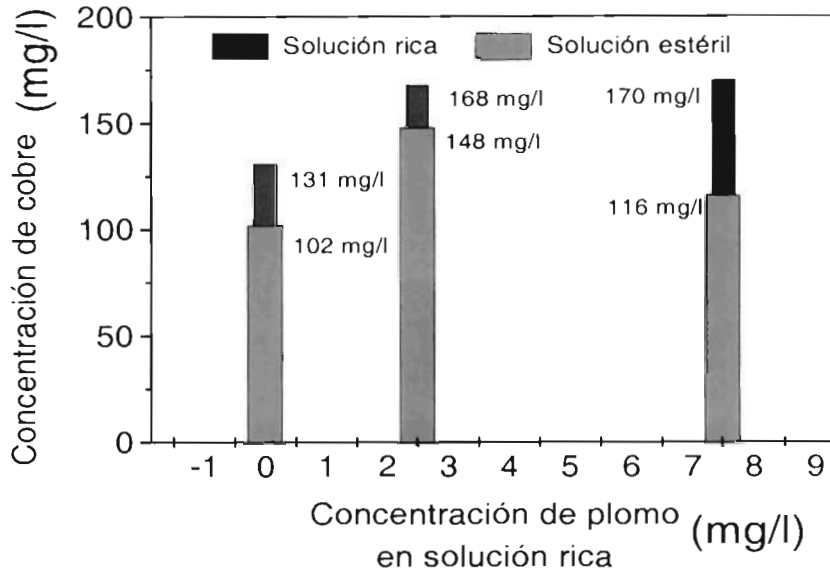


Figura 4.2: Concentraciones de *Ag*, *Au*, *Cu* y *Zn* en las soluciones rica y estéril de la Cia. Minera El Pilón a diferentes concentraciones de plomo agregado en las pruebas.

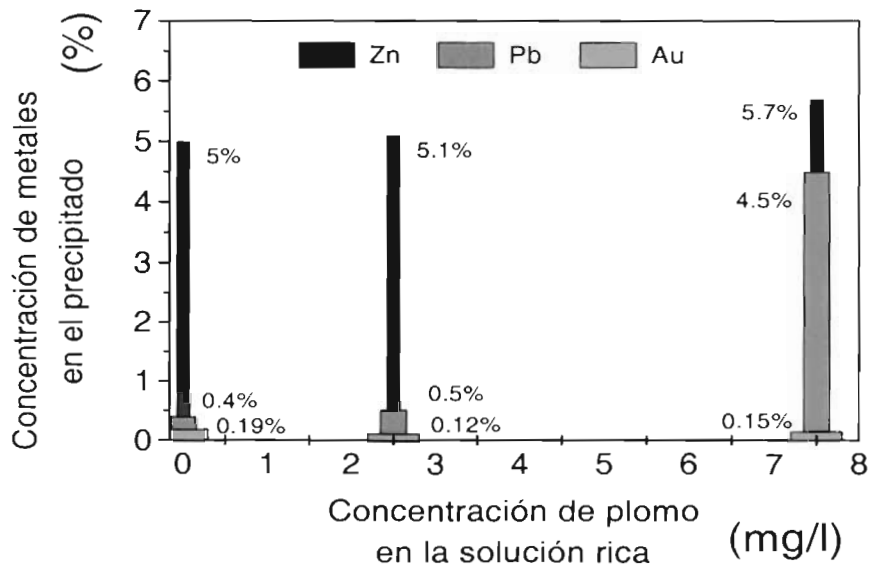
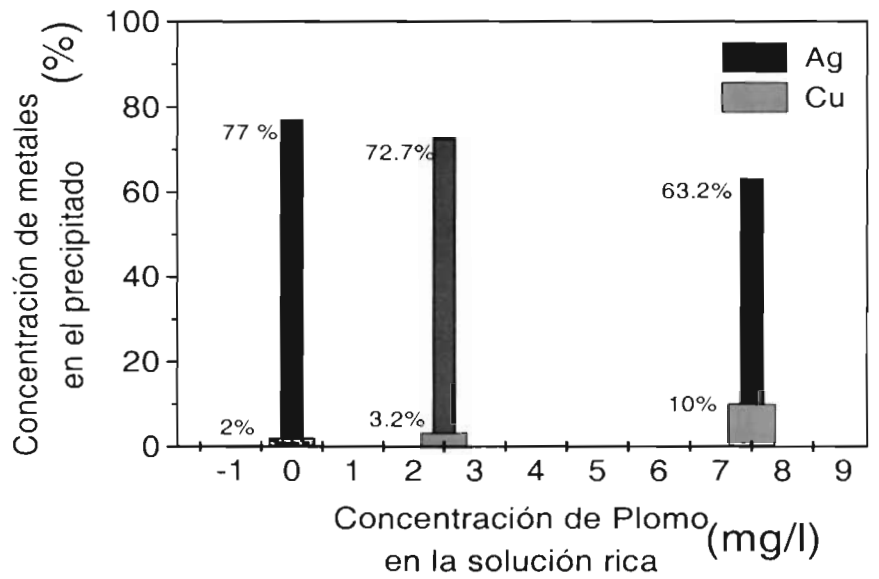


Figura 4.3: Resultados de los análisis realizados por Copelación a las muestras de precipitado tomadas de la prensa seleccionada para muestreo. Los resultados para el caso en que no se agrega $(CH_3COO)_2Pb \cdot 3H_2O$ a la solución rica ($[Pb] = 0.0$ mg/l) no son un promedio del precipitado de la Cía. Minera El Pílon, sino una muestra tomada aleatoriamente. Estos resultados son considerados como normales por los operadores de la planta.

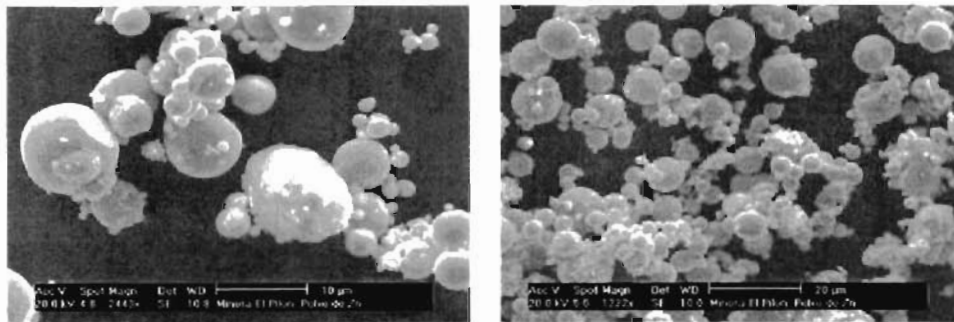


Figura 4.4: Polvo de zinc utilizado en la Cia. Minera El Pilon. Los tamaños de este polvo son menores o del orden de las 10μ . Su superficie esta libre de impurezas y/u óxidos.

$(CH_3COO)_2Pb \cdot 3H_2O$ en la precipitación, este elemento ya está presente en el precipitado, como lo muestra la figura 4.3, sus porcentajes son bajos ($< 1\%$). De las microfotografías obtenidas con el MEB se observa que la morfología de la plata cementada no es regular, están presentes dendritas, cascarones esféricos y morfología de ramificación densa. La presencia de dendritas se origina por el plomo ya presente en la solución rica.

En las Figuras 4.7 y 4.8 se muestran las microfotografías tomadas por el MEB y los espectros de los elementos encontrados en el precipitado cuando se agregó plomo a la solución rica a 2.5 mg/l . Es posible observar que toda la plata precipitada se encuentra en forma dendrítica mezclada con otros elementos como son Pb, Cu, Si, O, S y en algunas ocasiones Mo, aunque en estos espectros no aparece. Desafortunadamente, el plomo ocasiona una alta recuperación del cobre de las soluciones de la Cía. Minera El Pilon, pero sus efectos benéficos sobre la morfología del precipitado son expresados claramente en estas figuras.

En las figuras 4.9 y 4.10 se muestra la morfología típica del precipitado obtenida cuando se agrega plomo a la solución rica a 7.5 mg/l . Al hacer el análisis de microscopía electrónica de barrido es posible observar que la morfología del precipitado corresponde en su mayoría a la de dendritas con un alto contenido de cobre, como se observa en las figura 4.9 con 68.9% de Cu, 29.8% de Ag y 1.3% de Pb. El tipo de espectros que se obtiene al hacer análisis químico sobre las muestras de este precipitado se muestra en la figura 4.10.

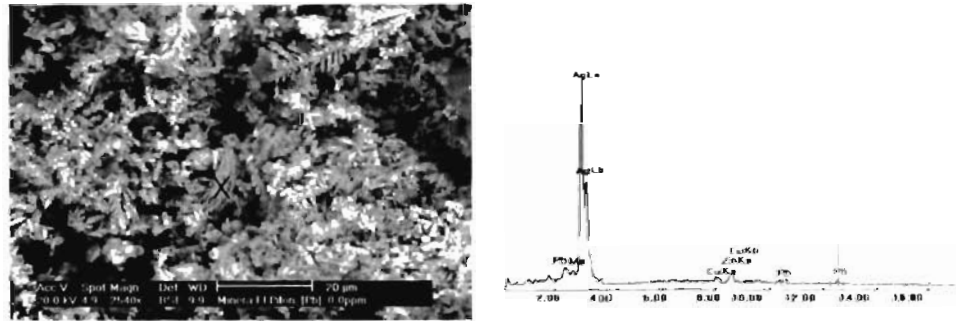


Figura 4.5: Dendritas de plata formadas sin agregar acetato de plomo. El análisis químico puntual muestra que sí hay plomo presente en este precipitado, como puede verse en el espectro tomado en el punto marcado con una X. Los elementos encontrados fueron $Pb = 3.08\%$, $Ag = 77.29\%$, $Cu = 5.83\%$ y $Zn = 13.8\%$.

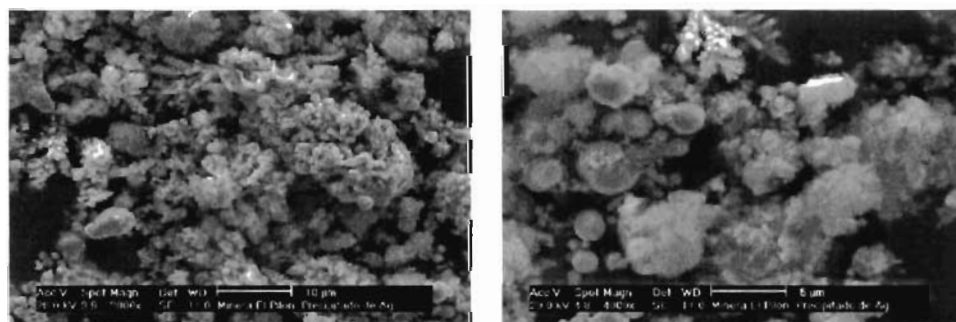


Figura 4.6: Precipitado de la Cía. Minera El Pilón a $Pb = 0 \text{ mg/l}$. La morfología es la de ramificación densa, no se detectó plomo en ellas.

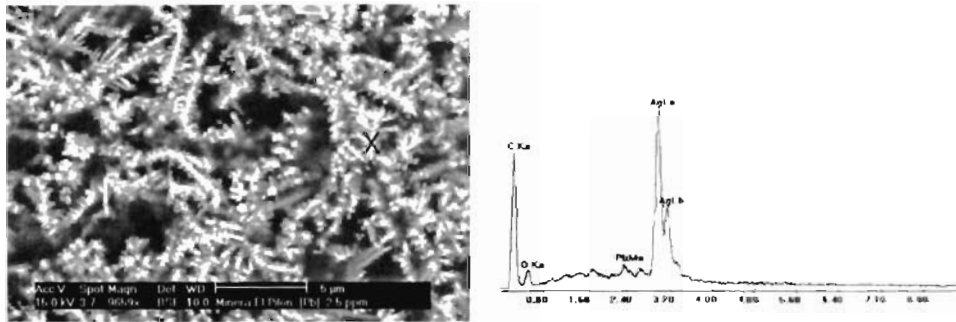


Figura 4.7: Dendritas de plata observadas en el precipitado de la Cía. Minera El Pilon al agregar ion plomo a 2.5 mg/l en la solución rica. Estas dendritas están constituidas en su mayor parte por Ag, con un mínimo de plomo, como puede verse en el espectro tomado en el punto marcado con X. El C que aparece en este y otros espectros no es del precipitado, sino de la cinta o cubierta de carbón utilizada para ver la muestra en el microscopio.

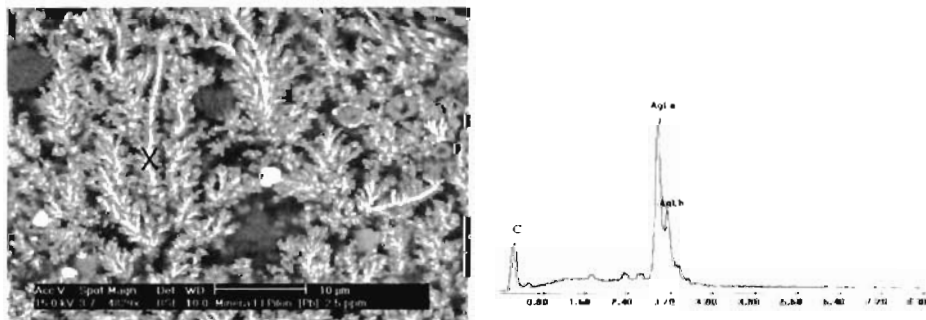


Figura 4.8: Finas dendritas de Ag observadas al agregar plomo a 2.5 mg/l en la solución rica. Este tipo de dendritas con un eje principal y ramificaciones laterales son prácticamente de plata pura, solo un poco de plomo (< 1%) está mezclado con la plata, como se muestra en el espectro tomado en el punto marcado con X. En este tipo de dendritas generalmente no aparecen impurezas al hacer el análisis químico con el MEB. El 100% aparece como Ag. Las impurezas están por debajo del límite de detectabilidad del MEB (< 1%).

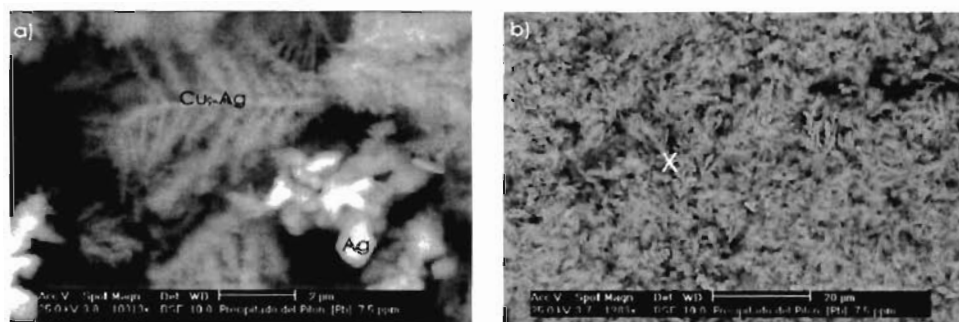


Figura 4.9: Dendritas de cobre observadas en la Cía. Minera El Pilon al agregar plomo a 7.5 mg/l. a) Sobre el eje de la dendrita mostrada en esta figura 68.9% es *Cu*, 28.9% es *Ag* y el resto plomo, no es común encontrar este tipo de dendritas en el precipitado. b) En el punto X de esta figura 95.03% es *Ag* y el 4.97% es *Pb*, en otros puntos de análisis sobre la figura no aparece plomo

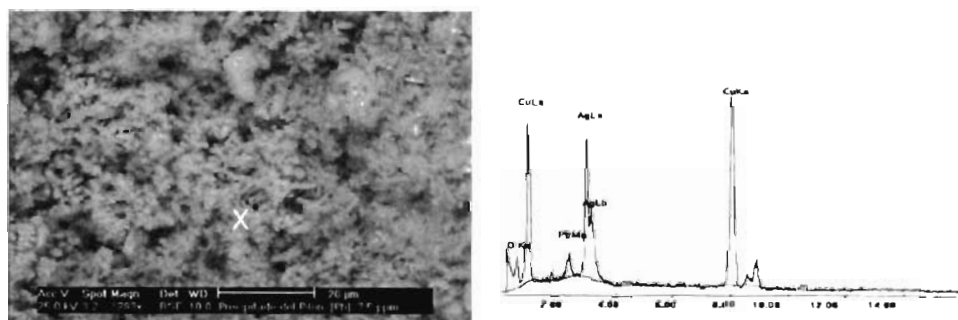


Figura 4.10: Espectro tomado en el punto marcado con X, 69.22% es *Cu*, 27.6% es *Ag* y 3.13% es *Pb*.

4.3. Resumen

La adición de $(CH_3COO)_2Pb \cdot 3H_2O$ a la solución rica cambia la morfología con la que la plata se cementa sobre partículas de zinc metálico, mejorando el consumo por masa de plata precipitada y la recuperación de plata de la solución rica, al obtener soluciones estériles con muy baja concentración. Con los iones plomo se promueve la cementación de plata en forma dendrítica. A una adición de plomo de $7,5 \text{ mg/l}$ a la solución rica, la concentración de plata en la solución estéril disminuyó a $0,15 \text{ mg/l}$ de $1,79 \text{ mg/l}$ que se tienen sin la adición de iones plomo. *Esta disminución en la concentración de plata equivale a un aumento en la producción de $6,4 \text{ kg}$ por día (182 kg de plata por mes).* La solución rica contiene una alta concentración de cobre ($130 - 170 \text{ mg/l}$) cuya cementación es promovida por el plomo, teniendo como resultado una alta concentración de cobre en el precipitado. En las condiciones de mínima concentración de Ag a la solución estéril, cuando se agregó plomo en la solución rica a $7,5 \text{ mg/l}$, se obtuvo un precipitado con 10% de cobre y $4,5\%$ de plomo, con lo cual disminuyó el porcentaje de plata de 77 a $63,2\%$. Es recomendable optimizar la adición de iones plomo en la precipitación en términos de una mínima cementación de cobre, dada la gran oportunidad que se tiene de disminuir notablemente la concentración de plata en la solución estéril, con lo cual se mejorará la recuperación de plata en kg/día en la sección de cementación. Para plantas Merrill-Crowe que operen con un bajo contenido de cobre en la solución rica, según los resultados de estas pruebas la adición de sales de plomo puede ser bastante aconsejable. Pueden evitarse la concentración de $Pb(OH)_2$ en el precipitado agregando la sal de plomo antes de clarificar la solución rica, y no en el área de adición de zinc, de esta forma el $Pb(OH)_2$ será retenido en los filtros clarificadores y no terminará en el precipitado.

Capítulo 5

Conclusiones

En este trabajo se han estudiado teórica y experimentalmente los efectos químicos, cinéticos y morfológicos del plomo y el cianuro en la cementación de plata con polvo de zinc a partir de soluciones cianuradas. También se realizaron pruebas a nivel de recuperación industrial que permitieron establecer los efectos combinados del plomo y el cobre.

Los resultados obtenidos establecen la veracidad de los siguientes hechos:

- ▶ La plata puede cementarse sobre el zinc en dos formas esencialmente diferentes:
 - Cementación por núcleo decreciente
 - Cementación hacia el exterior.

Cada una está acompañada de su propia morfología, mecanismo químico de acción y etapa limitante.

- ▶ El tipo de cementación lo determina exclusivamente la concentración de cianuro.
- ▶ El origen de la transición de 2 a 1 en la eficiencia de recuperación a altas concentraciones de cianuro radica en la pérdida de contacto entre la partícula de zinc y el cascarón de plata. Esto evita la conducción eléctrica de los electrones liberados en la oxidación del zinc. Se propone que la especie que reduce a la plata, a altas concentraciones de cianuro, es el hidrógeno producido al oxidarse el zinc.

- ▶ El plomo no afecta el mecanismo químico de la cementación ni participa en las reacciones químicas de desplazamiento. Sólo cataliza la cinética de las reacciones.
- ▶ El responsable de las transiciones entre las morfologías dendrítica y de ramificación densa no es el plomo directamente; éste requiere de la presencia de hidrógeno adsorbido en la interfase de crecimiento.
- ▶ Los efectos catalíticos del plomo son mayores a bajas concentraciones de cianuro y tienden a desaparecer a altas. El máximo en la cinética de recuperación se da en un intervalo de concentraciones de plomo de $\approx 8 - 10 \text{ mg/l}$.
- ▶ La presencia conjunta de plomo y cobre en la solución rica induce dos efectos, uno desfavorable y otro conveniente:
 - La adición de iones plomo a la solución rica promueve la cementación de cobre junto con la de plata. Entre más plomo se adicione a la solución rica mayor será el contenido de cobre en el precipitado. Esto resulta perjudicial para el proceso.
 - La concentración de plata en la solución estéril disminuye al aumentar la concentración de plomo.
- ▶ De acuerdo al modelo matemático presentado, la cinética en los procesos de cementación no depende de la morfología del depósito. La morfología dendrítica aparentemente presenta una mayor área para la reducción del metal precipitado. Sin embargo, la cinética no se incrementa porque la reducción toma lugar sólo sobre las puntas de las dendritas y la mayor parte del área superficial total permanece inactiva.

Citando a Dorr [27]: -“*los químicos difieren sobre el papel de la evolución de hidrógeno en la teoría de la precipitación con zinc, pues no hay acuerdo en si tiene un efecto directo o si es sólo una acción auxiliar que toma lugar al mismo tiempo*”. Según los puntos arriba listados, este trabajo también contribuye en el esclarecimiento del papel bivalente que el hidrógeno desempeña en la cementación de plata, como agente reductor y como fuente de anisotropías en la interfase de crecimiento en sinergia con el plomo.

Apéndice A

Diagramas de especies en equilibrio termodinámico

Los diagramas de especiación representan las regiones de estabilidad de los diferentes complejos como función de la concentración del ligando. Para obtenerlos se hace uso de las constantes de equilibrio de todas las reacciones químicas involucradas y de la conservación de la masa. En este apéndice presentamos los diagramas de especies en equilibrio de los siguientes sistemas:

- ▶ Sistema $Ag - CN - H_2O$
- ▶ Sistema $Pb - H_2O$.

Varios aspectos de la termodinámica del sistema $Ag - CN - H_2O$ han sido reportados por Parga [2] y Xue et al. [60], los del sistema $Zn - CN - H_2O$ ha sido reportada por Chi et al. [10]. Es necesario señalar que los diagramas que se presentan en este apéndice no constituyen una contribución original de este trabajo, son incluidos con la finalidad de poder consultarlos de forma inmediata y por la importancia que tienen en el contexto de esta tesis. En las referencias anteriores pueden consultarse muchos detalles no incluidos aquí.

A.1. Sistema $Ag - CN - H_2O$

La tabla A.1 lista las constantes de equilibrio para las reacciones químicas más importantes entre la plata y el cianuro en solución acuosa. Si además de las ecuaciones allí indicadas tomamos en cuenta que las concentraciones de

Reactivos	Productos	Constante de equilibrio, k
$Ag^+ + CN^-$	$= AgCN,$	$k_1 = \frac{[AgCN]}{[Ag^+][CN^-]} = 10^{9,2335}$
$Ag^+ + 2CN^-$	$= Ag(CN)_2^-,$	$k_2 = \frac{[Ag(CN)_2^-]}{[Ag^+][CN^-]^2} = 10^{21,10}$
$Ag^+ + 3CN^-$	$= Ag(CN)_3^{2-},$	$k_3 = \frac{[Ag(CN)_3^{2-}]}{[Ag^+][CN^-]^3} = 10^{21,80}$
$Ag^+ + 4CN^-$	$= Ag(CN)_4^{3-},$	$k_4 = \frac{[Ag(CN)_4^{3-}]}{[Ag^+][CN^-]^4} = 10^{20,70}$
$H^+ + CN^-$	$= HCN,$	$k_5 = \frac{[HCN]}{[Ag^+][H^+]} = 10^{9,30}$

Cuadro A.1: Constantes de equilibrio del sistema $Ag - CN - H_2O$

plata total, PT , y cianuro total, CT , deben permanecer constantes, obtenemos dos ecuaciones más con lo que formamos un conjunto de 7 ecuaciones para las concentraciones desconocidas,

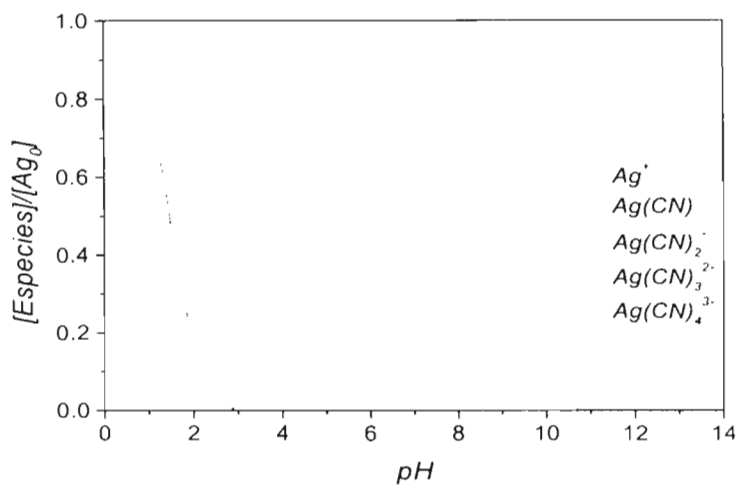
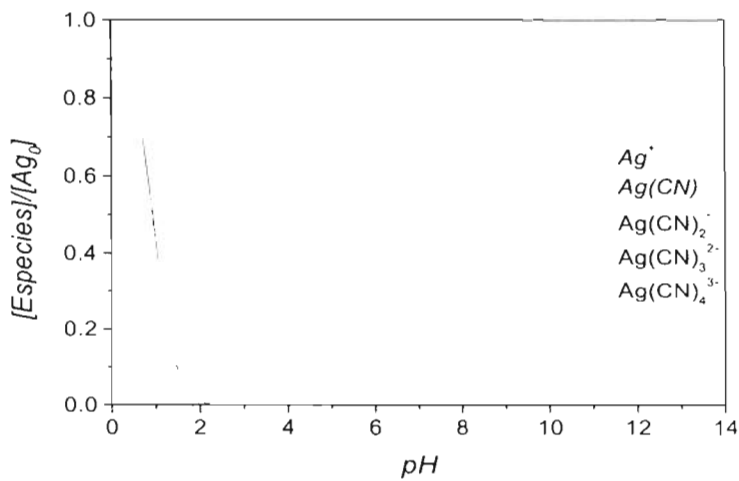
- ★ Plata libre, Ag^+ .
- ★ Cianuro libre, CN^- .
- ★ Argentocianuro simple, $Ag(CN)$.
- ★ Diargentocianuro, $Ag(CN)_2^-$.
- ★ Triargentocianuro, $Ag(CN)_3^{2-}$.
- ★ Tetraargentocianuro, $Ag(CN)_4^{3-}$.
- ★ Ácido cianhídrico, HCN .

Tomando en cuenta que $[H^+] = 10^{-pH}$, este sistema de ecuaciones puede ser resuelto numéricamente para cualquier valor de pH para generar el diagrama de especiación. Es posible expresar 6 de las incógnitas en función de la restante, y ésta última puede obtenerse encontrando la raíz, físicamente aceptable, de un polinomio de orden 5, como se muestra a continuación

Haciendo la correspondencia

$$a = \frac{10^{pH}}{k_5}$$

$$x_0 = [Ag(CN)]$$

Figura A.1: Diagrama de especies del sistema $Ag - CN - H_2O$ a $[NaCN] = 3[Ag]$ Figura A.2: Diagrama de especies del sistema $Ag - CN - H_2O$ a $[NaCN] = 8[Ag]$

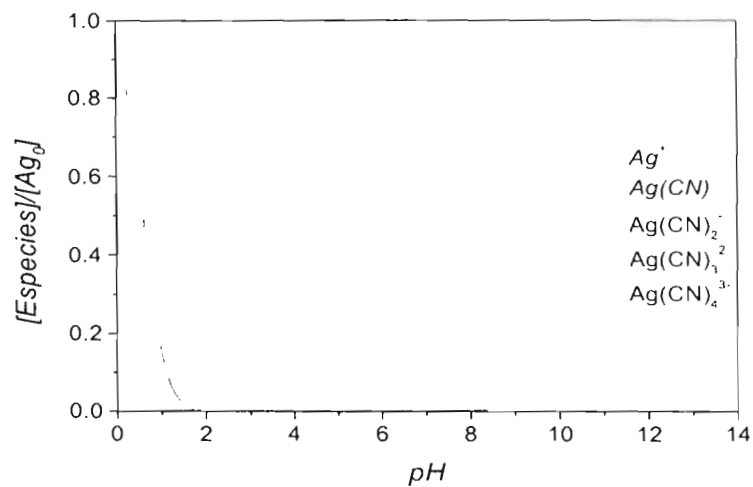


Figura A.3: Diagrama de especies del sistema $Ag-CN-H_2O$ a $[NaCN] = 16[Ag]$

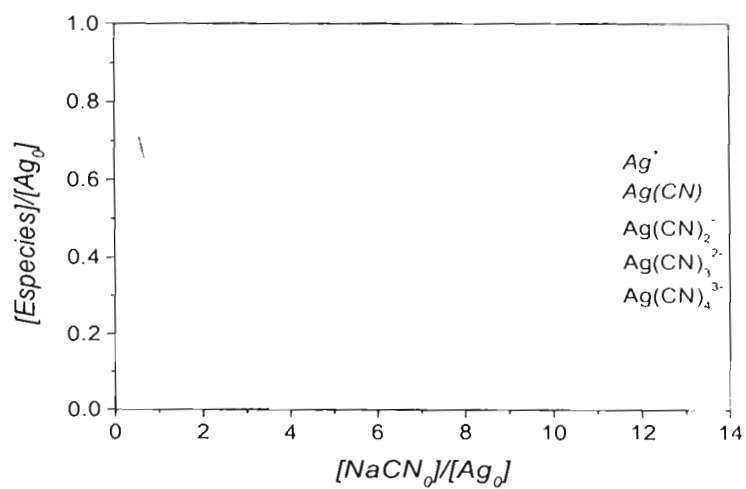


Figura A.4: Diagrama de especies del sistema $Ag-CN-H_2O$ a $pH = 10.8$

$$\begin{aligned}
x_1 &= [Ag^+] \\
x_2 &= [Ag(CN)_2^-] \\
x_3 &= [Ag(CN)_3^{2-}] \\
x_4 &= [Ag(CN)_4^{3-}] \\
x_5 &= [CN^-] \\
x_6 &= [HCN],
\end{aligned} \tag{A.1}$$

el sistema de ecuaciones puede escribirse como

$$\begin{aligned}
x_5 &= ax_6 \\
x_0 &= k_1 ax_6 x_1 \\
x_2 &= k_2 a^2 x_6^2 x_1 \\
x_3 &= k_3 a^3 x_6^3 x_1 \\
x_4 &= k_4 a^4 x_6^4 x_1 \\
PT &= x_1 + x_0 + x_2 + x_3 + x_4 \\
CT &= x_0 + 2x_2 + 3x_3 + 4x_4 + x_5 + x_6.
\end{aligned} \tag{A.2}$$

De la expresión para la plata total, PT , podemos despejar x_1 y sustituirla en las otras ecuaciones. Desarrollando el álgebra obtenemos el polinomio

$$\begin{aligned}
0 &= -CT + \{1 + a[1 + k_1(PT - CT)]\}x_6 + \{a^2[k_1 + k_2(2PT - CT)] + k_1 a\}x_6^2 \\
&+ \{a^3[k_3(3PT - CT) + k_2] + k_2 a^2\}x_6^3 + \{k_4 a^4(4PT - CT) + k_3(a^1 + a^3)\}x_6^4 \\
&+ k_4(a^5 + a^4)x_6^5,
\end{aligned} \tag{A.3}$$

del cual puede obtenerse $x_6 = [HCN]$, y todas las otras concentraciones pueden encontrarse a partir de ella,

$$Ag^+ = \frac{1}{1 + k_1 ax_6 + k_2 a^2 x_6^2 + k_3 a^3 x_6^3 + k_4 a^4 x_6^4} \tag{A.4}$$

$$Ag(CN)_2^- = \frac{k_1 PT ax_6}{1 + k_1 ax_6 + k_2 a^2 x_6^2 + k_3 a^3 x_6^3 + k_4 a^4 x_6^4} \tag{A.5}$$

$$Ag(CN)_3^{2-} = \frac{k_2 PT a^2 x_6^2}{1,0 + k_1 ax_6 + k_2 a^2 x_6^2 + k_3 a^3 x_6^3 + k_4 a^4 x_6^4} \tag{A.6}$$

$$Ag(CN)_3^{2-} = \frac{k_3 P T a^3 x_6^3}{1 + k_1 a x_6 + k_2 a^2 x_6^2 + k_3 a^3 x_6^3 + k_4 a^4 x_6^4} \quad (A.7)$$

$$Ag(CN)_4^{3-} = \frac{k_4 P T a^4 x_6^4}{1 + k_1 a x_6 + k_2 a^2 x_6^2 + k_3 a^3 x_6^3 + k_4 a^4 x_6^4} \quad (A.8)$$

$$CN^- = a x_6 \quad (A.9)$$

$$(A.10)$$

De esta forma se obtienen las gráficas mostradas en las figuras A.1 - A.4.

A.2. Sistema $Pb - H_2O$

De manera similar puede obtenerse el diagrama de especies en equilibrio para el sistema plomo-agua, mostrado en la figura A.5. Detalles adicionales de la termodinámica de este sistema pueden consultarse en la referencia [10].

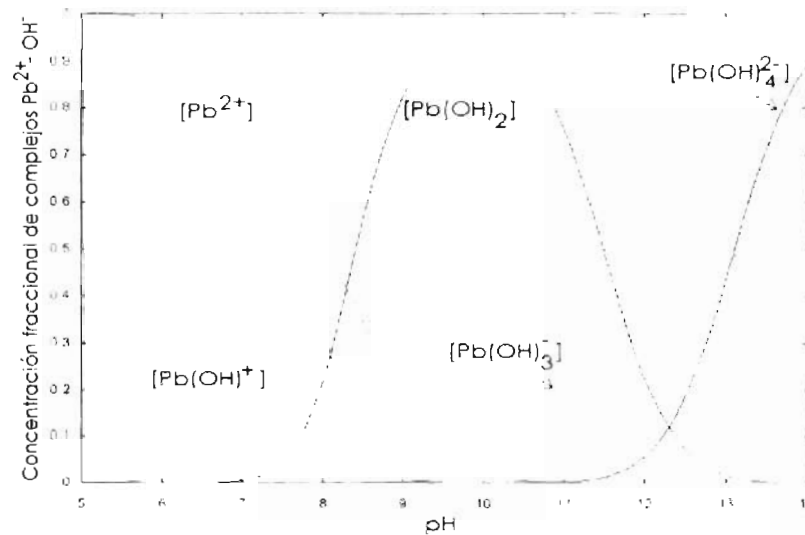


Figura A.5: Diagrama de especiación del plomo en soluciones cianuradas alcalinas. A los pH's usuales de la cianuración el plomo mayormente se encuentra como $Pb(OH)_2$

Apéndice B

Deducción del modelo matemático

En este apéndice se presenta el desarrollo completo del modelo matemático de campo fase utilizado para modelar las morfologías ramificadas (densamente ramificada y dendrítica) en los procesos de cristalización limitada por difusión. Primero presentamos la teoría de la termodinámica irreversible de bulto con la finalidad de desarrollar las bases que utilizaremos para la deducción, a partir de modelos de campo fase, de las ecuaciones hidrodinámicas que modelan nuestro sistema.

B.1. Sistemas fuera del equilibrio sin interfaces

En la termodinámica de bulto, una de las funciones que describen al sistema es la función entropía. Sus variaciones se deben fundamentalmente a dos contribuciones: i) la entropía administrada al sistema por sus alrededores, $d_e S$, y ii) la producción de entropía dentro del sistema mismo, $d_i S$.

$$dS = d_e S + d_i S \quad (\text{B } 1)$$

La segunda ley de la termodinámica establece que para procesos irreversibles el término de producción de entropía siempre es mayor o igual a cero. Es decir, la entropía en un proceso irreversible solo puede producirse, $d_i S \geq 0$. El propósito del desarrollo de nuestro modelo matemático es rela-

cionar el término de producción de entropía, $d_i S$ con los fenómenos irreversibles que caracterizan nuestro sistema, como son los diferentes campos de difusión y las reacciones químicas.

El nivel de descripción que se adopta aquí es el de la termodinámica como función de variables que pueden ser descritas como funciones continuas del espacio y tiempo. Al hablar de un punto en el espacio no se considera su sentido matemático estricto, sino una fracción del espacio que puede considerarse infinitesimal, pero que contiene la cantidad de partículas suficientes para que en él puedan definirse cantidades termodinámicas usuales de bulto, como son la energía interna, u , la entropía, s , la presión, p , etc. Así, si s es la entropía por unidad de masa y ρ es la densidad de masa, entonces la entropía total de un sistema de volumen V será:

$$S = \int_V \rho s dV. \quad (\text{B.2})$$

Ahora, el suministro de entropía al sistema por sus alrededores se debe a que existen flujos (de materia, energía, etc) a través de las fronteras, así que si consideramos nuestra frontera fija desde el marco de referencia del laboratorio, el cambio en la entropía del sistema debida a su interacción con los alrededores estará dado por

$$\frac{d_e S}{dt} = - \int_{\Omega} \mathbf{J}_{s, tot} \cdot d\Omega, \quad (\text{B.3})$$

donde $\mathbf{J}_{s, tot}$ es el flujo de entropía total por unidad de área y unidad de tiempo y $d\Omega$ es el diferencial de área. Si σ representa la producción de entropía por unidad de volumen y de tiempo, entonces el cambio debido sólo a la producción está dado por

$$\frac{d_i S}{dt} = \int_V \sigma dV, \quad (\text{B.4})$$

y así podemos poner

$$\frac{dS}{dt} = \frac{d_e S}{dt} + \frac{d_i S}{dt}$$

$$\int_V \frac{\partial \rho s}{\partial t} dV = - \int_{\Omega} \mathbf{J}_{s,tot} \cdot d\Omega + \int_V \sigma dV$$

$$\int_V \frac{\partial \rho s}{\partial t} dV = - \int_V \nabla \cdot \mathbf{J}_{s,tot} dV + \int_V \sigma dV$$

$$\int_V \left(\frac{\partial \rho s}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_{s,tot} - \sigma \right) dV = 0, \quad (\text{B.5})$$

y como la validéz de esta ecuación debe ser independiente del volumen arbitrario se cumple en general que

$$\frac{\partial \rho s}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_{s,tot} + \sigma, \quad (\text{B.6})$$

$$\sigma \geq 0. \quad (\text{B.7})$$

Esta ecuación representa formalmente una ecuación de balance para la entropía, con la importante restricción de que la producción debe ser siempre positiva o cero

B.2. Leyes de conservación

Ahora se introducen las ecuaciones de balance para la masa, la energía y el momentum, pues los cambios en entropía están dadas en función de cambios en estas cantidades.

B.2.1. Conservación de la masa

Se considera un sistema con n componentes diferentes, entre las cuales pueden ocurrir r reacciones químicas. La tasa de cambio de la masa de la componente k dentro de un volumen V está dado por

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho_k dV = \int_V \frac{\partial \rho_k}{\partial t} dV, \quad (\text{B.8})$$

donde ρ_k es la densidad de masa (masa por unidad de volumen) de la especie k . Ahora, la masa de la especie k cambia por dos motivos, i) porque a través de las fronteras del volumen bajo consideración hay flujos de partículas de la especie k y ii) porque dentro del volumen en consideración hay reacciones químicas que producen o consumen elementos de esta especie. El término de producción o consumo por reacciones químicas puede ponerse de la siguiente forma:

Si al escribir la ecuación de la reacción química el término que involucra la especie k está del lado izquierdo entonces se está consumiendo, si aparece del lado derecho se está produciendo. Por eso este término que buscamos tendrá signo positivo si aparece del lado derecho y negativo si aparece del lado izquierdo. El coeficiente estequiométrico da la cantidad de moles que están reaccionando, la cantidad buscada tiene que dar la masa por unidad de tiempo y volumen (para poder integrar en todo el volumen) que se transforma en todas las reacciones. Debe ser así,

$$\sum_{j=1}^{j=r} \nu_{kj} J_j, \quad (\text{B.9})$$

donde ν_{kj} es el coeficiente estequiométrico con signo (en moles por litro) multiplicado por el peso molecular (en gramos por mol) de la especie k , así que sus unidades serán *masa/mol*. Así, el término ν_{kj} indica en esencia la cantidad de masa que está involucrada en cada reacción y si se está produciendo o desapareciendo. Aún no se ha especificado que tan rápido lo hace, eso lo indica la cantidad J_j que indica cuantos moles se transforman por unidad de tiempo y de volumen en la j -ésima reacción química, lo cual transforma a J en una función continua del espacio y el tiempo. El producto $\nu_{kj} J_j$ que tiene unidades de *masa/(volumen*tiempo)* da la cantidad de masa que se está transformando por unidad de volumen y tiempo. La definición de ν_{kj} asegura la conservación de masa en cada reacción química independiente

$$\sum_{k=1}^{k=n} \nu_{kj} = 0, \quad j = 0, 1, 2, \dots, r, \quad (\text{B.10})$$

con todo esto la conservación de la masa puede ponerse como

$$\begin{aligned}
\int_V \frac{\partial \rho_k}{\partial t} dV &= - \int_{\Omega} \rho_k \mathbf{v}_k \cdot d\Omega + \sum_{j=1}^r \int_V \nu_{kj} J_j dV, \\
&= - \int_V \nabla \cdot (\rho_k \mathbf{v}_k) dV + \sum_{j=1}^r \int_V \nu_{kj} J_j dV, \\
\frac{\partial \rho_k}{\partial t} &= - \nabla \cdot (\rho_k \mathbf{v}_k) + \sum_{j=1}^r \nu_{kj} J_j \\
\text{donde } k &= 1, 2, 3, \dots, n
\end{aligned} \tag{B.11}$$

Se puede poner una ecuación para la conservación de masa total sumando la última de estas ecuaciones por todas las especies presentes y definiendo la densidad total, ρ como $\rho = \sum_{k=1}^n \rho_k$, y haciendo uso de la conservación de masa, ecuación B.10.

$$\begin{aligned}
\sum_{k=1}^{k=n} \frac{\partial \rho_k}{\partial t} &= - \nabla \cdot \left(\sum_{k=1}^{k=n} \rho_k \mathbf{v}_k \right) + \sum_{j=1}^{j=r} \left(\sum_{k=1}^{k=n} \nu_{kj} \right) J_j \\
&= - \nabla \cdot \left(\rho \underbrace{\frac{\sum_{k=1}^n \rho_k \mathbf{v}_k}{\rho}}_{\mathbf{v}_{cm}} \right) + \sum_{j=1}^{j=r} \left(\underbrace{\sum_{k=1}^{k=n} \nu_{kj}}_{=0} \right) J_j \\
\frac{\partial \rho}{\partial t} &= - \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}_{cm}),
\end{aligned} \tag{B.12}$$

donde \mathbf{v}_{cm} es la velocidad del centro de masas de todas las especies k en el punto infinitesimal de análisis. La ecuación B.12 representa una ecuación de conservación para el total de la masa en cada punto del espacio. Puede ser escrita de otra forma mas conveniente introduciendo la derivada temporal sustancial (baricéntrica) que se obtiene obteniendo el cambio temporal total de una cantidad a causa de que cambia por cambiar el tiempo y cambia porque viaja en el espacio, entonces en general las derivadas totales están dadas por

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla, \tag{B.13}$$

que aplicado a la densidad da

$$\begin{aligned}
 \frac{d\rho}{dt} &= \frac{\partial\rho}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla\rho, \\
 &= -\nabla \cdot (\rho\mathbf{v}_{cm}) + \mathbf{v}_{cm} \cdot \nabla\rho, \\
 &= -\rho\nabla \cdot \mathbf{v}_{cm} - \mathbf{v}_{cm} \cdot \nabla\rho + \mathbf{v}_{cm} \cdot \nabla\rho, \\
 &= -\rho\nabla \cdot \mathbf{v}_{cm}.
 \end{aligned} \tag{B.14}$$

y para cualquier cantidad tensorial a se tiene que

$$\begin{aligned}
 \frac{d\rho a}{dt} &= \frac{\partial\rho a}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla(\rho a), \\
 \rho \frac{da}{dt} + a \frac{d\rho}{dt} &= \frac{\partial\rho a}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla(\rho a), \\
 \rho \frac{da}{dt} - a\rho\nabla \cdot \mathbf{v}_{cm} &= \frac{\partial\rho a}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla(\rho a), \\
 \rho \frac{da}{dt} &= \frac{\partial\rho a}{\partial t} + \nabla \cdot (a\rho\mathbf{v}_{cm})
 \end{aligned} \tag{B.15}$$

donde \mathbf{v}_{cm} es la velocidad del centro de masas de la cantidad infinitesimal bajo consideración. La ecuación B.15 es de las relaciones más importantes que se utilizarán, pues relaciona los cambios temporales totales de una cantidad física con los cambios temporales en puntos fijos del espacio.

La ecuación B.11, que indica como cambia la densidad de partículas de la especie k en un punto fijo del espacio conforme transcurre el tiempo, puede ponerse de otra forma utilizando la relación B.13 y el hecho de que el flujo de partículas de la especie k vista desde el centro de masas está dado por

$$\mathbf{J}_k = \rho_k(\mathbf{v}_k - \mathbf{v}_{cm}) \tag{B.16}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{d\rho_k}{dt} &= \frac{\partial\rho_k}{\partial t} + \mathbf{v}_{cm} \cdot \nabla\rho_k \\
 &= -\nabla \cdot (\rho_k\mathbf{v}_k) + \sum_{j=1}^r \nu_{kj} J_j + \mathbf{v}_{cm} \cdot \nabla\rho_k \\
 &= -\nabla \cdot (\mathbf{J}_k + \rho_k\mathbf{v}_{cm}) + \sum_{j=1}^r \nu_{kj} J_j + \mathbf{v}_{cm} \cdot \nabla\rho_k
 \end{aligned}$$

$$= -\rho_k \nabla \cdot \mathbf{v}_{cm} - \nabla \cdot \mathbf{J}_k + \sum_{j=1}^r \nu_{kj} J_j, \quad \forall k \quad (\text{B.17})$$

Si en vez de usar ρ_k utilizamos la fracción de masa c_k :

$$c_k = \frac{\rho_k}{\rho}, \text{ donde se cumple que } \left(\sum_{k=1}^n c_k = 1 \right), \quad (\text{B.18})$$

entonces la ecuación B.17 puede ponerse como

$$\begin{aligned} \frac{d\rho c_k}{dt} &= -\rho_k \nabla \cdot \mathbf{v}_{cm} - \nabla \cdot \mathbf{J}_k + \sum_{j=1}^r \nu_{kj} J_j, \\ \rho \frac{dc_k}{dt} &= -c_k \frac{d\rho}{dt} - \rho_k \nabla \cdot \mathbf{v}_{cm} - \nabla \cdot \mathbf{J}_k + \sum_{j=1}^r \nu_{kj} J_j, \\ &= c_k \rho \nabla \cdot \mathbf{v}_{cm} - \rho_k \nabla \cdot \mathbf{v}_{cm} - \nabla \cdot \mathbf{J}_k + \sum_{j=1}^r \nu_{kj} J_j, \\ &= -\nabla \cdot \mathbf{J}_k + \sum_{j=1}^r \nu_{kj} J_j, \text{ para todo } k \end{aligned} \quad (\text{B.19})$$

B.2.2. Ecuación de balance para el momento

Se procede a analizar el movimiento del centro de gravedad de uno de los elementos de volumen infinitesimales. Un elemento de volumen determinado siente en esencia dos tipos de interacciones, las de corto alcance y las de largo alcance. Las de corto alcance son las responsables de la presión y efectos de viscosidad sobre el volumen en consideración, en las de largo alcance van incluidos los campos externos como la gravedad o fuerzas electromagnéticas.

Supongamos que \mathbf{F}_k es la fuerza, debida a interacciones de largo alcance, por unidad de masa ejercida sobre las partículas de la especie k . La fuerza total de largo alcance por unidad de volumen estará dada por $\sum_{k=1}^n \rho_k \mathbf{F}_k$.

Ahora, en la forma más general, las interacciones de corto alcance están incluidas en el tensor de esfuerzos (o de presión). Así, la ecuación de movimiento para el centro de gravedad estará dado por

$$\rho \frac{dv_{cm,\alpha}}{dt} = - \sum_{\beta=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_{\beta}} P_{\beta\alpha} + \sum_{k=1}^n \rho_k F_{k\alpha}, \quad (\alpha = 1, 2, 3) \quad (B.20)$$

o en forma tensorial moderna

$$\rho \frac{dv_{cm,\alpha}}{dt} = - \frac{\partial}{\partial x_{\beta}} P_{\beta\alpha} + \rho_k F_{k\alpha}, \quad (\alpha = 1, 2, 3), \quad (B.21)$$

donde $v_{cm,\alpha}$ es la componente α de \mathbf{v}_{cm} y $F_{k\alpha}$ es la componente α de \mathbf{F}_k . El signo menos en el término del tensor de presión indica que la dirección de la fuerza por diferencias de presión es siempre en sentido contrario a la dirección del gradiente.

Si las fuerzas externas de largo alcance pueden ser derivadas de un potencial independiente del tiempo se tiene

$$F_{k\alpha} = - \frac{\partial \psi_k}{\partial x_{\alpha}} \quad (B.22)$$

y con ayuda de B.15 la ecuación de balance para el momento puede ponerse como

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho v_{cm,\alpha}}{\partial t} &= - \sum_{i=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_i} (v_{cm,i} v_{cm,\alpha} + P_{i\alpha}) - \sum_{k=1}^n \rho_k \frac{\partial \psi_k}{\partial x_{\alpha}} \\ \alpha &= 1, 2, 3. \end{aligned} \quad (B.23)$$

Esta ecuación tiene la forma de una ecuación de balance para la densidad del momento $\rho \mathbf{v}_{cm}$. El primer término del lado derecho es la divergencia de un flujo de momento, el último término es una fuente de momento.

B.2.3. Conservación de la energía

Partimos definiendo la energía total específica por unidad de volumen, e , como

$$e = \frac{1}{2} \mathbf{v}_{cm}^2 + \psi + u, \quad (B.24)$$

donde el primer término es la energía cinética del movimiento del centro de masas, ψ la energía potencial específica y u la energía interna específica. La

energía interna u representa la energía de agitación térmica y las interacciones moleculares de corto alcance. Podemos obtener una ecuación de conservación para u dada por

$$\frac{\partial \rho u}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho u \mathbf{v}_{cm} + \mathbf{J}_q) - p \nabla \cdot \mathbf{v}_{cm} - \Pi : \text{Grad} \mathbf{v}_{cm} + \sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k \cdot \mathbf{F}_k, \quad (\text{B.25})$$

donde \mathbf{J}_q representa un flujo de calor [61].

Las leyes de conservación que acabamos de derivar, ecuaciones B.19, B.23 y B.25 nos serán de utilidad en las discusiones a futuro.

B.3. Sistemas fuera del equilibrio con interfaces

En esta sección se presentan los cálculos del modelo matemático que llevan a las ecuaciones diferenciales que modelan la cementación. En esencia se realizan cálculos similares a los ya presentados, pero a la entropía del sistema se le incluye un término adicional, relacionado con la variable de fase ϕ , que da cuenta de la entropía de exceso en la interfase.

Tomando en cuenta que el sistema que se pretende modelar está fuera del equilibrio termodinámico y consta de 2 fases, una líquida y una sólida, es necesario introducir la variable $\phi = \phi(\mathbf{r})$ que a través de su valor indica de forma explícita si la posición \mathbf{r} en el sistema corresponde a la fase sólida o a la líquida. La convención en lo que sigue es que $\phi(\mathbf{r}) = 0$ para el sólido y $\phi(\mathbf{r}) = 1$ para el líquido. La interfase de crecimiento puede localizarse a través de el conjunto de posiciones que cumplen $\phi(\mathbf{r}) = 0,5$.

Se comienza por demostrar dos igualdades que serán de utilidad esencial para reducir el álgebra, la relación de Gibbs-Duhem generalizada y una expresión para la variación de la entropía generalizada en un punto fijo del espacio.

B.3.1. Relación de Gibbs-Duhem generalizada

A partir de la relación entrópica de Euler, que surge del hecho de que la entropía es una función homogénea de primer orden en todas sus variables, incluida la variable de fase ϕ se obtiene la relación de Euler generalizada

$$\begin{aligned}
s &= s(u, v, c_k, \phi), \\
\lambda s(u, v, c_k, \phi) &= s(\lambda u, \lambda v, \lambda c_k, \lambda \phi), \\
s(u, v, c_k, \phi) &= \frac{\partial s(\lambda u, \lambda v, \lambda c_k, \lambda \phi)}{\partial(\lambda u)} \frac{\partial(\lambda u)}{\partial \lambda} + \dots + \frac{\partial s(\lambda u, \lambda v, \lambda c_k, \lambda \phi)}{\partial(\lambda \phi)} \frac{\partial(\lambda \phi)}{\partial \lambda} \\
&= \frac{\partial s(u, v, c_k, \phi)}{\partial u} u + \dots + \frac{\partial s(u, v, c_k, \phi)}{\partial \phi} \phi s(u, v, c_k, \phi) \\
&= \frac{u}{T} + \frac{P}{T} v - \sum_{k=1}^{k=n} \frac{\mu_k}{T} c_k + \left(\frac{\partial s}{\partial \phi} \right)_{u, v, c_k} \phi \\
s(u, v, c_k, \phi) &= \frac{u}{T} + \frac{P}{T} v - \sum_{k=1}^{k=n} \frac{\mu_k}{T} c_k + s_\phi \phi. \tag{B.26}
\end{aligned}$$

Por otro lado, siempre se cumple que

$$\begin{aligned}
ds &= \frac{\partial s}{\partial u} du + \frac{\partial s}{\partial v} dv + \sum_{k=1}^{k=n} \frac{\partial s}{\partial c_k} dc_k + \frac{\partial s}{\partial \phi} d\phi \\
&= \frac{1}{T} du + \frac{P}{T} dv - \sum_{k=1}^{k=n} \frac{\mu_k}{T} dc_k + \frac{\partial s}{\partial \phi} d\phi, \tag{B.27}
\end{aligned}$$

combinando las dos ecuaciones anteriores tenemos

$$\begin{aligned}
ud \left(\frac{1}{T} \right) + vd \left(\frac{P}{T} \right) - \sum_{k=1}^n c_k d \left(\frac{\mu_k}{T} \right) + \phi d \left(\frac{\partial s}{\partial \phi} \right) &= 0 \\
u \nabla \left(\frac{1}{T} \right) + v \nabla \left(\frac{P}{T} \right) - \sum_{k=1}^n c_k \nabla \left(\frac{\mu_k}{T} \right) + \phi \nabla \left(\frac{\partial s}{\partial \phi} \right) &= 0. \tag{B.28}
\end{aligned}$$

donde se ha usado el hecho de que para cualquier función escalar h , se cumple que $dh = \nabla h \cdot dr$. La ecuación B.28 es la relación de Gibbs-Duhem generalizada, y en la última forma presentada será de importancia esencial para nuestros cálculos.

B.3.2. Derivada parcial temporal de ρs

En esta parte se demuestra una forma particularmente útil de la derivada parcial temporal de ρs . La idea es derivarla en este momento y usarla cuando sea necesario.

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial \rho s}{\partial t} &= \frac{\partial \rho s}{\partial u} \frac{\partial u}{\partial t} + \frac{\partial \rho s}{\partial v} \frac{\partial v}{\partial t} + \sum_{k=1}^n \frac{\partial \rho s}{\partial c_k} \frac{\partial c_k}{\partial t} + \frac{\partial \rho s}{\partial \phi} \frac{\partial \phi}{\partial t} \\
 &= \frac{\partial s}{\partial u} \left[\rho \frac{\partial u}{\partial t} \right] + \frac{\partial s}{\partial v} \left[\rho \frac{\partial v}{\partial t} \right] + \sum_{k=1}^n \frac{\partial s}{\partial c_k} \left[\rho \frac{\partial c_k}{\partial t} \right] + \frac{\partial s}{\partial \phi} \left[\rho \frac{\partial \phi}{\partial t} \right] + \\
 &\quad s \left[\frac{\partial \rho}{\partial u} \frac{\partial u}{\partial t} + \frac{\partial \rho}{\partial v} \frac{\partial v}{\partial t} + \sum_{k=1}^n \frac{\partial \rho}{\partial c_k} \frac{\partial c_k}{\partial t} + \frac{\partial \rho}{\partial \phi} \frac{\partial \phi}{\partial t} \right] \\
 &= \frac{\partial s}{\partial u} \left[\frac{\partial \rho u}{\partial t} - u \frac{\partial \rho}{\partial t} \right] + \frac{\partial s}{\partial v} \left[\underbrace{\frac{\partial \rho v}{\partial t}}_{=0, v=\rho^{-1}} - v \frac{\partial \rho}{\partial t} \right] + \sum_{k=1}^n \frac{\partial s}{\partial c_k} \left[\frac{\partial \rho c_k}{\partial t} - c_k \frac{\partial \rho}{\partial t} \right] + \\
 &\quad \frac{\partial s}{\partial \phi} \left[\frac{\partial \rho \phi}{\partial t} - \phi \frac{\partial \rho}{\partial t} \right] + s \frac{\partial \rho}{\partial t} \\
 &= \underbrace{\left(s - \frac{u}{T} - \frac{P}{T} v + \sum_{k=1}^n \frac{\mu_k}{T} c_k - \frac{\partial s}{\partial \phi} \phi \right)}_{\text{Esta es la relación de Euler, } =0} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial s}{\partial u} \frac{\partial \rho u}{\partial t} + \sum_{k=1}^n \frac{\partial s}{\partial c_k} \frac{\partial \rho c_k}{\partial t} + \frac{\partial s}{\partial \phi} \frac{\partial \rho \phi}{\partial t} \\
 \frac{\partial \rho s}{\partial t} &= \frac{\partial s}{\partial u} \frac{\partial \rho u}{\partial t} + \sum_{k=1}^n \frac{\partial s}{\partial c_k} \frac{\partial \rho c_k}{\partial t} + \frac{\partial s}{\partial \phi} \frac{\partial \rho \phi}{\partial t}. \tag{B.29}
 \end{aligned}$$

B.4. Derivación de las ecuaciones de campo fase

La entropía de un volumen V de nuestro sistema está dada por la siguiente funcional de la densidad de entropía.

$$S = \int_V \left[\rho s(u, v, c_k, \phi) - \frac{1}{2} \varepsilon^2 (\nabla \phi)^2 \right] dV. \tag{B.30}$$

donde s, u, v , y c_k son cantidades específicas, es decir, por unidad de masa. Para evaluar la evolución temporal, en un punto fijo del espacio, de la entropía hacemos uso de B.29

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \int_V \left[\frac{\partial s}{\partial u} \frac{\partial \rho u}{\partial t} + \sum_{k=1}^n \frac{\partial s}{\partial c_k} \frac{\partial \rho c_k}{\partial t} + \frac{\partial s}{\partial \phi} \frac{\partial \rho \phi}{\partial t} - \frac{\varepsilon^2}{2} \frac{\partial}{\partial t} (\nabla \phi)^2 \right] dV, \quad (\text{B.31})$$

y con las identidades B.25 y B.11 se tiene que

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial t} = & \int_V \left[\frac{\partial s}{\partial u} \left(-\nabla \cdot (\rho u \mathbf{v}_{cm} + \mathbf{J}_q) - p \nabla \cdot \mathbf{v}_{cm} - \Pi : \text{Grad} \mathbf{v}_{cm} + \sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k \cdot \mathbf{F}_k \right) + \right. \\ & \sum_{k=1}^n \frac{\partial s}{\partial c_k} \left(-\nabla \cdot (\rho_k \mathbf{v}_k) + \sum_{j=1}^r \nu_{kj} J_j \right) + \frac{\partial s}{\partial \phi} \frac{\partial \rho \phi}{\partial t} \\ & \left. - \varepsilon^2 \nabla \phi \cdot \nabla \left(\frac{\partial \phi}{\partial t} \right) \right] dV, \quad (\text{B.32}) \end{aligned}$$

ahora se usa la siguiente identidad vectorial, junto con el teorema de Gauss, para transformar parte de la integral de volumen en una integral de área

$$\begin{aligned} \nabla \cdot (h \nabla g) &= h \nabla^2 g + \nabla h \cdot \nabla g \\ \nabla h \cdot \nabla g &= \nabla \cdot (h \nabla g) - h \nabla^2 g \\ \int_V \nabla h \cdot \nabla g dV &= \int_V \nabla \cdot (h \nabla g) dV - \int_V h \nabla^2 g dV \\ \int_V \nabla h \cdot \nabla g dV &= \int_S (h \nabla g) \cdot d\mathbf{S} - \int_V h \nabla^2 g dV. \end{aligned} \quad (\text{B.33})$$

Con lo que se tiene

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial t} = & \int_V \left[\frac{\partial s}{\partial u} \left(-\nabla \cdot (\rho u \mathbf{v}_{cm} + \mathbf{J}_q) - p \nabla \cdot \mathbf{v}_{cm} - \Pi : \text{Grad} \mathbf{v}_{cm} + \sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k \cdot \mathbf{F}_k \right) + \right. \\ & \sum_{k=1}^n \frac{\partial s}{\partial c_k} \left(-\nabla \cdot (\rho_k \mathbf{v}_k) + \sum_{j=1}^r \nu_{kj} J_j \right) + \phi \frac{\partial s}{\partial \phi} \frac{\partial \rho \phi}{\partial t} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \left[\rho \frac{\partial s}{\partial \phi} + \varepsilon^2 \nabla^2 \phi \right] \frac{\partial \phi}{\partial t} dV - \varepsilon^2 \oint_S \frac{\partial \phi}{\partial t} \nabla \phi \cdot d\mathbf{S}, \\
\frac{\partial S}{\partial t} = & \int_V \left(-\frac{\mathbf{J}_q}{T^2} \cdot \nabla(T) - \frac{\Pi}{T} : \text{Grad} \mathbf{v}_{cm} - \sum_{k=1}^n \frac{\mathbf{J}_k}{T} \cdot \left[T \nabla \left(\frac{\mu_k}{T} \right) - \mathbf{F}_k \right] \right) - \\
& \sum_{k=1}^n \frac{\partial s}{\partial c_k} \left(-\nabla \cdot (\rho_k \mathbf{v}_k) + \sum_{j=1}^r \nu_{kj} J_j \right) + \phi \frac{\partial s}{\partial \phi} \frac{\partial \rho}{\partial t} \\
& \left[\rho \frac{\partial s}{\partial \phi} + \varepsilon^2 \nabla^2 \phi \right] \frac{\partial \phi}{\partial t} dV - \varepsilon^2 \oint_S \frac{\partial \phi}{\partial t} \nabla \phi \cdot d\mathbf{S},
\end{aligned}$$

Agrupando términos y usando el teorema de Gauss se puede poner esta expresión como

$$\begin{aligned}
\frac{\partial s}{\partial t} = & \int_V \left[-\frac{\mathbf{J}_q}{T^2} \cdot \nabla T - \frac{\Pi}{T} : \text{Grad} \mathbf{v}_{cm} - \sum_{k=1}^n \frac{\mathbf{J}_k}{T} \cdot \left[T \nabla \left(\frac{\mu_k}{T} \right) - \mathbf{F}_k \right] \right) - \\
& - \sum_{j=1}^r J_j A_j + \left(\frac{\partial s}{\partial \phi} \frac{\partial \rho \phi}{\partial t} + \varepsilon^2 \nabla^2 \phi \frac{\partial \phi}{\partial t} \right)] dV \\
& - \int \left[\varepsilon^2 \frac{\partial \phi}{\partial t} \nabla \phi + \frac{\mathbf{J}_q}{T} + \rho s \mathbf{v}_{cm} - \sum_{k=1}^n \frac{\mu_k \mathbf{J}_k}{T} \right] \cdot d\Omega. \quad (\text{B.31})
\end{aligned}$$

El término dentro de la integral de superficie es el flujo total de entropía a través de las fronteras del volumen. El término dentro de la integral de volumen es la producción de entropía. Si consideramos que las fuerzas externas son de origen eléctrico, con un poco de álgebra adicional podemos poner el término de flujo de entropía como

$$\mathbf{J}_{s, \text{Total}} = \frac{1}{T} \left(\mathbf{J}_q - \sum_{k=1}^r \mu_k \mathbf{J}_k \right) + \rho s \mathbf{v}_{cm} + \varepsilon^2 \frac{\partial \phi}{\partial t} \nabla \phi. \quad (\text{B.35})$$

A temperatura constante ($\mathbf{J}_q = 0$) y en ausencia de flujos convectivos ($\mathbf{v}_{cm} = 0$) el término de producción de entropía puede ponerse en términos de contribuciones sólo de los flujos de materia por difusión, de las reacciones químicas involucradas y de la variable de fase ϕ que identifica la interfase sólido-líquido como

$$\sigma = - \sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k \cdot \frac{\nabla \tilde{\mu}_k}{T} - \sum_{j=1}^r \frac{J_j A_j}{T} + \left(\frac{\partial s}{\partial \phi} + \varepsilon^2 \nabla^2 \phi \right) \frac{\partial \phi}{\partial t}. \quad (\text{B.36})$$

donde $\tilde{\mu}_k$ es el potencial electroquímico y A_j es la afinidad de la j -ésima reacción química dada por

$$\begin{aligned} A_j &= \sum_{k=1}^n \nu_{kj} \mu_k, \\ j &= 1, 2, \dots, r. \end{aligned} \quad (\text{B.37})$$

Pidiendo que esta producción de entropía sea positiva podemos llegar a un conjunto de ecuaciones diferenciales acopladas para los diferentes flujos de las especies iónicas involucradas y el avance de la interfase de solidificación, dado por $\phi(\mathbf{r}, t)$. La forma en que se asegura la producción de entropía positiva es exigiendo que su forma sea cuadrática, con este requisito y usando la igualdad B.19 tenemos el siguiente conjunto de ecuaciones:

$$\begin{aligned} \tau \frac{\partial \phi}{\partial t} &= \left(\frac{\partial s}{\partial \phi} \right)_{u, c_1, \dots, c_n} + \varepsilon^2 \nabla^2 \phi, \\ J_j &= -a_j \frac{A_j}{T} \\ \rho \frac{\partial c_k}{\partial t} &= M_k \nabla^2 \tilde{\mu}_k + \sum_{j=1}^r \nu_{kj} J_j. \end{aligned} \quad (\text{B.38})$$

donde τ , a_j y M_k son constantes de proporcionalidad positivas. Este es en esencia el conjunto de ecuaciones requeridos. Para escribir explícitamente su acoplamiento se debe identificar la derivada $\left(\frac{\partial s}{\partial \phi} \right)_{u, c_1, \dots, c_n}$ con la física del sistema. Para ello definimos el potencial h específico como la transformada de Legendre de la energía libre específica g ,

$$h = g - \sum_{i=1}^n \mu_i c_i, \quad (\text{B.39})$$

a partir de esta definición encontramos que

$$\left(\frac{\partial s}{\partial \phi}\right)_{\mu, c_1, \dots, c_n} = -\frac{1}{T} \left(\frac{\partial h}{\partial \phi}\right)_{\mu_1, \dots, \mu_n, T, P} \quad (\text{B.10})$$

Partiendo de la ecuación B.39 puede identificarse h con

$$\begin{aligned} h &= -\mu_1 \int_{\mu_1, eq}^{\mu_1} \frac{g_L(x, \mu_2, \dots, \mu_n)}{x^2} dx - \mu_2 \int_{\mu_2, eq}^{\mu_2} \frac{g_L(\mu_1, x, \dots, \mu_n)}{x^2} dx \\ &- \dots - \mu_n \int_{\mu_n, eq}^{\mu_n} \frac{g_L(\mu_1, \mu_2, \dots, x)}{x^2} dx - (p(\phi) - 1) \sum_{i=1}^n \mu_i Q_i + \\ &+ F(\phi) \end{aligned} \quad (\text{B.11})$$

donde

$$Q_i = \int_{\mu_i, eq}^{\mu_i} \frac{L(\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_i^*, \dots, \mu_n)}{\mu_i^{*2}} d\mu_i^*, \quad (\text{B.12})$$

$$L = g_S - g_L \quad (\text{B.13})$$

con g_S siendo la energía libre de la fase sólida y g_L la del líquido escritas en su forma usual. $p(\phi)$ está dado por

$$p(\phi) = \begin{cases} 0 & \text{En el sólido} \\ 1 & \text{En el líquido} \end{cases} \quad (\text{B.14})$$

Si substituyendo este valor para h y para la energía libre en la fase líquida ponemos

$$g_L = \sum_{i=1}^n \mu_i c_i, \quad (\text{B.15})$$

con el potencial químico en la fase líquida aproximado al de soluciones ideales diluidas, $\mu_i = \mu_i^* + RT \ln(c_i)$, el conjunto de ecuaciones se transforma en

$$\tau \frac{\partial \phi}{\partial t} = \frac{1}{T} \left[\left(\sum_{i=1}^n \mu_i Q_i \right) \frac{\partial p(\phi)}{\partial \phi} + \frac{\partial F(\phi)}{\partial \phi} \right] + \varepsilon^2 \nabla^2 \phi \quad (\text{B.16})$$

$$J_j = -\frac{a_j}{T} \sum_{k=1}^n \nu_{kj} \left[\left(\frac{\partial g_L}{\partial c_k} \right)_{c_i \neq c_k} + (p(\phi) - 1) \left(\frac{\partial L}{\partial c_k} \right)_{c_i \neq c_k} \right] \quad (\text{B.17})$$

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial g_L}{\partial t}\right)_{c_i \neq c_k} &= -\frac{M_k}{T\rho} \nabla^2 \left[\left(\frac{\partial g_L}{\partial c_k}\right)_{c_i \neq c_k} + (p(\phi) - 1) \left(\frac{\partial L}{\partial c_k}\right)_{c_i \neq c_k} + z_k \psi \right] \\
&- (p(\phi) - 1) \dot{L} - \left[\left(L + \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \mu_i Q_i \right) p'(\phi) - F'(\phi) \right] \frac{\partial \phi}{\partial t} \\
&+ \sum_{j=1}^r \nu_{kj} J_j. \tag{B.48}
\end{aligned}$$

donde z_k es la carga de la especie k y ψ el potencial eléctrico externo. Este conjunto de ecuaciones acopladas es completamente general y puede ser aplicado a cualquier proceso de cristalización a partir de soluciones acuosas. Para continuar con la solución, en este momento es necesario especificar la forma funcional de $p(\phi)$ y de $F(\phi)$ y $g_L(c_1, c_2, \dots, c_n)$. La forma funcional de las dos primeras funciones se deduce pidiendo que la energía libre del sistema tenga dos mínimos respecto a ϕ y que cumpla con condiciones de continuidad a las condiciones de equilibrio termodinámico. Como la deducción implica consideraciones físicas que son particulares de cada sistema, hasta aquí se puede desarrollar el modelo de forma general. Ya que se especificaron las formas funcionales de $p(\phi)$ y $F(\phi)$ se puede resolver el sistema de ecuaciones. Con la ecuación B.46 se obtiene el avance de la interfase acoplado a las ecuaciones que gobiernan el transporte de todas las especies en solución. El conjunto de ecuaciones diferenciales 2.9 gobiernan la difusión de todas las especies en el electrolito acopladas a las reacciones químicas y a el avance de la interfase. Una vez que se conoce la solución se puede conocer el avance de la interfase siguiendo la evolución espacio temporal de $\phi(\mathbf{r}, t)$.

Bibliografía

- [1] Menne, D. M., 1992. *Assaying cyanide-extractable gold within an hour, and addressing effects of preg- and assay robbing*. The AusIMM International Conference on Extractive Metallurgy of Gold and Base Metals. Kalgoorlie, 26 to 28 October. Also in <http://members.iinet.net.au/~menne/kalpaper.htm>
- [2] Parga, J. R., 1987. *Analysis of the zinc cementation reaction for recovery of precious metals from cyanide solutions*. Ph. D. Dissertation, Dept of Metallurgy and Metallurgical Engineering, University of Utah, Salt Lake City
- [3] Vilchis-Carbajal, Soledad., 1992. "*Modelación matemática de la cinética de cementación de plata con polvo de zinc a partir de soluciones cianuradas*". M. Sc. Thesis, Instituto Politécnico Nacional, México D. F
- [4] Wang, S. L., Sekerka, R. F., Wheeler, A. A., Murray, B. T., Coriell, S. R., Braun, R. J., McFadden, G. B., 1993. *Thermodynamically-consistent phase-field models for solidification*. Physica D, 69, 189-200.
- [5] Hamilton, E. M., 1950. *Manual of cyanidation*. Ed. Mc. Graw Hill, New York. pp. 19-36 and 173-199.
- [6] Dirk J. A. van Zyl, Ian P. G. Hutchison, Jean E. Kiel., 1988. *Introduction to Evaluation. Design and Operation of Precious Metal Heap Leaching Projects*. Society of Mining Engineers, Inc. Littleton, Colorado.
- [7] Habashi, F., 1980. *Principles of extractive metallurgy. Volumen 2*. Gordon and Breach, Science publishers, Inc.
- [8] James, A., *Cyanide Practice*, third edition, 1902.

- [9] LeBlanc, R., 1942. *Precipitation of gold from cyanide solution by zinc dust. The influence of certain factors and impurities.* Can Min. J. 63, 213-213: 297-306; 371-379.
- [10] Chi, G., Fuerstenau, M. C., Marsden, J. O., 1997. *Study of Merrill-Crowe processing. Part I: Solubility of zinc in alkaline cyanide solution.* Int. J. Miner. Process. 49, 171-183.
- [11] Nicol, M. J., Schalch, E., Balestra, P., Hegedus, H., 1979. *A modern study of the kinetics and mechanism of the cementation of gold.* J. S. Afr. Inst. Min. Metall. 79, 191-197.
- [12] Paul, R. L., 1986. *Gold from eluates (zinc cementation).* In: Design and operation of plants for the recovery of gold using activated carbon. (Lecture 26). S. Afr. Inst. Min. Metall.
- [13] Finkelstein, N. P., 1972. *The chemistry of the extraction of gold from its ores.* In: Adamson, R. J. (Ed.). Gold Metallurgy in South Africa. Chamber of Mines of South Africa. Johannesburg, pp. 284-351.
- [14] Oo, M. T., Tran, T., 1991. *The effect of lead on the cementation of gold by zinc.* Hydrometallurgy 26, 61-74.
- [15] Parga, J. R., Wan, R. Y., Miller, J. D., August 1988. *Zinc-dust cementation of silver from alkaline cyanide solutions - analysis of Merrill-Crowe plant data.* Minerals and Metallurgical Processing, SME, pp. 170-176.
- [16] Ben-Jacob, E., Goldenfeld, N. D., Langer J. S., Schöm, G., 1981. Phys. Rev. Lett. 51, 1930.
- [17] Ben-Jacob, E., Goldenfeld, N. D., Langer J. S., Schöm, G., 1984. Phys. Rev. A, 29, 330.
- [18] Ben-Jacob, E., Garik, P., 1989. *Ordered shapes in nonequilibrium growth.* Physica D, 38, 16-28.
- [19] Grier, G. D., Allen, K., Goldman, R. S., Sander, L. M., Clarke, R., 1990. *Superlattices and long-range order in electrodeposited dendrites.* Phys. Rev. Lett. 64 (18), 2152-2155.

- [20] Li, D. Y., Szpunar J. A., 1997. *Textural evolution in electrodeposits under the influence of adsorbed foreign species: Part I Textural evolution in iron electrodeposits affected by hydrogen co-deposition*. Journal of Materials Science, **32**, No. 20, 5513-5523.
- [21] Mullins, W. W., Sekerka R. F., 1963. *Morphological stability of a particle growing by diffusion or heat flow*. J. Appl. Phys. **34**, 323-329.
- [22] Mullins, W. W., Sekerka R. F., 1964. . J. Appl. Phys. **35**, 141
- [23] Tochitskii, T. A., Boltushkin, A. V., Shadrov, V. G., 1995. *Formation of HCP and FCC phases in electrodeposition films of cobalt and its alloys*. Russian Journal of Electrochemistry, **31**, No. 2, 178-181.
- [24] Wang, M., Ming, N., 1993. *Alternating morphology transitions in electrochemical deposition*. Phys. Rev. Let., **71**, No 1, 113-116.
- [25] Zang, K. Q., Wang, M., Sheng, Z., Chen, G., Ming, N. B., 2000. *Pattern selection induced by electroconvection in the electrodeposition of iron*. Phys. Rev. E. **61**, No. 5, 5512-5519.
- [26] Zang, K. Q., Wang, M., Peng, R. W., Xiao, Y. M., Ming, N. B., 2001. *H_3O^+ -dependent morphological change in the electrochemical deposition of iron*. Physics Letters A. **278**, No. 5, 286-292.
- [27] Dorr, J. V. N., Bosqui, F. L., 1950. *Cyanidation of gold and silver ores*. Ed. Mc. Graw Hill, New York, pp. 184-187.
- [28] Flemming, C. A., 1992. *Hydrometallurgy of precious metals recovery*. Hydrometallurgy 30. 127-162.
- [29] Viramontes-Gamboa, G., Medina-Noyola, M., López-Valdivieso A *Fundamental considerations on the mechanisms of silver cementation onto zinc particles in the Merrill-Crowe process*. Por publicarse en Journal of Colloids and Interface Science (Fué aceptado el 17 de agosto de 2004).
- [30] Von Hahn, E. A., Ingraham, T. R., 1968. *Kinetics of silver cementation on zinc in alkaline cyanide and perchloric acid solutions*. Canadian Metallurgical Quarterly, Vol. **7**, No. 1, 17-26.

- [31] Barin, I., Barth, H., Yaman, A., 1980. *Electrochemical investigation of the kinetics of gold cementation by zinc from cyanide solutions*. *Erzmetall.* 33 (7/8), 399-403.
- [32] Miller, J. D., Wan, R. Y., Parga, J. R., 1988. *Zinc dust cementation of precious metals from alkaline cyanide solution*. In: *Precious and Rare Metals Technologies*, Albuquerque, N. M, USA, April 6-8, pp. 281-290.
- [33] Miller, J. D., Wan, R. Y., Parga, J. R., 1990. *Characterization and electrochemical analysis of gold cementation from alkaline cyanide solution by suspended zinc particles*. *Hydrometallurgy* 24, 373-392.
- [34] Kirk, D. W., Foulkes, F. R., 1984. *A potentiodynamic study of metals affecting precious metal recovery from alkaline cyanide solutions*. *J. Electrochem. Soc.* Vol 131, No 4, 760-769.
- [35] Paul, R. L., Howarth, D., 1986. *Cementation of gold on to zinc from concentrated aurocyanide electrolytes*. *Mintek Rev.* 5, 11-19.
- [36] Marsden J. O. House C. L., 1992. *The Chemistry of Gold Extraction*. Ellis Horwood. Chichester. Reino Unido, y Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1992.
- [37] McIntyre, J. D. E., Peck, W. F. Jr., 1976. *Electrodeposition of gold. Depolarization effects induced by heavy metal ions*. *J. Electrochem. Soc.: Electrochemical Science and Technology.* 123, 1800-1813.
- [38] Eisenmann, E. T., 1978. *Kinetics of the electrochemical reduction of dicyanoaurate*. *J. Electrochem. Soc.* 125, 717-723.
- [39] Caroli, B., Müller-Krumbhaar, H., 1995. *Recent advances in the theory of free dendritic growth*. *ISIJ International*, 35, NO. 12, 1511-1550.
- [40] Oberholtzer, F., Barkey, D., Wu, Q., 1998. *Kinetic selection of morphology and growth velocity in electrochemical deposition*. *Phys. Rev. E.* 57, 6955-6961.
- [41] Wang, M., van Enkevort W. J. P., Ming, N., Bennema P., 1994. *Formation of a mesh-like electrodeposit induced by electroconvection*. *Nature*, 367, 438-441.

- [42] Trigueros, P. P., Claret, J., Mas, F., Sagués, F., 1991. *Pattern morphologies in zinc electrodeposition*. J. Electroanal. Chem., **312**, 219-235.
- [43] Viramontes-Gamboa, G., Medina-Noyola, M., López-Valdivieso A. *The Effect of Cyanide and Lead ions on the Cementation Rate, Stoichiometry and Morphology of Silver in Cementation from Cyanide Solutions with Zinc Powder*. Por publicarse en Hydrometallurgy.
- [44] Sengupta, A. K., Papadopoulos, K. D., 1992. *Electrical double-layer interaction between two eccentric spherical surfaces*. Journal of Colloid and Interface Science, **149**, No 1, 135-152,
- [45] Wheeler, A. A., Murray, B. T., Schaefer, R. J., (1993). *Computation of dendrites using a phase field model*. Physica D, Vol. **66**, 243-262.
- [46] Lawson, F., 1985. "Cementation Kinetics". *Thermodynamics and kinetics of metallurgical processes*. (ICMS-81). Eds. Moham M., Rao K. P., Abraham G. N., Yengar K. I., and Mallya R. M., pp. 207-225.
- [47] Von Hahn, E. A., Ingraham, T. R., 1967. *Kinetics of silver cementation on copper in perchloric acid and alkaline cyanide solutions*. Trans. TMS-AIME, **239**, 1895-1900.
- [48] Tsai, W. L., et al., 2002. *Building on bubbles in metal electrodeposition*. Nature, Vol. **417**, 139.
- [49] Foley, J. K., Korzeniewski, C., Daschbach, J. L., Pons, B., S., 1986. *Infrared vibrational spectroscopy of the electrode-solution interface*. In Electroanalytical Chemistry, Marcel Dekker, **14**, pp. 309-410.
- [50] Deschênes, G., Ritcey, G. M., Ghali, E., 1988. *Reduction of gold and silver by hydrogen from sulfuric thiourea solutions*. In: Jha, M. C., Hill, S. D. (Eds.). Precious Metals '89. A Publication of the Minerals, Metals & Materials Society, 1988, pp. 341-357.
- [51] Webster, A. H., Halpern J., 1957. *Homogeneous catalytic activation of molecular hydrogen in aqueous solution by silver salts. III. Precipitation of metallic silver from solutions of various silver salts*. J. Phys. Chem., **61**, 1245-8.

- [52] Osseo-Assare, K. Hydrometallurgy 2003-Fifth International Congress in Honor of Professor Ian Ritchie-Vol 2: Electrometallurgy and Environmental Hydrometallurgy, C. A. Young, A. M. Alfontazi, C. G. Anderson, D. B. Dreisinger, B. Harris, A. James (Eds.) The minerals, Metals and Materials Society, 1151-1165 (2003).
- [53] Vilchis-Carbajal S., González I., Lapidus G. T., 2000. *An electrochemical study of gold cementation with zinc powder at low cyanide concentrations in alkaline solutions*. J. Appl. Electrochem. 30, 217-229.
- [54] Karakaya, I., Thompson, W., T., 1987. *The Ag-Pb (Silver-Lead) System* Bulletin of Alloy Phase Diagrams, Vol. 8, No. 4, 326-334.
- [55] Hernández, Creus, A., Carro, P., González, S., Salvareza, R, C., Arvia, A. J. 1992, *A new electrochemical method for determining the fractal dimension of the surface of rough metal deposits*. J. Electrochem. Soc., Vol 139, No. 4, 1064-1070.
- [56] Kristev, I., Nikolova, M., 1986. *Structure of silver electrodeposits plated from different complex electrolytes*. J. Appl. Electrochem. 16, 703-706.
- [57] Nam, H., Nyung L. D., 1999. *Recrystallization textures of silver electrodeposits*. J. Electrochem. Soc. 146, 3300-3308
- [58] Sedzimir, J. A., 2000. *Precipitation of metals by metals (cementation) - kinetics, equilibria*. Hydrometallurgy 64, 161-167.
- [59] Zaghbi, K., Chainet, E., Nguyen, B., 1997. *Electrochemical cementation of copper onto zinc. kinetics modifications*. J. Electrochem. Soc. 144, No 11. 3772-3776.
- [60] Xue, T., Osseo-Assare, K., 1893. *Heterogeneous Equilibria in the Au - CN - H₂O and Ag - CN - H₂O systems*. Met. Trans. B, 16B, 455-463.
- [61] De Groot, S. R., Mazur, P. 1984. *Nonequilibrium Thermodynamics*. Dover Publications, Inc., New York.