

Universidad de Guanajuato

DIVISIÓN DE INGENIERÍAS

CAMPUS GUANAJUATO

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍAS EN MINAS, METALURGIA Y GEOLOGÍA

"Efecto del uso del ozono como pretratamiento en la cianuración de un concentrado de pirita aurífera"

TESIS

Que para obtener el grado de: **Ingeniero Metalúrgico**

Presenta:

Gabriela Salas Puente

Directora:

Dra. Carolina Rodríguez Rodríguez

Co-Director:

Dr. Mario Alberto Corona Arroyo

Financiamiento de Proyecto CONACYT 257115 CONACYT 35079

Noviembre de 2019



INDICE

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN	01
1.1 Introducción	01
1.2 Justificación	02
1.3 Campo y Alcance del Estudio	03
1.4 Hipótesis	80
1.5 Objetivos	09
1.5.1 Objetivo General	09
1.5.2 Objetivos Particulares	09
1.6 Organización de Tesis	09
CAPÍTULO 2: ANTECEDENTES	11
2.1 Importancia de la Industria del Oro y la Plata en México	11
2.2 Panorama Internacional	11
2.2.1 Oro	11
2.2.2 Plata	12
2.3 Panorama Nacional	12
2.3.1 Oro	12
2.3.2 Plata	13
2.4 Consideraciones Mineralógicas del Oro y Plata	14
2.5 Depósitos de Oro	16
2.6 Cianuración	21
2.6.1 Recuperación de Oro de las Soluciones Ricas de Cianuro	25
2.6.1.1 Cementación con Zinc (Merril-Crowe)	25
2.6.1.2 Adsorción con Carbón Activado	26
2.7 Metodologias Para Describir o Conocer el Comportamiento de los Metales Preciosos	27
2.8 Minerales Refractarios	30
2.8.1 Tratamiento de los Minerales Refractarios	31
2.8.1.1 Tostación	31
2.8.1.2 Oxidación a Presión	32
2.8.1.3 Biolixiviación	32
2.8.1.4 Molienda Ultrafina	33
2.9 Pirita Aurífera	33
2.9.1 Generalidades de la Pirita Aurífera	34
2.9.2 Concentrados de Piritas	35
2.10 Trabajos Realizados en Pirita Aurífera	39



2.10.1 Mediante Pre-Tratamiento de Tostación	39
2.10.2 Mediante Pre-Tratamiento de Biolixiviación	41
2.10.3 Mediante Remolienda	42
2.10.4 Mediante Oxidación de Pirita en Ácido Nítrico	44
2.11 Ozonación	45
2.12 Trabajos Realizados Usando Ozono	47
2.12.1 Tratamiento de Minerales de Sulfuro por Líquido Oxidativo con Ozono	47
2.12.2 Pretratamiento Oxidativo con Ozono en Medio Ácido a un Mineral Refractario de Oro	48
2.12.3 Mejora del Proceso de Cianuración de Oro y Plata Mediante la Preoxidación de Minerales Sulfurosos con Ozono	48
CAPÍTULO 3: MATERIALES Y METODOLOGÍA	49
3.1 Materiales	49
3.1.1 Caracterización Mineralógica	50
3.2 Metodología de Lixiviación del Concentrado de Pirita	54
3.2.1 Cianuración Convencional	55
3.2.2 Pre-Tratamiento con Ozono	56
3.2.3 Cianuración con Pre-Tratamiento con Ozono	57
CAPÍTULO 4: RESULTADOS	58
4.1 Cianuración Convencional	58
4.2 Pre-Tratamiento con Ozono.	61
4.3 Cianuración con Pre-Tratamiento con Ozono	62
4.3.1 Medición de Cu y Zn	66
4.4 Balance Metalúrgico en Cianuración Convencional y con	
pretratamiento con ozono	67
CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES	71
5.1 Trabajo a Futuro	76
BIBLIOGRAFÍA	77
ANEXOS	84
ANEXO 1. Análisis vía seca	84



1.1 Metodología de Análisis por Vía Seca Para un Concentrado de Pirita Aurífera	88
ANEXO 2. Consumo de Cianuro	90
2.1 Consumo de cianuro en proceso de cianuración convencional	90
2.2 Consumo de cianuro en proceso de cianuración con pretratamiento con ozono	91
ANEXO 3. Disolución de hierro	94
3.1 Disolución de hierro en proceso de cianuración convencional	94
3.2 Disolución de hierro en proceso de cianuración con pretratamiento con ozono	94
ANEXO 4. Recuperación de plata	96
4.1 Recuperación de plata en proceso de cianuración convencional	96
4.2 Recuperación de plata en proceso de cianuración con	96
pretratamiento con ozono	



INDICE DE TABLAS

2.1	Resumen de la producción nacional de metales preciosos por entidad en 2017	14
2.2	Principales minerales de oro	15
2.3	Principales minerales de plata	16
2.4	Clasificación de la refractariedad en menas	31
2.5	Recuperación de oro y plata por cianuración sin remolienda	42
2.6	Cianuración de oro y plata con remolienda	43
2.7	Potencial de oxidación de distintos agentes oxidantes	47
3.1	Análisis granulométrico de la muestra de estudio; concentrado de pirita	49
3.2	Análisis químico para el concentrado de pirita	50
4.1	Gramos de plata lixiviados en la cianuración convencional	59
4.2	Gramos de hierro cianurados durante el proceso de cianuración convencional	60
4.3	Disolución de plata y de hierro durante el pretratamiento con ozono aplicado al concentrado de pirita aurífero	62
4.4	Gramos de plata lixiviados en cianuración con pretratamiento con ozono	63
4.5	Gramos de hierro cianurados en proceso de cianuración con pretratamiento con ozono	65
4.6	Gramos de zinc y cobre disueltos para una concentración de 3000 ppm de CN ⁻ en cianuración con pretratamiento con ozono	66
4.7	Ensaye de oro y plata mediante análisis por vía seca en sólido residual. Cianuración convencional	67
4.8	Análisis de oro y plata mediante espectroscopia de absorción atómica de la solución rica, cianuración convencional	67
4.9	Balance de oro y plata (48 h), concentración: 1000 ppm de CN ⁻	68
4.10 4.11 4.12	Balance de oro y plata (48 h), concentración: 2000 ppm de CN ⁻	68 68 69
4.13	Análisis de oro y plata mediante espectroscopia de absorción atómica de la solución rica, cianuración con pretratamiento con ozono	69



4.14	Balance metalúrgico de oro y plata para la cianuración con pretratamiento con ozono (48 h). Concentración de cianuro: 1000 ppm de CN-	69
4.15	Balance metalúrgico de oro y plata para la cianuración con pretratamiento con ozono (48 h). Concentración de cianuro: 2000 ppm de CN ⁻	70
4.16	Balance metalúrgico de oro y plata para la cianuración con pretratamiento con ozono (48 h). Concentración de cianuro: 3000 ppm de CN ⁻	70

INDICE DE FIGURAS

1.1	Edad de piedra y de los metales	03
1.2	Trabajadores de metales en un taller egipcio	04
2.1	Participación de México en la producción internacional de oro en 2017	11
2.2	Participación de México en la producción internacional de plata en 2017	12
2.3	Participación porcentual de los principales estados productores de oro en México en 2017	13
2.4	Participación porcentual de los principales estados productores de plata en México 2017	13
2.5	Contornos de estabilidad de oro, en función de la fugacidad de oxígeno (f_{O2}) y pH a la temperatura de 300 °C, en soluciones acuosas, conteniendo $\Sigma S = 0.01 \text{m}$ y	21
2.6	Mecanismo electroquímico de la disolución de oro en soluciones de cianuro	22
2.7	(a) Diagrama EH/pH para el sistema Au- H_2O a 25 °C: Concentración de Au = 10^{-3} mol/L y (b) diagrama EH/pH para el sistema Au-CN- H_2O a 25 °C: Concentración de Au = 10^{-3} mol/L	23
2.8	Representación del mecanismo de precipitación de oro con zinc	26
2.9	Diagrama de la difusión del complejo aurodicianuro en los poros del carbón activado	27



2.10	Métodos de recuperar y extraer metales preciosos, la información microanalítica define el curso que se deberá dar al trabajo experimental	28			
2.11	Opciones de trabajo-pruebas para definir el comportamiento de oro y/o plata	29			
2.12	Clasificación de la refractariedad	30			
2.13	Diagrama de flujo del proceso de extractivo de concentrados de zinc	36			
2.14	Diagrama de flujo, proyecto piritas minera Williams	3			
2.15	Balance de materia de la concentración de piritas a minera Peñasquito	38			
2.16	Recuperación de oro y plata y consumo de cianuro del concentrado sin tratamiento de tostación, t = 25 h, peso de muestra = 12 g	39			
2.17	Resultados en la recuperación de oro, plata y consumo de cianuro del concentrado tostado y lixiviado, t = 1 h, peso de muestra = 12 g	4(
2.18	Resultados en la recuperación de oro, plata y consumo de cianuro del concentrado tostado y lixiviado, tostación t = 1 h, lixiviación t = 20 h, peso de muestra = 12 g	4(
2.192.20	Evolución de la extracción de oro en la cianuración de un concentrado de pirita sin tratar y con distintos pretratamientos	4 [.]			
2.21 2.22	Cianuración de oro y plata con remolienda 4-				
2.23	Curva de disolución de Ag para la cianuración del mineral con y sin preoxidación con ozono	40			
2.24	Curva de disolución del Au para la cianuración del mineral con y sin preoxidación con ozono	4			
3.1 3.2	Tamaño de partícula del concentrado de estudio. Fotomicrografía de las partículas del concentrado de estudio para la fracción +270 μm (a) Granos de Pirita y (b) Granos de Esfalerita. Escala: 100 μm.	5			
3.3	Fotomicrografía de las partículas del concentrado de estudio para la fracción +325 μm (a) Granos de esfalerita y (b) Granos de silicatos y partículas de pirita. Escala: 100 μm	5			
3.4	Fotomicrografía de las partículas del concentrado de estudio para la fracción +400 µm (a) Granos de pirita y granos de calcopirita en esfalerita y (b) Granos de calcopirita y esfalerita. Escala: 50 µm	52			



3.5	Fotomicrografía de las partículas del concentrado de estudio para la fracción +500 µm (a) Granos de pirita y granos de esfalerita y (b) Incrustaciones de partículas de calcopirita en granos de esfalerita,	53
3.6	Escala 50 μm	53
3.7	Fotomicrografía del concentrado de estudio para la fracción +270 (a) y (b) Partículas de oro	54
3.8 3.9	Sistema empleado para realizar proceso de cianuración. Esquema (a) y fotografía (b) del equipo experimental utilizado en la ozonización del concentrado de pirita	56 56
4.1	Cinética de lixiviación de plata contenido en el concentrado de pirita aurífero empleando una cianuración convencional	59
4.2	Cinética de lixiviación de hierro contenido en el concentrado de pirita aurífero al emplear cianuración convencional.	60
4.3	Consumo de cianuro para el concentrado de pirita aurífero para 1000, 2000 y 3000 ppm de CN ⁻ por medio del proceso de cianuración convencional.	61
4.4	Cinética de lixiviación de plata utilizando un pretratamiento con ozono antes de la cianuración para un concentrado de pirita aurífero	63
4.5	Cinética de disolución de hierro empleando ozono como pretratamiento antes de la cianuración.	64
4.6	Consumo de cianuro para las concentraciones de 1000, 2000 y 3000 ppm de CN-, empleando un pretratamiento con ozono antes de la cianuración.	65
4.7	Cinética de lixiviación de cobre y zinc para la cianuración con 3000 ppm de CN- utilizando un pretratamiento con ozono	66
5.1	Recuperaciones de plata del concentrado de pirita, sin y con pretratamiento con ozono: (a) sin pretratamiento y (b) con pretratamiento.	71
5.2	Voltamogramas: (a) Pirita: medio 25 mM H ₂ SO ₄ , barrido anódico a 20 mV/s, y (b) Ampliación de zona central	72
5.3	Desestabilización de especies de plata por el gas O ₂ /O ₃ durante el pretratamiento oxidante	73
5.4	Esquema de pruebas de cianuración del concentrado de Au-Ag-FeS ₂ .	74
		, ,



5.5	Diagrama E _h -pH S-H ₂ O (10 ⁻³ M), HSC	75
5.6	Diagrama de distribución de especies del ácido sulfhídrico, H ₂ S 0.10 M.	75



AGRADECIMIENTOS

Especialmente a Dios y a mis padres, Alberto y Teresa, que sin ellos yo no estaría en el lugar en el que estoy ahora, quienes desde siempre me han brindado su apoyo incondicional, estando presente su paciencia, su confianza y sobre todo su amor. Por todos los esfuerzos y sacrificios que realizaron para darme lo que soy ahora, por otorgarme una educación personal maravillosa y la oportunidad de obtener un grado profesional.

A mis hermanos, que siempre que existía la oportunidad me impulsaron para seguir adelante ayudándome a no desistir y permanecer conmigo durante mi vida. Por darme el ejemplo de seguir siempre hacia adelante, porque "para atrás, ni para tomar vuelo".

A la Dra. Carolina Rodríguez, quien deposito su confianza en mí y me impulso a salir adelante, por darme la oportunidad de realizar esta investigación. Por sus enseñanzas tanto profesionales como personales.

Al Dr. Mario Alberto Corona que confío en mí y fue un impulso a lo largo de mi carrera profesional.

A todos mis profesores que con paciencia, tolerancia y amor a su profesión me aportaron sus conocimientos.

También a los amigos que creyeron en mí, que han estado para mí a lo largo de este proceso y que ahora son parte de mi vida. Gracias por escucharme, por explicarme, por sus consejos y la paciencia que me otorgaron.

Al encargado de Laboratorio de Metalurgia, Juan Carlos Martínez Barrón, por el soporte técnico en el uso de los equipos del laboratorio y las mediciones en el espectrómetro de absorción atómica.

Al Conacyt por la beca otorgada del proyecto 257115 y parcialmente del proyecto 35079.

Se agradece al Laboratorio de Investigación y Caracterización de Minerales y Materiales (LICAMM) para el desarrollo de este proyecto así como al I.Q. Daniela Moncada.



CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

1.1 Introducción

México es un país mundialmente reconocido por la producción de metales preciosos como son el oro y la plata. México se encuentra posicionado como el mayor productor de plata a nivel mundial y en cuanto a la producción de oro se encuentra escalonado en 9no lugar a nivel mundial (INEGI, 2017).

El oro y la plata son metales preciosos con un valor económicamente rentable ya que para diversas industrias (aeronáutica, automotriz, joyería, etc.) resultan ser metales poco inertes con el ambiente que los rodea.

El cianuro desde hace mucho tiempo ha sido empleado como agente lixiviante del oro, esto debido a su efectividad y a que resulta ser de bajo costo. El proceso de cianuración es ampliamente utilizado por la industria minera para la recuperación en solución de metales preciosos tales como el oro y la plata, dicho proceso resulta ser eficaz cuando las partículas de los metales están completamente libres o bien expuestas en asociaciones simples.

En la actualidad la industria minero-metalúrgica enfrenta problemas para obtener y mantener buenas recuperaciones en algunas de las menas tratadas, p.e.: telururos; menas de oro-plata asociadas a materia carbonosa; menas polimetálicas Cu-Pb-Zn con altos contenidos de hierro como pirita-pirrotita; entre otros, de manera que no pueden ser adecuadamente lixiviables por la solución de cianuro. Tales asociaciones de los minerales de interés, dificultan el proceso de cianuración convencional, pues las recuperaciones de los metales preciosos resultan ser bajas, haciendo necesario implementar nuevas alternativas que ayuden a eficientar los procesos de concentración y/o extracción, y así lograr altos porcentajes en la recuperación de los metales de interés. Algunas de estas alternativas, consisten en aplicar pretratamientos oxidativos o reductores a la mena, con el fin de oxidar o reducir telururos, materia carbonosa, sulfuros u óxidos con quienes se encuentran asociados el oro y plata, lo que facilita su posterior cianuración.

La pirita es el segundo mineral huésped más común de las especies de oro, es un sulfuro relativamente estable, recurrentemente acompaña a los minerales de oro y plata. Esta asociación puede mostrar muy diversa complejidad, es decir, el oro puede encontrarse finamente diseminado sobre las piritas, pero expuesto. En otras puede encontrarse incluido a tamaño muy fino (0.10 a 1.0 µm) dentro de granos de pirita de entre 5 a 15 micras, o bien dentro de la red cristalina de la pirita (oro invisible). Bajo estas dos últimas asociaciones, es necesaria una remolienda a tamaños finos para



obtener una parcial a completa liberación de las partículas de los metales preciosos o la oxidación de los sulfuros antes de proceder a su extracción.

Existen diversos pretratamientos que se aplican a la mena cuando esta se clasifica como refractaria, es decir, cuando el porcentaje de recuperación de los metales preciosos se encuentra por debajo del 80%, pudiendo ser tan baja como 10% (*La Brooy, 1994*), entre algunos de estos pretratamientos se encuentran: tostación; oxidación a presión; biolixiviación y molienda ultrafina, cada uno de ellos busca optimizar la extracción del subsecuente proceso de cianuración. Cabe mencionar que, algunos de estos métodos como lo es la tostación se considera de alto impacto al ambiente, pues durante el proceso se producen gases que contienen elementos perjudiciales para el medio ambiente como: S, Sb, Hg, entre otros. Por su lado, la molienda ultrafina genera altos costos de producción, pues al buscar la completa liberación de las partículas de oro y plata, la reducción a los tamaños de partícula es considerable. Los métodos restantes, resultan ser más amigables con el medio ambiente, sin embargo, son métodos que no se emplean a menudo a nivel industrial, al menos no en nuestro país.

El uso del ozono en la metalurgia extractiva ha tomado un papel importante en los últimos años como agente oxidante en la lixiviación de metales y minerales, esto debido a su alto poder oxidante (E° = 2.07 V) y el impacto mínimo al medio ambiente. Debido a su alto poder oxidante, puede oxidar a los minerales refractarios de tal manera que incrementa el potencial de oxidación del medio acuoso y disuelve a los minerales sulfurosos asociados con el oro y la plata (*Morera, 2004*). Por estas razones, el uso del ozono se presenta como una alternativa interesante para el pretratamiento de minerales refractarios.

Es importante señalar que en la actualidad no existe un procedimiento general para el tratamiento de un mineral refractario, ya que este depende principalmente de la mineralogía del mineral, aunado a los aspectos económicos y ambientales.

1.2 Justificación

La presente investigación consiste en determinar el grado de refractariedad de un concentrado de pirita aurífera proveniente de la etapa de flotación de una importante concentradora del país, localizada en el estado de Zacatecas, ello con la finalidad de mejorar la de recuperación de los metales preciosos contenidos en dicho concentrado. La propuesta propone aplicar un pretratamiento con ozono previo al proceso de cianuración convencional.

Las menas de oro se clasifican en dos grandes clases, liberables por molienda y refractarias (*Malhotra y Harris, 1999*). Para esta segunda gran clase es necesario realizar un pretratamiento para liberar los metales preciosos, oxidar los sulfuros,



teluros y/o materia carbonosa a quienes se encuentran asociados nuestros buscados metales preciosos, p.e. oro y la plata, y/o disolver los elementos presentes en el concentrado mineral. Como primer caso, ampliamente empleado a nivel industrial, se encuentra la molienda ultrafina, la cual tiene como fin liberar las partículas de oro y plata para que, posterior a dicha molienda las partículas se encuentren libres y expuestas a la solución de cianuro. No obstante, en una planta de beneficio, la etapa en la que se consume mayor cantidad de energía y por lo tanto se tiene el mayor el costo de producción es precisamente la etapa de molienda, en suma, la gran área superficial originada resulta en altos consumos del disolvente, comúnmente cianuro de sodio, así y pese al alto costo asociado al proceso molienda ultrafina-cianuración, en México es una opción comúnmente tomada, lo cual sin duda es una combinación de la alta cotización del oro y las reservas que pasan de ser probables a probadas.

Al aplicar un pre-tratamiento con ozono se busca liberar al oro y la plata disolviendo las especies minerales huésped de los minerales de valor, siendo esto último uno de los aspectos más importantes en el proceso de ozonación; la disolución de las especies presentes en el concentrado, para lograr exponer las partículas de oro y plata a la solución lixiviante, y posteriormente proceder a realizar un proceso de cianuración convencional, considerando alcanzar altos porcentajes de recuperación de dichos metales. Asimismo, se busca contribuir de manera positiva al cuidado del medio ambiente, al impactarlo de manera mínima, así como no elevar los costos de producción.

1.3 Campo y Alcance del Estudio

Safwat en 1951, cita de la revista de antropología del año de 1912, que la distintiva apariencia del oro en las arenas de río debió llamar la atención del hombre desde tiempos muy remotos, sin embargo, éste no pudo ser usado hasta que se inventó la fundición, es decir 6000 años a.C. en Anatolia y Kurdistan (Edad del Cobre). La Figura 1.1 ilustra la edad de piedra y de los metales.

Edad de Piedra				Edad d	<u>le los Metales</u>		
	<u>Paleolítico</u>		Mesolítico o		Edad del	Edad del	<u>Edad</u>
Paleolítico o inferior	Paleolítico o medio	Paleolítico o superior	Epipaleolític o	Neolític o	<u>Cobre</u> (excepto <u>África</u> <u>negra</u>)	<u>Bronce</u> (excepto <u>África negra</u>)	<u>del</u> <u>Hierro</u>
					6000 a.C.	4000 a. C.	1800
							a.C.

Figura 1.1. Edad de piedra y de los metales (Wikipedia1, 2015).

Las operaciones mineras y metalúrgicas de oro más antiguas fueron realizadas por los Egipcios, aunque las minas egipcias fueron razonablemente productivas, la mayor parte del oro acumulado por los faraones era importado, resultado de tributos,



recompensa de guerra, etc. Para los antiguos egipcios la palabra para oro fue "nub", la cual persiste a través de Nubia, las minas de oro de esta ciudad debieron ser altamente eficientes y controladas, esto de acuerdo a Diodorus of Sicily, el cual manifiesta en relación con éstas lo siguiente (Safwat, 1951) "En un lugar alejado de Egipto, en los confines de Arabia y Etiopia, existe un lugar que contiene muchas minas de oro..., el suelo es negro, contiene muchas venas y estratos de mármol, extremadamente blanco...el superintendente organiza a los trabajadores mineros encauzándolos, en conjunto con los obreros, a la búsqueda de oro. El suelo que contiene oro es calentado con fuego, y una vez fisurado es extraído con piedras de corte. La operación entera es dirigida por el ingeniero, quién observa y marca la zona para los obreros...los más fuertes, sin arte en su tarea, para que apliquen su fuerza y corten las galerías, no en línea recta, sino siguiendo el mármol. La roca extraída molida a un tamaño fino, es lavada por un obrero experto sobre una canal inclinada a efecto de concentrar el oro, el polvo concentrado, dependiendo de la cantidad, es mezclado con mena de plomo y trozos de sal y fundido en un crisol de arcilla para obtener oro, la Figura 1.2 ilustra trabajadores de metales en un taller egipcio (Warmington, 1935; Safwat, 1951).



Figura 1.2. Trabajadores de metales en un taller egipcio (Safwat, 1951).

Los párrafos anteriores no tienen otro fin que señalar que el cumulo de conocimiento sobre metales se da a partir del año 6000 a.C., poco tiempo, sí se considera que el hombre apareció hace 2.5 Ma. Sin embargo, no es hasta los siglos XIV y XV que se proclama el amanecer de la ciencia metalúrgica y química, marcado éste por el estudio de las propiedades del oro. La magia y oscurantismo rodea a los **quemistas** o **alquimistas** (de **al** = artículo definido árabe y la palabra griega **quémeia** = química), siendo el siglo XIX el que trae consigo la consolidación de las prácticas o artes metalúrgicas en ciencia. Durante la primera mitad de este siglo, se descubre la celda voltaica, se aíslan la mayoría de los metales, se produce aluminio, basados en estudios



electroquímicos cuantitativos Faraday pública sus leyes de electrólisis (1834). Hacia la segunda mitad, se revela la ley de la periodicidad, se logran separar las tierras raras, principia la era del acero e inician la hidrometalurgia y la electrometalurgia (1887). El siglo XX trae consigo nacientes desarrollos, se consolida la fisión de uranio como medio para producir energía, Nern'st, Van't Hoff, Ostwald, Le Chatelier y muchos otros científicos establecen bases termodinámicas y cinéticas para evaluar y resolver problemas de la recuperación de metales (Habashi, 1999; Valencia, 2013).

A lo largo de los últimos 130 años, dos han sido las vías comúnmente empleadas en el aprovechamiento-tratamiento de las menas de oro: la cianuración (1887) y la flotación (1910). No es posible precisar quién o quiénes fueron los primeros en usar el cianuro como solvente de oro, se sabe que los alguimistas tuvieron conocimiento de éste (XVIII), pero debe atribuirse a Carl Wilhelm Scheele, el creador del cianuro, el que en 1783 observó que el cianuro podía disolver el oro (Wikipedia, 2016). Más tarde, Bagration (1843), Ners't (1844) y Faraday (1847) establecen la estequiometria de la reacción de disolución, no obstante, es hasta que el proceso es implementado a nivel industrial que la cianuración pasa de un nivel pragmático a ciencia. Surgiendo así, en diferentes universidades, grupos de investigadores que estudian el proceso de disolución bajo un método científico, dejando atrás lo metafísico, lo mágico y supersticioso. Así, superados los primeros años, y dejados atrás los fines de perfeccionar la materia, Barsky (1934) determina la energía libre de formación de los complejos de oro y plata-cianuro, corroborando las reacciones de disolución propuestas por Elsner y Bodländer. En 1943 Boonstra, reconoce la naturaleza electroquímica de la disolución de oro en soluciones de cianuro, y Habashi (1967) establece que la cinética de su disolución es un proceso electroquímico controlado por trasporte de masa a través de la capa limite (Habashi, 1966; Habashi, 1967; Habashi, 1999). La concepción electroquímica permite dar explicación a algunos procesos metalúrgicos de disolución, los modelos no-oxidativos imponían limitaciones. En años subsiguientes el proceso de cianuración no sufre grandes cambios, se profundiza en la química de éste y se eficientan algunas de las etapas complementarias del proceso, tales como: (a) se definen algunos efectos adversos y benéficos de iones, (b) se generaliza el uso de oxidantes y aire durante la etapa de agitación, y más recientemente oxígeno líquido, (c) se generaliza el uso de polvo en lugar de granalla de zinc, (d) en combinación con pretratamientos oxidativos se utiliza para el tratamiento de menas o concentrados refractarios, y (e) las presiones ambientales y compleja mineralogía de los metales preciosos dan lugar a mejores y nuevos procesos de recuperación, detoxificación-destrucción de cianuro (Haque, 1992; Parga y Carrillo, 1996; Silva et al., 2003).



Particularidades muy similares pueden mencionarse con relación a la flotación, es decir, de ser un método nacido de la práctica industrial y perseverantes programas de investigación, p.e. los de la empresa Broken Hill (1910-15), finalmente los esfuerzos cristalizan en un proceso de flotación por espuma, el que para 1907 permitió producir 236 251 toneladas de concentrado de zinc. En razón de estos logros T.A. Pickard escribió "Fue el manejo, aprendido empíricamente en el laboratorio y en el molino, lo que hizo que el proceso de flotación fuese un éxito metalúrgico" (Rickard, 1932). Un subproducto de los primeros años de la flotación lo fue el interés de muchos ingenieros de alto nivel en la investigación, que habían visto los inmensos beneficios que ésta podría traer. El resultado fue que en la década de los 20's las empresas establecieron unidades de investigación en varias universidades para trabajar en los fundamentos de la flotación, esto contribuyó mucho a la comprensión de la flotación. Particular mención debe hacerse de los grupos dirigidos por A.F. Taggart en la Universidad de Columbia (Nueva York), A.M. Gaudin en el Instituto de Tecnología de Massachusetts (MIT), e I.W. Wark en la Universidad de Melbourne (Victoria). A partir de 1950 la producción de metales de cobre y zinc, por flotación, se incrementan rápidamente. Los estudios fundamentales de flotación basados en la química de superficies: concepción de la doble capa, quimisorción-fisisorción, micelación y un mejor entendimiento y profundización de la hidrodinámica de los sistemas de flotación producen grandes mejoras en los procesos. En los últimos años, a la par con los estudios básicos, los focos de atención lo son los reactivos y las máquinas de flotación, teniéndose cada vez operaciones más eficientes y con alta recuperación. El control instrumental y análisis químico en línea y tiempo real, sin duda han jugado un papel fundamental en estas mejoras observadas (Leja, 1982; Fuerstenau y Han, 2003; Lynch et al., 2007; Metso, 2015).

La recuperación de metales preciosos de soluciones de cianuración por electrolisis, se clasifica dentro del campo de la metalurgia extractiva, la que comprende: pirometalurgia, hidrometalurgia y electrometalurgia. Siendo esta última la rama más reciente, ya que inicia después del descubrimiento de la corriente eléctrica (1800). La pila de Volta dio paso a un sinnúmero de desarrollos relacionados con el uso de la corriente, p.e.: descomposición el agua en hidrógeno y oxígeno; deposición de cobre a partir de CuSO₄; Berzelius desarrolla la teoría dualística electroquímica (1812); Faraday establece sus leyes electroquímicas (1830); Kohlraush define la conductividad en soluciones (1874); Arrhenius instituye la teoría de disociación (1884); Walther Nernst formula su ecuación de fuerza electromotriz en función de concentraciones (1889); Whitney desarrolla la teoría de la corrosión (1903); Debye, Hückel y Onsager mejoran la teoría de ionización (1927), entre otros. A la par de los estudios fundamentales, se establecen desarrollos industriales de producción de metales, siendo algunos de ellos: Balbach y Thum desarrollan sistema para refinar



plata (1872); Hall y Héroult producen aluminio a partir de sales fundidas (1886); Betts propone sistema para obtener plomo a partir de bullión ((1902); Anaconda-Cominco producen zinc electrolítico (1912); industria del aluminio construye celdas de 50 000 amperios (1940); Rancher's Blue Bird produce cobre a partir de menas de bajo grado vía SX-electrólisis (1965) (Habashi, 1998; Betts, 2008).

En años recientes, las vías electrolíticas han sido propuestas para recuperar selectivamente los metales preciosos contenidos en soluciones procedentes de la cianuración de concentrados de alto cobre (1000-2000 mg/L), utilizando reactores electrolíticos cilíndricos de tecnología australiana, ElectroMetals ElectroWinning (EMEW). La imposibilidad de mantener tenores de oro y plata en la alimentación a planta, a la par con una mineralogía cambiante, conllevan a concentrados y soluciones de cianuración de concentración altamente variable, y finalmente a una operación de electrolisis ineficiente.

Cada año cerca de un billón de toneladas son tratadas alrededor del mundo usando una solución diluida de cianuro para la recuperación del oro y la plata. Esta técnica ha permanecido prácticamente sin cambios importantes desde sus inicios, hace más de un siglo. El sistema de lixiviación de cianuro ha incrementado las recuperaciones de oro y plata que anteriormente eran obtenidas con los procesos previos (amalgamación y clorinación). Sin embargo, la refractariedad que algunos depósitos presentan, propician bajas recuperaciones que han obligado a desarrollar nuevas tecnologías que incrementen los valores de las recuperaciones de metales preciosos.

Las causas de refractariedad pueden ser identificadas mediante la implementación de distintas técnicas, tales como: microscopía óptica, difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, microsonda de electrones (SEM) y microsonda iónica (SIMS). Cada una de estas técnicas tiene una sensibilidad asociada que va desde tamaños de oro mayores a 0.5 µm y concentraciones de hasta 1 ppm (*La Brooy et al., 1994*). Una caracterización mineralógica nos ayuda a la identificación del problema, y por ende a reducir las pruebas de laboratorio, ya que éstas podrán enfocarse a resolver el problema que se sospecha que podría estar siendo causado por impurezas o materiales presentes en la mena, previamente identificadas en la caracterización.

La mineralogía en el beneficio de minerales, es una herramienta que permite la valoración cualitativa-cuantitativa de las asociaciones minerales y características mineralógicas de los minerales en las menas, con el objeto de seleccionar y optimizar el proceso de tratamiento metalúrgico para obtener una mayor recuperación de los elementos de interés económico. Esto último gracias a la posibilidad de interrelacionar las propiedades físicas, químicas y mineralógicas de las materias primas y su comportamiento a los diferentes procesos metalúrgicos (*Lara y Monroy, 2002*).



La importancia de la mineralogía aplicada debe ser aceptada por las empresas mineras como una manera de apoyar a sus operaciones de exploración y prospección minera, para aportar datos más precisos de las especies minerales a ser procesadas en las planta, y para prevenir cuales cargas alimentadas por alimentarse darán o no los resultados esperados (*Pérez, 2015*).

Este trabajo de investigación tiene como finalidad evaluar la recuperación de metales preciosos de un concentrado de pirita. Las etapas de flotación de piritas se implementan con la idea de recuperar aquella fracción de oro asociada a estas, existe cierta preferencia del oro por ciertos minerales huésped, Gasparrini lista estas según lo siguiente,

las asociaciones pirita-oro, pudieran ser resultados de dos eventos de depositación o mineralización. La presencia tanto de oro nativo como invisible, junto con inclusiones microescala de oro dentro de minerales de sulfuros en estos yacimientos, infieren una complicada evolución del oro (Deditius et al., 2011). Estas formas son espacialmente y genéticamente diferentes entre sí, y podrían formarse en diferentes etapas a partir de fluidos mineralizantes de diferente composición. El oro visible ocurre en vetas de cuarzo, así como dentro de rocas carbonosas. Asimismo, oro contenido en granos de arsenopirita en zonas de lolingita (mineral arseniuro) ocurre dentro de rocas carbonáceas (Sahoo y Venkatesh, 2014). La mayoría de los granos de pirita y arsenopirita se localizan en espacios delimitados y el oro ocurre como inclusiones submicroscópicas a lo largo de porciones zonales y grietas de sulfuros, lo cual indica una actividad de fluido tardía y removilización de oro durante el metamorfismo. Se asume que la removilización de oro se lleva a cabo durante el metamorfismo del material carbonoso, así lo evidencia la concentración de las nanoinclusiones dentro de las grietas que se desarrollan dentro de las zonas de sulfuros. En estos depósitos las concentraciones de oro invisible varían desde 900 hasta 3600 ppm en arsenopirita y 700 a 2300 ppm en pirita (Williams, 2007).

1.4 Hipótesis

La inclusión de una etapa de concentración por flotación de piritas sobre las colas de la flotación selectiva de menas polimetálicas, posibilita la recuperación de una significativa fracción de los metales preciosos íntimamente asociados a los sulfuros de hierro y/o arsénico, un pretratamiento oxidativo en medio ácido con ozono liberará o romperá esta asociación sulfuros de hierro y metales preciosos lo que permitirá una mejora en la extracción de los metales preciosos por cianuración.



1.5 Objetivos

1.5.1 Objetivo General

Estudiar el comportamiento de la disolución de oro y plata de un concentrado de pirita aurífero al realizar una oxidación con ozono antes de la cianuración convencional. Este estudio permitirá, posteriormente, comparar el uso del ozono frente al uso de la molienda ultrafina, con el fin de ofrecer una alternativa al procesamiento para la extracción de los metales preciosos de un concentrado de pirita.

1.5.2 Objetivos Particulares

- Determinar la disolución de oro y plata a tres concentraciones diferentes de cianuro: 1000, 2000 y 3000 ppm de CN⁻, para determinar el grado de refractariedad y observar las mejores condiciones experimentales que favorecen la disolución.
- Aplicar una oxidación con ozono al concentrado de pirita aurífero para posteriormente someterlo a un proceso de cianuración convencional a las concentraciones de 1000, 2000 y 3000 ppm de CN⁻.
- Estimar el consumo de cianuro para la cianuración convencional y utilizando ozono como tratamiento antes de la cianuración.
- Realizar una comparación entre la disolución de oro y plata para el proceso de cianuración convencional frente al uso del ozono como tratamiento oxidativo antes de la cianuración.

1.6 Organización de Tesis

La distribución de los capítulos para la organización de la tesis se realizó situando la información recabada y obtenida en 5 capítulos principales, los cuales se describen a continuación.

El capítulo 1 corresponde a la introducción general del tema de estudio, así como a la justificación e hipótesis del mismo. Se incluye también el alcance que tendrá la realización de dicho estudio así como los objetivos planteados para el cumplimiento del propósito del estudio.

Por su parte el capítulo 2 abarca el contenido referente a la bibliografía consultada en relación al tema de la tesis, partiendo de la importancia de la industria de metales preciosos como el oro y la plata en México, así como la producción de estos metales a nivel nacional e internacional, se mencionan también los principales minerales de oro y plata que se encuentran en la naturaleza, consiguientemente, se hace referencia al proceso de cianuración convencional, se presentan algunas generalidades de la



pirita aurífera así como trabajos realizados en concentrados de pirita aurífera mediante diversos pretratamientos y trabajos realizados mediante el uso de ozono.

Seguidamente el capítulo 3 corresponde a los materiales utilizados y la metodología seguida en la realización del presente estudio, se incluye el análisis granulométrico al concentrado de pirita aurífera y una caracterización mineralógica realizada a dicho concentrado. Se describen las tres metodologías utilizadas en la realización de la tesis.

Posteriormente en el capítulo 4 se engloban los resultados obtenidos en las pruebas realizadas al concentrado de pirita aurífera. Y finalmente en el capítulo 5 se describe información relevante al tema de estudio para así presentar las conclusiones a las que se llegaron de acuerdo a los resultados obtenidos.



CAPITULO 2 ANTECEDENTES

2.1 Importancia de la Industria del Oro y la Plata en México

La minería, a través de los siglos, ha formado parte de la historia y del desarrollo económico de México, siendo promotora y soporte de la expansión regional en diferentes épocas. Dentro de la industria minero-metalúrgica mexicana, la extracción de valores metálicos de metales base y metales preciosos (plomo, cobre, zinc, oro y zinc) ha tenido gran importancia debido a la creciente demanda de metales en el mercado nacional e internacional, por ser la segunda fuente generadora de divisas para el país (GFMS, Thomson Reuters, 2017).

En años recientes, México ha escalado posiciones como uno de los productores más importantes de plata y oro, ocupando el primer y noveno sitio a nivel mundial, respectivamente (*Thomson Reuters*, 2017).

2.2 Panorama Internacional

2.2.1 Oro

La producción minera mundial permaneció sin cambio con respecto a 2017, alcanzando un volumen de 104.4 millones de onzas. Las regiones de Asia (incluyendo China), Latinoamérica y África, concentraron de forma conjunta el 66% de la producción global en 2017. Por país, los 10 principales productores participaron con el 64.3% del total mundial, siendo dos de ellos Perú y México, como se muestra en la Figura 2.1.

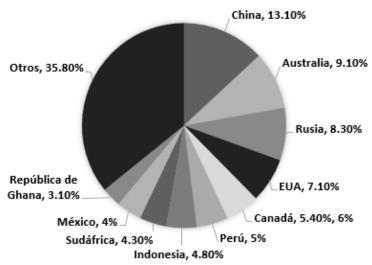


Figura 2.1. Participación de México en la producción internacional de oro en 2017, *(GFMS, Thomson Reuters, 2017)*.



2.2.2 Plata

Una gran parte de la exploración y de los desarrollos por plata ocurren al ser subproducto en depósitos de oro y cobre. De acuerdo con el informe World Silver Survey, de la firma GFMS Thomson Reuters en 2017, la producción de plata a nivel mundial registró un descenso de 4.1% respecto a 2016 alcanzando un volumen de 852.1 millones de onzas. La caída se debió principalmente a una menor producción en minas de plata primaria ubicadas en Sudamérica, Oceanía y Europa que se vieron compensadas en América del Norte. Por región, Latinoamérica es la principal productora de plata, al contribuir con más de la mitad del total mundial (55%), seguida de Asia (incluyendo China) con el 21%. Por país, la producción de los primeros 10 representa el 83.7%, México continúa siendo el principal productor de plata, seguido por Perú y China. Dentro de este grupo, resalta que cinco de ellos son de Latinoamérica. En la Figura 2.2, se presenta el panorama de la producción mundial de plata en 2017.

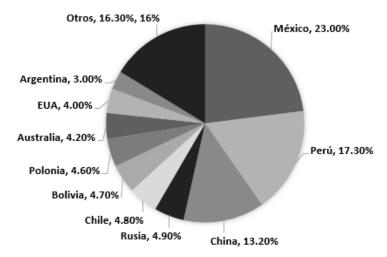


Figura 2.2. Participación de México en la producción internacional de plata en 2017 *(GFMS, Thomson Reuters, 2017)*.

2.3 Panorama Nacional

2.3.1 Oro

Con base en la información del INEGI, la producción minera nacional de oro reportó una disminución de 4% con respecto de 2016, al alcanzar un total de 4.08 millones de onzas; este volumen resulta ser casi cinco veces el correspondiente al año 2000 (848 mil onzas); permitiendo que México se mantenga como noveno productor de oro en el mundo. Tres empresas produjeron el 42% de la producción minera nacional de oro en 2017, Fresnillo PLC fue el principal productor, seguido de Goldcorp y Agnico Eagle Mines. La Figura 2.3 presenta los estados con mayor producción de oro a nivel



nacional durante el 2017, donde se muestra que Sonora (33.30%), Zacatecas (16.60%), Chihuahua (16.50%), Guerrero (11.90%) y Durango (9.20%) son los principales estados productores de oro.

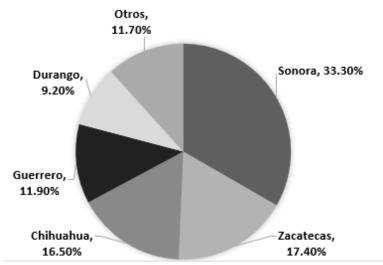


Figura 2.3. Participación porcentual de los principales estados productores de oro en México en 2017 (INEGI, 2017).

2.3.2 Plata

De acuerdo con el INEGI en 2017, la producción minera de plata fue de 187 millones de onzas. Por empresa, Fresnillo plc es el productor nacional y mundial más importante, le siguen Goldcorp y Peñoles. De acuerdo con la Figura 2.4, se observa que Zacatecas (42.10%), Chihuahua (17.00%), Durango (11.70%), Sonora (7.00%) y Oaxaca (5.00%) son los principales estados productores de plata en México en el año 2017.

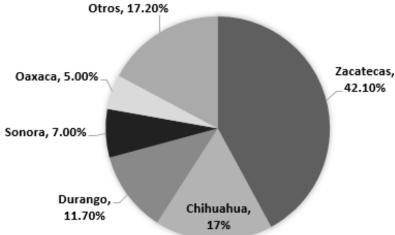


Figura 2.4. Participación porcentual de los principales estados productores de plata en México 2017 (INEGI, 2017).



En Tabla 2.1 se presenta un resumen de la producción nacional por entidad de oro y plata durante el año 2017.

Tabla 2.1. Resumen de la producción nacional de metales preciosos por entidad en 2017 (INEGI, 2017).

Estado	Kilogr	amos
	Oro	Plata
Aguascalientes	533	38226
Baja California	2414.8	22660
Coahuila de Zaragoza	0	152312
Chihuahua	20882.1	990091
Durango	117212.9	682622
Guanajuato	2145.4	128994
Guerrero	15143.2	26922
Hidalgo	67.9	69420
Jalisco	557.3	108339
México	719.7	202980
Michoacán de Ocampo	148.9	157
Nayarit	163.6	4115
Oaxaca	2611	288858
Querétaro	444.7	20159
San Luis Potosí	2041.3	152502
Sinaloa	2845.7	68527
Sonora	42290.4	408842
Zacatecas	22098.4	2449308

2.4 Consideraciones Mineralógicas del Oro y la Plata

El oro se encuentra en la naturaleza principalmente en depósitos de oro nativo, en solución sólida con plata (electrum), y en teluros; estos se encuentran en la naturaleza como oro primario en la roca in situ (*Puente, 2018*). El oro nativo aparece también en gran cantidad de yacimientos de minerales metálicos sulfurados de menas polimetálicas, tales como: cobre, plomo, zinc, hierro, especialmente, en menas de yacimientos de cobre porfíriticos. El oro en forma de teluros, se le encuentra formando depósitos vetiformes, generalmente, teluros de oro y plata, a menudo acompañado de oro nativo y de los sulfuros de fierro. Yacimientos con minerales con ganga carbonácea pueden presentar grafito, restos orgánicos, raíces, etc. Estos materiales pueden adsorber el oro disuelto, que se pierde entonces entre los residuos. Por lo cual, es necesario un pre-tratamiento para eliminarlos como: flotación del carbón, oxidación de la materia carbónacea (*Villanueva, 1992*). La Tabla 2.2 enlistan algunos de los principales minerales de oro.



Mineral	Fórmula	Mineral	Fórmula
Oro nativo	Au	Amalgama	Au₂Hg₃
Oro Electrum	(Au, Ag)	Calaverita	AuTe ₂
Cuproaurita	(Au, Cu)	Muthmannita	(Ag, Au)Te
Tetraauricuprita	Cu₃Au	Krennerita	(Au, Ag)Te ₂
Auricuprita	CuAu	Silvanita	(Au, Ag)Te ₄
Cobre electrum	(Au, Ag, Cu)	Petzita	Ag₃AuTe₂
Rozkhovita	(Cu, Pd)₃Au₂	Kostovita	AuCuTe₄
Porpezita	(Au, Pd)	Montbrayita	(Au, Sb)₂Te₃
Oro paladio	(Au, Pd)	Nagyagita	Pb₅Au(Te, Sb)₄S₅
Rhodita	(Au, Rh)	Bessmertnovita	Au₄Cu(Te, Pb)
Oro iridio	(Au, Ir)	Bilibinskita	Au ₃ Cu ₂ PbTe ₂
Oro platino	(Au, Pt)	Bogdanovita	Au ₅ (Cu, Fe) ₃ (Te, Pb) ₂
Oro bismuto	(Au, Bi)	Uytenbogaardtita	Ag_3AuS_2
Maldonita	Au ₂ Bi	Aurostibita	$AuSb_{2 }$

Tabla 2.2. Principales minerales de oro (*Pacheco, 2017*).

Otra forma en la que el oro se presenta es el *oro invisible*; oro nativo con tamaños de alrededor de 0.1 µm, el cual está diseminado en forma de solución sólida o inclusiones en los minerales sulfurosos y sulfosales *(Chryssoulis y McMullen, 2005; Yannopoulos, 1991)*.

Las dos especies de sulfuros metálicos en las que el oro invisible esta preferentemente asociado son la pirita (FeS₂) y la arsenopirita (FeAsS). También, puede estar presente en bajas concentraciones en otros sulfuros y sulfosales, tales como pirrotita (Fe_{1-x}S), calcopirita (CuFeS₂), bornita (Cu₅FeS₄), galena (PbS), lollingita (FeAs₂), estibinita (Sb₂S₃) y tetraedrita (Cu₁₂Sb₁₄S₁₃). No obstante, la presencia de oro invisible en estos últimos minerales no constituye concentraciones de importancia económica en comparación a las concentraciones de oro asociadas a pirita y/o arsenopirita (*Monroy y col., 1995*).

Por otra parte, la plata, desde el punto de vista químico, es uno de los metales pesados y nobles; desde el punto de vista comercial, es un metal precioso, ahora considerado industrial. La plata es un elemento escaso en la naturaleza, de la que representa una parte en 10 millones en la corteza terrestre.

La plata nativa es de ocurrencia rara y está distribuida ampliamente en pequeñas cantidades. Puede ser de origen primario asociada a otros minerales de plata, pero en general es claramente secundaria formada por la acción de vapores de agua caliente o del oxígeno sobre sulfuros de plata, o por la acción de sulfuros metálicos o arseniuros sobre el cloruro de plata entre otras acciones (SGM, 2015).

También se puede encontrar en estado nativo, aunque generalmente se encuentra en minerales con contenidos de azufre (argentita, Ag₂S), arsénico (proustita, Ag₃AsS₃), antimonio (pirargirita, Ag₃SbS₃) o cloro (plata córnea, AgCl) siendo sulfuros y



sulfosales su forma principal, la mayor parte de su producción aproximadamente las tres cuartas partes se obtiene como un subproducto, sobre todo en los concentrados de cobre y plomo. En la Tabla 2.3 se muestran los principales minerales de plata (SGM, 2015), de acuerdo a Gasparrini las especies mineralógicas de plata suman más de 200.

Tabla 2.3. Principales minerales de plata (SGM, 2015).

Mineral	Fórmula	Mineral	Fórmula
Plata nativa	Ag	Miargirita	(AgSbS ₂)
Acantita	(Ag ₂ S)	Moschellandsbergita	(Ag ₂ Hg ₃)
Aguilarita	(Ag ₄ SeS)	Pavonita	$(AgBi_3S_5)$
Alargento	$(Ag_{1-x}Sb_x)$	Petzita	(Ag₃AuTe₂)
Andorrita	$(AgPbSb_3S_6)$	Pearceíta	Cu(Ag,Cu) ₆ Ag ₉ As ₂ S ₁₁
Argirodita	(Ag_8GeS_6)	Pirargirita	(Ag_3SbS_3)
Balkanita	(Ag₅Cu ₉ HgS ₈)	Pirquitasita	(Ag_3ZnSnS_4)
Boleíta	(KAg ₉ Pb ₂₆ Cu ₂₄ Cl ₆₂ (OH) ₄₈)	Polibasita	Cu(Ag,Cu) ₆ Ag ₉ Sb ₂ S ₁₁
Bromargirita	(AgBr)	Quetzalcoatlita	$(Cu)_3Zn_6(Te)_2O_{12}(OH)_6*(Ag,Pb)CI$
Querargirita	(AgCI)	Routhierita	$Ti(Cu,Ag)(Hg,Zn)_2(As,Sb)_2S_6$
Cuadratita	$(Ag(Cd,Pb)AsS_3)$	Samsonita	$(Ag_4MnSb_2S_6)$
Discrasita	$(Ag_{3+x}Sb_{1-x})$	Silvanita	(Ag,Au)Te₄
Estefanita	(Ag_5SbS_4)	Sternbergita	$(AgFe_2S_3)$
Eugenita	$(Ag_{11}Hg_2)$	Schachenerita	$(Ag_{1.1}Hg_{0.9})$
Fettelita	$(Ag_{24}HgAs_5S_{20})$	Stromeyerita	(CuAgS)
Freirbergita	$(Ag_6Cu_4Fe_2Sb_4S_{13})$	Proustita	Ag₃AsS₃
Jalpaíta	(Ag₃CuS₂)	Stutzita	$(Ag_{5-x}Te_3)$
Krennerita	$(Au,Ag)Te_2$	Uchucchacuaíta	$(AgMnPb_3Sb_5S_{12})$
Lengenbachita	(Ag ₄ Cu ₂ Pb ₁₈ As ₁₂ S ₃₉)	Uytenbogaardtita	(Ag₃AuS₂)
Marrita	(AgPbAsS ₃)	Yodargirita	(AgI)
Matildita	(AgBiS ₂)	Weishanita	$(Au,Ag)_{1.2}Hg_{0.8}$
Mckinstryíta	$(Ag,Cu)_2S$		

2.5 Depósitos de Oro

Las rocas de la corteza están constituidas de minerales que contienen elementos naturales. Con excepción de algunos de los elementos más comunes como él sílice o el calcio, sus cantidades son tan bajas que representan un problema de extracción para el uso humano. Afortunadamente, la corteza de la tierra no es toda homogénea, existen de un lugar a otro, grandes variaciones en las concentraciones de los diferentes elementos y minerales. Estas variaciones son causadas por la acción y reacción de la variedad en los procesos de formación de rocas, y cuando estos procesos producen una inusual concentración de minerales en un punto dado, el resultado es un depósito mineral.



Gran parte de los yacimientos auríferos se originaron por emanaciones ígneas o concentraciones superficiales. Unos cuantos depósitos de oro se formaron por metasomatismo de contacto, la mayor parte de los filones fueron formados por soluciones hidrotermales, los depósitos más importantes de oro pertenecen a uno los siguientes tipos:

- a) Depósitos de placer jóvenes,
- b) Depósitos en los que la roca huésped son conglomerados de cuarzo (tipo Witwatersrand),
- c) Depósitos diseminados, huésped-sedimentos (tipo Carlin),
- d) Depósitos en los que la roca huésped lo son formaciones de bandas-hierro,
- e) Depósitos relacionados intrusión
- f) Depósitos lodo.

Depósitos de Placer: Los placeres han sido la principal fuente de oro por miles de años, reflejando su extremadamente alta gravedad específica y su resistencia al intemperismo. La concentración mecánica ha producido la inmensa riqueza del oro de placer en todas las regiones no glaciadas del mundo.

El oro por sus características de peso y estabilidad química es ideal para formar placeres, se conocen muchos tipos de placeres, pero los de significado económico son principalmente los aluviales de valles y terrazas. Los placeres aluviales resultan de la destrucción de los depósitos de raíz de oro por el intemperismo y la erosión. Los fragmentos de oro de 0.3-0.5 mm se depositan muy cercanos al depósito, mientras que los fragmentos más finos tienden a dispersarse hasta por una distancia de 15 km de su fuente. Las vetas de cuarzo con oro son ideales para producir placeres, mientras que las vetas que contienen cuarzo-plata-oro-sulfuros de origen hidrotermal vulcanogénico presentan fragmentos de oro tan pequeños que se dispersan y no forman placeres económicos.

Los placeres se conocen en muchos países y pueden ser considerados peleoplaceres o recientes, si bien estos últimos son los más abundantes, también pueden ser continentales o cercanos a las costas. En diferentes épocas ha habido fiebre de oro que son provocadas por placeres encontrados por gambusinos, v.g., en Liberia, Veta Madre de California, Nome en Alaska, Witwatersrand en África del Sur, Bendigo-Ballarat en Australia, Jacobina en Brasil, Tarkwa en Ghana, Klondyke, Blind River en Canadá y también en la India. Los placeres han sido los principales productores de oro de placer, y pese a que muchos de estos fueron explotados hacia finales del siglo XIX. Los placeres aluviales terciarios han contribuido con aproximadamente 25% del oro producido, y sí los depósitos del tipo Witwatersrand se aceptan como paleoplaceres, entonces casi dos tercios de la producción de oro provienen de esta fuente, los grandes



<< gigantes>> de estos, de los que su producción ha sido de más de cuatro (4) millones de onzas se encuentran casi agotados, sus grados promedio oscilan entre 0.10-3.0 ppm (Boyle, 1979).

Depósitos Epitermales: consisten de vetas auríferas y diseminaciones que fueron formadas por soluciones hidrotermales más frías de 250 °C que circularon a través de partes de la corteza relativamente bajas. Pueden ser divididos en depósitos adulariasericita y sulfato-ácido, fueron formados de muchos tipos diferentes de soluciones hidrotermales (Kesler, 1994).

Los depósitos de adularia-sericita su formaron cerca de soluciones hidrotermales neutras y son caracterizados por estos dos minerales. Los metales preciosos en estas vetas ocurren en zonas llamadas "clavos" que probablemente se formaron en niveles donde el fluido hidrotermal hervía o se mezcló con agua subterránea baja. Especialmente clavos de alta ley, que son llamados *bonanzas*, están entre los minerales más ricos conocidos. Las vetas consisten en capas de cuarzo y otros minerales que fueron depositados por sucesivos pulsos de solución hidrotermal compuesta en su mayor parte de agua meteórica que circulaba a profundidad, fue calentada por sucesivas intrusiones, y pasando a través de un sistema de fracturas solidifico y formo vetas. Estos magmas también pudieron haber contribuido con aguas magmáticas a los sistemas intermitentemente. La plata es más abundante que el oro en muchos de estos yacimientos, y puede ser el elemento económico dominante.

Yacimientos de oro microscópico hospedados en sedimentos aparecen de esta forma cuando las aguas epitermales o salmueras pasan a través de calizas carbonatadas. El oro está diseminado a través de la caliza alterada en estos depósitos, y el grano es tan fino que no puede ser detectado con microscopios ópticos ni electrónicos, de ahí el nombre de yacimientos de oro microscópicos.

Yacimientos de sulfato-ácido que se formaron de soluciones hidrotermales ácidas, están caracterizados por minerales como alunita y pirofilita. Estas soluciones hidrotermales debido a su acidez y a su relativa gran concentración de gases como el CO₂, SO₂ y HCI, fueron probablemente liberados de sucesivas intrusiones para posteriormente enfriar y cristalizar. Muchos depósitos sulfato-ácido están restringidos a pequeños sistemas de fracturas que pueden tener canales para que estos gases asciendan.

Yacimientos de manantiales calientes se forman donde la adularia-sericita o los fluidos ácido-sulfato alcanzan la superficie para formar manantiales calientes. Los manantiales calientes están usualmente rodeados por depósitos ricos en sílice conocidos como *sinter* o por depósitos ricos en carbonato conocidos como *travertino*.



Como estos depósitos se forman en la superficie, son fácilmente removidos por erosión.

Aquellos depósitos epitermales, en los que los principales elementos económicos lo son el oro y la plata, sus características relevantes se pueden a resumir según los siguiente, los principales minerales de mena en veta son oro nativo y plata, electrum, acantita (argentita) sulfosales que contienen As y Sb, y pirita-Au. Como principales metales base asociados; generalmente concentrados por debajo del horizonte de metales preciosos, se tienen: esfalerita, galena, y calcopirita o enargita. El cuarzo y la calcita son los minerales de ganga más abundantes en las venas. Los depósitos asociados a rocas volcánicas alcalinas (v.g. Cripple Creek y Colorado, USA; Emperator, Fiji), pueden contener apreciables cantidades de minerales de telururos, tales como: calaverita (AuTe₂), krenerita (AuTe₂), montbrayita (Au₂Te₃) y silvanita ((Au, Ag)Te₄) (*Misra, 2000*).

Depósitos Mesotermales: consisten de vetas de cuarzo auríferas que se formaron a niveles profundos de la corteza. Fueron depositados por fluidos más calientes que 250 °C y están usualmente rodeados por rocas alteradas que contienen calcita y otros carbonatos, indicando que las soluciones fueron ricas en CO₂. Estos depósitos son encontrados en tres diferentes edades geológicas, que dan las bases para dividir a estos depósitos en tres grupos: intrusitos, en roca encajonante verde (clorita), y turbidina como roca encajonante.

Vetas intrusivas mesotermales son las más simples del grupo. Consisten de vetas de cuarzo con oro, plata, y sulfuros base que se formaron alrededor de intrusiones félsicas que fueron emplazadas a una profundidad de 5 kilómetros o más en la corteza. Los fluidos que formaron estas vetas son casi seguro una mezcla de agua magmática de la intrusión y agua meteórica profunda. En muchas partes del mundo, este sistema de vetas no es suficientemente grande para ser una fuente principal de oro.

Vetas mesotermales en roca encajonante verde (clorita), y turbidina probablemente formados a niveles profundos, posiblemente a más de 10 kilómetros. Las vetas hospedadas en roca verde son así llamados porque son encontrados en rocas volcánicas máficas metamorfoseadas que contienen el mineral verde clorita (Kesler, 1994). Muchos depósitos de tipo roca verde son de edad arcaica o proterozoica y son encontrados como vetas de cuarzo de gran concentración en fracturas principales de la corteza con cientos de kilómetros de longitud y muchos kilómetros de profundidad.

Referente a los depósitos hospedados en turbidina son encontrados en secuencias sedimentarias anchas conocidas como turbidinas, que se formaron por erosión de estas rocas volcánicas. En muchos de estos depósitos, el oro está concentrado y diseminado en rocas adyacentes ricas en fierro en vez de estar en vetas, y es



depositado cuando los iones complejos de sulfuros en la solución reaccionan con el fierro para depositar minerales de sulfuros de fierro, removiendo el azufre de los iones complejos.

El origen de los depósitos de oro tiene su explicación; como en los procesos hidrometalúrgicos, a partir de la química de soluciones, específicamente de condiciones de precipitación que originan que este deposite. El oro, esencialmente tiene dos estados de oxidación +1 y +3. El primer estado es estable en condiciones de temperatura y presión moderadas, y es el que controla el transporte y precipitación en los sistemas de formación de depósitos hidrotermales (*Misra, 2000*). El Au⁺¹ es capaz de formar complejos estables con halógenos y otros aniones, sobresaliendo: Cl⁻ ($AuCl_2^-$, $AuCl_4^3$ y posiblemente $AuClOH^-$) y HS^- ($Au(HS)_2^-$, $HAu(HS)_2^0$, $Au(HS)^0$). No obstante, sin lugar a dudas el complejo $Au(OH)_2^-$, es el predominante a las actividades y E_h que predominan en aguas frescas y de mar.

Estudios de Sewar (1973) y Hayashi (1991), indican que la importancia de los complejos de cloro en comparación con los de bisulfuro dependen de temperatura, pH, salinidad, pH, f_{O_2} y concentración de Cl⁻ y S⁼, en general los complejos de cloro son estables en condiciones ácidas y oxidantes, en las que el azufre se encuentra como bisulfato y sulfato (HSO_4^- y SO_4^{2-}), mientras que los complejos de sulfuro son estables en condiciones alcalinas y reductoras, en donde el azufre se encuentra como H_2S y HS_7^- , ver Figura 2.5 (Sewar, 1973; Hayashi y Ohmoto, 1991).

La precipitación de oro dependerá del complejo predominante, así en el caso de complejos de oro, la reacción sería:

$$4 \text{ AuCl}_{2}^{-} + 2 \text{ H}_{2} \text{ O} \square$$
 $4 \text{ Au}_{(s)}^{o} + 8 \text{ Cl}^{-} + 4 \text{ H}_{(ac)}^{+} + \text{ O}_{2}$ Ec. 2.1

Esta reacción indica que el oro precipitará por un aumento del pH, disminución en la concentración de Cl⁻ (sea por mezclado de fluidos o ebullición) la fugacidad (tendencia de una sustancia a escapar de una fase en la cual existe por efectos de algún proceso quimico), actividad del O₂. Por su parte la precipitación de oro a partir de sus complejos de bisulfuro, tendrían como ecuaciones,

$$4\,\text{Au}(\text{HS})_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4\,\text{H}_{(\text{ac})}^+ \Box \quad 4\,\text{Au}_{(\text{s})}^0 + 8\,\text{H}_2\text{S}_{(\text{ac})} \qquad \qquad \text{Ec. 2.2}$$

$$HAu(HS)_{2}^{0} + 0.5H_{2(ac)} \Box 4Au_{(s)}^{0} + 2H_{2}S_{(ac)}$$
 Ec. 2.3

en estos casos la precipitación de oro ocurrirá como resultado de la disminución de la actividad del ácido sulfhídrico a_{H_as} o del oxígeno.



En los depósitos epitermales, en donde no hay evidencia de ebullición de agua, el patrón de reacciones químicas que explican las mineralizaciones de oro envuelve una combinación de mezcla de fluidos, enfriamiento, dilución y oxidación, siendo una de las reacciones de precipitación la dada por la ecuación siguiente.

$$Au(HS)_{2}^{-}+FeO+H^{+}\Box FeS_{2}+Au^{\circ}+H^{2}O+1/2H_{2}$$
 Ec. 2.4

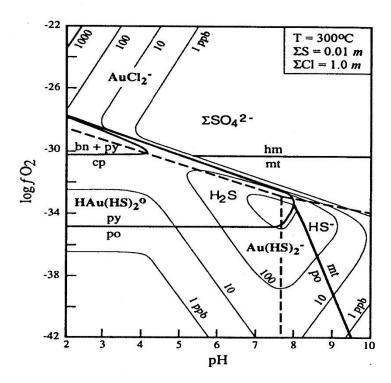


Figura 2.5. Contornos de estabilidad de oro, en función de la fugacidad de oxígeno (f_{02}) y pH a la temperatura de 300 °C, en soluciones acuosas, conteniendo $\Sigma S = 0.01 \, \text{m}$ y $\Sigma \, \text{CI} = 1.0 \, \text{m}$ (*Hayashi y Ohmoto, 1991*).

2.6 Cianuración

La lixiviación es un proceso químico antiguo, el cual envuelve la disolución del ingrediente soluble(s) contenido en un material solido por un sistema disolvente. En una situación ideal, la lixiviación da lugar a dos fracciones: una es el material sin valor que es en gran parte libre de minerales de valor y se destina principalmente a su confinamiento como desecho, mientras que el otro es la solución con el metal disuelto (Canseco, 2015).

Así, la cianuración ha sido el método más utilizado para extraer oro y plata de las menas que los contienen, gracias a su selectividad su eficiencia y al bajo costo del proceso, desde el principio del siglo XX. El proceso químico consiste en la disolución de los metales preciosos en soluciones alcalinas diluidas de cianuro (de sodio o potasio) y aireadas adecuadamente.



De acuerdo con el grado de recuperación en el procesamiento de menas de oro, La Brooy (1994) clasifica de la siguiente manera la ruta de procesamiento en menas de oro:

- a) Liberables por molienda
 - Óxidos
 - Sulfuros
- b) Complejas
 - Consumidores de cianuro
 - Consumidores de oxígeno
 - Pre-robo
- c) Refractarias
 - Altamente refractarias
 - Semi refractarias

El proceso de cianuración tal y como se conoce en la actualidad fue patentado entre 1887 y 1888 por McArthur y los hermanos Forrest (*Shiemaker, 1984*). Este proceso de disolución es considerado como un proceso electroquímico (*Habashi, 1969*), en el cual el oxígeno es reducido a iones hidroxilo, y el oro (plata, argentita o sus sulfosales) se oxida y se compleja con el cianuro. La Figura 2.6 muestra la transferencia de electrones del oro sólido al oxígeno disuelto.

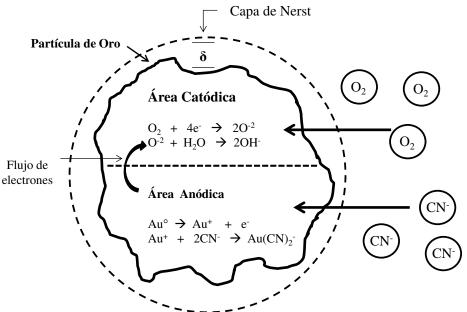


Figura 2.6. Mecanismo electroquímico de la disolución de oro en soluciones de cianuro (*Haque*, 1992).

Oxidación:

$$Au \rightarrow Au^+ + e^-$$
 Ec. 2.5



$$Au^+ + 2 CN^- \rightarrow Au (CN)_2^-$$
 Ec. 2.6

Reducción:

$$O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{-2}$$
 Ec. 2.7 $O^{-2} + H_2O \rightarrow 2OH^-$ Ec. 2.8

Siendo la reacción total:

$$2 \text{ Au} + 4 \text{ CN}^{-} + \frac{1}{2} \text{ O}_{2} + \text{H}_{2}\text{O} \rightarrow 2 [\text{Au} (\text{CN})_{2}]^{-} + 2\text{OH}^{-}$$
 Ec. 2.9

La cianuración de oro y plata son reacciones heterogéneas y pueden ser interpretadas en términos de diagramas de Pourbaix Eh/pH. La Figura 2.7 muestra los diagramas Eh/pH para los sistemas Au-H₂O y Au-CN-H₂O a 25 °C, respectivamente.

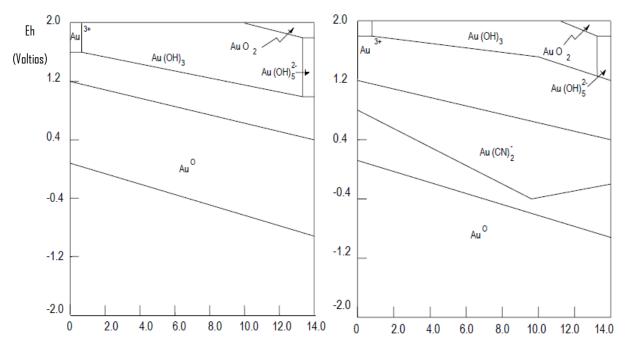


Figura 2.7. (a) Diagrama EH/pH para el sistema Au-H₂O a 25 °C: Concentración de Au = 10^{-3} mol/L y (b) diagrama EH/pH para el sistema Au-CN-H₂O a 25 °C: Concentración de Au = 10^{-3} mol/L (Elorza, 2015).

La Figura 2.7 indica que el potencial de oxidación para la disolución de oro en un medio acuoso es de 1.4 V a pH de 0 (Ec. 2.10) y de 1.2 V a pH de 10. Además, se observa que, cuando el cianuro (CN^-), agente complejante, está presente en el medio acuoso, el potencial de oxidación del oro a pH de 0 es 0.60 V (Ec. 2.13) y a pH de 10 de - 0.4 V. Como la cianuración convencional e conducida a pH's de 10 o más, un medio ligeramente oxidante será suficiente para disolver el oro. Lo anterior puede ser conseguido aplicando aire u oxígeno como oxidante. Asimismo, se observa que los potenciales de disolución de oro a todos los pH's están por debajo o por encima de los



potenciales de oxidación y reducción del agua (Ec. 2.11 y Ec. 2.12), es decir son estables en medio acuoso.

$Au^0 = Au^{3+} + 3 e^{-}$	E^0 =1,40 V	Ec. 2.10
$2 H_2O=O_2+4 H^++4 e^-$	E^0 =1,23 V	Ec. 2.11
H ₂ =2 H ⁺ +2 e ⁻	E ⁰ =0,00 V	Ec. 2.12
$Au^0+2 CN^-=Au(CN)_2-+e^-$	E ⁰ =0,60 V	Ec. 2.13

Es además evidente de la Figura 2.7 que, la región de solubilidad del oro como $Au(CN)_2$ se extiende tanto a las regiones ácidas como a las básicas. No obstante, debido al alto valor del pK_a (9.4) del HCN y su extrema toxicidad, generalmente la cianuración es conducida en un rango de pH's entre 10 y 12. Además, el HCN es un ácido débil, y por lo tanto la concentración de CN se incrementa con el incremento de pH (*Elorza, 2015*).

$$CN^- + HOH \rightarrow HCN + OH^-$$
 Ec. 2.14

El proceso convencional de cianuración utiliza oxígeno que se encuentra en el aire como oxidante y al ion CN⁻ como agente complejante (*Salinas y col., 2004*). Entre los varios factores que se deben controlar para conseguir que el proceso de cianuración sea eficiente principalmente son:

- Concentración de cianuro en la solución. Un incremento en la concentración de cianuro genera una mayor velocidad de disolución del oro, este comportamiento se mantiene hasta llegar a un valor máximo, sobre el cual el efecto de la concentración en la velocidad de disolución puede ser nulo o incluso negativo (Yamashiro, 2012).
- Concentración de oxígeno. El principal problema radica en la limitada solubilidad que tiene esta especie en el agua, para tener una referencia, a 25 °C y 1 atm se tiene una solubilidad de oxígeno en agua de 8.2 mg/L (Carrillo, 2013). De acuerdo con Deschenes, en las últimas dos décadas, uno de los avances de cianuración lo ha sido la introducción o uso de oxígeno líquido, su uso permite disponer de una mayor concentración de oxígeno disuelto, ello debido a que la transferencia de masa líquido-líquido es más alta que la aire-líquido (Deschenes, 2016).
- **pH del sistema.** Se recomienda mantener la solución del cianuro y todo el sistema a pH mayor que 9.3, ya que a partir de ese valor el cianuro se presenta casi enteramente como ion CN⁻.
- Temperatura. A mayor temperatura se mejora la velocidad de difusión y la actividad de los elementos reactantes, sin embargo, temperaturas mayores



de 80 °C, reducen significativamente la concentración de oxígeno disuelto, lo que se manifiesta en una disminución en la recuperación.

- Agitación de la pulpa. La agitación permite generar dos efectos, el primero permite el ingreso de oxígeno al sistema durante todo el proceso y el segundo, la intensidad de la agitación disminuir la capa límite que rodea los granos del mineral.
- **Densidad de la pulpa.** Afecta directamente al consumo de reactivos y al tiempo del proceso, es decir, que incide directamente en los costos.
- Presencia de cianicidas. Se puede considerar como cianicidas a aquellos elementos presentes en el mineral que reaccionan con el cianuro, por lo que generan competencia entre reacción y consumos innecesarios de cianuro; disminuyendo de esta forma la disolución de oro y plata. Entre los principales agentes cianicidas que afectan al oro tenemos al cobre (Pacheco, 2017).

2.6.1 Recuperación de Oro de las Soluciones Ricas de Cianuro

La recuperación de oro a partir de las menas se ha llevado a cabo desde hace muchos años, y diversas técnicas han sido desarrolladas a través del tiempo, tanto para la recuperación de oro mediante amalgamación, lixiviación con especies de cloro o cianuro, así como para la recuperación final del mismo, siendo las más conocidas en esta segunda etapa la adsorción en carbón activado y la cementación con zinc (Mancheno y Muñoz, 2009). La primera es altamente recomendable cuando la soluciones contienen principalmente oro, mientras que la segunda; cementación con polvo de zinc, es recomendable para soluciones ricas en las que la relación Ag:Au es de 50 a 70:1.

2.6.1.1 Cementación con Zinc (Merril-Crowe)

El principio de la precipitación de metales preciosos contenidos en soluciones de CN-empleando polvo de zinc, está basado en el hecho de que el oro y la plata son más electronegativos respecto al zinc, ocurriendo un reemplazo electroquímico del oro y la plata por el zinc, seguido por el desplazamiento del hidrógeno del agua por el sodio según la siguiente reacción (*Azareño, 2012*):

$$2Au(CN)_{2}^{-}+Zn^{o}+4CN^{-}\rightarrow 2Au^{o}+4CN^{-}+Zn(CN)_{4}^{2-}$$
 Ec. 2.15

El polvo de zinc es agregado en cantidades de 0.6 a 1.5 partes de zinc por una parte de oro o plata (1 a 1 es una proporción adecuada para plata). El zinc a usar debe ser de alta calidad (95%), porcentajes menores requerirán mayores adiciones de zinc.



La formación de zinc sólido es indeseable porque el producto recubre la superficie de zinc, causando pasivación e inhibiendo la precipitación de los metales preciosos (Ver Figura 2.8). Resulta entonces de vital importancia cuidar el pH, así como las concentraciones de cianuro y zinc (*Elorza*, 2016).

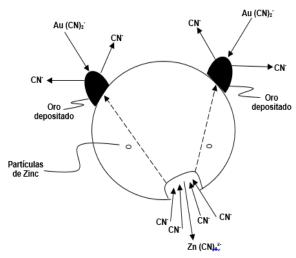


Figura 2.8. Representación del mecanismo de precipitación de oro con zinc (*Habashi*, 1997).

2.6.1.2 Adsorción con Carbón Activado

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

En el caso específico de la adsorción del oro en carbón activado, éste actúa como adsorbente, mientras que el adsorbato es el complejo aurodicianuro, $Au(CN)_2^-$. La interacción entre adsorbente y adsorbato se debe a la formación de enlaces químicos, también llamada quimisorción, o a la adsorción física, provocada por las fuerzas de Van der Waals, en la cual el peso molecular o polaridad de las moléculas provoca que éstas sean atraídas con mayor o menor fuerza frente a otras.

La agitación favorece la difusión del oro en fase líquida a través de la capa límite sólidolíquido, permitiendo el acceso del metal a la superficie del carbón. En contraste, la presencia de sólidos en la solución altera el proceso de adsorción, puesto que éstos impiden una adecuada transferencia de masa, alterando de este modo la eficiencia de



la agitación. La Figura 2.9 representa el proceso de difusión del complejo aurodicianuro en los poros del carbón activado (Mancheno y Muñoz, 2009).

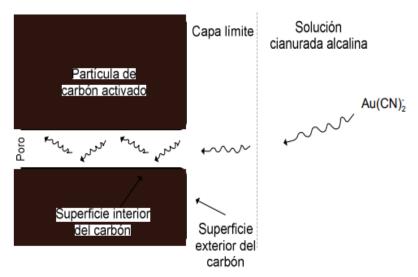


Figura 2.9. Diagrama de la difusión del complejo aurodicianuro en los poros del carbón activado (*Mancheno y Muñoz, 2009*).

2.7 Metodologías Para Describir o Conocer el Comportamiento de los Metales Preciosos

Cuando se extrae oro, las bajas recuperaciones generalmente están asociadas no con la insolubilidad del oro mismo sino con su tamaño, es decir las bajas extracciones son resultados del tamaño fino, el que no siempre es expuesto a través de los tamaños de molienda normales. Cuando estos tamaños son del orden de los 2 micrones lo recomendable será la aplicación de métodos de rompimiento químico. La tostación y otras técnicas, aunque costosas, convierten los sulfuros de pirita y arsenopirita en fases menos estables de manera que entonces oro y plata pueden ser extraídos.

En el caso de la plata, la situación es más complicada, ya que dado el gran número de especies se hace necesario la correcta identificación de éstas a fin de establecer una estrategia para mejorar la recuperación. Una vez que se tiene la identificación de especies se procederá a la selección y prueba de reactivos. Las recuperaciones se optimizarán mediante la variación de condiciones. La Figura 2.10, resume la manera de abordar los estudios asociados con minerales de plata (Gasparrini, 1993).

Gasparrini, 1993, propuso que, en el desarrollo y diseño de un proceso de tratamiento para una mena o producto de plata, se siga el diagrama de flujo de la Figura 2.10.



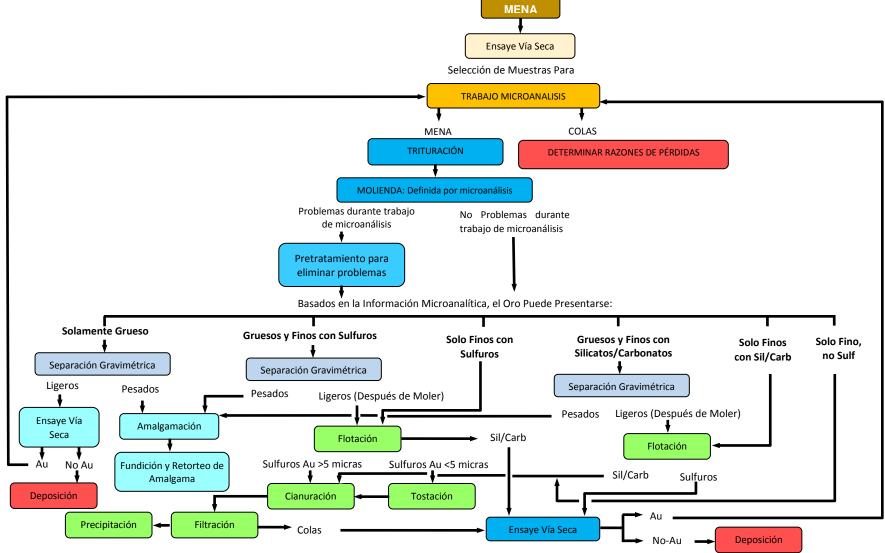


Figura 2.10. Métodos de recuperar y extraer metales preciosos, la información microanalítica define el curso que se deberá dar al trabajo experimental *(Gasparrini, 1993)*.



Asimismo, sugiere que, en el desarrollo y diseño de procesos a través de la mineralogía aplicada siempre deben mantenerse en mente dos puntos fundamentales: (1) todas las técnicas analíticas son complementarias, ninguna por sí misma proveerá de una caracterización completa y (2) compete al mineralogista seleccionar las técnicas e interpretar los resultados obtenidos, mientras al metalurgista corresponderá aplicar los resultados con el fin de obtener una mayor recuperación.

La determinación de plata en muestras requiere una particular atención y exactitud por varias razones: i) porque debido a sus propiedades de acomodarse fácilmente en la red de muchos minerales, puede ocurrir en mayor o menor cantidad en más de una especie mineral en la misma probeta; ii) en una mena particular, la plata puede ocurrir en minerales que comúnmente no contienen el elemento, por ejemplo, minerales secundarios de cobre tales como bornita, calcocita o covelita; iii) comúnmente los minerales de plata como la tetrahedrita no necesariamente presentan plata y iv) pequeñas cantidades de plata en un mineral no son detectadas por métodos convencionales como microscopía o difracción de rayos X (Gasparrini, 1993).

La Figura 2.11 muestra una metodología moderna y más compacta que la propuesta en 1993, un estudio completo del comportamiento del oro-plata no siempre es posible, ello por razones de tiempo y de costos.

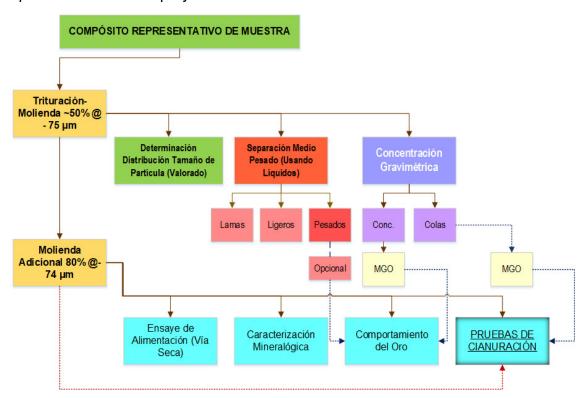


Figura 2.11. Opciones de trabajo-pruebas para definir el comportamiento de oro y/o plata (*Coetzee et al., 2011*).



Además de Gasparrini, muchos han sido los investigadores que han propuesto metodologías para definir los procesos de extracción para oro-metales preciosos, salvo algunas diferencias, todos ellos coinciden en que el conjunto o conglomerado mineral determina el desempeño de todos los procesos químicos y físicos involucrados en la extracción de los metales preciosos (*Lorentzen, 1995; Coetzee et al., 2011*), siendo crucial caracterizar exactamente la naturaleza mineralógica de la mena o material a procesar.

2.8 Minerales Refractarios

La lixiviación de las menas no refractarias de oro puede realizarse directamente obteniéndose buenos rendimientos; sin embargo, cuando se tratan menas refractarias es necesario realizar un pretratamiento, en la mayoría de los casos oxidativo, de dichas menas con el fin de oxidar, entre otros, los sulfuros, teluros y los materiales carbonáceos presentes en dichas menas antes de proceder a la lixiviación (Ros, A. 2017).

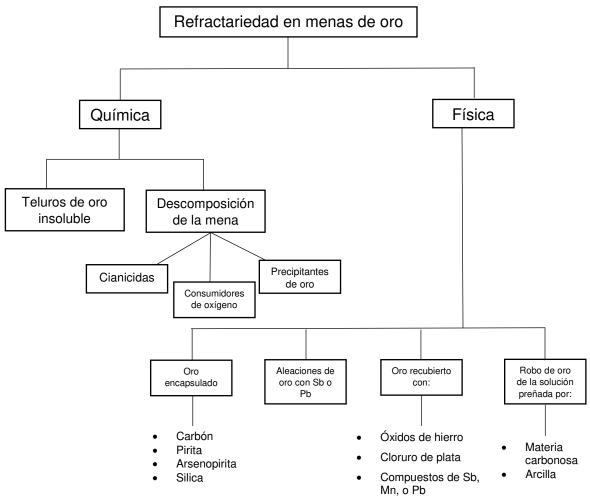


Figura 2.12. Clasificación de la refractariedad (Yannopulos 1991).



A continuación, se enlistan tres definiciones de mena refractaria. La primera definición nos dice que: "Los minerales de oro refractarios son menas no oxidadas o parcialmente oxidadas que contienen principalmente materiales carbonáceos, sulfuros y/o teluros" (Gasparini, 1983). Como segunda definición se tiene a Yannopoulos (1991), quien propone una clasificación a partir del origen que tiene la refractariedad, ya sea de origen químico o físico (ver Figura 2.12).

Y finalmente una tercera definición menciona que las menas refractarias pueden no responder a la cianuración convencional por tres razones:

- 1. En menas altamente refractarias, el oro puede estar bloqueado en la matriz mineral entonces los reactivos de lixiviación son incapaces de alcanzarlo.
- 2. En menas complejas, los minerales pueden consumir los reactivos de lixiviación en reacciones secundarias y pueden provocar que exista insuficiente cianuro y/u oxígeno en la pulpa de lixiviación del oro.
- 3. Los componentes en la mena pueden adsorber o precipitar los complejos de oro disueltos entonces esto es una perdida en el líquido de lixiviación (Gómez, 2016).

En la Tabla 2.4 se presenta una clasificación de la refractariedad en menas de acuerdo al grado de recuperación de dicha mena.

Tabla 2.4. Clasificación de la refractariedad en menas (*La Brooy, 1994*).

< 50% recuperación	Refractariedad alta
50-80% recuperación	Refractariedad moderada
80-90% recuperación	Refractariedad media
90-100% recuperación	No refractaria

2.8.1 Tratamiento de los Minerales Refractarios

La presencia de pirita, pirrotita, arsenopirita, estibinita, galena y minerales de cobre y teluro, retardan e inhiben la transformación del oro metálico a la solución, debido principalmente a la presencia de sulfuros y presentando recuperaciones por debajo del 80% de oro y plata. Esto, se puede reducir mediante el empleo de tratamientos de oxidación, complementarios al proceso de cianuración (*Arias y col., 2005*). Actualmente, los métodos de oxidación empelados para el tratamiento de minerales refractarios son tostación, oxidación a presión, biolixiviación y molienda ultrafina, estos tratamientos se describen a continuación.

2.8.1.1 Tostación

El método tradicional más ampliamente empleado en el tratamiento de los minerales refractarios de oro y plata es la tostación oxidante de los concentrados de flotación. La



tostación genera gases, que contienen azufre, arsénico, antimonio y mercurio, que contaminan el medio ambiente (*Parga y Carrillo, 1996*).

La tostación de la pirita (FeS₂) en una atmósfera altamente oxidante, produce la hematita (Fe₂O₃) según lo mostrado en la reacción *(Coronado y col., 2012)*:

$$4FeS_2 + 11O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2$$
 Ec. 2.16

Cuando la atmósfera de la tostación es menos oxidante, la magnetita (Fe₃O₄), será producida según lo mostrado en la reacción *(Coronado y col., 2012)*:

$$3FeS_2 + 8O_2 \rightarrow Fe_3O_4 + 6SO_2$$
 Ec. 2.17

2.8.1.2 Oxidación a Presión

Tanto las menas como los concentrados pueden procesarse por oxidación a presión sin causar contaminación del medio ambiente debido a las emisiones de gases, como SO₂ y arsénico. La oxidación a presión se lleva a cabo a temperaturas entre 170 y 225 °C, presiones totales de 1.100-3.200 kPa y presión parcial de oxígeno de 350-700 kPa, alcanzando la oxidación completa de los sulfuros y la liberación del oro y la plata en 1-3 h (*Parga y Carrillo 1996*).

Las principales reacciones que ocurren en la oxidación a presión en medio ácido para la pirita y la arsenopirita son:

$$2FeS_2 + 7O_2 + 2H_2O \rightarrow 2FeSO_4 + 2H_2SO_4$$
 Ec. 2.18

$$4\text{FeAsS} + 11\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{HAsO}_2 + 4\text{FeSO}_4 \qquad \qquad \text{Ec. 2.19}$$

$$MS + 2O_2 \rightarrow MSO_4$$
 Ec. 2.20

2.8.1.3 Biolixiviación

El proceso se produce por la catálisis que los microorganismos ejercen durante la disolución de algunas menas minerales. El microorganismo se sirve del mineral como combustible, utilizando la transferencia de electrones para sus propios propósitos de supervivencia y liberando metales, sin requerir una aplicación externa de energía. En este tipo de procesos no son necesarias altas energías de activación; una prueba de ello es que las reacciones transcurren a baja presión y baja temperatura (*Rodríguez y col., 2001*).

Los mecanismos bacterianos en la biolixiviación de metales refractarios, se presentan como mecanismos directos e indirectos y las oxidaciones se producen a través de interacciones bacteria/substrato en las que participan enzimas diferentes.

a. Lixiviación indirecta:

Dos reacciones son medidas por Thiobacillus ferrooxidans:



Pirita
$$FeS_2 + 3.5O_2 + H_2O \rightarrow FeSO_4 + H_2SO_4$$
 Ec. 2.21

Pirita
$$2\text{FeSO}_4 + 0.5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$$
 Ec. 2.22

b. Lixiviación directa:

Las bacterias ferrooxidantes también pueden lixiviar sulfuros metálicos directamente sin la participación del sulfato férrico producido biológicamente. El proceso se describe en las siguientes reacciones: (Agudelo y col., 2002)

$$MS + 2O_2 \rightarrow MSO_4$$
 Ec. 2.23

Donde M representa un metal bivalente.

Pirita
$$2\text{FeS}_2 + \text{H}_2\text{O} + 7.5\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$$
 Ec. 2.24

2.8.1.4 Molienda Ultrafina

Los molinos de molienda ultrafina se han utilizado durante muchos años en una gran cantidad de aplicaciones cotidianas, como productos farmacéuticos, colorantes, lacas, tintes y pigmentos, antes de ser utilizados en la industria de procesamiento de minerales. La definición de molienda fina varía de una industria a otra, en el procesamiento de minerales, se pueden identificar cuatro tamaños de molienda: tradicionalmente, la molienda al 80% pasando 75 μ m se considera convencional, ya que muchas plantas muelen a ese tamaño. Se cree que la rectificación produce partículas más finas que 75 μ m hasta 30 μ m. La molienda fina es un área relativamente nueva y considera la molienda por debajo de 30 μ m hasta alrededor de 10 μ m. Por debajo de 10 μ m, se utiliza el término molienda muy fina o ultrafina (*González y col., 2010*).

2.9 Pirita Aurifera

La pirita (FeS₂) es el mineral de sulfuro más común y se asocia ampliamente con otros depósitos de sulfuro de metal. Tuvo una gran importancia estratégica en un momento dado porque contiene aproximadamente un 53% de azufre y, por lo tanto, fue la principal materia prima para fabricar azufre elemental para pólvora (también conocido como polvo negro por su color) y para fabricar SO₂ para la fabricación de ácido sulfúrico. La pirita es un mineral muy estable en soluciones acuosas, y su alto potencial de reducción estándar resulta en reacciones bajo las condiciones levemente oxidantes típicas de la lixiviación con cianuro.

En consecuencia, las inclusiones finas de oro en pirita requieren condiciones de trituración extremas y/u oxidación fuerte para liberar el oro (*Marsden y House, 2006*).



2.9.1 Generalidades de la Pirita Aurífera

La pirita y la arsenopirita han recibido una gran atención recientemente porque en algunos minerales de oro llamados "refractarios", atrapan el oro en su estructura cristalina y hacen que el metal sea inextraíble por la solución de cianuro, a menos que la estructura mineral sea destruida por oxidación térmica o acuosa de la pirita.

El oro en particular se asocia primero con cuarzo y pirita, y en segundo lugar, con arsenopirita, esfalerita y galena (*Bustos y col. 2011*). La pirita generalmente acompaña a otros sulfuros y su comportamiento debe ser bien conocido. La lixiviación de pirita a 80 °C puede seguir dos caminos diferentes, dependiendo del pH del medio: a un pH bajo, la formación de azufre elemental es favorable, y al aumentar el pH, la formación de sulfato es favorable (*Habashi, 1999*).

Un problema en la metalurgia del oro lo es el tratamiento del oro incluido en cristales de pirita o arsenopirita y, por lo tanto, no responde a la cianuración (*Habashi, 2006*). La mayoría de los elementos o cuerpos extraños que acompañan al oro en sus minerales consumen diversas cantidades de cianuro, lo que depende de la naturaleza química y física del mineral: el que lo hace con mayor intensidad es la pirita, que en presencia del oxígeno del aire se hace sensiblemente soluble formándose ferrocianuro, sulfocianuro, sulfuro, hiposulfito, etc., (*Bado, A., 1909*).

Los disulfuros se disocian en agua formando el catión metálico y el anión disulfuro. Por ejemplo, la pirita se disocia de la siguiente manera.

$$FeS_2 \leftrightarrow Fe^{2+}_{(aq)} + S_2^{2-}_{(aq)}$$
 Ec. 2.25

De acuerdo con la literatura, la generación de ácido sulfúrico a partir de la pirita parece proceder en tres etapas principales:

1. Oxidación del hierro y el azufre del mineral para producir ácido sulfúrico más sulfato ferroso soluble.

$$2\text{FeS}_{2} + 30_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$$
 Ec. 2.26

2. Conversión del sulfato ferroso y formación del sulfato férrico. Etapa de control del proceso.

3. Finalmente, la hidrólisis del hierro férrico, la que procede a valores de pH menores que 1.0 y a temperaturas superiores a 150 °C.

Fe₂ (SO₄)₃ + (3+x) H₂O
$$\square$$
 Fe₂O₃.xH₂O +3 H₂SO₄ Ec. 2.28



Es de considerar que a valores de pH mayores que 1.0, el sulfato férrico se hidroliza para formar ácido sulfúrico y una sal básica insoluble.

Fe₂ (SO₄)₃ + (2 + 2x) H₂O
$$\square$$
 2Fe (OH) SO₄.xH₂O + H₂SO₄ Ec. 2.29

Siendo muy escasa la concentración del ion férrico en solución. En un pH de 1.0 la concentración de equilibrio del ion férrico se incrementa, rápidamente cuando se incrementa la acidez libre (*Arias y col., 2005*).

2.9.2 Concentrados de Piritas

Después de la introducción de colectores solubles en agua, inicios de los 30's, comenzó la aplicación de la flotación a una escala relativamente razonable en la industria minera del oro. Xantatos y Ditiofosfatos permitieron la flotación diferencial de sulfuros, previo a estos los colectores eran aceites que producían concentrados "bulk" de baja ley. Durante la segunda guerra mundial, y quizá hasta finales de los 60's, la mayor parte de la actividad en la industria del oro tuvo lugar en Canadá. Durante todo este periodo, este país fue reconocido como el segundo mayor productor de dicho metal precioso, este oro provenía del tratamiento de concentrados de cobre y menas refractarias y/o complejas de oro (Dumme, 2005).

En Sudáfrica, la gran demanda de ácido sulfúrico ocasionada por la industria del uranio hacia finales de los 60's, originó un sinnúmero de instalaciones; anexas a las plantas de oro, para flotar pirita. Después de tostar los concentrados para generar dióxido de azufre para las plantas de ácido, las calcinas eran cianuradas para recuperar el oro liberado. El "boom" del oro en los años 80's y 90's también creó nuevas oportunidades tanto en Australia como América para explotar depósitos refractarios de tamaño medio, los cuales fueron tratados por biolixivación y oxidación a presión (Bassarear, 1985).

En México la flotación de concentrados de pirita, 1970-1980, se realizó por la necesidad de proveer a las plantas pirometalúrgicas-hidrometalúrgicas tratadoras de concentrados de cobre y zinc, de un "combustible" de alto poder energético que soportase o hiciese autosuficiente algunas de las operaciones unitarias, v.g.: tostación de los concentrados de zinc para producir calcinas.

$$ZnS_{(s)} + 7/2O_{2(g)} \to ZnO.ZnSO_{4(s)} + SO_{2(g)} \label{eq:2.30} \\ \hspace*{2.5cm} \text{Ec. 2.30}$$

$$FeS_{2(s)} + 11/4O_{2(g)} = 1/2Fe_2O_{3(s)} + 2SO_{2(g)}$$
 Ec. 2.31



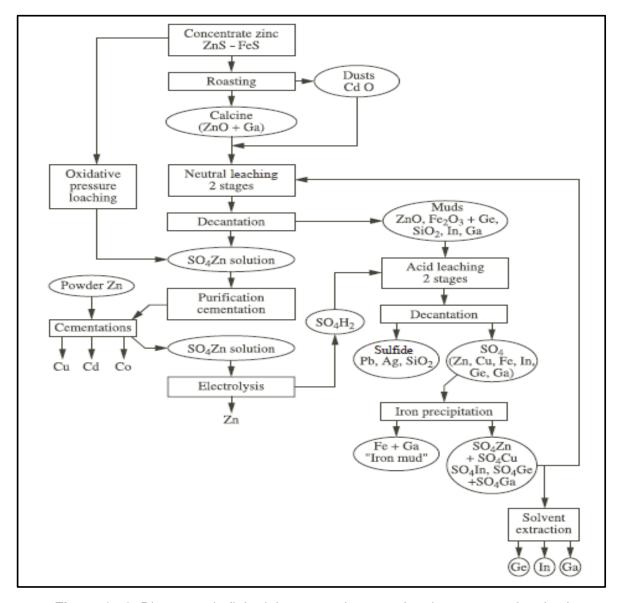


Figura 2.13. Diagrama de flujo del proceso de extractivo de concentrados de zinc.

En años recientes la concentración por flotación de piritas obedece principalmente a la necesidad de recuperar parte de los valores de metales preciosos asociados a pirita, es el caso de depósitos como los de minera William (Velardeña, Dgo.), minera Peñasquito (Mazapil, Zac.), minera Saucito (Fresnillo, Zac), entre otros. Minera Williams; con una capacidad de 500 TPD y una concentración de oro en su alimentación de 10 g Au/Ton, reportó tener oro en colas de su proceso de flotación selectiva de 5.9 g Au/Ton. La flotación de piritas, a nivel laboratorio, arrojó concentrados de 22.0 g Au/Ton y recuperaciones de 92.0%, la Figura 2.14 muestra el diagrama de flujo que implementaría minera William en su proyecto de piritas (Suárez, 2006).



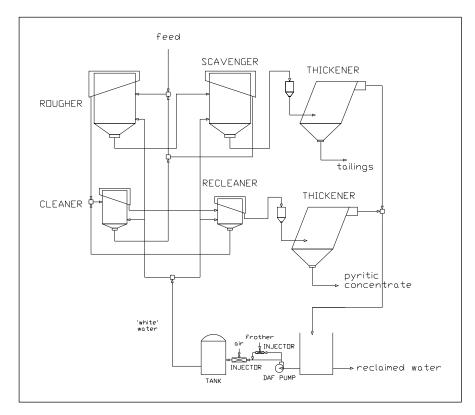


Figura 2.14. Diagrama de flujo, proyecto piritas minera Williams (Suárez, 2006).

Dado que los valores de oro en el concentrado de piritas de minera William se encuentran dentro de la red cristalina de la arsenopirita; oro invisible, su recuperación requiere de una oxidación a alta temperatura-presión seguida de cianuración, bajo dicho esquema la extracción de oro es mayor a 95% (Suárez, 2006).

Contrario a minera William, Peñasquito procesa una mena polimetálica con bajas concentraciones de metales base, oro y plata. No obstante, el alto tonelaje que procesa, 110 000 TPD, le permitirá recuperar en su proyecto de piritas aproximadamente, 9 000 gramos de Au (290 oz) contenidos estos en 6 000 toneladas de concentrados de piritas, las cuales someterá a cianuración para extraer el oro, la Figura 2.15 ilustra el balance de metalúrgico de la concentración de piritas en el proyecto de Peñasquito (M-Salazar et al., 2018).



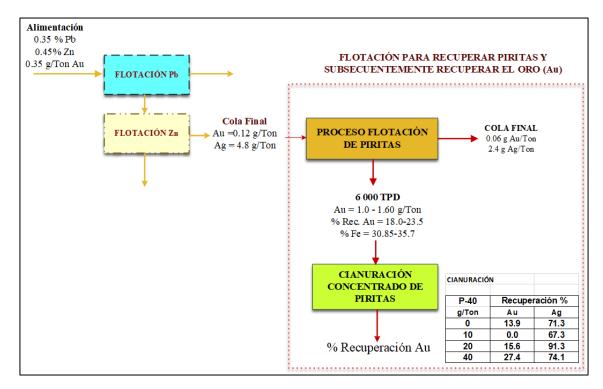


Figura 2.15 Balance de materia de la concentración de piritas a minera Peñasquito (*M-Salazar et al., 2018*).

Para minera Peñasquito la cianuración directa del concentrado, no será una alternativa viable, pruebas sobre este muestran: materia carbonosa de alta actividad prerobadora; telururos de oro y oro fino incluido en partículas de pirita, lo que vislumbra la necesidad de un pretratamiento oxidativo y moler a tamaño fino para liberar y extraer. Debido a la baja concentración del oro en concentrado; 1.0-1.6 g Au/Ton, la oxidación a alta temperatura-presión no parece una alternativa viable. No obstante, como en el caso de otros grandes depósitos, la alternativa de tratamiento y su costo asociado, probablemente sea justificable por la gran cantidad de reservas que puedan pasar de posibles a probadas.

La tostación y el desarrollo de métodos hidrometalúrgicos han atraído la atención para el tratamiento de minerales refractarios de oro y plata, como alternativas eficientes de extracción, así como eficientar el aprovechamiento de recursos naturales no renovable. Estos desarrollos se han incrementado debido al alza en los precios del oro y plata, 1495 y 17.5 USD/oz, respectivamente, lo que ha llevado a la necesidad de explotar cuerpos minerales, tales como los refractarios, cuyo contenido y mineralogía del oro no los hacían económicamente rentables. Además de la dificultad de tratamiento, se han añadido las actuales exigencias, más estrictas, en materia de contaminación ambiental.



2.10 Trabajos Realizados en Pirita Aurífera

La recuperación de oro de minerales arseno-piríticos requiere pretratamientos oxidativos con el fin de destruir la matriz mineral que contiene encapsulado al oro o disminuir la competencia de oxígeno que incrementa los costos en la cianuración (Climo y Bronswijk, 2000). A continuación, se presentan algunos trabajos mediante pretratamientos a concentrados de pirita aurífera por medio de tostación, biolixiviación, remolienda y por medio de oxidación a la pirita con ácido nítrico.

2.10.1 Mediante Pre-Tratamiento de Tostación

La Figura 2.16 presenta los resultados obtenidos por Coronado, J.H., y col., (2012), en la recuperación de oro y plata durante la lixiviación del concentrado por un periodo de 25 h sin ningún tratamiento de tostación.

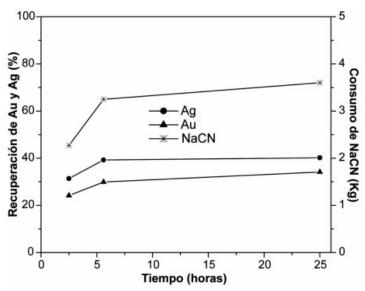


Figura 2.16. Recuperación de oro y plata y consumo de cianuro del concentrado sin tratamiento de tostación, t = 25 h, peso de muestra = 12 g (*Coronado y col., 2012*).

En dicha figura se muestra que a las 2.5 h, el oro tiene un porcentaje de recuperación del 24.16%, posteriormente a las 5 h se incrementa hasta un 28.89%, alcanzando un máximo del 34.16% a las 25 h. La plata tiene un comportamiento ligeramente superior, con porcentajes de recuperación de 31.36 % en las primeras 2.5 h, hasta llegar a 40,19 % después de 25 h de lixiviación. El consumo de cianuro para este tipo de concentrado sin tostar alcanza los 3.6 kg/m³. Se puede apreciar, tanto para el oro como para la plata que, las recuperaciones por el método de cianuración de estos concentrados son demasiado bajas, por lo que se considera al concentrado como refractario, siendo necesario utilizar un método complementario y/o alternativo para su tratamiento, con el fin de aumentar la recuperación de los valores de oro y plata. En la Figura 2.17 se muestran los resultados del comportamiento en la recuperación de oro y plata del



concentrado tostado y lixiviado durante 1 h. La recuperación del oro a temperaturas de tostación de 450 °C es del 32.16%; al aumentar la temperatura a 500 °C existe una disminución drástica en los porcentajes de recuperación del oro de 10.83%, hasta llegar a 6.58% a 700 °C. Los porcentajes de lixiviación de la plata se encuentran alrededor del 10.68% a 450 °C, manteniendo valores casi similares hasta la temperatura de 700 °C. El consumo de cianuro de sodio es de alrededor de los 0.5 kg/m³ a 400 °C, generándose un aumento paulatino hasta llegar alrededor de los 0.8 kg/m³ a 700 °C.

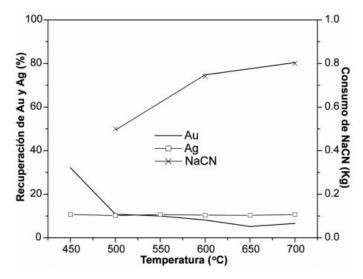


Figura 2.17. Resultados en la recuperación de oro, plata y consumo de cianuro del concentrado tostado y lixiviado, t = 1 h, peso de muestra = 12 g *(Coronado y col., 2012)*.

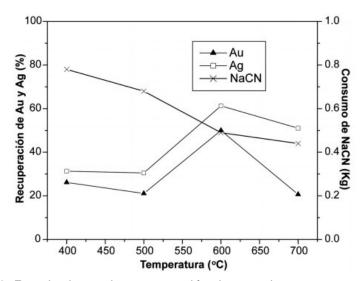


Figura 2.18. Resultados en la recuperación de oro, plata y consumo de cianuro del concentrado tostado y lixiviado, tostación $t=1\,h$, lixiviación $t=20\,h$, peso de muestra = 12 g (*Coronado y col, 2012*).



La Figura 2.18 presenta los resultados obtenidos en la recuperación de oro y plata del concentrado tostado y lixiviado con un tiempo de 4 h de tostación y 20 h de lixiviación respectivamente. En esta figura puede observase que el oro se recupera aproximadamente en un 27% a una temperatura de tostación entre 400 y 500 °C. Al aumentar la temperatura a 600 °C hay un aumento en la recuperación de oro casi del 50%, y al tostar a 700 °C la recuperación disminuye drásticamente hasta un 20.66%. Respecto a la plata, ésta sigue una tendencia parecida al oro, pero con una mayor recuperación, así se puede observar que, al tostar el concentrado a 400 °C, la recuperación es del 31.32%, alcanzando un máximo de 61.27% a 600 °C. Al incrementar la temperatura a 700 °C existe una caída en la recuperación de plata al 51%. La pérdida de la recuperación del oro y plata a altas temperaturas, posiblemente se deba a la sinterización de la partícula de concentrado. El consumo de cianuro a 400 °C, es de 0.8 kg/ton y disminuye hasta un 0.2 kg/m³ a 700 °C.

2.10.2 Mediante Pre-Tratamiento de Biolixiviación

De acuerdo con Iglesias, N., y col., (1997), durante la biolixiviación por contacto directo del concentrado de pirita precipitan compuestos de hierro que pueden cubrir las partículas de oro, impidiendo el acceso de los iones cianuro en la posterior etapa de cianuración. Estos compuestos pueden eliminarse mediante lavado ácido o simplemente con una etapa de aireación previa en condiciones alcalinas.

Puede afirmarse que la biolixiviación es un pretratamiento eficaz para menas refractarias de oro y de plata en matriz de sulfuros. En menas en matriz de pirita es necesario el contacto directo entre el sulfuro y los microorganismos, la Figura 2.19 presenta el porcentaje de extracción de oro para cianuraciones del concentrado de pirita sin ser tratado y con diferentes tratamientos.

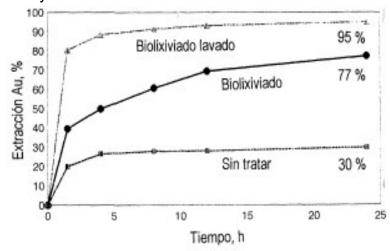


Figura 2.19. Evolución de la extracción de oro en la cianuración de un concentrado de pirita sin tratar y con distintos pretratamientos (*Iglesias y col.*, 1997).



2.10.3 Mediante Remolienda

En el presente trabajo de investigación realizado por Gavino, P.J., en 2018; se tiene por objetivo, evaluar el tratamiento por flotación y cianuración de minerales auríferos asociados a pirita, para la concentración- extracción de oro y plata a nivel experimental. El mineral usado lo fue un mineral sulfurado, utilizándose 20 kilos de mineral en la flotación mediante pruebas cíclicas, mientras que en la cianuración se usaron 500 gramos de concentrados para cada prueba. El mineral a tratar tiene una ley de cabeza de 4.3 g/ton de oro y 230 g/ton de plata, la granulometría fue 84% @ -200# en la molienda a un pH de 7.8, con ello se obtuvo un concentrado de 41.60 g Au/ton y 1661 g Ag/ton, una recuperación de 87.43% de oro y 68.23% de plata.

De acuerdo al estudio realizado por Gavino (2018), la cianuración de concentrado sin remolienda se realizó a un pH de 11 y una concentración de cianuro de sodio de 0.20%. La Tabla 2.5 muestra las recuperaciones Au y Ag en la cianuración convencional sin remolienda del concentrado de pirita.

Tabla 2.5. Recuperación de oro y plata por cianuración sin remolienda (G 2018).			
Tiempo:	nH —	Ensaye: mg/L	Recuperación: %

Tiempo:	ņЦ	Ensaye: mg/L		Recuperación: %	
h h	рН	Au	Ag	Au	Ag
0	11.00				
2	10.80	5.9	156.2	22.55	12.88
4	10.60	10.1	246	39.29	20.64
8	10.50	13.67	345.8	53.98	29.46
12	10.60	16.66	457.7	66.36	39.33
24	10.60	19.11	601.9	76.37	51.89
36	10.60	20.47	728.1	82.44	63.26

En función de la Tabla 2.5 la recuperación de oro y plata a un pH de 10.6 en 36 horas se tiene 20.47 mg/L de oro y 728.1 mg/L de plata, que representa una recuperación de 82.44% de Au y 63.26% de Ag, respectivamente.

De la Figura 2.14 se puede observar que la recuperación del oro está representada por el siguiente modelo matemático:

Con un coeficiente de correlación de, R^2 = 0.9887, es decir, el modelo o ecuación matemática explican el 0.9887 de los datos.

Por su parte la expresión de la recuperación de la plata es:

Recup.
$$(Ag) = 0.034 * (horas)^2 + 2.6913 * (horas) + 9.5779$$
 Ec. 2.33



con un coeficiente de correlación de R² = 0.9899.

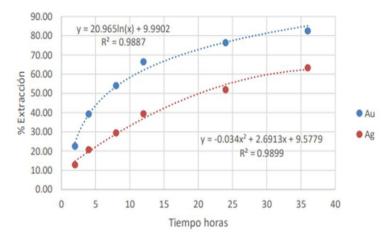


Figura 2.20. Cianuración de oro y plata sin remolienda (Gavino, 2018).

Gavino (2018), realizó un estudio en el cual, la cianuración de concentrado aurífero se realiza a una concentración de cianuro de sodio al 0.2% por un espacio de 36 horas a un pH de 11 aproximadamente los intervalos de tiempo de análisis de concentración de extracción de oro y plata se realizan como se aprecia en la Tabla 2.6.

Tabla 2.6. Cianuración de oro y plata con remolienda (Gavino, 2018).

Tiempo:	Ley:	mg/L	Recuperación: %	
h	Au	Ag	Au	Ag
2 4	6.36 9.81	162.7 241.4	23.20 36.49	13.51 20.44
8	14.52	343.9	54.80	29.55
12	17.79	469.1	67.55	40.55
24	21.1	636	80.41	55.18
36	22.18	740.1	85.23	64.75

En función de la Tabla 2.6 la recuperación de oro y plata en 36 horas se tiene 22.18 mg/L de oro y 740.1 mg/L de plata, que representa una recuperación de 85.23% de Au y 64.75% de Ag, respectivamente

De la Figura 2.15 podremos observar que la recuperación del oro está representado con el siguiente modelo matemático:

Recup. (Au) =
$$22.514 * Ln(hora) + 7.6459$$
 Ec.2.34

con R^2 = 0.9893. Mientras que la recuperación de la plata es:

Recup. (Ag) =
$$0.0391 * (horas)^2 + 2.9444 * (hora) + 8.802$$
 Ec. 2.35



y un $R^2 = 0.9954$.

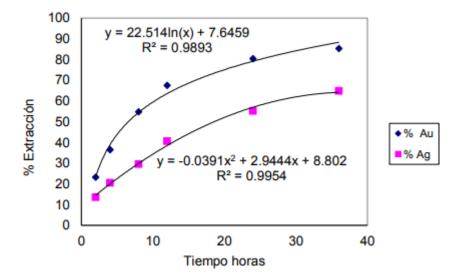


Figura 2.21. Cianuración de oro y plata con remolienda (Gavino, 2018).

La diferencia de la recuperación de la cianuración sin remolienda y con remolienda tiene una mayor tendencia cuando el tiempo es superior es decir a 12 horas es de 1.19%, para 24 horas es de 4.04% y a 36 horas es de 2.79% para el oro.

La diferencia de la recuperación de la cianuración sin remolienda y con remolienda tiene una mayor tendencia cuando el tiempo es superior es decir a 12 horas es de 1.23%, para 24 horas es de 3.29% y a 36 horas es de 1.49% para la plata.

2.10.4 Mediante Oxidación de Pirita en Ácido Nítrico

Un estudio realizado por Flatt, J.R., y Woods, R. en 1995, indica que, en muchos minerales de oro refractarios, el metal precioso está contenido en minerales de sulfuro, en particular pirita y arsenopirita. Para lograr una recuperación aceptable del oro de tales minerales, primero es necesario oxidar los sulfuros. Tal tratamiento previo hace que el oro sea accesible para la lixiviación mediante procedimientos de cianuración convencionales.

El producto principal de la descomposición del ácido nítrico en la oxidación de los minerales de sulfuro generalmente se considera óxido nítrico. Se espera que el proceso general proceda a través de una oxidación anódica del sulfuro junto con la reducción catódica del ácido nítrico:

$$HNO_3 + 3H^+ + 3e^- \rightarrow NO + 2H_2O$$
 Ec. 2.36

La oxidación anódica de la pirita puede seguir dos rutas alternativas. Estas son:



$$FeS_2 \rightarrow Fe^{3+} + 2S^0 + 3e^{-}$$
 Ec. 2.37

$$FeS_2 + 8H_2O \rightarrow Fe^{3+} + 2SO_4^{2-} + 16H^+ + 15e^-$$
 Ec. 2.38

Por lo tanto, las condiciones para un método de pretratamiento efectivo para los minerales de oro piríticos deben dar como resultado que la Ec. 2.32 sea el proceso de oxidación dominante.

Siempre se formará algo de azufre elemental en condiciones obtenibles en la preoxidación con ácido nítrico de minerales de oro piriticos refractarios. Para evitar la presencia de azufre en el producto final, las condiciones deben identificarse bajo cualquier azufre elemental, o la especie de azufre metaestable precursora se oxide a sulfato.

El porcentaje de pirita oxidada a azufre para cada límite potencial y temperatura se da en la Figura 2.22

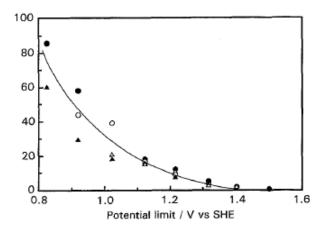


Figura 2.22. Porcentaje de pirita oxidada a azufre (Flatt y Woods., 1995).

2.11 Ozonación

El ozono es un poderoso agente oxidante, capaz de participar en muchas reacciones químicas ya sean de origen orgánico o inorgánico. El poder oxidante del ozono es claramente superior al del oxígeno. Si bien el oxígeno se combina con todos los elementos, lo hace a temperaturas altas, mientras que el ozono reacciona con numerosas sustancias en condiciones en las que el oxígeno sería inactivo. El potencial de oxidación del ozono a pH=0 es:

$$O_3 + 2H^{\dagger} + 2e^{-} \rightarrow O_2 + H_2O$$
 Ec. 2.39
E° = 2.076 V Ec. 2.40

A diferencia de otros campos, la investigación del uso de ozono en la metalurgia extractiva ha sido muy limitada. Las aplicaciones más significativas en esta vertiente son:



Hidrometalurgia del oro: en la que el ozono se ha estudiado como agente oxidante para la destrucción del ion cianuro de las soluciones de descarte (*Morera*, 2004):

$$CN^{-} + O_3 \rightarrow CNO^{-} + O_2$$
 Ec. 2.41

A veces se necesita un agente oxidante o reductor durante la lixiviación para solubilizar ciertos minerales que de otra manera no se disuelven. Por ejemplo, durante la lixiviación de oro en soluciones de tiourea, el agente oxidante lo es el Fe(III); en el sistema tiosulfato el oxidante lo es el ion tetra-amino de cobre(II), etcétera.

En los minerales sulfurosos de oro y plata, el uso de ozono es una opción para incrementar el potencial de oxidación, el cual es muy elevado (2.07 V), comparado con 1.77 V del peróxido de hidrógeno y 1.4 V del cloro. Como consecuencia, permite crear buenas condiciones de oxidación en medio acuoso, haciendo que las reacciones de oxidación se lleven a cabo rápidamente e incluso, rompiendo las interfases entre los minerales presentes (Salinas y col., 2004).

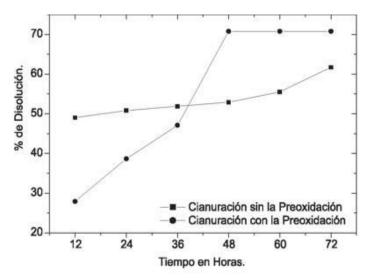


Figura 2.23. Curva de disolución de Ag para la cianuración del mineral con y sin preoxidación con ozono *(Morera, 2004).*

El alto potencial de oxidación permite que el ozono pueda aplicarse como agente oxidante de minerales sulfurados logrando que la recuperación de oro a condiciones acidas y tiempos de oxidación menores a los 60 minutos sean superiores al 50% (*Pacheco, 2017*). En la Tabla 2.7 se presenta el potencial de oxidación de algunos agentes oxidantes.



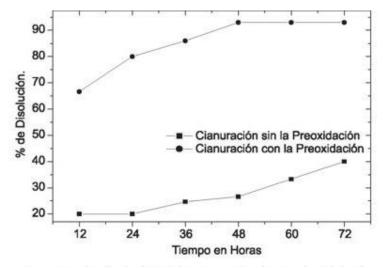


Figura 2.24. Curva de disolución del Au para la cianuración del mineral con y sin preoxidación con ozono *(Morera, 2004).*

Tabla 2.7. Potencial de oxidación de distintos agentes oxidantes (*Centro Tecnológico AINIA*, 2007).

Agente	Potencial de oxidación: V	Oxidación relativa
Ozono	2.07	1.53
Peróxidos	1.78	1.31
Hipoclorito	1.48	1.09
Cloro libre	1.36	1.00
Hipobromito	1.33	0.98
Dióxido de cloro	0.95	0.70

2.12 Trabajos Realizados Usando Ozono

2.12.1 Tratamiento de Minerales de Sulfuro por Líquido Oxidativo con Ozono

Estudios realizados a tres muestras minerales diferentes por Carrillo, F. R., y col, demuestran que un pretratamiento con ozono de 20 minutos aumento la disolución de oro en la cianuración, particularmente para la muestra con composición más alta. De acuerdo a las tres muestras analizadas del mineral de sulfuro, para las muestras 1 y 2, el valor de disolución aumentó de 85% y 76% (sin tratamiento previo con ozono) a 92% y 97% (con tratamiento previo con ozono), respectivamente. En la muestra 3, la disolución del oro no se vio afectada por el pretratamiento con ozono, pero la muestra mostró bajo contenido de oro.

En el caso de la plata, cuando no se realizó el tratamiento previo con ozono, las cantidades de platas disueltas fueron 71%, 71% y 16%. Sin embargo, cuando se realizó un pretratamiento con ozono de 20 minutos, la cantidad de plata disuelta



aumento a 82%, 83% y 75% respectivamente. El aumento en las muestras 1 y 2 fue aproximadamente del 15%, pero la muestra 3 mostró un incremento muy significativo en la plata extraída. La mineralogía de este metal podría explicar la diferencia: la muestra probablemente tenía la forma de argentita, un azufre de plata que no se extrae durante el proceso de cianuración.

2.12.2 Pretratamiento Oxidativo con Ozono en Medio Ácido a un Mineral Refractario de Oro

Este trabajo ha sido enfocado principalmente a incrementar la extracción de oro de un mineral sulfuroso altamente refractario, concentrado mediante un proceso de flotación industrial, empleando un pretratamiento de oxidación con ozono.

El trabajo realizado por González, J. A., y col., (2010), presenta que el pretratamiento con ozono incrementa la recuperación de oro de 9.2% a 23.3%. Por otro lado, con la finalidad de conocer si la refractariedad del mineral pudiera deberse a problemas de liberación del oro, se intentó una molienda fina, una porción del mineral fue molido debajo de la malla 400 (P₈₀ = 24 µm) y sometida a cianuración estándar. Se puede observar de los resultados que la molienda fina solo incrementa la extracción de oro en 0.85%, la cual no es comparable con el incremento obtenido con el pretratamiento con ozono (13.91%). El resultado del bajo incremento en la extracción del oro del mineral molido, indican que se requieren moliendas ultrafinas para lograr la liberación del metal precioso, o bien, el problema no es de liberación u oclusión del oro en la matriz, sino que el oro se encuentra en solución sólida con la arsenopirita y pirita.

2.12.3 Mejora del Proceso de Cianuración de Oro y Plata Mediante la Preoxidación de Minerales Sulfurosos con Ozono

En estudios realizados por Salinas, E., y col., (2004), se encontró que la oxidación con ozono de un mineral de oro y plata altero favorablemente la estructura del mismo, consiguiendo una disolución de plata del 70.78% en un periodo de 48 h, en comparación con el 61.7% de disolución obtenido durante el proceso de cianuración convencional sin preoxidación. Por otro lado, la disolución de oro para el mineral preoxidado con ozono fue de 93% en 48 h de proceso; mientras que la disolución de oro en el mineral cianurado sin pre-oxidación fue de 40% en 72 h de reacción.



CAPITULO 3 MATERIALES Y METODOLOGÍA

3.1 Materiales

Para el desarrollo de este proyecto de investigación se obtuvo una muestra de concentrado de pirita (5.6 kg) de una planta de concentración ubicada en el estado de Zacatecas.

La preparación del mineral se realizó de la siguiente manera: la muestra se desgrumó y homogenizó, para enseguida obtener una muestra de 2 kg mediante el cuarteo. Posteriormente, se obtuvieron muestras de 100 g y 200 g (1 kg en 10 muestras de 100 g y 1 kg en 5 muestras de 200 g).

Al concentrado de pirita se le determinó el tamaño de partícula mediante un análisis granulométrico en húmedo, en el cual, primero se deslamo por la malla 500 para retirar las partículas finas; la fracción gruesa se tamizó en seco utilizando las mallas 100, 200, 270, 325, 400 y 500. La Tabla 3.1 y la Figura 3.1, muestran que el d₈₀ del concentrado de estudio es de 45.70 micrómetros.

Tabla 3.1. Análisis granulométrico de la muestra de estudio; concentrado pirita.

Malla	μm	Peso: g	Peso: %	Acum (-): %	Acum (+): %
100	149	6.10	3.24	96.76	3.24
200	74	7.90	4.19	92.57	7.43
270	53	7.50	3.98	88.59	11.41
325	44	39.30	20.85	67.75	32.25
400	37	17.40	9.23	58.51	41.49
500	25	107.10	56.82	1.70	98.30
-500	-25	3.20	1.70	0.00	100.00

Total: 188.50 100.00

La Tabla 3.2, muestra el análisis químico para el concentrado de pirita. La ley de oro y plata se determinó mediante análisis de vía seca (Anexo 1), mientras que el análisis de hierro, cobre zinc y plomo se realizó mediante espectroscopia de absorción atómica, Perkin-Elmer Analyst-200).



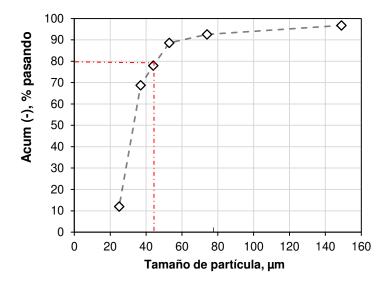


Figura 3.1. Tamaño de partícula del concentrado de estudio.

Tabla 3.2. Análisis químico para el concentrado de pirita.

Elemento o Compuesto	g/ton	%	%
Au	5.99		
	733.53		
Ag Fe		31.37	67.44
Pb		1.62	1.87
Zn		6.07	9.05
Cu		6.37	18.41

3.1.1 Caracterización Mineralógica

Se realizó una caracterización mineralógica del concentrado aurífero con el objetivo principal de observar las especies minerales presentes en dicho concentrado. No se efectuó un conteo de liberación de partículas presentes en las especies minerales puesto que las pruebas experimentales no están enfocadas en un proceso de flotación (separación física), sino en el proceso de cianuración (extracción química), en el que las partículas de interés deben estar expuestas en la solución de cianuro y no meramente liberadas, pues sabemos que el oro y la plata por lo general son elementos que se encuentran íntimamente asociados a minerales sulfurosos.

El estudio de la caracterización mineralogía se realizó mediante un microscopio metalográfico Nikon Eclipse MA200, previa preparación de las probetas como se menciona a continuación: se prepararon probetas con resina epóxica de lento fraguado, en las cuales se montó el mineral para las fracciones +270, +325, +400 y



+500 μm. Posteriormente se realizó el desbaste para cada una de las probetas, realizándose a través de las lijas con tamaño de grano de 320, 400, 600, 800, 1000 y 1200. Después, se procedió al pulido de las probetas por medio de una pulidora de paño fino, utilizando Alúmina con tamaño de 5 μm. Dicha preparación se realizó con el fin de generar una superficie lisa y brillante (como pulido espejo) para obtener buena resolución en las especies presentes en el concentrado. Como se mencionó anteriormente, el objetivo principal de la presente caracterización mineralógica consistió en observar las especies minerales que están presentes en el concentrado aurífero.

La Figura 3.2 corresponde a la fracción $+270 \mu m$, en donde se observan granos de sulfuro de hierro (pirita) liberados casi en totalidad, ver Figura 3.2 a.

Por otra parte, la Figura 3.2 b muestra granos de sulfuro de zinc (esfalerita) presente en el concentrado aurífero.

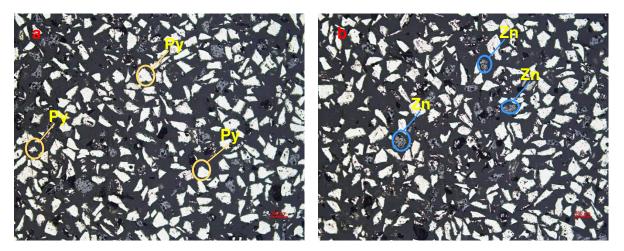


Figura 3.2. Fotomicrografía de las partículas del concentrado de estudio para la fracción +270 μm (a) Granos de Pirita y (b) Granos de Esfalerita. Escala: 100 μm.

La Figura 3.3 corresponde a la fracción $+325~\mu m$, en la cual se observan granos de esfalerita, ver Figura (a), por su parte en la Figura (b) se muestra mayor cantidad de partículas de pirita (como sulfuro de hierro) y una pequeña cantidad de granos de silicatos.

En la Figura 3.4 se muestra la fracción $+400~\mu m$, en donde se observan granos de pirita, así como las reflexiones internas de la esfalerita ya que presenta hierro en solución sólida, ver Figura (a). Por otra parte, en la Figura (b) se muestra una partícula de calcopirita, teniendo un color amarillo intenso característico.



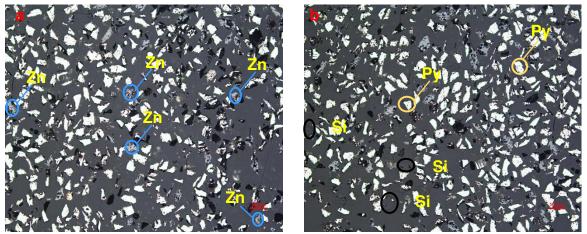


Figura 3.3. Fotomicrografía de las partículas del concentrado de estudio para la fracción $+325~\mu m$ (a) Granos de esfalerita y (b) Granos de silicatos y partículas de pirita. Escala: $100~\mu m$.

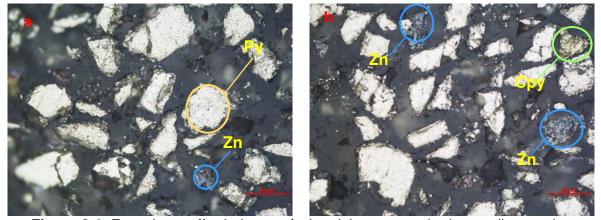


Figura 3.4. Fotomicrografía de las partículas del concentrado de estudio para la fracción $+400~\mu m$ (a) Granos de pirita y granos de calcopirita en esfalerita y (b) Granos de calcopirita y esfalerita. Escala: $50~\mu m$.

La Figura 3.5 corresponde a la fracción $+500~\mu m$, en la cual, por un lado Figura (a) se observa una mayor cantidad de granos de pirita y se observa claramente una partícula de esfalerita en el centro de dicha fotomicrografía, por otro lado en la Figura (b), se observa gran cantidad de partículas de esfalerita e incrustaciones de partículas de calcopirita en granos de esfalerita.

En la Figura 3.6, la cual corresponde a la fracción +500 μm se observan partículas de cobre incrustadas en granos de esfalerita Figura (a) y la Figura (b) presenta granos de pirita y se observa una cantidad considerable de partículas de cobre incrustadas en granos de esfalerita.



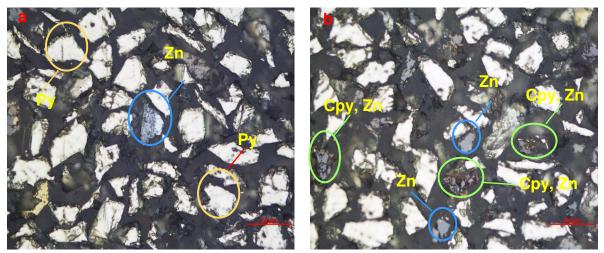


Figura 3.5. Fotomicrografía de las partículas del concentrado de estudio para la fracción $+500~\mu m$ (a) Granos de pirita y granos de esfalerita y (b) Incrustaciones de partículas de calcopirita en granos de esfalerita, Escala $50~\mu m$.

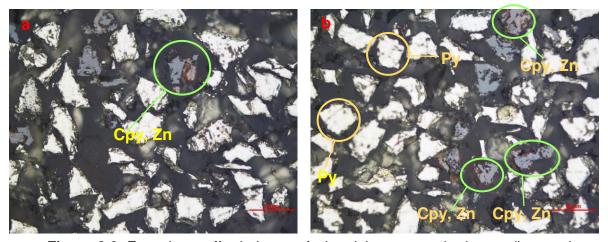


Figura 3.6. Fotomicrografía de las partículas del concentrado de estudio para la fracción $+500~\mu m$ (a) Partículas de cobre en granos de esfalerita y (b) Granos de pirita e incrustaciones de cobre en granos de esfalerita. Escala: $50~\mu m$.

Se realizó un barrido por medio del microscopio óptico a la probeta que contenía la fracción +270 µm, la Figura 3.7 (a) y (b) presentan partículas de oro encontradas en el barrido realizado, se observa como dichas partículas tienen una forma alargada y laminar, se distingue claramente de la pirita en el concentrado de estudio por el brillo que desprenden las partículas alargadas.



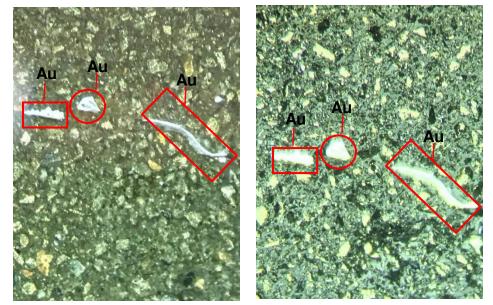


Figura 3.7. Fotomicrografía del concentrado de estudio para la fracción +270 (a) y (b) Partículas de oro.

Como se mencionó al inicio del presente apartado, el fin de realizar la caracterización mineralógica fue para observar las especies contenidas en el concentrado mineral, las cuales como se presentó en las fotomicrografías mostradas anteriormente correspondieron a: pirita, calcopirita, esfalerita y una menor cantidad de silicatos.

Como se observó en las fotomicrografías, cualitativamente, la especie presente en mayor proporción en el concentrado resulto ser la pirita, con contenidos menores de calcopirita y de esfalerita, así como una pequeña cantidad de silicatos.

3.2 Metodología de Lixiviación del Concentrado de Pirita

Para este trabajo de investigación, se implementaron 3 metodologías: a) una cianuración convencional, b) un pre-tratamiento con ozono y c) pretratamiento con ozono seguido de cianuración. A continuación, se describe de manera general el objetivo de cada una de las metodologías.

a) Cianuración convencional

Esta metodología se realizó con el fin de medir el grado de refractariedad del concentrado (e.g. máxima disolución de oro y plata), para generar una comparación entre la disolución de oro y plata en el proceso de cianuración convencional y una cianuración con pre-tratamiento con ozono aplicado al concentrado de pirita aurífera.

b) Pre-Tratamiento con ozono



El pre-tratamiento con ozono, se llevó a cabo con el fin de disolver a la pirita en el concentrado y exponer al oro y la plata en la solución de cianuro y así poder generar una mayor disolución de oro y plata.

c) Cianuración con pre-tratamiento con ozono

Se siguió el mismo procedimiento que para una cianuración convencional, sin embargo, antes de someter el concentrado de estudio a la cianuración, este es sometido al pre-tratamiento con ozono.

3.2.1 Cianuración Convencional

Se realizaron 3 cianuraciones al concentrado de pirita a diferentes concentraciones de cianuro: 1000, 2000 y 3000 ppm de CN⁻. Las condiciones experimentales que se utilizaron fueron: una dilución de pulpa 1:1, es decir 50% Cw (100 g de concentrado mineral y 100 mL de la solución de cianuro), 25° C (± 2°C), pH de la pulpa fue 14 (regulado por NaOH) y un tiempo de cianuración de 48 horas. Las pruebas se efectuaron en botellas y permanecieron en agitación durante todo el tiempo de cianuración. Todas las pruebas se realizaron por duplicado.

Del volumen total de la solución de cianuro, para el control del pH, se agregó el 23% vol. de hidróxido de sodio al 6 M a cada solución de cianuro para mantener el pH a 14, ya que se observó que tamaños de partícula muy finos de pirita, al entrar en contacto con el agua, generan una cantidad considerable de ácido, por lo que, si no se tiene cuidado con esto, disminuye el pH a valores menores de 7, promoviendo la generación de ácido cianhídrico y por lo tanto una pérdida considerable de cianuro en la solución.

Los experimentos se realizaron de la siguiente manera: se pone en contacto el concentrado de pirita y la solución de cianuro a una determinada concentración en una botella ámbar de 1 L de capacidad. La agitación se llevó a cabo en una mesa rodillos como se muestra en la Figura 3.8, con una velocidad de agitación 110 rpm. Se tomaron alícuotas de 20 mL de pulpa a 2, 4, 6, 10, 24 y 48 horas, cinco (5) mL se destinaron para medir el consumo de cianuro mediante titulación con nitrato de plata (AgNO₃) con una concentración de 0.025 M y los otros 15 mL se utilizaron para medir Ag y Fe. En cada muestreo se repone el cianuro consumido y el volumen de pulpa extraído.

A las 48 horas, se procedió a filtrar la pulpa para recuperar los sólidos que no reaccionaron y se analizaron por oro y plata; también se analizó la solución rica por oro y plata. Adicionalmente, cada vez se lavaron los sólidos filtrados para retirar los contenidos de oro y plata remanentes, lo que arrojo una solución de lavado, la cual se consideró para realizar el balance metalúrgico.





Figura 3.8. Sistema empleado para realizar proceso de cianuración.

El análisis de Ag y Fe en las soluciones de muestreo, solución rica y de lavado se analizaron mediante espectroscopia de absorción atómica. El oro en solución se analizó mediante ICP.

3.2.2 Pre-Tratamiento con Ozono

Se utilizó un ozonificador, el cual generó una corriente gaseosa de 1 L/min y se da inicio a la generación de ozono. Una vez que se estabiliza la producción de ozono de 0.02 g/L de O₃, se vierten 400 mL de solución de ácido nítrico al 10% vol., junto con 115 g del concentrado de pirita al reactor de vidrio, se inicia el cronometraje del tiempo y la agitación mecánica a 1100 rpm. El tiempo de tratamiento con ozono fue de 6 horas a una temperatura de 25° C (± 2°C). Al final del tratamiento se recuperan los sólidos, se enjuagan, se filtran y se secan. Se tomó una muestra de la solución al final del tratamiento con ozono para analizar Ag y Fe en solución, con los análisis químicos se realizó el balance metalúrgico para determinar la disolución de Ag y Fe (pirita). El equipo experimental empleado se muestra en la Figura 3.9.

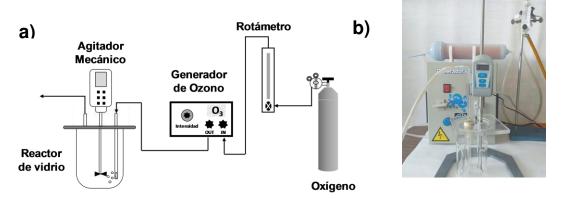


Figura 3.9. Esquema (a) y fotografía (b) del equipo experimental utilizado en la ozonización del concentrado de pirita.



Debido a que las cianuraciones se realizan por duplicado, en el tratamiento con ozono se utilizó la cantidad de 115 g de concentrado de pirita para posteriormente homogenizar el concentrado con el tratamiento con ozono y tener 100 g de muestra del concentrado de pirita para llevar a cabo el proceso de cianuración convencional.

3.2.3 Cianuración con Pre-Tratamiento con Ozono

Una vez que se aplicó el pretratamiento con ozono al concentrado de pirita, se procedió a preparar soluciones de cianuro a 1000, 2000, y 3000 ppm de CN⁻. El procedimiento seguido para estas cianuraciones fue idéntico al mencionado-descrito en apartado 3.2.1.



CAPITULO 4 RESULTADOS

4.1 Cianuración Convencional

Hoy día, en nuestro país, frecuentemente el oro y la plata se encuentran asociados a materia carbonosa, teluros y sulfuros, en este último, uno de los minerales con el cual se tiene esta asociación es la pirita. Por lo que, en casos como este, a los minerales de oro y plata generalmente se les clasifica como refractarios, esto sucede cuando gran proporción de dichos metales no pueden ser recuperados mediante el proceso de cianuración convencional.

El proceso de cianuración convencional consiste en mantener en agitación la solución de cianuro con el concentrado aurífero, para que primero disuelva los metales preciosos que se encuentran expuestos formando complejos, tomando en cuenta aspectos importantes como el tamaño de partícula, el tiempo de cianuración, la concentración y pH de la solución de cianuro. La cianuración en botellas se realiza con el fin de obtener información sobre el consumo de reactivos, como lo es el cianuro, de igual manera, ayuda a predecir el porcentaje de recuperación de metales preciosos tales como el oro y la plata de acuerdo a determinados tiempos de lixiviación.

Las pruebas de cianuración convencional se llevaron a cabo bajo las siguientes condiciones operacionales: densidad de pulpa 1:1 (100 g mineral/100 mL solución de cianuro), pH igual a 14, concentraciones de cianuro de 1000, 2000 y 3000 ppm de $\rm CN^-$, tamaño de partícula, d $\rm 80$ de 45.70 $\rm \mu m$ y un tiempo de lixiviación de 48 horas.

La Figura 4.1 presenta el porcentaje de recuperación de plata mediante el proceso de cianuración convencional, para las diferentes concentraciones de cianuro utilizadas 1000, 2000 y 3000 ppm de CN-, en donde se observa que para cada una de las concentraciones el porcentaje de recuperación resultó ser aproximadamente de 22%, 42% y 54%, respectivamente. A concentraciones altas de cianuro (3000 ppm de CN-) se tienen porcentajes de recuperación más altos, sin embargo, se observa que cuando se utiliza una concentración de 2000 ppm y de 3000 ppm la velocidad de lixiviación de la plata no incrementa de manera significativa, por lo que se puede decir que un incremento en la concentración de cianuro, no incrementará la recuperación de plata. La Tabla 4.1, muestra la cantidad de plata en gramos que fueron lixiviados durante las 48 horas en las que se llevó a cabo el proceso de cianuración.



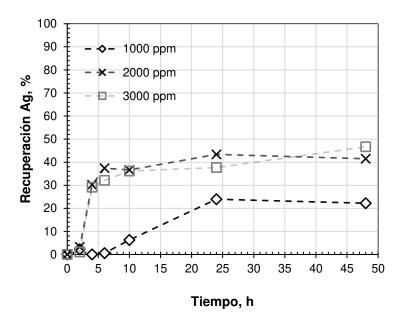


Figura 4.1. Cinética de lixiviación de plata contenido en el concentrado de pirita aurífero empleando una cianuración convencional.

Tabla 4.1. Gramos de plata lixiviados en la cianuración convencional.

Tiempo:	Dis	olución de plat	ción de plata: g			
h	1000 ppm CN ⁻	2000 ppm CN ⁻	3000 ppm CN ⁻			
0	0.000	0.000	0.000			
2	0.002	0.000	0.001			
4	0.012	0.022	0.021			
6	0.000	0.028	0.024			
10	0.005	0.026	0.027			
24	0.018	0.000	0.028			
48	0.016	0.028	0.034			

*Las condiciones experimentales fueron: 100 g de concentrado de pirita (d_{80} =45.7 µm), 100 mL de solución de cianuro, pH= 14 (ajustado con NaOH, 6 M), 1100 rpm, 25 °C y 48 horas de tratamiento.

La Figura 4.2 presenta la cantidad de gramos disueltos por medio del proceso de cianuración convencional en función del tiempo para en cada una de las concentraciones de cianuro estudiadas. La figura muestra que para tales concentraciones de cianuro: 1000, 2000 y 3000 ppm de CN- la cantidad de gramos disueltos se mantiene constante al finalizar el tiempo de cianuración los gramos disueltos para cada una de las concentraciones oscilan alrededor de 0.005 g, 0.020 g y 0.028 g, respectivamente. Tomando en cuenta esto, para el caso del hierro cuando se trabaja a mayor concentración de cianuro (2000 y 3000 ppm), se espera una mayor cantidad de disolución del metal.



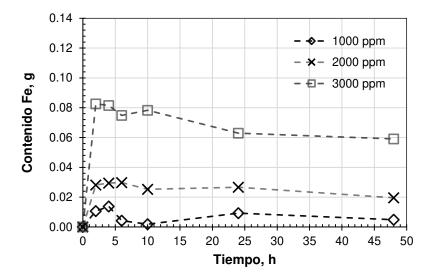


Figura 4.2. Cinética de lixiviación de hierro contenido en el concentrado de pirita aurífero al emplear cianuración convencional.

La Tabla 4.2 despliega los gramos de hierro cianurados durante el periodo de 48 horas, de acuerdo con la concentración de cianuro aplicada al proceso. En dicha tabla se observa que la cantidad de gramos cianurados de hierro para cada una de las concentraciones se mantuvo constante con cierto nivel de variación.

Tabla 4.2. Gramos de hierro cianurados durante el proceso de cianuración convencional.

Tiempo:	Disc	lución de hierro: g			
h	1000 ppm CN ⁻	2000 ppm CN ⁻	3000 ppm CN ⁻		
0	0.000	0.000	0.000		
2	0.011	0.028	0.038		
4	0.014	0.029	0.038		
6	0.004	0.030	0.035		
10	0.002	0.025	0.036		
24	0.009	0.027	0.029		
48	0.005	0.020	0.028		

*Las condiciones experimentales fueron: 100 g de concentrado de pirita $(d_{80}=45.7~\mu m)$, 100 mL de solución de cianuro, pH= 14 (ajustado con NaOH, 6 M), 1100 rpm, 25 °C y 48 horas de tratamiento.

La Figura 4.3 presenta el consumo de cianuro en función del tiempo de cianuración para las tres adiciones de cianuro estudiado. El consumo de cianuro fue 367 ppm para la concentración de 1000 ppm, 541 ppm para la concentración de 2000 ppm y de 518 ppm para la concentración de 3000 ppm todos a un tiempo de 48 horas de cianuración.



De acuerdo a estos resultados, se infiere que cuando se utiliza una mayor concentración de cianuro, existe un mayor consumo del mismo debido a que las curvas de consumo de cianuro concuerdan con la cinética de disolución de plata, donde después de 5 h el consumo de cianuro y la disolución se mantiene relativamente constante. Por lo cual, se puede concluir que la disolución de los valores disponibles de Ag se da en las primeras horas de cianuración, razón por la cual se deja de consumir cianuro.

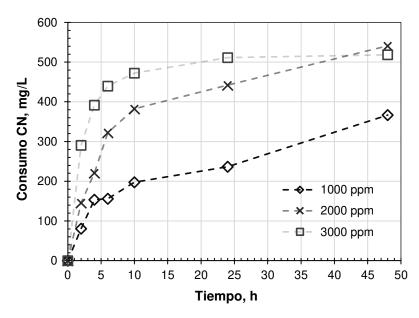


Figura 4.3. Consumo de cianuro para el concentrado de pirita aurífero para 1000, 2000 y 3000 ppm de CN⁻ por medio del proceso de cianuración convencional.

4.2 Pre-Tratamiento con Ozono

Para llevar a cabo la lixiviación de oro en disoluciones de cianuro de sodio, es conveniente tener un agente oxidante para poder solubilizar algunas de las partículas que no se disuelven durante el proceso. Debido al alto potencial de oxidación que posee el ozono ($2.07\ V\ @\ P_{O3}=1\ atm.$), es una buena opción para aplicarlo en el campo de la hidrometalurgia, pues actúa como agente oxidante, incrementando el potencial de oxidación en el medio acuso favoreciendo las reacciones que se llevan a cabo en él, haciendo que estas se lleven a cabo de manera más rápida. El ozono busca disolver dichas partículas para que, posteriormente estas se encuentren expuestas en la solución de cianuro, facilitando la formación de complejos y exista mayor recuperación de metales preciosos como el oro y la plata en solución.

Para el pretratamiento con ozono las condiciones experimentales que se utilizaron fueron las siguientes: 115 g de concentrado de pirita ($d_{80} = 45.7 \mu m$), 0.02 g/L de O₃, 1



L/min de la corriente O₂/O₃, 400 mL de solución acidificada al 10% de HNO₃, 1100 rpm, 25 °C y 6 horas de tratamiento.

La Tabla 4.3 presenta la disolución de plata y de hierro que resulto después de aplicar el pretratamiento con ozono al concentrado de pirita aurífero.

Tabla 4.3. Disolución de plata y de hierro durante el pretratamiento con ozono

aplicado al concentrado de pirita aurífero.

Concentración CN ⁻ :	Tiempo:	Concentración: mg/L		Contenido: mg	
mg/L		Ag	Fe	Ag	Fe
1000	6	21.15	58.67	8.46	23.47
2000	6	16.46	54.67	6.58	21.87
3000	6	28.81	64.00	11.52	25.60

^{*}Las condiciones experimentales fueron: 115 g de concentrado de pirita (d₈₀=45.7 μm), 0.02 g/L de O₃, 1 L/min de la corriente O₂/O₃, 400 mL de solución acidificada al 10% de HNO₃, 1100 rpm, 25 °C y 6 horas de tratamiento

4.3 Cianuración con Pre-Tratamiento con Ozono

Al igual que en las pruebas realizadas de cianuración convencional, las condiciones para las pruebas de cianuración con pretratamiento con ozono fueron: densidad de pulpa 1:1 (100g mineral/ 100 mL solución de cianuro), pH igual a 14, concentraciones de cianuro de 1000, 2000 y 3000 ppm de CN-, tamaño de partícula con un d₈₀ de 45.70 µm y un tiempo de lixiviación de 48 horas, es conveniente el mencionar que, en las pruebas que se presentan a continuación se realizó el pretratamiento con ozono antes de la cianuración.

En la Figura 4.4 se muestra la cinética de lixiviación de plata para el concentrado de pirita aurífera utilizando un pretratamiento de ozono antes de la cianuración, en donde se aprecia que, durante el periodo de las primeras 10 horas de cianuración se obtiene la mayor recuperación de plata para las concentraciones aplicadas de 1000, 2000 y 3000 ppm de CN-, resultando estas de aproximadamente 37%, 48% y 93%, respectivamente.

Sin embargo, a partir de las 10 horas del proceso de cianuración, se observa que para las mismas concentraciones de cianuro, 1000, 2000 y 3000 ppm de CN- el porcentaje de recuperación de plata disminuye hasta 35%, 36% y 67% respectivamente.



La alta recuperación de plata en las primeras 10 horas se debe principalmete a que el ozono logra disolver una cantidad considerable de partículas minerales, lo que lleva a que los metales de interés tales como la plata queden expuestos a la solución de cianuro, no obstante, al finalizar la cianuración, los niveles de recuperación para las tres concentraciones empleadas de cianuro, disminuye notablemente, esto debido a que existe una precipitación de los valores de plata.

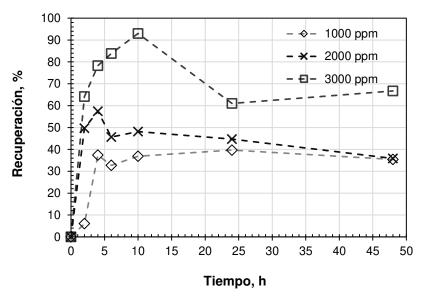


Figura 4.4. Cinética de lixiviación de plata utilizando un pretratamiento con ozono antes de la cianuración para un concentrado de pirita aurífero.

En la Tabla 4.4 se resumen las cantidades de plata en gramos que fue lixiviada durante las 48 horas en las que se llevó a cabo el proceso de cianuración con pretratamiento con ozono. En el presente caso los moles lixiviados en cada una de las concentraciones de cianuro que se estudiaron se mantiene constante.

Tabla 4.4. Gramos de plata lixiviados en cianuración con pretratamiento con ozono.

Tiempo: h	Disolución de plata: g							
	1000 ppm CN ⁻	2000 ppm CN ⁻	3000 ppm CN ⁻					
0	0.000	0.000	0.000					
2	0.004	0.036	0.047					
4	0.027	0.042	0.057					
6	0.024	0.033	0.061					
10	0.027	0.035	0.068					
24	0.029	0.033	0.045					
48	0.026	0.026	0.049					

*Las condiciones experimentales fueron: 100 g de concentrado de pirita $(d_{80}=45.7 \mu m)$, 100 mL de solución de cianuro, pH= 14 (ajustado con NaOH, 6 M), 1100 rpm, 25 °C y 48 horas de tratamiento.



En la Figura 4.5 se presenta la cinética de disolución de hierro en la cianuración empleando un pretratamiento con ozono, en donde la máxima disolución de hierro fue de 0.004 g, 0.001 g y 0.004 g para las concentraciones de 1000, 2000 y 3000 ppm de CN⁻.

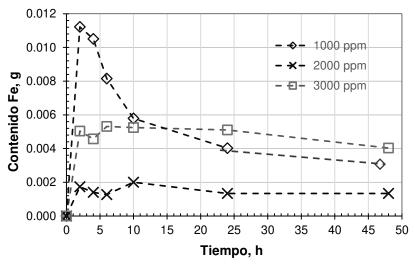


Figura 4.5. Cinética de disolución de hierro empleando ozono como pretratamiento antes de la cianuración.

En la Tabla 4.5 se presentan los gramos lixiviados de hierro para las pruebas de cianuración con pretratamiento con ozono. La cantidad de gramos disueltos para dicho metal presenta el mismo comportamiento que en el caso de la plata, es decir, sube y después de cierto tiempo, tiende a caer, esto ocurre en cada una de las concentraciones de cianuro. En esta tabla se observa que la disolución de Fe es menor en comparación con la cianuración convencional, pues en esta ultima los gramos disueltos a las 48 horas para las concentraciones de 1000, 2000 y 3000 ppm fueron 0.001, 0.019, 0.024.

Por su parte, la Figura 4.6 muestra el consumo de cianuro para las pruebas realizadas empleando un pretratamiento con ozono antes de la cianuración, de esta se tiene que, para las concentraciones de 1000, 2000 y 3000 ppm de CN-, se observa que el consumo resultó ser aproximadamente de 200 ppm, 328 ppm y 359 ppm de CN-, respectivamente. Por otra parte, debe recalcarse que, el consumo de cianuro para la lixiviación del concentrado de pirita aurífero disminuyó al emplear un pretratamiento con ozono, esto en comparación con la cianuración convencional, en donde para las concentraciones de 1000, 2000 y 3000 ppm de CN- se tuvo una disminución en el consumo de cianuro de alrededor del 54.5%, 60.6% y 69.3%.



Tabla 4.5. Gramos de hierro cianurados en proceso de cianuración con pretratamiento con ozono.

Tiempo:	Disolución de hierro: g							
h	1000 ppm CN ⁻	2000 ppm CN ⁻	3000 ppm CN ⁻					
0	0.000	0.000	0.000					
2	0.011	0.002	0.005					
4	0.010	0.001	0.005					
6	0.009	0.001	0.005					
10	0.007	0.002	0.005					
24	0.005	0.001	0.005					
48	0.004	0.001	0.004					

*Las condiciones experimentales fueron: 100 g de concentrado de pirita (d₈₀=45.7 μm), 100 mL de solución de cianuro, pH= 14 (ajustado con NaOH, 6 M), 1100 rpm, 25 °C y 48 horas de tratamiento.

La Figura 4.6 muestra el consumo de cianuro para las pruebas realizadas empleando un pretratamiento con ozono antes de la cianuración, de esta se tiene que, para las concentraciones de 1000, 2000 y 3000 ppm de CN-, se observa que el consumo resultó ser aproximadamente de 200 ppm, 328 ppm y 359 ppm de CN-, respectivamente. Por otra parte, debe recalcarse que, el consumo de cianuro para la lixiviación del concentrado de pirita aurífero disminuyó al emplear un pretratamiento con ozono, esto en comparación con la cianuración convencional, en donde para las concentraciones de 1000, 2000 y 3000 ppm de CN- se tuvo una disminución en el consumo de cianuro de alrededor del 54.5%, 60.6% y 69.3%.

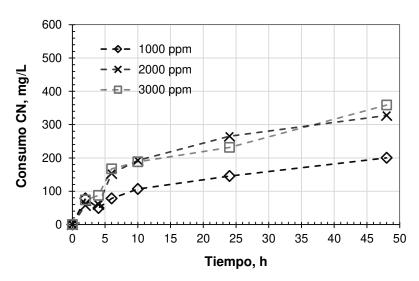


Figura 4.6. Consumo de cianuro para las concentraciones de 1000, 2000 y 3000 ppm de CN⁻, empleando un pretratamiento con ozono antes de la cianuración.



4.3.1 Medición de Cu y Zn

Se decidió estudiar el comportamiento del zinc y del cobre en la solución lixiviada para la concentración de 3000 ppm de CN⁻, con el fin de analizar si la disolución de estos elementos afecta la disminución de la cinética de la disolución de plata cuando se emplea un pretratamiento con ozono antes de la cianuración.

La Tabla 4.6 lista los gramos disueltos de zinc y cobre durante el transcurso de la cianuración con 3000 ppm de CN⁻, mientras que en la Figura 4.7 ilustran las cinéticas de lixiviación para cobre y zinc, respectivamente. Se observa que ambas cinéticas de disolución permanecieran constantes y en concentraciones bajas, las cuales pudieran ser despreciables para la disminución de la cinética de lixiviación de la plata.

Tabla 4.6. Gramos de zinc y cobre disueltos para una concentración de 3000 ppm

de CN⁻ en cianuración con pretratamiento con ozono.

Tiempo: h	Cobre: g	Zinc: g
0	0.0033	0.007
2	0.034	0.000
4	0.042	0.007
6	0.048	0.004
10	0.040	0.002
24	0.031	0.000
48	0.033	0.007

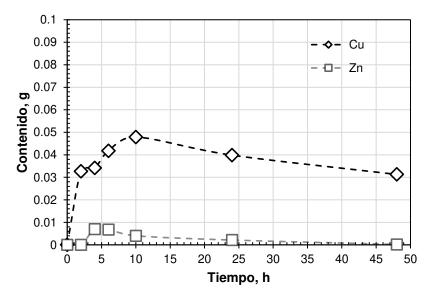


Figura 4.7. Cinética de lixiviación de cobre y zinc para la cianuración con 3000 ppm de CN⁻ utilizando un pretratamiento con ozono.



4.4 Balance Metalúrgico en Cianuración Convencional y con Pre-Tratamiento con Ozono

A continuación, se presentan las leyes de cabeza tanto analizada como calculada para cada una de las concentraciones de cianuro estudiadas, así como el porcentaje de recuperación de plata. La realización del balance metalúrgico en las pruebas realizadas en el proceso de cianuración convencional no se llevó a cabo, esto debido a que en primera instancia no se realizó el lavado al concentrado cianurado, por lo que no fue posible reportar los datos en un balance metalúrgico.

A continuación, se presenta un balance de oro y plata mostrando los datos relevantes de las pruebas realizadas.

El análisis de oro y plata mediante el ensaye de vía seca y espectroscopia de absorción atómica para los sólidos residuales y la solución rica en la cianuración convencional se presentan en la Tabla 4.7 y 4.8.

Tabla 4.7. Ensaye de oro y plata mediante análisis por vía seca en sólido residual. Cianuración convencional.

Concentración CN ⁻ :	Peso mineral:	Peso doré:	Peso Au:	Peso Ag:	_	lculada: ton
mg/L	g	g	g	9	Au	Ag
1000	5.0120	0.001352	0.000012	0.001340	4.88	430.25
2000	5.0015	0.001133	0.000013	0.001120	4.61	386.82
3000	5.0137	0.001252	0.000012	0.001240	4.51	589.61

Tabla 4.8. Análisis de oro y plata mediante espectroscopia de absorción atómica de la solución rica, cianuración convencional.

Concentración CN ⁻ :	Vol. Solución		ntración: g/L		
mg/L	rica: I	Au	Ag	Au	Ag
1000	0.1	2.488	162.895	0.249	16.289
2000	0.1	2.008	304.102	0.201	30.410
3000	0.1	2.122	324.291	0.212	34.229

La ley de cabeza analizada de oro y plata fue de 5.99 g/Ton y 733.53 g/Ton respectivamente. Consiguientemente, la ley calculada de oro y plata de acuerdo a las concentraciones de cianuro empleadas resultaron de 4.88 g/Ton y 430.25 g/Ton para la concentración de 1000 ppm de CN⁻, 4.61 g/Ton y 386.82 g/Ton en el caso de la concentración de 2000 ppm de CN⁻, finalmente en la concentración de 3000 ppm de CN⁻ dichas leyes calculadas fueron 4.51 g/Ton y 589.61 g/Ton respectivamente para dichos metales.



Los resultados mencionados anteriormente se presentan en la Tabla 4.9, 4.10 y 4.11, en las cuales se muestra el balance de oro y plata, en base a la cabeza calculada para cada una de las concentraciones de cianuro empleadas 1000, 2000 y 3000 ppm respectivamente.

Debido a que no se realizó el lavado del concentrado cianurado, los resultados se ven reflejados en los balances presentados en la Tabla 4.9, 4.10 y 4.11, es posible que una buena proporción de plata pudo quedarse en el concentrado no lavado.

Tabla 4.9. Balance de oro y plata (48 h), concentración 1000 ppm de CN⁻.

Concepto	Peso:	Volumen:	Ley:	g/Ton	Recuper	ación:%
	g	L	Au	Ag	Au	Ag
Cabeza Analizada	100		5.99	733.53	_	=
Solución rica		0.100	2.49	162.89	51.02	37.86
Solido residual		0.100	2.39	267.36	48.98	62.14
Cabeza calculada			4.88	430.25		

Tabla 4.10. Balance de oro y plata (48 h), concentración: 2000 ppm de CN⁻.

Concepto		Volumen:	Ley:	g/Ton	Recuper	ación: %
2350	g	L	Au	Ag	Au	Ag
Cabeza Analizada	100		5.99	733.53		
Solución rica		0.100	2.01	162.89	43.61	42.11
Solido residual		0.100	2.60	223.93	56.39	57.89
Cabeza calculada			4.61	386.82		

Tabla 4.11. Balance de oro y plata (48 h), concentración: 3000 ppm de CN⁻.

Concepto	Peso:	Volumen:	Ley:	g/Ton	Recuper	ación: %
	g	L	Au	Ag	Au	Ag
Cabeza Analizada	100		5.99	733.53		
Solución rica		0.1	2.12	342.29	46.97	58.05
Solido residual		0.1	2.39	247.32	53.03	41.95
Cabeza calculada			4.51	589.61		

Las Tablas 4.12 y 4.13 muestran el análisis de oro y plata para los sólidos residuales y la solución rica al final de la cianuración con pretratamiento con ozono.



Tabla 4.12. Ensaye de oro y plata mediante análisis vía seca en sólido residual, cianuración con pretratamiento con ozono.

Concentración:	Peso mineral:	Peso doré:	Peso Au:	Peso Ag:	•	culada: on
IIIg/L	g	g	g	g	Au	Ag
1000	5.0120	0.001256	0.000012	0.001244	4.57	630.47
2000	5.0472	0.001307	0.000012	0.001295	4.22	636.33
3000	5.0308	0.001167	0.000010	0.001157	4.16	724.54

Tabla 4.13. Análisis de oro y plata mediante espectroscopia de absorción atómica de la solución rica, cianuración con pretratamiento con ozono.

Concentración	Vol. Solución	Concen	tración:	Contenido: mg		
CN ⁻ : mg/L	rica: L	Au	Ag	Au	Ag	
1000	0.1	1.582	259.97	0.158	26.00	
2000	0.1	1.514	263.16	0.151	26.32	
3000	0.1	2.811	316.83	0.281	31.83	

Para el proceso de cianuración con pretratamiento con ozono, la ley de cabeza calculada de oro y plata en cada una de las concentraciones empleadas fueron las siguientes: para la concentración de 1000 ppm de CN⁻ 4.57 g/Ton y 630.47 g/Ton, en la concentración de 2000 ppm de CN⁻ 4.22 g/Ton y 636.33 g/Ton y finalmente para la concentración de 3000 ppm de CN⁻ 4.16 g/Ton y 724.54 g/Ton respectivamente para el oro y plata. Dichos resultados se muestran en la Tabla 4.14, 4.15 y 4.16, tales tablas presentan el balance metalúrgico correspondiente a cada concentración de cianuro empleada en el proceso: 1000, 2000 y 3000 ppm de CN⁻.

En comparación con los resultados de las pruebas de cianuración convencional, el porcentaje de error disminuye notablemente en las pruebas de cianuración con pretratamiento con ozono. Cabe mencionar que, para cada una de las concentraciones se consideró la cantidad de plata disuelta en la etapa del pretratamiento con ozono.

Tabla 4.14. Balance metalúrgico de oro y plata para la cianuración con pretratamiento con ozono (48 h). Concentración de cianuro: 1000 ppm de CN⁻.

Concepto	Peso:	Peso: Volumen:		Ley: g/Ton		Recuperación: %	
	g L	L	Au	Ag	Au	Ag	
Cabeza analizada	100		5.99	733.53			
Solución rica		0.050	1.58	260.00	15.85	26.47	
Solución de lavado		0.300	0.6	37.65	36.11	23.00	
Sólido residual		0.100	2.39	248.2	48.04	50.53	
Ozonación				84.62			
Cabeza calculada			4.57	630.47			



Tabla 4.15. Balance metalúrgico de oro y plata para la cianuración con pretratamiento con ozono (48 h). Concentración de cianuro: 2000 ppm de CN⁻.

Concepto	Peso:	Volumen:	Ley:	g/Ton	Recupe	eración: %
Concepto	g	L	Au	Ag	Au	Ag
Cabeza analizada	100		5.99	733.53		
Solución rica		0.050	1.51	263.2	21.59	29.64
Solución de lavado		0.110	0.33	50.72	10.42	12.57
Sólido residual		0.100	2.38	256.58	67.99	57.79
Ozonación				65.83		
Cabeza calculada			4.22	636.33		

Tabla 4.16. Balance metalúrgico de oro y plata para la cianuración con pretratamiento con ozono (48 h). Concentración de cianuro: 3000 ppm de CN⁻.

Concepto	Peso: Volumen		Ley: g/Ton		Recuperación: %	
	g	L	Au	Ag	Au	Ag
Cabeza analizada	100		5.99	733.53		
Solución rica		0.042	1.58	318.3	18.38	28.94
Solución de		0.160	0.6	61.04	26.56	21.27
Sólido residual		0.100	1.99	229.98	55.06	49.79
Ozonación				115.22		
Cabeza calculada			4.16	724.54		



CAPITULO 5 CONCLUSIONES

La investigación reportada en esta tesis ha sido principalmente enfocada a determinar las características sobresalientes del uso del ozono en solución acuosa como agente oxidante en el pretratamiento de un concentrado pirítico de oro-plata, en el que la concentración de metales preciosos es de: 5.99 g Au/Ton y 734 g Ag/Ton. El producto de prueba es concentrado por flotación de las colas de una operación industrial mexicana.

Gran parte del trabajo de investigación se concentró en el seguimiento y análisis del comportamiento o respuesta al someter el concentrado de prueba, principalmente los valores de oro y **plata**, a soluciones acuosas de cianuro de sodio, así como a soluciones ácidas inyectadas con gas ozono seguidas por cianuración.

Esta primera etapa de investigación, enfocada a determinar las condiciones de tratamiento que permitiera una alta recuperación de los valores de plata, contenidos en el concentrado de piritas de una operación industrial del municipio de Fresnillo, Zac., mostró que un pretratamiento con ozono en medio ácido, resulta en una extracción de esta mayor a la obtenida en la cianuración convencional, véase siguiente, Figura 5.1.

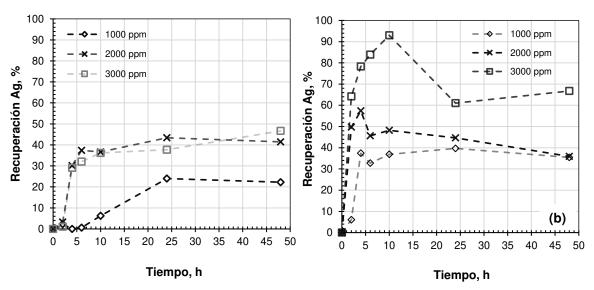


Figura 5.1. Recuperaciones de plata del concentrado de pirita, sin y con pretratamiento con ozono: (a) sin pretratamiento y (b) con pretratamiento.

La razón de este aumento en recuperación es debida a la oxidación-desestabilización de pirita, los pretratamientos oxidativos como la ozonización, ha demostrado que



puede: (1) disolver las matrices de manera que los metales preciosos sean liberados para su posterior disolución (biolixiviación, lixiviación a presión), o bien (2) desestabilizar la matriz de forma que, en el proceso siguiente se disuelvan más fácilmente. Como en otras operaciones hidrometalúrgicas, la disolución de metales y sus compuestos son procesos electroquímicos que involucran transferencia de electrones y de iones entre las distintas fases del sistema. Las velocidades de las reacciones de disolución dependen tanto de la concentración de reactivos, más específicamente, de los potenciales de oxidación que se generan a través de la adición de sales o la dispersión de gases y zonas de baja energía, v. g. ozono.

Estudios de voltametría cíclica sobre electrodos de pirita muestran que la oxidación de esta resulta en reacciones de oxidación, como (Giannetti et al., 2001):

$$Fe(OH)_3 + 2S^{\circ} + 3H^{+} + 3e^{-} \Box FeS_2 + 3H_2O E_h = 0.34 V Ec.5.7$$

$$Fe(OH)_3 + 2SO_4^{2-} + 19H^{+} + 15e^{-} \Box FeS_2 + 11H_2O E_h = -0.04 V Ec.5.8$$

por otro lado, en medios reductores se observan los picos C_I y C_{II}, siendo las reacciones que ocurren, las listadas a continuación, véase Figura 5.2. La similitud de los valores de Eh de las reacciones 5.10 y 5.11, implicaría que el pico CII también podría deberse a la reducción del azufre a ácido sulfhídrico.

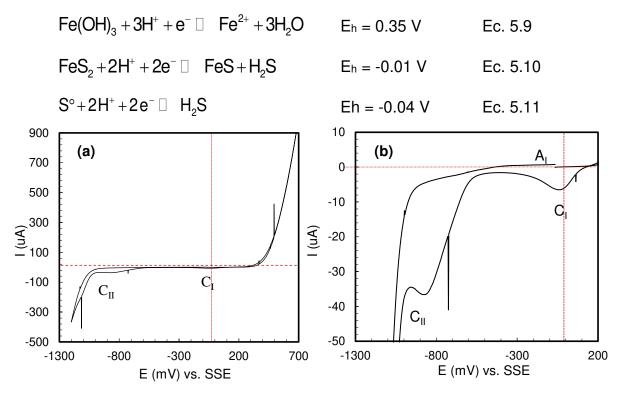


Figura 5.2. Voltamogramas: (a) Pirita: medio 25 mM H₂SO₄, barrido anódico a 20 mV/s, y (b) Ampliación de zona central *(Giannetti et al., 2001)*.



Esta disolución parcial de pirita, es probable ocurra en los límites de grano o contactos de roca, que según se mencionó, los que al ser de diferente composición o tener condiciones diferentes; baja energía, representan sitios favorables de precitación de los metales preciosos.

En cuanto al mecanismo desestabilizador durante el pretratamiento con ozono, es posible entonces que como en el caso del sulfuro de plomo, el ozono y el oxígeno a través de mecanismos galvánicos desestabilicen las especies de plata, disolviéndolas solo parcialmente y/o transformándolas de manera que sean más fácil de complejar por las soluciones de cianuro durante el subsecuente paso de cianuración.

La buena conductividad de los sulfuros y su mayor abundancia en comparación con la de los metales preciosos, hacen que el número de microceldas o zonas de destabilización o disolución crezca de manera exponencial, lo que se traduce en una velocidad de disolución mayor. La Figura 5.3 muestra el mecanismo desestabilizador, el cual ocurre durante el pretratamiento oxidativo.

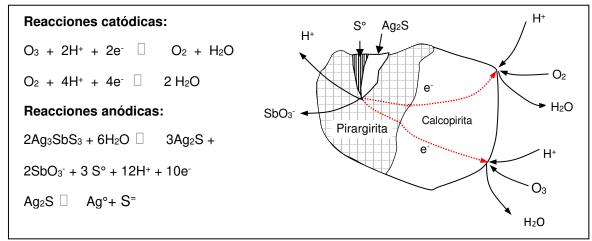


Figura 5.3. Desestabilización de especies de plata por el gas O₂/O₃ durante el pretratamiento oxidante (Sohn y Wadsworth, 1979; Elorza, 2006).

Respecto a la disminución de la recuperación de plata que se da después de diez (10) horas de cianuración, esta pudiera atribuirse a una reprecipitación de plata. La cianuración de sulfuros desestabilizados y oxidados durante pretratamiento, así como aquellos que no sufrieron cambios, por su alta concentración en muestra; pirita, esfalerita, entre otros, genera iones sulfuro (S=), ver ecuaciones siguientes.

FeS_{2(s)} +6CN⁻
$$\rightarrow$$
 Fe(CN)₆⁴⁻ +S₂²⁻ Ec. 5.12
CuFeS_{2(s)} +10CN⁻ \rightarrow Cu(CN)₄²⁻ +Fe(CN)₆⁴⁻ +2S²⁻ Ec. 5.13
FeS +2OH⁻ \rightarrow Fe(OH)₂ +S²⁻ Ec. 5.14



Estudios voltamperométricos sobre menas de metales preciosos asociadas a sulfuros de hierro: pirita (FeS₂, cúbica), marcasita (FeS₂, ortorrómbico), (Fe_(1-x)S, pirrotita) sobresalen los siguientes (*Zhang et al., 1997; Elorza, 2006*),

- A ciertos potenciales (- 600 a -380 mV) los iones sulfuro si no han sido oxidados pueden retardar la velocidad de disolución del oro, y reprecipitar la plata como sulfuro.
- A potenciales más positivos (-380 mV) el efecto del ión sulfuro cambia de retardante a acelerante.
- En la cianuración de menas piríticas que contienen oro las mejores condiciones de disolución se logran con potenciales entre – 50 a 0 mV (SCE), ello se logra usando altos niveles de oxígeno disuelto de manera que contrarresten los iones sulfuro liberados por la disolución de los minerales de fierro, de manera que los primeros se oxiden progresivamente hasta sulfato.

$$2 S^{2-} + 2 O_2 + H_2O \rightarrow S_2O_3^{2-} + 2OH^{-}$$
 Ec. 5.12

$$S^{2-} \rightarrow S_2^{2-} \rightarrow S^{\circ} \rightarrow S_2O_3^{2-} \rightarrow SO_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$$
 Ec. 5.13

En general el sulfuro de hierro (FeS₂), no suele mostrar una gran reactividad en soluciones de cianuro; $FeS_2 \rightarrow S^{2-}$, no obstante, este comportamiento y extensión de su reacción puede ser modificado por las altas alcalinidades que prevalecieren durante el proceso de cianuración.

Observando las condiciones de pruebas, estas fueron: un concentrado con altos contenidos de hierro, la mayor parte de este último como pirita (FeS₂). El pH alcalino del medio se ajustó-mantuvo mediante adiciones de NaOH, el oxígeno necesario fue provisto por la agitación, la cual sabemos incorpora el oxígeno del aire a la solución, y concentraciones de cianuro de 1000, 2000 y 3000 ppm.

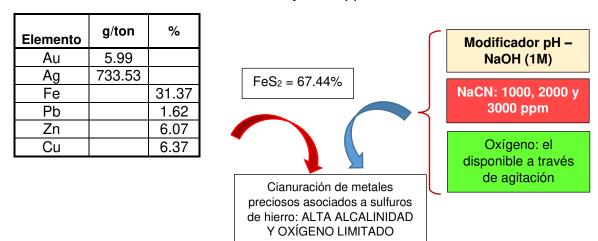
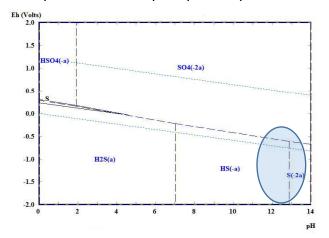


Figura 5.4. Esquema de pruebas de cianuración del concentrado de Au-Ag-FeS₂.



La alta alcalinidad que progresivamente se incrementó a fin de contrarrestar el carácter ácido que genera el tratamiento de un concentrado con 67.44% de pirita, y una concentración de oxígeno limitada, es posible de lugar a una concentración de ion sulfuro (S²-), pequeña sí, pero suficiente precipitar la plata.



Alta alcalinidad, y oxígeno insuficiente pueden propiciar la presencia de S²·.

Figura 5.5. Diagrama E_h-pH S-H₂O (10⁻³ M), HSC

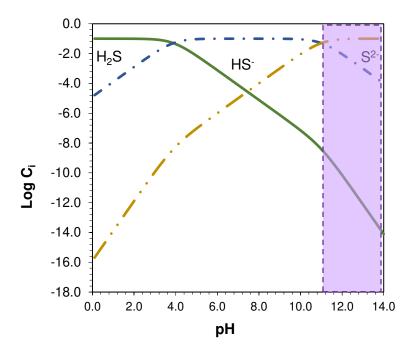


Figura 5.6. Diagrama de distribución de especies del ácido sulfhídrico, H_2S 0.10 M.

$$H_2S \rightarrow H^{\scriptscriptstyle +} + HS^{\scriptscriptstyle -}$$

$$K_{a1} = 1.02x10^{-7}$$

$$HS^- \to H^+ + S^=$$

$$K_{a2} = 1.66 \times 10^{-14}$$



De acuerdo al diagrama Eh-pH S-H₂O (10⁻³) y diagrama de distribución de especies, véase Figuras 5.5 y 5.6, el ion sulfuro, es estable bajo condiciones reductoras y ambientes fuertemente alcalinos, además, el producto de solubilidad del sulfuro de plata tiene un valor de 7.94x10⁻⁵¹; valor extremadamente bajo, y las altas concentraciones de plata en solución, todo ello posibilita la precipitación de la plata (*Uribe, 2002*).

$$Ag_2S_{(s)}$$
 2 $Ag^+ + S^{2-}$ $K_{sp} = [Ag^+]^2[S^{2-}] = 7.94x10^{-51}$ Ec. 5.16

El que la precipitación se dé después de un cierto tiempo, puede ser debida a que el seguimiento de prueba fue por lapsos cortos, y en cada uno de estos se agregó, una alta cantidad de alcalinizante, además, el no proveer de oxígeno durante el curso de prueba, reduce al mínimo la oxidación de especies de sulfuro, de manera que su concentración puede incrementar a un punto en que se cumplirá el producto de solubilidad, las soluciones resultantes de cianuración observan precipitados oscuros.

5.1 Trabajo a Futuro

Para dar continuación al estudio realizado, se pretende estudiar posteriormente el mismo concentrado de pirita aurífera en tamaños menores a 20 µm empleando un proceso de remolienda para posteriormente realizar un pretratamiento con ozono al concentrado remolido.

Se pretende mejorar la recuperación de los metales preciosos como el oro y la plata con el empleo de la molienda ultrafina para realizar el posterior efecto que tiene el ozono en concentrados con tamaños de partícula muy fino.



BIBLIOGRAFÍA

- 1. Agudelo, J. H., / col. (2002). Biolixiviación de minerales sulfurosos. Revista Facultad de Ingeniería, 27, 110-122.
- 2. Arias, V., & col. (2005). Refractariedad de concentrados auríferos. Revista del Instituto de Investigación, 8(16), 5-14.
- 3. Azañero, Á. (2012). Recuperación De Oro Y Plata De Minerales Por Heap Leaching. Revista Del Instituto De Investigación De La Facultad De Ingeniería Geológica, Minera, Metalúrgica Y Geográfica, 4(7), 63-70.
- 4. Bado, A. (1909). Tratamiento de los minerales auríferos refractarios y en especial los de las minas del Intiguasi (tesis de posgrado). Universidad Nacional de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina.
- Bassarear, J. H. (1985). Tabulation of operating data for copper flotation mills. SME Minerals Processing Handbook. Section 14C. N. L. Weiss. Littleton, Colorado, USA, SME The Society for Mining, Metallurgy and Exploration. Volume No 1.
- 6. Betts, A. G. (2008). Lead Refining by Electrolysis, Read Books.
- 7. Boyle, R. E. (1979). "The geoquemistry of gold and its deposits." Geological Survey Canada Bulletin 280: pág.: 584.
- 8. Bustos, H., y col. (2011). Cuantificación de oro refractario en granos de pirita y arsenopirita de la mina de oro "El Diamante" en Nariño Colombia. Revista Tumbaga, 6, 153-164.
- 9. Canseco, N. S. (2015). Recuperación de plata de antiguos depósitos de jales de la CÍA Minera "La Negra" (tesis de pregrado). Universidad de Guanajuato., Guanajuato, México.
- Carrillo, F.R., y col. (2012). Treatment of sulfide minerals by oxidative leaching with ozone. Mineral Processing & Extractive Metall., 33, 269-279.
- 11. Chryssoulis, S. L., McMullen, J., 2005. Mineralogical Investigation of Gold Ores. Developments in Mineral Processing, Elsevier, 15, 21-65.
- 12. Coetzee, L. L., S. J. Theron, M. J. Martin, J. D. Van-der-Merwe y T. A. Stanek (2011). "Modern gold deportments and its application to industry." Mineral Engineering 24: pág.: 565-575.
- 13. Coronado, J. H., y colaboradores. (2012). Tostación de un concentrado de refractario de oro y plata. Revista de Metalurgia., 48(3), 165-174



- 14. Dana, H. (1960). Manual de Mineralogía Dana. Madrid, Barcelona: Reverte.
- Deditius, A. P., S. Utsunomiya, M. Reich, S. E. Kesler, R. C. Ewing, R. Hough y J. Walshe (2011). "Trace metal nanoparticles in pyrite." Ore Geology Reviews (42): pág.: 32-46.
- 16. Deschenes, G. (2016). Advances in Cyanidation os Gold. Gold Ore Processing, Project Development and Operations. M. D. Adams, Elsevier: pág.: 429-457.
- 17. Dumme, R. (2005). Flotation of gold and gold-bearing ores. Advances in gold ore processing. M. D. Adams. Amsterdam, Boston, Elsevier: pág.: 309-345.
- 18. Elorza, E. (2015). Métodos de tratamiento de Au-Ag. Departamento de Ingeniería en Minas, Metalurgia y Geología., Área: Metalurgia Extractiva.
- Elorza, E. R. (2006). Tratamiento de colas de menas refractarias de oro-plata de matriz pirítica mediante ozonización-cianuración. Metalurgia. Ramos Arizpe, Saltillo, Centro de Investigación y Estudios Avanzados del IPN (Unidad Saltillo). Doctorado.
- 20. Flatt, J.R & Wood, R. (1995). A voltammetric investigation of the oxidation of pyrite in nitric acid solutions: relation to treatment of refractory gold ores. Journal of applied electrochemistry, 25, 882-856.
- 21. Fuerstenau, M. C. y K. N. Han (2003). Principles of Mineral Processing, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc.
- 22. Gasparrini, C. (1993). Gold and Other Precious Metals from Ore to the Market. Berlin Heidelberg, Springer-Verlag.
- 23. Gavino, J. P. (2018). Tratamiento por flotación y cianuración de minerales auríferos con presencia de pirita para la concentración y extracción de oro y plata a nivel experimental (tesis de pregrado). Facultad de Ingeniería Química y Metalúrgica., Huacho, Perú.
- 24. Giannetti, B. F., S. H. Bonilla, C. F. Zinola y T. Rabóczkay (2001). "A Study of the Main Oxidation Products of Natural Pyrite by Voltammetric and Photoelectrochemical Responses." Hydrometallurgy 60, pág.: 41-53.
- 25. Gómez, A. A. (2016). Evaluación de la oxidación química (HOCI) de la materia carbonosa como pretratamiento para recuperar los metales preciosos asociados (tesis pregrado). Universidad de Guanajuato., Guanajuato, México.
- 26. González, J.A., y col. (2010). Gold recovery optimization of a refractory concentrate by ultrafine grinding a laboratory study. Minerals & metallurgical processing, 28, 94-101.



- 27. González, J.A., y col. (2012). Pretratamiento oxidativo con ozono en medio ácido a un mineral refractario de oro. XXI Congreso Internacional de Metalurgia Extractiva.
- 28. Habashi, F. (1966). "The theory of cyanidation." Transactions Society of Mining Engineers (September), pág.: 236-239.
- 29. Habashi, F. (1967). Abstract. En Kinetics and mechanism of gold and silver dissolution in cyanide solution (52). Butte, Montana: Bulletin 59.
- 30. Habashi, F. (1967). Kinetics and Mechanism of Gold and Silver Dissolution in Cyanide Solutions. Butte, Montana, Department of Metallurgy, Montana College of Mineral Science and Technology: 42.
- 31. Habashi, F. (1998). History. Amalgam and Electrometallurgy. M. E. Québec. Québec, Librairie universitarire du Québec métropolitain. 4: pág.: 3-361.
- 32. Habashi, F. (1999). Hidrometallurgy. Principles of Extractive Metallurgy. N.Y., Gordon and Breach. 2: 184-193.
- 33. Habashi, F. (1999). Sulfides and Disulfides. En Hydrometallurgy (287-327). Québec, Canadá: Métallurgie Extractive Québec.
- 34. Habashi, F. (2006). Pyrite: The Strategic Mineral That Became An Industrial Nuisance. De Re Metallica, 6 (7), pág.: 43-58.
- 35. Habashi, F., 1987. One Hundred Years of Cyanidation. The Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum Bulletin, 108-114.
- 36. Habashi, F., 1996. Principles of Extractive Metallurgy, General Principles, Vol. I, Gordon and Breach, Science Publishers Inc. 143-144.
- 37. Haque, K. E. (1992). "The Role of Oxygen in Cyanide Leaching of Gold Ore." CIM Bulletin 85((963)): 31-38.
- 38. Haque, K. E., 1992. Kinetics and Mechanism of Gold and Silver Dissolution in Cyanide Solutions. Bureau of Mines and Geology. Bulletin 59, Department of Metallurgy Montana College of Minerals Science and Technology, 1-37
- 39. Hayashi, K. y H. Ohmoto (1991). "Solubility of gold in NaCl- and H2S- bearing aqueos solutions at 250-350 °C." Geochim, Cosmochim. Acta 55: pág.: 2111-2126.
- 40. Hinojosa, O. (2016). Concentración gravimétrica de menas auríferas. Revista Metalúrgica, 38, pág.: 38-50.



- 41. Iglesias, N., y col. (1997). La biolixiviación como pretratamiento de menas auríferas refractarias en matriz de sulfuros. Revista de Metalurgia, 34 (1), 29-38.
- 42. Kesler, S. E. (1994). Mineral resources, Economic and the Environment. United States of America, Macmillan, Inc.
- 43. La Brooy, S. R., H. G. Linge y G. S. Walker (1994). "Review of gold extraction from ores." Minerals Engineering 7(10): 1213-1241.
- 44. Lara, C. y M. F. Monroy (2002). Estrategias de investigación en Industria Peñoles en el Campo de la Biotecnología Aplicada al Procesamiento de Minerales. XI Encuentro sobre procesamiento de Minerales, San Luis Potosí, S.L.P., UASLP.
- 45. Leja, J. (1982). Surface Chemistry of Froth Flotation. Vancouver, British Columbia, Canadá, Plenum Press.
- 46. Lorentzen, L. (1995). "Some guidelines to the design of a diagnostic leaching experiment." Minerals Engineering 8(3): pág.: 89-93.
- 47. Lynch, A. J., J. S. Watt, J. A. Finch y G. E. Harbort (2007). History of Flotation Technology. Froth Flotation: A Century of Innovation. G. J. J. y. R.-h. Y. M. C. Fuerstenau, S.M.E.: pág.: 1-891.
- 48. Malhotra, D. y L. Harris (1999). Review of Plant of Flotation of Gold and Silver Ores. Advances in Flotation Technology. B. K. P. y. J. D. Miller. Littleton, Co. USA, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. 1: pág.:167-187.
- 49. Mancheno, P. L., y Muñoz, A. E., Recuperación de oro de soluciones postlixiviación con cianuro de sodio mediante cementación con cinc y adsorción en carbón activado (tesis de pregrado). Universidad San Francisco de Quito., Quito, Perú.
- 50. Marsden, J., & House, I. (2006). The chemistry of gold extraction. Colorado, USA, Society of Mining, Metallurgy, and Exploration.
- 51. Metso (2015). "Máquinas de flotación ". Retrieved Febrero 2015.
- 52. Misra, K. C. (2000). Gold Deposits. Understanding Mineral Deposits. Netherlands, Kluwer Academic Publisher: pág.: 698-759.
- 53. Monroy, M. G., Marion, P., Benzazoua, M., 1995. Características Mineralógicas de las Menas y Concentrados Sulfurosos Auríferos Refractarios. GEOMIMET, Época XXII, 194, 25-36.



- 54. Morera, J. (2004). Lixiviación de metales con ozono acuoso. Cinética de la plata y el oro: aplicaciones (tesis de pregrado). Universidad de Barcelona, España.
- 55. M-Salazar, M., M. C-Salazar, R.B. Navarro y E.R. Elorza (2018). XXVIII Congreso Internacional de Metalurgia Extractiva. Caracterización fisicoquímica de la materia carbonosa asociada a menas refractarias de metales preciosos. Zacatecas, Zac.: pág: 1-19.
- 56. Nava, E., y colaboradores. (2007). Análisis químico de cianuro en el proceso de cianuración: revisión de los principales métodos. Rev. Metal., 43, (1), 20-27.
- 57. Ospina, J.D., y col. (2016). Mineralogía del proceso de lixiviación de oro en minerales refractarios con soluciones de tiosulfato1. Inf. Tec, 80 (2), 128-141.
- 58. Pacheco, E. (2017). Estudio de la oxidación de un mineral sulfurado aurífero refractario en medio acuoso para incrementar la disolución de oro en el proceso de cianuración (tesis de pregrado). Escuela Politécnica Nacional, Quito.
- 59. Parga, J. R. y F. R. Carrillo (1996). "Avances en los métodos de recuperación de oro y plata de minerales refractarios." Revista de metalurgia 36(4): pág.: 254-261.
- 60. Pérez, F. J. (2015). Tratamiento De Una Mena Refractaria De Oro-Plata Asociada A Carbón. Departamento de Ingeniería en Minas, Metalurgia y Geología. Guanajuato, Universidad de Guanajuato. Licenciatura: pág.: 1-104.
- 61. Puente, J.C. (2018). Identificación de oro "invisible" en piritas auríferas mediante la caracterización de zonaciones asociadas a arsénico en solución solida (tesis de posgrado). Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis potosí, México.
- 62. Rickard, T. A. (1932). A History of American Mining. A. I. M. E. series. United States of America, McGraw-Hill Book Company: 431 Páginas.
- 63. Rodríguez, Y., y col. (2001). Mecanismo de biolixiviación de sulfuros metálicos. Revista de Metalurgia, 37 (6), 665-671.
- 64. Ros, A. (2017). Metalurgia del oro. Rev. Metal, 4, 64.
- 65. Safwat, H. (1951). Flotation of Low-Grade Gold Ores. Zurich, The Swiss Federal Institute of Technology Zurich. Doctor of Technical Science: pág.: 1-95.
- 66. Sahoo, P. R. y A. S. Venkatesh (2014). "Indicator carbonaceous phyllite/graphitic schist in the Archean Kundarkocha gold deposit, Singhbhum orogenic belt, eastern India: Implications for gold mineralization vis-a-vis organic matter." Journal Esarth Systems Science 123(7): pág.: 1693-1703.



- 67. Salinas, E., y col. (2004). Mejora del proceso de cianuración de oro y plata, mediante la pre-oxidación de minerales sulfurosos con ozono. Revista de la sociedad química de México, 48, pág.: 315-320.
- 68. Sarmiento, C., y col. (2006). Preparación de carbón activado mediante la activación química de carbón mineral. Ciencia, 12, (1).
- 69. Sewar, T. M. (1973). "Thio complexes of gold in hydrothermal solutions." Geochim, Cosmochim. Acta 37: pág.: 379-399.
- 70. Silva, A. L., R. A. Costa y A. H. Martins (2003). "Cyanide regeneration by AVR process using ion exchange polymeric resins." Minerals Engineering 16(6), pág.: 555-557.
- 71. Sohn, H. Y. y M. E. Wadsworth (1979). Rate Processes of Extractive Metallurgy. New York and London, Plenum.
- 72. Suárez, E. B. (2006). Recuperación del Au-Ag de unos jales con matriz pirítica y arsenopirítica. Facultad de Minas, Metalurgia y Geología. Guanajuato, Universidad de Guanajuato. Licenciatura: pág.: 1-100.
- 73. Uribe, A. S. (2002). Precipitación química de metales de sus soluciones. U. S. Centro de Investigación y de Estudios Avanzados. Guanajuato, Gto.: pág.: 1-15.
- 74. Valencia, A. G. (2013). El oro: de la alquimia a la relatividad. Revista Colombiana de Materiales. Colombia: pág: 1-24.
- 75. Villanueva, R. (1992). Criterios aplicados en el tratamiento de minerales auríferos asociados con sulfuros (tesis de pregrado). Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Perú.
- 76. Warmington, E. H. (1935). Diodorus of Sicily, William Heinemann LTD, Harvard University Press.
- 77. Wikipedia (2016). "Cianuración del oro." Retrieved 2 de Enero del 2016.
- 78. Wikipedia1 (2015). "La edad del cobre." Retrieved 31 de Diciembre 2015.
- 79. Williams, N. C. (2007). "The role of decarbonization and structurein the Callie gold deposit. Tanami Region of northern Australia." Mineral Deposita, pág.: 65-87.
- 80. Yannopoulos, J. C., 1991. The Extractive Metallurgy of Gold. Van Nostrand Reinhold, New York, 79-114.



81. Zhang, Y., Z. Fang y M. Muhammed (1997). "On the Solution Chemistry of Cyanidation of Gold and Silver Bearing Sulphide Ores, a Critical Evaluation of Thermodynamic Calculations." Hydrometallurgy 46: 251-269.



ANEXO 1 ANÁLISIS VÍA SECA

La vía seca es una antigua forma de análisis químico cuantitativo por medio de la cual los metales son separados de las menas metalúrgicas y determinados, todo ello con la ayuda de calor y reactivos en seco.

El objetivo es formar una fundición de por lo menos dos fases, una escoria líquida compleja de borosilicatos y una fase líquida de plomo. La gran solubilidad de los metales nobles en plomo fundido y la gran diferencia de gravedades entre éste y la escoria permiten la separación de los metales nobles. La subsecuente remoción del plomo como óxido de plomo en un recipiente poroso llamado "copela" mediante cuidadosa fusión oxidante separa al plomo de los metales nobles. El botón metálico restante es entonces analizado por los metales nobles.

La ventaja al utilizar la técnica de vía seca en la determinación de los metales nobles es la posibilidad de usar una gran cantidad de muestra de la cual se concentrarán estos metales, además de la eliminación de todos los minerales de ganga. Los reactivos generalmente usados en combinación con la muestra son carbonato de sodio (Na₂CO₃), litargirio (PbO), sílice (SiO₂), bórax (Na₂B₄O₇), y fluoruro de calcio (CaF₂), junto con harina como agente reductor y nitrato de potasio (KNO₃) como agente oxidante. Estos reactivos en combinación se conocen como fundente, el cual adicionado a la muestra constituyen la "carga".

Los reactivos secos, o componentes del fundente como normalmente se conocen son agregados a la mena pulverizada en un crisol para efectuar su fusión a una temperatura moderada. Cada reactivo tiene un propósito específico en el proceso de fusión, el cual pudiera ser resumido a lo siguiente:

Carbonato de Sodio: El Na₂CO₃ es un poderoso fundente básico que forma rápidamente sulfuros alcalinos en el crisol de fusión. Algunos sulfatos son formados en presencia de aire, y por esta razón puede considerarse como un agente desulfurizante y oxidante. Funde a 852 °C, cuando se calienta a 950 °C se disocia ligeramente con la evolución de una pequeña cantidad de CO₂ y la liberación de aproximadamente 0.4% de álcali libre. Tanto éste último como el carbonato reaccionan para formar silicatos y aluminatos.

$$Na_2CO_3 + Na_2SiO_3 \rightarrow Na_4SiO_4 + CO_2$$

Litargirio: El PbO es también un fundente básico y actúa como desulfurizante y oxidante. Funde a 883 °C y en su forma reducida provee del plomo necesario para la colección de los metales nobles. El litargirio posee una fuerte afinidad por la sílice, de



manera que, si la carga no contiene suficiente sílice, el PbO atacará las paredes del crisol, pudiendo perforarlo si es dejado por mucho tiempo.

Acción Oxidante:

$$3PbO + C \rightarrow CO_2 + 2Pb$$

Acción Desulfurizante y Oxidante:

$$3PbO + ZnS \rightarrow ZnO + SO_2 + 3Pb$$

Sílice: El SiO₂ es un reactivo fuertemente ácido el cual se combina con los óxidos de los metales para formar silicatos, que son la base de todas las escorias. Se agrega a la carga cuando ésta es deficiente en sílice para dar una escoria fluida y para proteger los crisoles contra la acción corrosiva del litargirio. Debe cuidarse un exceso de sílice, ya que éste puede causar pérdida de los metales nobles en la escoria o por formación de mata.

Bórax: El Na₂B₄O₇ es extremadamente viscoso cuando se funde, no obstante, al rojo se vuelve fluido y fuertemente ácido, de tal manera que prácticamente disuelve y funde todos los óxidos metálicos tanto ácidos como básicos. Además, por el hecho que funde a baja temperatura (742 °C) facilita la escorificación de la mena a la vez que reduce el punto de fusión de todas las escorias. Por estas razones es usado en casi todas las fusiones.

Fluoruro de Calcio: El CaF₂ es usado frecuentemente cuando el contenido de aluminio es mayor o igual a 1%. El fluoruro de calcio incrementa la fluidez de cualquier carga. El que como lo hace, es un misterio ya que su punto de fusión es de 1380 °C. Algunos proponen que dicho reactivo es inerte y permanece inactivo durante la fusión. Sin embargo, los resultados de fusión evidencian que en presencia de carbonatos alcalinos el CaF₂ reacciona con la sílice de acuerdo a:

$$2CaF_2 + 2SiO_2 \rightarrow SiF_4 + Ca_2SiO_4$$

Cuando el bórax y el fluoruro de calcio son usados en la misma carga producen espumación y ebullición. Por lo anterior White sugiere que no se usen en conjunto.

Harina: La harina es un agente reductor debido a que el carbón que contiene es comúnmente utilizado en la carga. Su aplicación es común en todas las cargas (Además de harina es factible usar azúcar o almidón).

Nitrato de Potasio: El KNO₃, comúnmente conocido como nitro, es un fuerte agente oxidante. Funde a 339 °C, pero a más alta temperatura se descompone con la evolución de oxígeno el cual oxida al azufre y muchos de los metales. En los



laboratorios es usado principalmente para oxidar las menas sulfuradas, un exceso de KNO₃ puede causar derramamiento de la carga por ebullición.

Cuando el nitrato de potasio es fundido junto con carbón los dos comienzan a reaccionar a aproximadamente 440 °C. La reacción entre ellos, de acuerdo a Roscoe y Schoerleman, es:

$$4KNO_3 + 5C \rightarrow 2K_2CO_3 + 3CO_2 + 2N_2$$

De acuerdo con los mismos señores, el azufre y el nitro reaccionan como sigue:

$$2KNO_3 + 2S \rightarrow K_2SO_4 + SO_2 + N_2$$

El nitro empieza a reaccionar con la sílice a 450 °C, probablemente de acuerdo a:

$$4KNO_3 + 2SiO_2 \rightarrow 2K_2SiO_3 + 5O_2 + 2N_2$$

En una carga que contiene un gran exceso de carbonato de sodio y litargirio la reacción con pirita es:

$$6KNO_3 + 2FeS_2 + Na_2CO_3 \rightarrow Fe_2O_3 + 3K_2SO_4 + CO_2 + 3N_2$$

Preparación de Muestras. En la preparación de muestras para ensaye debe cuidarse de no contaminar éstas. El procedimiento convencional en la preparación puede resumirse a lo siguiente:

- 1. Si la muestra es recibida en pedazos grandes, éstos deben reducirse a 2-3" con ayuda de un martillo y una placa de acero.
- 2. Una vez a este tamaño se pasan por una quebradora de quijada la cual los reducirá a ½" o más pequeño.
- 3. Si la muestra es abundante, el siguiente paso será pasarla por un cortador Jones una o más veces hasta obtener una muestra representativa (100-120 gramos).
- 4. Los 100-120 gramos de muestra son pasados por un pulverizador Bico el cual reducirá la muestra @ -100 mallas.
- 5. La muestra pulverizada es homogeneizada sobre un hule u algún otro instrumento apropiado, y ensayada.

Fusión de Muestra. El horno es traído a la temperatura de 1000 °C, Una vez cargado el horno, éste es cerrado, la temperatura es disminuida a 900 °C y el reloj se fija a 20 minutos. Durante este tiempo las payoneras o moldes de vaciado se colocan cercanos al horno. Después de transcurridos los 20 minutos la temperatura es elevada a 1000 °C y el reloj se fija a 15 minutos. Al final de este período de tiempo los crisoles de



escudo son retirados, y los crisoles de fusión son removidos con las pinzas de escorificación.

A cada crisol de fusión se le golpea ligeramente contra la superficie en donde se hallan las payoneras, y además se le agita para asegurarse que está en forma líquida y que tiene la consistencia apropiada.

Cuando los crisoles y fundiciones se han enfriado, los primeros son examinados por gotas de plomo, y las segundas son limpiadas de la escoria con ayuda de un martillo y una placa de acero. Los restos de escoria sobre los botones de plomo son eliminados colocando dichos botones en vasos de precipitados de 50 ml, los cuales de antemano se han marcado con el número de identificación de la muestra.

Copelación. Esto consiste de una fusión oxidante en un recipiente poroso hecho de ceniza de hueso comprimida llamado copela. El plomo se oxida rápidamente a PbO, 98.5% del cual es absorbido por la copela y el 5% se volatiliza.

Para proceder a la copelación, primero se selecciona el tamaño de ésta sobre la base del peso del botón de plomo. Para botones que pesan 32 gramos o menos, se usan copelas de 1½", para botones de 32-48 gramos se usan copelas de 1 ¾".

Enseguida, las copelas son transferidas al interior del horno con ayuda del cargador de copelas. La puerta del horno es cerrada y la temperatura se eleva a 800 \Box C, al alcanzarse ésta se abre la puerta y se colocan dos filas de escorificadores (escorificadores cargados con electrodos de grafito). Estos escorificadores ayudan a proveer de una atmósfera ligeramente neutra, que de otra forma es altamente oxidante. Así mismo protegen contra los tiros de aire prevalecientes en las cercanías del horno.

Enseguida la puerta del horno es cerrada, y la temperatura es elevada a 1000 °C. Cuando esta temperatura es alcanzada, el ensayador, procederá a cargar los botones con las pinzas exprofeso. Se cierra la puerta por unos minutos, se abre y se observa si los botones han "abierto".

Cuando los botones han "abierto", la puerta del horno se mantiene abierta y la temperatura se disminuye tan rápido como sea posible a 840 °C. Lo anterior es deseable para no perder los metales nobles hacia la copela. Cuando se alcanza esta temperatura la puerta se cierra dejando sólo 4-5 cm de claro.

A esta temperatura se mantiene el horno por espacio de 10 minutos. Enseguida se eleva a 860 °C y se mantiene ahí por otros 10 minutos. Al término de éstos nuevamente se eleva la temperatura a 880 °C y se fija el reloj a 10 minutos. Después de este tiempo, o hasta que los botones han disminuido a un tamaño de 0.5 cm, la temperatura se eleva a 900 °C y se mantiene ahí hasta que todo el plomo se ha ido y sólo quedan los



botones de metales nobles. En algunas ocasiones puede ser necesario elevar la temperatura a 910-920 °C, especialmente si el exterior está frío.

Finalizada la copelación, el horno se apaga, los crisoles escorificadores se retiran y se descargan las copelas. Estas una vez enfriadas son llevadas al cuarto de pesado para determinar las cantidades de oro-plata en cada muestra procesada.

Apartado de Plata-Oro

Los botones de plata-oro son pesados para determinar el contenido de plata-oro combinado. Enseguida de registrado el peso plata-oro, el botón es tratado de la forma abajo indicada para disolver la plata, el residuo restante se pesa y constituye el contenido de oro en la muestra:

- 1. Se pesa el botón de plata-oro y se registra el peso combinado.
- 2. En vasos de precipitados de 50 ml agregue ½" de ácido nítrico diluido (7:1). Coloque los vasos sobre una parrilla y déjelos calentar hasta que den indicios de desprendimiento de vapores.
- 3. Coloque los botones en los vasos, éstos deberán empezar a disolverse al momento con la evolución de óxidos de nitrógeno. En caso de no ocurrir esto, agregué un poco más ácido nítrico (3:1).
- 4. Mantenga la temperatura constante, sin ebullición, hasta que la disolución de la plata cese. Finalizada esta decante la solución.
- 5. Agregue unos mililitros de ácido nítrico (3:1) y lleve a ebullición por espacio de 10 minutos, al término de éstos decante la solución.
- Lavé tres veces con agua destilada caliente, a cada lavado decanté lo más posible. En el último lavado manipule el vaso de manera que traiga los sólidos a una sola masa.
- 7. El agua que resta del último lavado se evapora colocando los vasos sobre la parrilla. El calor debe ser moderado a fin de que no produzca salpicaduras o disgregue la masa de partículas. Evaporada el agua las partículas de oro son pesadas, este peso restado al del botón plata-oro proporciona la cantidad de plata en muestra. Los ensayes de oro y plata son determinados dividiendo los contenidos por el peso de muestra.

1.1 Metodologia de Análisis por Vía Seca Para un Concentrado de Pirita Aurífera

A continuación se presenta la metodología que se siguió para el análisis de oro y plata mediante vía seca para el concentrado de pirita aurífera.



- 1. Se pesaron 5 gramos del concentrado de pirita, homogeneizado y cuarteado previamente, así como 3 gramos de nitrato de sodio y 110 gramos de fundente, se homogenizaron estos tres componentes y se agregó una capa de bórax por encima de la mezcla ya formada.
- 2. Posteriormente con la mufla previamente calentada a una temperatura inicial de 950 °C, se introdujeron crisoles (por duplicado) para llevar a cabo la fundición durante un lapso de 60 minutos.
- 3. Con el tiempo transcurrido, se procedió a realizar el vaciado de la fundición y se obtuvo un payon (por crisol) de aproximadamente 50-55 gramos en peso.
- 4. Para continuar con la siguiente etapa, se precalentaron copelas para llevar a cabo la copelación, la temperatura inicial en la que se inició dicha copelación fue de 950°C, el tiempo en el que se realizó la copelación fue de 60 minutos.
- 5. Finalmente se procedió a pesar el doré resultante de la copelación, para posteriormente disolver la plata con dos concentraciones de ácido nítrico (7:1 y 3:1). Cuando la plata dejó de reaccionar con dicho acido, se procedió a secar y pesar nuevamente el dore, para así obtener el peso de la plata y por diferencia el peso de la cantidad presente de oro en el dore.



ANEXO 2

CONSUMO DE CIANURO

2.1 Consumo de Cianuro en Proceso de Cianuración Convencional

Datos prueba 1000 ppm de CN						
d80:	45.70	μm				
Peso muestra:	100	g				
pH:	14					
Vol. muestra:	20	mL				
Vol. titulación:	5	mL				
[AgNO ₃]:	1.0628 250	g mL				
[CN] para reponer: [CN] prueba:	20806 1000	mg/L mg/L				

BOTELLA 1								
Tiempo:	AgNO₃: mL	[CN ⁻]:	mg/L	Volumen [C	CN ⁻]: mL	[CN ⁻]: mg/L		
h	Vol. Gastado	en 1000 mL	en 100 mL	para añadir	añadido	Consumido		
0	3.80	988.27	98.83	0.00	0.00	0.00		
2	0.70	182.05	18.20	3.87	4.00	80.62		
4	1.10	286.08	28.61	3.50	0.00	72.82		
6	1.00	260.07	26.01	0.12	2.00	2.60		
10	1.00	260.07	26.01	2.00	26.00	41.61		
24	20.30	5279.49	527.95	1.87	0.00	39.01		
48	15.30	3979.12	397.91	6.25	0.00	130.04		
	·		BOTELLA 2					

BOILLEAZ							
Tiempo: h	AgNO₃: mL Vol. Gastado	[CN ⁻]: en 1000 mL	mg/L en 100 mL	Volumen [C para añadir	CN ⁻]: mL añadido	[CN ⁻]: mg/L consumido	
0	3.80	988.28	98.83	0.00	0.00	0.00	
2	2.30	598.17	59.82	1.87	2.00	39.01	
4	4.00	1040.29	104.03	0.12	0.00	2.60	
6	0.70	182.05	18.20	4.12	4.00	85.82	
10	0.80	208.06	20.81	3.87	26.00	80.62	
24	15.70	4083.15	408.31	7.37	0.00	153.45	
48	10.30	2678.76	267.88	6.75	0.00	140.44	

Datos prueba 2000 ppm de CN							
d80:	45.70	μm					
Peso muestra:	100	g					
pH:	14						
Vol. muestra:	20	mL					
Vol. titulación:	5	mL					
[AgNO ₃]:	1.0628	g					
[/19/103].	250	mL					
[CN] para reponer:	20806	mg/L					
[CN] prueba:	2000	mg/L					

BOTELLA 1							
Tiempo:	AgNO₃: mL	[CN ⁻]:	mg/L	Volumen [C	N-]: mL	[CN ⁻]: mg/L	
h	Vol. Gastado	en 1000 mL	en 100 mL	para añadir	añadido	Consumido	
0	7.70	2002.56	200.26	0.00	0.00	0.00	
2	2.10	546.15	54.61	7.00	7.00	145.64	
4	4.80	1248.35	124.83	3.62	1.00	75.42	
6	9.50	2470.70	247.07	4.87	0.00	101.43	
10	7.20	1872.53	187.25	2.87	3.00	59.82	
24	7.30	1898.54	189.85	2.87	3.00	59.82	
48	5.90	1534.43	153.44	4.75	0.00	98.83	



BOTELLA 2							
Tiempo: h	AgNO₃: mL Vol. Gastado	[CN ⁻]: en 1000 mL	mg/L en 100 mL	Volumen [C para añadir	N ⁻]: mL añadido	[CN ⁻]: mg/L consumido	
0	7.70	2002.56	200.26	0.00	0.00	0.00	
2	2.00	520.15	52.01	7.12	7.00	148.24	
4	5.70	1482.42	148.24	2.37	0.00	49.24	
6	8.30	2158.61	215.86	3.25	0.00	67.62	
10	6.40	1664.47	166.45	2.37	2.00	49.41	
24	6.90	1794.51	179.45	1.37	1.00	28.621	
48	4.50	1170.33	117.03	4.00	0.00	83.22	

Datos prueba 3000 ppm de CN ⁻							
d80:	45.70	μm					
Peso muestra:	100	g					
pH:	14						
Vol. muestra:	20	mL					
Vol. titulación:	3	mL					
[AgNO ₃]:	1.0628	g					
[, (g) (O ₃].	250	mL					
[CN] para reponer:	20806	mg/L					
[CN] prueba:	3000	mg/L					

BOTELLA 1							
Tiempo:	AgNO ₃ : mL	[CN ⁻]:		Volumen [CN]: mL		[CN ⁻]: mg/L	
- 11	Vol. Gastado	en 1000 mL	en 100 mL	para añadir	añadido	consumido	
0	7.70	3337.61	333.76	0.00	0.00	0.00	
2	1.00	433.46	43.35	13.96	13.00	290.41	
4	4.90	2123.93	212.39	4.87	0.00	101.43	
6	3.80	1647.13	164.71	2.29	2.00	47.68	
10	4.00	1733.82	173.38	1.58	0.00	32.94	
24	3.10	1343.71	134.37	1.87	2.00	39.01	
48	3.90	1690.48	169.05	0.33	0.00	6.94	
			BOTELLA 2				

Tiempo:	AgNO₃: mL	[CN ⁻]:	mg/L	Volumen [C	N⁻]: mL	[CN ⁻]: mg/L
h	Vol. Gastado	en 1000 mL	en 100 mL	para añadir	añadido	consumido
0	7.70	3337.61	333.76	0.00	0.00	0.00
2	1.60	693.53	69.35	12.71	12.00	264.41
4	5.50	2384.01	238.40	3.87	0.00	80.62
6	4.60	1993.90	199.39	1.87	2.00	39.01
10	5.60	2427.35	242.73	0.08	0.00	1.73
24	3.50	1517.09	151.71	4.37	4.00	91.03
48	4.00	1733.82	173.38	2.96	0.00	61.55

2.2 Consumo de Cianuro en Proceso de Cianuración con Pre-Tratamiento con Ozono

Datos prueba 1000 ppm de CN-							
d80:	45.70	μm					
Peso muestra:	95	g					
pH:	14						
Vol. muestra:	20	mL					
Vol. titulación:	5	mL					
[AgNO ₃]:	2.1247	g					
[/ tg/ tC ₃].	500	mL					
[CN] para reponer:	23397	mg/L					
[CN] prueba:	1000	mg/L					



BOTELLA 1								
Tiempo: h	AgNO₃: mL Vol. Gastado	[CN ⁻]: en 1000 mL	[CN ⁻]: mg/L en 1000 mL en 100 mL		CN ⁻]: mL añadido	[CN ⁻]: mg/L consumido		
0	4.40	1143.84	114.38	0.00	0.00	0.00		
2	1.40	363.95	36.39	3.33	3.00	77.98		
4	3.00	779.89	77.989	1.22	0.00	28.59		
6	1.90	423.93	49.39	1.22	2.00	28.59		
10	2.60	675.90	67.59	1.22	2.00	28.59		
24	2.90	753.89	75.38	1.66	2.00	38.99		
48	2.60	675.90	67.59	2.33	0.00	54.59		
			BOTELLA 2					

BOTELLAZ						
Tiempo:	AgNO₃: mL	[CN ⁻]:	mg/L	Volumen [C	CN ⁻]: mL	[CN ⁻]: mg/L
h	Vol. Gastado	en 1000 mL	en 100 mL	para añadir	añadido	consumido
0	4.40	1143.83	114.38	0.00	0.00	0.00
2	1.30	337.95	33.79	3.44	4.00	80.58
4	3.60	935.86	93.58	1.44	2.00	33.79
6	5.0	1299.81	129.98	0.44	2.00	10.39
10	4.70	1221.82	122.18	2.33	0.00	54.59
24	2.80	727.89	72.79	2.11	2.00	49.39
48	4.70	1221.82	122.18	0.11	0.00	2.60

Datos prueba 2000 ppm de CN-					
d80:	45.70	μm			
Peso muestra:	95	g			
pH: Vol. muestra:	14 20	mL			
Vol. titulación:	5	mL			
[AgNO ₃]:	2.1247 500	g mL			
[CN] para reponer: [CN] prueba:	23397 2000	mg/L mg/L			

BOTELLA 1							
Tiempo:	AgNO₃: mL	[CN ⁻]:	mg/L	Volumen [0	CN ⁻]: mL	[CN ⁻]: mg/L	
h	Vol. Gastado	en 1000 mL	en 100 mL	para añadir	añadido	consumido	
0	8.50	2209.68	220.96	0.00	0.00	0.00	
2	6.40	1663.76	166.37	2.33	2.00	54.59	
4	8.30	2157.69	215.77	0.11	0.00	2.59	
6	4.90	1273.82	127.38	3.77	4.00	88.38	
10	5.9	1533.78	153.37	2.88	3.00	67.59	
24	5.60	1455.79	145.57	3.33	3.00	77.99	
48	5.50	1429.79	142.98	3.11	0.00	72.79	

BOTELLA 2						
Tiempo: h	AgNO₃: mL Vol. Gastado	[CN ⁻]: en 1000 mL	mg/L en 100 mL	Volumen [C para añadir	N ⁻]: mL añadido	[CN ⁻]: mg/L consumido
0	8.50	2209.68	220.96	0.00	0.00	0.00
2	6.30	1637.76	163.77	2.44	2.00	57.19
4	8.00	2079.70	207.97	0.11	0.00	2.60
6	4.40	1143.83	114.38	4.00	4.00	93.58
10	6.50	1689.76	168.97	1.66	1.00	38.99
24	4.60	1195.83	119.58	3.11	3.00	72.79
48	4.90	1273.82	127.38	2.66	0.00	62.39

Datos prueba 3000 ppm de CN-					
d80:	45.70	μm			
Peso muestra:	95	g			
pH: Vol. muestra:	14 20	mL			
Vol. titulación:	3	mL			
[AgNO ₃]:	2.1247 500	g mL			



[CN] para reponer: 23397 mg/L [CN] prueba: 3000 mg/L

BOTELLA 1							
Tiempo:	AgNO₃: mL	[CN ⁻]:		Volumen [CN]: mL		[CN ⁻]: mg/L	
	Vol. Gastado	en 1000 mL	en 100 mL	para añadir	añadido	consumido	
0	7.00	3032.47	303.24	0.00	0.00	0.00	
2	5.10	2209.37	220.93	3.51	4.00	82.31	
4	6.40	2772.55	277.25	1.59	1.00	37.27	
6	5.50	2382.66	238.26	2.66	3.00	62.38	
10	6.90	2989.15	298.91	0.40	0.00	9.54	
24	6.50	2815.87	281.58	0.74	1.00	17.32	
48	3.50	1516.23	151.62	6.55	0.00	153.36	
			BOTELLA 2				

	50122772							
Tiempo: h	AgNO₃: mL Vol. Gastado	[CN ⁻]: en 1000 mL	mg/L en 100 mL	Volumen [C para añadir	CN ⁻]: mL añadido	[CN ⁻]: mg/L consumido		
0	7.00	3032.47	303.24	0.00	0.00	0.00		
2	5.30	2296.01	229.60	3.14	3.00	73.64		
4	6.60	2859.19	285.91	0.59	1.00	13.87		
6	5.30	2296.01	229.60	3.40	3.00	79.71		
10	7.40	3205.76	320.57	0.88	0.00	20.78		
24	6.40	2772.55	277.25	1.85	1.00	43.32		
48	4.00	1732.84	173.28	5.44	0.00	127.36		



ANEXO 3 DISOLUCIÓN DE HIERRO

3.1 Disolución de Hierro en Proceso de Cianuración Convencional

Fe en 1000 ppm de CN ⁻							
Tiempo:	Botella 1		Bote	lla 2			
h	mol	g	mol	g			
0	0.00000	0.000	0.00000	0.000			
2	0.00019	0.011	0.00017	0.010			
4	0.00024	0.014	0.00030	0.017			
6	0.00007	0.004	0.00007	0.004			
10	0.00003	0.002	0.00003	0.002			
24	0.00016	0.009	0.00015	0.008			
48	0.00008	0.005	0.00007	0.004			

Fe en 2000 ppm de CN ⁻							
Tiempo:	Botella 1		Botella 2				
h	mol	g	mol	g			
0	0.00000	0.000	0.00000	0.000			
2	0.00050	0.028	0.00052	0.029			
4	0.00052	0.029	0.00060	0.034			
6	0.00053	0.030	0.00064	0.036			
10	0.00045	0.025	0.00050	0.028			
24	0.00047	0.027	0.00051	0.028			
48	0.00035	0.20	0.00019	0.011			

Fe en 3000 ppm de CN ⁻						
Tiempo:	Botel	la 1	Botella 2			
h	mol	g	mol	g		
0	0.00000	0.000	0.00000	0.000		
2	0.00068	0.038	0.00071	0.040		
4	0.00067	0.038	0.00081	0.045		
6	0.00062	0.035	0.00069	0.039		
10	0.00065	0.036	0.00074	0.042		
24	0.00052	0.029	0.00062	0.035		
48	0.00049	0.028	0.00067	0.038		

3.2 Disolución de Hierro en Proceso de Cianuración con Pre-Tratamiento con Ozono.

	Fe en 1000 ppm de CN ⁻						
Tiempo:	Botella 1		Botella 2				
h	mol	g	mol	g			
0	0.00000	0.000	0.00000	0.000			
2	0.00020	0.011	0.00019	0.011			
4	0.00018	0.011	0.00018	0.010			
6	0.00014	0.008	0.00016	0.009			
10	0.00010	0.006	0.00012	0.007			
24	0.00007	0.004	0.00009	0.005			
48	0.00006	0.003	0.00007	0.004			



Fe en 2000 ppm de CN						
Tiempo:	Botella 1		Bote	lla 2		
h	mol	g	mol	g		
0	0.00000	0.000	0.00000	0.000		
2	0.00003	0.002	0.00003	0.002		
4	0.00003	0.002	0.00002	0.001		
6	0.00002	0.001	0.00002	0.001		
10	0.00002	0.001	0.00003	0.002		
24	0.00004	0.002	0.00002	0.001		
48	0.00005	0.003	0.00002	0.001		

Fe en 3000 ppm de CN								
Tiempo:	Botella 1		Bote	lla 2				
h	mol	g	mol	g				
0	0.00000	0.000	0.00000	0.000				
2	0.00007	0.004	0.00009	0.005				
4	0.00008	0.005	0.00008	0.005				
6	0.00008	0.005	0.00009	0.005				
10	0.00013	0.008	0.00009	0.005				
24	0.00010	0.006	0.00004	0.005				
48	0.00018	0.010	0.00007	0.004				



ANEXO 4. RECUPERACIÓN DE PLATA

4.1 Recuperación de plata en proceso de cianuración convencional

	1000 ppm de CN ⁻								
Tiempo,		Δ	Recuperación Ag						
	Botel	lla 1	Botella 2		Botella 1	Botella 2			
h	mol	g	mol	g	%				
0	0.00000	0.000	0.00000	0.000	0.00	0.00			
2	0.00001	0.002	0.00002	0.003	2.27	3.81			
4	0.00011	0.012	0.00019	0.021	16.78	28.44			
6	0.00000	0.000	0.00013	0.015	0.58	20.25			
10	0.00004	0.005	0.00016	0.018	6.28	24.15			
24	0.00016	0.018	0.00022	0.024	23.96	33.17			
48	0.00015	0.016	0.00011	0.013	22.21	17.48			

2000 ppm de CN ⁻								
T:		Δ	\g	Recuperación Ag				
Tiempo,	Botella 1		Botella 2		Botella 1	Botella 2		
h	mol	g	mol	g	%			
0	0.00000	0.000	0.00000	0.000	0.00	0.00		
2	0.00000	0.000	0.00002	0.002	0.67	3.28		
4	0.00020	0.022	0.00020	0.022	29.79	30.18		
6	0.00025	0.028	0.00025	0.027	37.79	37.41		
10	0.00024	0.026	0.00024	0.027	35.38	36.64		
24	0.00000	0.000	0.00000	0.032	43.29	43.39		
48	0.00025	0.028	0.00028	0.030	41.46	38.08		

3000 ppm de CN ⁻								
Tiempo,		Α	\g	Recuperación Ag				
	Botella 1		Botella 2		Botella 1	Botella 2		
h 	mol	g	mol	mol g		%		
0	0.00000	0.000	0.00000	0.000	0.00	0.00		
2	0.00000	0.001	0.00001	0.002	1.06	2.89		
4	0.00019	0.021	0.00020	0.022	29.12	30.47		
6	0.00021	0.024	0.00020	0.022	32.11	30.37		
10	0.00024	0.027	0.00022	0.025	36.16	33.55		
24	0.00025	0.028	0.00023	0.026	37.70	34.90		
48	0.00031	0.034	0.00029	0.032	53.66	43.19		

4.2 Recuperación de Plata en Proceso de Cianuración con Pre-Tratamiento con Ozono.



	1000 ppm de CN ⁻								
Tiempo,		Δ	\g	Recuperación Ag					
	Botel	Botella 1		Botella 2		Botella 2			
"	mol	g	mol	g		%			
0	0.00000	0.000	0.00000	0.000	0.00	0.00			
2	0.00004	0.005	0.00004	0.004	6.63	6.09			
4	0.00028	0.031	0.00025	0.027	45.51	37.40			
6	0.00035	0.038	0.00022	0.024	51.53	32.72			
10	0.00033	0.036	0.00025	0.027	49.47	36.85			
24	0.00029	0.031	0.00026	0.029	42.73	39.68			
48	0.00023	0.026	0.00024	0.026	35.22	35.44			

	2000 ppm de CN ⁻								
Tiempo,		Α	\g	Recuperación Ag					
	Botella 1		Botella 2		Botella 1	Botella 2			
"	mol	g	mol	g	%				
0	0.00000	0.000	0.00000	0.000	0.00	0.00			
2	0.00033	0.036	0.00033	0.036	49.25	49.68			
4	0.00034	0.037	0.00039	0.042	49.79	57.40			
6	0.00033	0.036	0.00031	0.033	48.92	45.66			
10	0.00039	0.043	0.00032	0.035	57.95	48.16			
24	0.00028	0.031	0.00030	0.033	41.75	44.68			
48	0.00022	0.025	0.00024	0.026	33.81	35.88			

	3000 ppm de CN ⁻								
Tierre		Δ	\g	Recuperación Ag					
Tiempo, h	Botella 1		Botella 2		Botella 1	Botella 2			
	mol	g	mol	mol g		%			
0	0.00000	0.000	0.00000	0.000	0.00	0.00			
2	0.00060	0.065	0.00043	0.047	89.10	64.17			
4	0.00051	0.056	0.00053	0.057	75.73	78.29			
6	0.00056	0.061	0.00057	0.061	82.49	83.84			
10	0.00063	0.068	0.00063	0.068	93.15	93.00			
24	0.00045	0.049	0.00041	0.045	66.87	61.02			
48	0.00046	0.050	0.00045	0.049	68.38	66.72			

Nota: Para las pruebas realizadas en el proceso de cianuración convencional los datos que contiene la "Botella 1" para:

- Consumo de cianuro.
- Disolución de hierro.
- Recuperación de plata

Son los datos que se muestran en la sección del Capítulo 3, por su lado para los mismos apartados, los datos reportados en el Capítulo 3 para las pruebas de cianuración con pretratamiento con ozono corresponden a los datos etiquetados como "Botella 2".