



UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO

DIVISIÓN DE INGENIERÍAS

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA EN MINAS, METALURGIA Y
GEOLOGÍA

“ESTUDIO DE LA DISOLUCIÓN DE LA MATRIZ SILÍCEA CON TRI-
ISOPROPANOLAMINA EN MINERALES CON ORO Y/O PLATA OCLUÍDA EN
SÍLICA”

T E S I S

PARA OBTENER EL TÍTULO DE INGENIERO METALÚRGICO

PRESENTA:

MARIANO EMMANUEL MORALES RAMÍREZ

ASESOR:

DRA. MA. MERCEDES SALAZAR HERNÁNDEZ

DICIEMBRE 2016

Guanajuato, Gto., noviembre de 2016

Asunto: **Aprobación de Trabajo
de Titulación.**

**DR. LUIS ENRIQUE MENDOZA PUGA
DIRECTOR DE DIVISION DE INGENIERIAS
CAMPUS GUANAJUATO
P R E S E N T E.**

Los que suscriben, revisores del trabajo, que como requisito para obtención de Título Profesional, fue presentado a revisión por:

C. Mariano Morales Ramírez

Pasante del Programa Educativo de Ingeniero Metalúrgico de la División de Ingenierías del Departamento de Ingeniería en Minas, Metalurgia y Geología de la Universidad de Guanajuato, en la modalidad de **Trabajo de Tesis**, con el Título:

“Efecto de la Disolución del Cuarzo en Minerales con Plata Ocluida”

Una vez leído, analizado y revisado el trabajo, ha sido aprobado para que continúen con los trámites requeridos para solicitar fecha y sustente examen.

Sin más por el momento reciba un cordial saludo.

**Atentamente
“La Verdad Os Hará Libres”**

Dra. Ma. Mercedes Salazar Hernández
Directora del Trabajo

Ma. Mercedes Salazar H.

Dra. María Jesús Puy y Alquiza
Sinodal del Trabajo

M. Jesús Puy y Alquiza

Dr. Joel Moreno Palmerín
Sinodal del Trabajo

Enrique Elorza Rodríguez

Dr. Enrique Elorza Rodríguez
Sinodal del Trabajo

DIVISIÓN DE INGENIERÍAS CAMPUS GUANAJUATO
Ex-Hacienda San Matías s/n, 36000, Guanajuato, Gto., Tels. (473) 732 22 91, Fax (473) 732 38 64

DECLARATORIA

Por medio de la presente me responsabilizo de la autenticidad y originalidad del trabajo titulado “ESTUDIO DE LA DISOLUCIÓN DE LA MATRIZ SILÍCEA CON TRI-ISOPROPANOLAMINA EN MINERALES CON ORO Y/O PLATA OCLUÍDA EN SÍLICA” realizado por el C. Mariano Emmanuel Morales Ramírez alumno del Departamento de Ingeniería en Minas, Metalurgia y Geología de la Universidad de Guanajuato. La Tesis mencionada se realizó para la obtención del título de Ingeniero Metalúrgico.

Se agradece el soporte financiero al CONACyT a través del proyecto CB-2015-01-257100 y al LICAMM-MEB (Laboratorio de caracterización de materiales y minerales del Departamento de Ingeniería en Minas, Metalurgia y Geología) a través del Dr. Raúl Miranda Avilés por su ayuda en los análisis de MEB realizados en este trabajo.

Ma. Mercedes Salazar H.

Dra. Ma. Mercedes Salazar Hernández
Asesor de Tesis

AGRADECIMIENTOS

Agradezco profundamente a todas las personas que colaboraron en el desarrollo de este trabajo, sinodales, personal administrativo y de apoyo. Así como a mi asesora de tesis la Dra. Mercedes quien siempre me dio su apoyo incondicional durante mi trayectoria académica.

Agradezco a su vez a las personas que más allá de lo académico, me apoyaron moral y personalmente durante la elaboración de este proyecto. A mis padres y mi familia quienes me alentaron a alcanzar mis sueños y a desarrollarme de manera integral por medio de una educación con valores. A mis amigos: Marilú, Merlina, Martha, Elizabeth, David y Cecilia quienes me enseñaron que los amigos son una familia que escogemos y me dieron su total apoyo durante mi vida universitaria. Así también agradezco a las personas que tuvieron un paso momentáneo durante mi formación, pero que me dejaron grandes enseñanzas de vida.

Agradecemos al Laboratorio de Investigación y Caracterización de Minerales y Materiales (LICAMM) del departamento de Minas, Metalurgia y Geología de la Universidad de Guanajuato por el apoyo otorgado en la caracterización del mineral de estudio.

Contenido	Página
Índice de Tablas	i
Índice de Esquemas	ii
Índice de Figuras	iii
Resumen	vi
Introducción	1
Hipótesis del Proyecto	5
Justificación:	5
Objetivo General	6
Objetivos Específicos	6
Capítulo I: Caracterización de los Minerales	7
1.1 Asociaciones minerales y su importancia para los procesos metalúrgicos	7
1.2 Menas de Oro y/o Plata	11
1.3 Menas de Refractarias de Oro y/o Plata	14
1.4 Pre-tratamiento de las Menas de Refractarias de Oro y/o Plata	15
1.5 Metalurgia del oro	20
Capítulo II: Química de la Sílice	23
2.1. Solubilidad de la sílice en la naturaleza	26
2.2. Dependencia del pH en la solubilidad de la sílica	28
2.3. Velocidad de disolución de sílice	30
2.4. Disolución de la sílice con polioles	31
Capítulo III: Metodologías Experimentales	35
3.1. Caracterización del Mineral en Estudio	35
3.2. Determinación del Efecto de la Concentración de la KOH en la Disolución de la Matriz del Mineral.	35
3.3. Determinación del Efecto de la Razón SiO ₂ :Diol en la Disolución de la Matriz	36
3.4. Determinación del Tiempo Óptimo en la Disolución de la Matriz	37
3.5. Determinación del Efecto del Tipo de Base en la Disolución de la Matriz	37
3.6. Caracterización Físico-Química del mineral tratado y reconstrucción mineralógica	37
3.7. Determinación del contenido de sílica en el mineral tratado	38
Capítulo IV: Resultados y Discusión	40
4.1.- Caracterización del Mineral en Estudio	40
4.2. Caracterización de los productos de reacción	42

4.3. Determinación del Efecto de la Concentración de la KOH en la Disolución de la Matriz del Mineral.	45
4.4. Determinación del Efecto de la Razón SiO ₂ :Diol en la Disolución de la Matriz	46
4.5. Determinación del Tiempo Óptimo en la Disolución de la Matriz	47
4.6. Caracterización del porcentaje de extracción de Fe y Mn en función de la relación SiO ₂ : Diol.	52
4.7. Efecto del tipo de base en la disolución de la matriz.	55
4.8. Evaluación de la factibilidad de la recuperación de Ag con el mineral tratado con triisopropanolamina.	60
Capítulo V: Conclusiones Generales	61
Referencias	63
Anexos	69
Anexo I. Caracterización de la mena en estudio por DRX	70
Anexo II Reconstrucción Mineralógica	72

Tabla 1.1. Principales características de los depósitos de oro y sus asociaciones mineralógicas.	12
Tabla 2. 1. Clasificación de la Sílice anhidra.	24
Tabla 2. 2. Concentración de sílica soluble en la naturaleza.	27
Tabla 2. 3. Concentración de sílica soluble en un rango de pH de 6-11.	29
Tabla 3. 1 Límites de detección y cuantificación para los estudios de fluorescencia de rayos X.	38
Tabla 4. 1. Caracterización Química del mineral de Batopilas por fluorescencia de rayos-X.	41
Tabla 4. 2. Reconstrucción mineralógica de la mena de Batopilas en estudio.	42
Tabla 4.3. Caracterización Química del mineral de Batopilas por fluorescencia de rayos-X.	50
Tabla 4.4. Reconstrucción mineralógica de la mena de Batopilas tratada con tri-isopropanolamina.	50
Tabla 4.5. Efecto del tipo de base en la extracción de Fe, Mn de la matriz.	56
Tabla 4. 6. Caracterización del contenido de oro y plata en el mineral de Batopilas tratado y sin tratar con la tri-isopropanolamina, por ensayos vía seca.	60

Índice de Esquemas	Página
Esquema 1. Tratamientos para los minerales refractarios de oro-plata.	2
Esquema 1. 1. Principales formas y portadores del oro.	13
Esquema 1. 2. Tratamientos para los minerales refractarios de oro-plata.	15
Esquema 2. 1. Mecanismo de reacción de la sílice con etilenglicol.	33
Esquema 4. 1. Extracción de Mn y Fe con la tri-isopropanolamina	54

Índice de Figuras

Página

Figura 1. 1. Principales asociaciones entre dos minerales que se encuentran en cantidades similares.	9
Figura 1. 2. Principales asociaciones de mineral huésped y mineral rastro.	10
Figura 1. 3. Tipos y causas de la refractariedad de los minerales de oro.	14
Figura 1. 4. Transformaciones de la Pirita y Arsenopirita en los procesos de tostación.	16
Figura 1. 5. Mecanismos de biooxidación.	18
Figura 1. 6. Diagrama del proceso de operación para el tratamiento de menas refractarias mediante oxidación bajo presión.	19
Figura 1. 7. Diagrama Eh/pH del sistema oro y auro-cianuro.	21
Figura 1. 8. Sistema auro-cianuro visto como un sistema electroquímico.	22
Figura 2. 1. a) Estructura tetraédrica de la sílice y b) fases cristalinas	23
Figura 2. 2. Transformación entre las fases cristalinas de la sílice	24
Figura 2. 3. Tipos de silanoles (Si-OH) presentes en la superficie de la sílice.	25
Figura 2. 4. Dependencia de la cantidad de SiOH en la superficie de la sílica con la temperatura. A) Aire, B) Vacío y C) Sílica gel.	26
Figura 2. 5. Logaritmo de la velocidad de disolución de sílice amorfa contra el pH. La pendiente de la línea punteada indica que entre el pH 3 y 5 la velocidad es aproximadamente proporcional a la concentración del ion hidróxido.	29
Figura 2. 6. Mecanismo de disolución de sílice en agua en presencia de iones hidróxido. La línea punteada representa la interface entre la sílice en la izquierda y el agua en la derecha.	31
Figura 2. 7. Reacciones de SiO ₂ con polioles tales como el dietilenglicol, la N-fenildietanolamina y isopropildietanolamina.	34
Figura 3. 1. Sistema de reacción, para la disolución parcial de la matriz silíceas del mineral.	36

Figura 4. 1. Caracterización por FTIR del mineral de Batopilas.	40
Figura 4. 2. Caracterización de la muestra en estudio por DRX en polvo.	41
Figura 4. 3. Caracterización del mineral por MEB.	42
Figura 4. 4. Caracterización de los productos de la reacción de la sílice con la tri-isopropanolamina por RMN INEPT 29Si. (a) Crudo de reacción y (b) Productos de la extracción con éter etílico.	44
Figura 4. 5. Posibles estructuras químicas de los alcóxidos de silicio obtenidos de la disolución de la sílica con tri-isopropanolamina.	44
Figura 4. 6. Efecto de la concentración de la KOH en la disolución de la matriz.	46
Figura 4. 7. Caracterización por FTIR del mineral tratado con: (a) mineral sin tratar, (b) 0% de KOH, (c) 3% de KOH.	46
Figura 4. 8. Efecto de la relación SiO ₂ :Diol en la disolución de la matriz.	47
Figura 4. 9. Cinética de disolución de la matriz silíceas del mineral de Batopilas con tri-isopropanolamina.	48
Figura 4. 10. Caracterización por FTIR del mineral tratado con tri-isopropanolamina.	48
Figura 4. 11. Caracterización por DRX del mineral tratado con tri-isopropanolamina con el 3% de KOH.	49
Figura 4.12. Caracterización del mineral por MEB. (a) Mineral sin tratar y (b) mineral tratado con tri-isopropanolamina.	51
Figura 4. 13. Caracterización del mineral tratado con tri-isopropanolamina. Por MEB-EDS.	52
Figura 4. 14. Efecto de la SiO ₂ : Diol en la extracción de Mn y Fe.	55
Figura 4. 15. Efecto del tipo de base en la disolución de la matriz.	56
Figura 4. 16. Efecto del tipo de base en la disolución de los diversos componentes metálicos de la matriz con la tri-isopropanolamina.	57

Figura 4. 17. Cinética de Disolución de la matriz con la tri-isopropanolamina catalizada con KOH y Et₃N. 58

Figura 4. 18. Ajuste de los datos cinéticos al modelo cinético de núcleo creciente limitado por la difusión a través de la capa de ceniza para la Disolución de la matriz con la tri-isopropanolamina catalizada con KOH y Et₃N; (a) Datos cinéticos y (b) Ajuste al modelo.

59

Resumen

Esta tesis, describe el estudio de la disolución de sílice en minerales con oro y plata ocluida utilizando tri-isopropanolamina en medio básico. Las mejores condiciones encontradas de reacción fueron con una relación del 3% de la KOH, a 220°C, 60 minutos de reacción, una relación de 1:3 SiO₂:Diol; siendo la máxima disolución del mineral el 25%.

La caracterización mineralógica mostró que hubo una reducción en la distribución de tamaños de partícula, pasando ésta de un intervalo de 20-50 micras a uno de 11-14 micras. En suma a lo anterior, los resultados por fluorescencia de rayos-X mostraron un aumento en la concentración de algunos metales como: Ni, Cu y Ag, lo que demuestra liberación debido a la disolución de la matriz. Por otro lado, la reducción en la concentración observada en metales como fierro (Fe) y manganeso (Mn), es debida a su extracción por la tri-isopropanolamina; este último elemento inhibe o impide la recuperación industrial del oro y la plata durante el proceso de cianuración, así que su extracción favorecerá la posterior extracción de metales preciosos.

Al cambiar el tipo de base y evaluar diferentes tipos de éstas, como el NaOH y varias otras bases orgánicas, se encontró que, éstas tienen diferentes grados de extracción de los metales, v.g. Fe y Mn. La amina de mayor carácter básico tuvo la menor disolución de la matriz, y se comparó con la base KOH, que fue la que disolvió en mayor extensión la matriz.

El estudio cinético del proceso bajo las mejores condiciones reveló que, la disolución es controlada por la difusión de las especies solvatantes a través de la capa de ceniza del modelo de núcleo decreciente. El pequeño valor del coeficiente de difusión efectivo (D_e) obtenido, está relacionado a la tortuosidad de la capa de ceniza, provocada por la pasivación de la superficie con el diol. La cianuración posterior al tratamiento con tri-isopropanolamina, resulta en bajos rendimientos de extracción de los metales de oro y plata, 0% y 28%, respectivamente, estos rendimientos que son bajos, para la industria, se deben principalmente a la pasivación de la superficie por el diol, el que impide el contacto metales preciosos y disolución de cianuro.

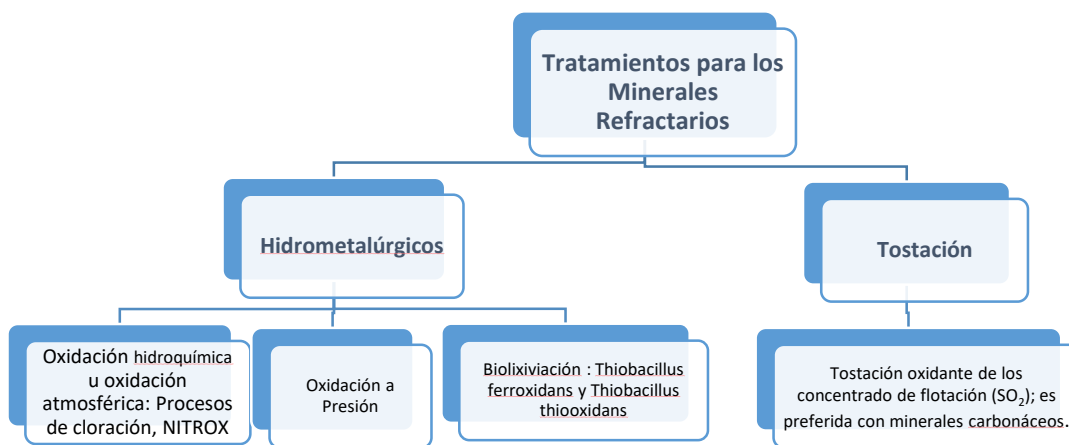
Introducción

Actualmente el término de refractariedad es ampliamente aceptado para referirse a aquellas menas de oro-plata en las que sólo es posible beneficiar y/o extraer parcialmente los metales preciosos (<80%), pudiendo ser tan bajas como 5 a 10%. Aunque algunos autores se refieren a alta, media y baja refractariedad, lo más apropiado o pertinente es dividir la refractariedad en sólo dos grandes grupos: en refractariedad física y química como lo hace Yannapolous [1]. Hasta antes de 1990, el tratamiento de menas refractarias de oro era escaso, sólo del 5.6%, en la actualidad este porcentaje es posible que rebase el 40%, las razones principales se pudieran resumir a: el alto precio del oro, alta demanda y el agotamiento de reservas de fácil tratamiento, entre otras; es por ello que la búsqueda de tratamientos efectivos y costeables para la extracción de los metales preciosos de menas refractarias es de interés.

La causa más común de refractariedad en los minerales es la oclusión o diseminación de finas partículas de oro (<1 μm) en los minerales de sulfuros, tales como la pirita (FeS_2), arsenopirita (FeAsS) y **cuarzo (SiO_2)**, estas últimas son matrices insolubles y difíciles de penetrar con las soluciones de cianuro durante la lixiviación [2-7]. Otras causas de refractabilidad son, por ejemplo:

- I. La insolubilidad de minerales auríferos, como telururos, auroestibinitas y maldonitas, así como de compuestos formados durante la tostación reductora de minerales de plomo, antimonio y arsénico [2, 4].
- II. La formación de capas de óxidos y compuestos de hierro, plomo, arsénico y antimonio alrededor de las partículas de oro y plata durante algunos procesos de extracción; dichas capas inhiben la disolución de los metales preciosos durante la cianuración.
- III. La descomposición de minerales asociados, tales como pirrotita, covelita y calcocita, en complejos consumidores de cianuro (especies cianicidas).
- IV. La presencia de minerales de carbón amorfo o materia carbonácea que genera propiedades de pre-robo (pre-robbing).

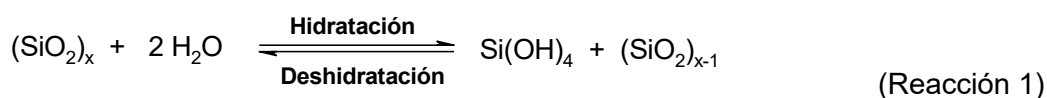
El esquema 1, muestra los tratamientos más comunes para la extracción de los metales preciosos en minerales refractarios, entre los que se encuentran los procesos de tostación, tostación oxidante, procesos hidrometalúrgicos tales como la oxidación química, oxidación bajo presión y la biolixiviación [8, 9]. Estos tratamientos son utilizados principalmente para el caso de menas refractarias por oclusión en matrices sulfurosas, en donde la matriz de sulfuros es transformada a SO_2 , S^0 , o H_2SO_4 permitiendo la liberación de los metales preciosos en dicha matriz.



Esquema 1. Tratamientos para los minerales refractarios de oro-plata [2, 9].

La oclusión o encapsulamiento de los metales preciosos en matrices silíceas, está clasificada dentro de la refractariedad física. Los tratamientos de las menas refractarias, en las que el oro se encuentra **ocluido en sílice**, básicamente se han circunscrito a molienda fina y calentamiento-fracturamiento. En este último caso la mena es llevada a altas temperaturas $> 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, en hornos de hogares múltiples, para enseguida ser enfriada en agua. El choque térmico causa el agrietamiento de las partículas, lo que permite que las soluciones de cianuro penetren y disuelvan el oro. Este proceso es altamente demandante de energía, y por ende de alto costo. Es por ello que la búsqueda de alternativas que permitan el beneficio de este tipo de menas es de interés para la metalurgia extractiva.

En este sentido, se sabe que la disolución de la sílice es un proceso químico que involucra la de-polimerización de la matriz inorgánica, mediante reacciones de hidrólisis (reacción 1) para generar el ácido silícico (Si(OH)₄), que es la especie soluble de ésta. Dicho proceso depende de propiedades físico-químicas como son el pH, la temperatura, la cantidad de grupos Si-OH en la superficie de la matriz, así como de la naturaleza cristalina de la sílice que se desea disolver [10]. Favoreciéndose dicha disolución a pH básicos (>10) por la formación de silicatos, y a pH ácidos (pH<2) por la formación del Si(OH)₄, ambos procesos son lentos a temperatura ambiente.



Dentro de la química y tecnología del silicio la búsqueda de rutas sintéticas que permitan la obtención de derivados de silicio que no involucren el proceso directo ha sido de gran interés; proponiéndose la obtención de compuestos primarios de silicio (alcóxidos) a partir de sílice y polioles; reportándose en 1931 por Rosenheim, el primer complejo hexacoordinado de silicio obtenido a partir de la sílica gel y catecol [13, 20-22]. La reactividad de este complejo fue más tarde estudiada por Corriu, quien reportó la obtención de una gran variedad de derivados de silicio a partir de dicho complejo [12, 23]. Algunos otros polioles que se han utilizado para la obtención de derivados de silicio a partir de la disolución directa de la sílice son por ejemplo el etilenglicol [11, 14, 15], la triisopropanolamina [25, 26], trietanolamina [16], N-fenildietanolamina [17, 18] y el dietilenglicol [18, 19, 24]. Se ha propuesto que la obtención de estos compuestos, se lleva a cabo mediante *el rompimiento de la red de la sílice* vía la formación de intermediarios hiper-coordinados con el diol en la red, favoreciéndose el rompimiento del enlace Si-O-Si de la red y la formación del complejo de silicio-diol [14, 18]. ***Estos estudios muestran la factibilidad de la disolución de la sílice (sílica-gel) con polioles y por ende el rompimiento del enlace siloxano de la red extremadamente estable. Esta propuesta de investigación, propone el***

estudio de la disolución parcial de la matriz sílice de menas con oro (>2g/Ton) y/o plata ocluida con polioles en medios básicos, como una posible alternativa para la exposición de los metales preciosos y su posible extracción por cianuración.

Hipótesis del Proyecto

La hipótesis de este trabajo consiste en el hecho de que la sílice puede reaccionar con polioles en medios básicos para la formación de alcóxidos de silicio; se considera que esta reacción puede llevarse a cabo con las matrices silíceas de los minerales en un rendimiento posiblemente moderado o bajo. Si bien el rendimiento de la formación de los alcóxidos con este tipo de materias primas puede ser considerablemente menor al reportado por la reacción directa entre la sílica gel y el polirol, se presupone que el rompimiento parcial de la red, favorezca la disponibilidad del oro y/o plata encapsulado a los procesos de cianuración y así estos minerales puedan potencialmente ser beneficiados y/o extraídos

Justificación:

En la actualidad los minerales de interés se encuentran en diversas asociaciones mineralógicas que desfavorecen su extracción, es por ello que la búsqueda de diversas metodologías que permitan el beneficio-extracción de dichos metales es de interés en el área de la metalurgia. Particularmente la oclusión de oro y plata en matrices de cuarzo es una de las asociaciones más complicadas por tratar, ya que el procesamiento de este tipo de menas implica la reducción del tamaño de la partícula a tamaños inferiores o iguales al metal precioso ocluido (1-5 μm), proceso que industrialmente es poco costoso. En este sentido la búsqueda de rutas físico-químicas que permitan la disolución de la matriz silícea en estos minerales, permitiría su extracción, por lo que el presente proyecto involucra el estudio de la disolución parcial de la matriz silícea de minerales con polioles en medio básico, como un posible pre-tratamiento para la extracción de oro y/o plata ocluida en matrices silíceas.

Objetivo General

El objetivo general de este proyecto es el estudio de la disolución parcial de la matriz silíceo en minerales con plata ocluido con tri-isopropanolamina en medios básicos, así como la evaluación del efecto de la concentración de la base, la razón SiO₂:poliol y el efecto del tipo de base en la velocidad de la reacción.

Objetivos Específicos

- A. Evaluación de las condiciones óptimas de disolución de la red de sílice con tri-isopropanolamina:
 - I. Estudio del efecto de la concentración de la base (KOH) en la disolución de la matriz inorgánica (0, 1, 2, 3, 4, 5, 8, 10, 15, 20 y 50 % de KOH).
 - II. Estudio del efecto de la razón SiO₂:diol en el proceso de disolución (1:2, 1:4 y 1:5, 1:5 y 1:8)
 - III. Estudio cinético de la disolución de la matriz (determinación del tiempo óptimo de reacción).
- C. Evaluación del tipo de base en la disolución de la matriz (dietilamina, trietilamina, butilamina y dietanolamina).
- D. Caracterización físico-química de los minerales tratados con tri-isopropanolamina
- E. Evaluación de la factibilidad de la cianuración del mineral tratado.

Capítulo I: Caracterización de los Minerales

1.1 Asociaciones minerales y su importancia para los procesos metalúrgicos

Un mineral es una sustancia inorgánica natural compuesta por uno o más elementos que se encuentran en la corteza terrestre; la metalurgia extractiva se encarga de recuperar los diversos valores metálicos o no metálicos presentes en dichos minerales. La recuperación de dichos valores es función de las características físico-químicas del mineral entre ellas su asociación mineralógica o forma en que se encuentran.

Los metales presentes en los minerales, se pueden encontrar predominantemente asociados a una sola matriz a diversos tamaños de grano, lo que hace que en ocasiones los valores contenidos en tamaños pequeños (finos) en el orden de las micras suelen perderse en los procesos de extracción o lixiviación de los minerales, ocasionando pérdidas importantes. Comúnmente, los valores metálicos presentes en partículas gruesas suelen ser liberadas por procesos de molienda, permitiendo su beneficio o extracción con mayor facilidad, sin embargo, como ya se mencionó, los valores presentes en el orden de las micras que no son liberados fácilmente por molienda suelen perderse, esta pérdida puede ser importante si el valor real del mineral se encuentra en esta fracción de partículas finas. Generalmente, los metales de alto valor económico, se encuentran en mayor proporción a tamaños menores a 25 micras o menos. Estas partículas finas contienen la porción de mayor valor y asimismo constituyen la proporción más grande del valor total del mineral; por ello es necesario determinar la cantidad de metales valiosos en tamaños finos antes de cualquier intento de su recuperación.

El conocimiento del tamaño de partícula y tipo de asociación mineralógica del metal que se desea extraer; puede llevarnos a las siguientes consideraciones [27-30]:

- **Tamaño correcto de la partícula:** si los tamaños de las partículas son demasiado gruesos, evitan la liberación o exposición de la partícula de

interés teniendo como resultado bajas recuperaciones. Los tamaños de partícula demasiado finos; menores al producto de interés y que son producto de una molienda excesiva, incrementan los costos de manera innecesaria y conllevan a tiempos de procesamiento más largos.

- **Tipo de separación:** el conocimiento del tamaño de partícula de los minerales o especies de interés nos determina el método de concentración o extracción más adecuado. Sea una separación física, tal como: flotación o concentración gravimétrica, cuando las partículas de interés son gruesas o pueden ser liberadas por molienda (80 micras, aproximadamente 80% a - 200 mallas) o por extracción química como fundición o lixiviación, utilizados para gránulos o partículas finas.

Asociaciones minerales o minerales huésped

Los minerales huésped o matriz son aquellos con el cual el metal de interés está relacionado directamente. El conocerlos e identificarlos representa un proceso crítico cuando el mineral valioso se encuentra en tamaños demasiado finos y que difícilmente puedan ser liberados o expuestos por el proceso de molienda. El conocer estas matrices da como resultado la adecuada selección de los métodos de disolución o descomposición química de las mismas [27].

Las partículas agregadas gruesas y finas inter-crecidas (partículas entrelazadas de dos minerales diferentes que cristalizaron simultáneamente), comúnmente, se encuentran en menas en donde tanto la matriz como el mineral metálico se encuentran en cantidades muy similares. Estas asociaciones son típicas en metales preciosos. El conocer el tamaño de las partículas del mineral que se desea extraer, permite definir el tamaño al que el mineral debe ser molido para la liberación o recuperación de las partículas metálicas, o bien sí es necesario el uso de métodos alternativos para la descomposición química de la matriz y la sucesiva liberación de la partícula de interés.

Existen diferentes tipos de asociaciones entre los minerales, las cuales son resultado de concentraciones similares entre el mineral de interés y la ganga. La

Figura 1.1, muestra algunas de las principales asociaciones entre los minerales, de las que sobresale lo siguiente [27]:

- A) Partículas liberadas y partículas asociadas con muy pocos contaminantes.
- B) Partículas agregadas de manera similar (Agregación de partículas de similar tamaño).
- C) Interpenetración gruesa (tamaños de partículas más finas que las anteriores, la asociación de partículas por la cristalización interna de las partículas en el mineral).
- D) Tamaño medio o tipo de interpenetración eutéctica (por ejemplo, calcopirita-estanita) y ex-soluciones gruesas (por ejemplo, galena en esfalerita).
- E) Interpenetración fina o diseminada, tipo emulsión o tipo goteo y ex-soluciones finas, se da la diseminación o emulsión de las partículas en el mineral.
- F) Revestimientos de minerales.
- G) Asociaciones tipo concéntricas o múltiple revestimiento.
- H) Asociaciones del tipo de venas, fibras o de "sándwich".
- I) Asociaciones del tipo de laminillas y capas polisintéticas.

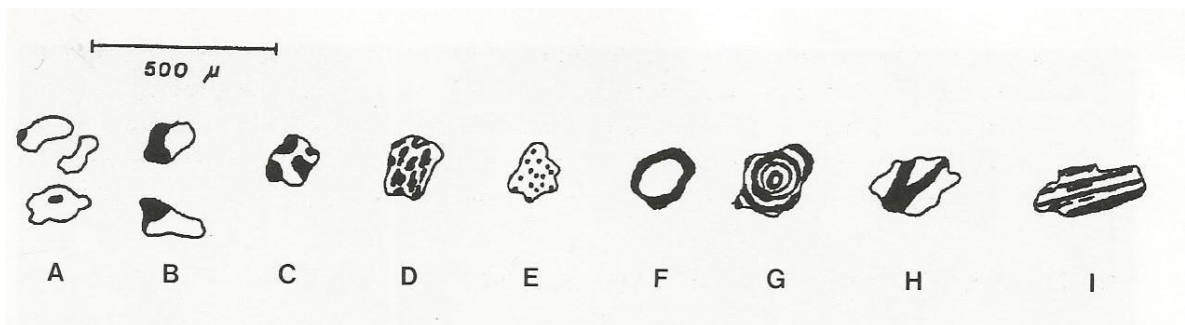


Figura 1. 1. Principales asociaciones entre dos minerales que se encuentran en cantidades similares [27].

Además de las asociaciones minerales con concentraciones similares, existen asociaciones donde el mineral primario o matriz está asociado a minerales traza, estos últimos son generalmente los minerales de interés. Este tipo de asociaciones, representadas en la Figura 1.2, son comunes entre los metales preciosos.

- A) Partículas distribuidas sobre los bordes del grano.
- B) Partículas relativamente gruesas, totalmente encapsuladas.
- C) Partículas finas, totalmente encapsuladas.
- D) Partículas distribuidas a lo largo de fracturas o en el borde de los granos.
- E) Partículas y venillas distribuidas en pequeñas fracturas, o en los bordes entre los granos.
- F) Partículas distribuidas o en estructura concéntrica.

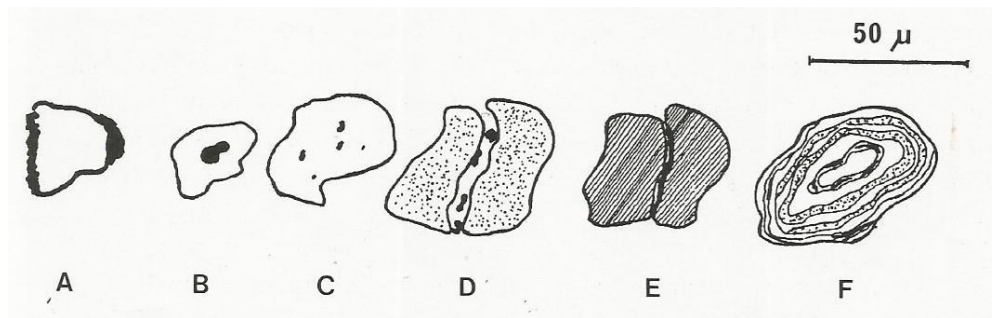


Figura 1. 2. Principales asociaciones de mineral huésped y mineral traza [27].

En la mayoría de los casos en la industria minera, el objetivo es lograr la liberación de las especies minerales de interés. Cuando las partículas de una mena triturada y/o molida consisten en un solo tipo de mineral, a éste se le llama mineral liberado; en donde se ha conseguido la liberación del mineral deseado; sin embargo en el caso donde las partículas del mineral de interés están aún asociadas con el mineral huésped o matriz y este previene cualquier contacto con los agentes químicos típicos de la flotación y/o lixiviación después del proceso de molienda, se dice que el mineral se encuentra bloqueado u ocluido. El grado de liberación de especies minerales es la razón entre las partículas libres y la cantidad total de mineral; de tal forma que el éxito de la recuperación del metal está en función del grado de liberación del mismo.

1.2 Menas de Oro y/o Plata

Desde la perspectiva de los procesos metalúrgicos, las menas de oro pueden ser clasificadas en dos grupos: menas “free-milling” y menas refractarias. Típicamente, las menas “free-milling” son aquellas donde la recuperación de oro puede ser arriba del 90% por medio de una cianuración convencional; mientras que las menas refractarias son aquellas que tienen porcentajes de extracción muy bajos o que para tener altos porcentajes de recuperación necesitan del uso de más agentes o complejos pre-tratamientos [62].

A diferencia de las menas de metales base, las cuales son usualmente procesadas mediante flotación, las menas de oro son con regularidad tratadas usando severos procesos, en combinación con separaciones por gravedad, flotación y cianuración. Para las menas refractarias de oro, en las cuales éste se encuentra como sub-microscópico en minerales sulfurosos, o está asociado con materia carbonosa, los pre-tratamientos son en extremo importantes, y el procesamiento de estas menas es por demás desafiante; así que la caracterización mineralógica de éstas es crucialmente importante [27,63].

Hoy en día, aproximadamente el 60% del oro minado y extraído es retenido por los gobiernos y los bancos centrales. De acuerdo a Wise *“el desarrollo de complejos sistemas económicos le ha dado al oro una mayor función, como una alta denominación de la moneda y como un sistema de respaldo del papel moneda, funciones en las cuales se mantiene en muchas naciones”*

El oro forma parte del grupo XI de la tabla periódica, en el cual están incluidos el cobre, la plata y el oro. Es un metal considerado de transición, de color amarillo suave, con punto de fusión de 1063°C y posee alta conductividad eléctrica y térmica. La Tabla1.1, resume las principales características físicas de los depósitos de oro y sus asociaciones con otros minerales.

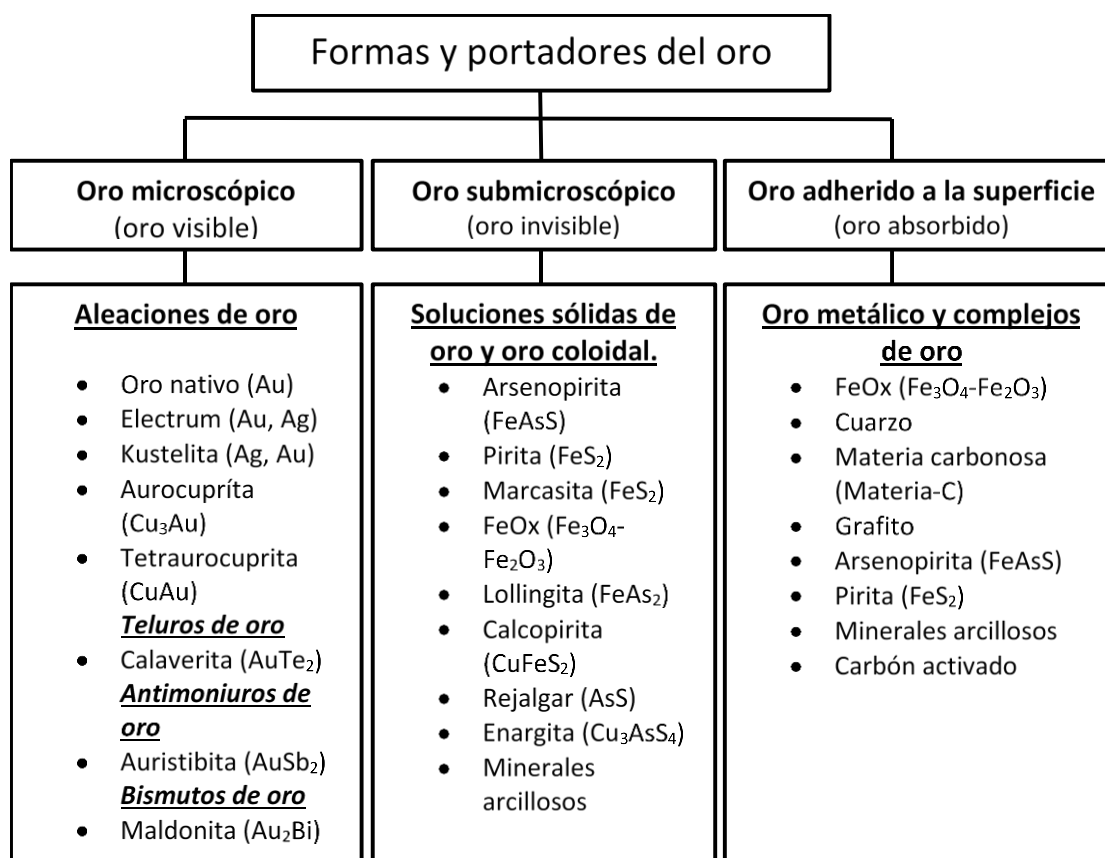
Tabla 1.1. Principales características de los depósitos de oro y sus asociaciones mineralógicas [27].

Depósito	Carácter estructural	Principales minerales	Minerales Asociados	Elementos típicos	Metal minado	% Producción mundial
Lodos de oro-cuarzo	Venas hidrotermales	Oro nativo y de bajo contenido en plata	Cuarzo	Si	Au	20-25
Depósitos epitermales	Venas hidrotermales	Oro nativo, telururos y de alto contenido en plata	Cuarzo, carbonatos, barita y fluorita	Te, Bi, Pb, As, Sb, Hg, etc.	Au, Ag, y algunos metales base	Muy pequeña
Oro diseminado		Oro nativo en tamaños muy finos	Sílice, barita, pirita y otros sulfuros.	Fe, As, Sb, Hg, C y muy poca Ag	Au	Ha crecido. Se trajo a la producción en 1935
Rocas verdes jóvenes	Rocas volcánicas metamorfizadas	Oro nativo	Pirita, Óxidos de Hierro y varios silicatos	Fe, Si	Au	Ha ido incrementando

Mineralógicamente, el oro en una mena puede ser clasificado en tres formas base: oro microscópico, oro submicroscópico y oro superficial. El oro microscópico también conocido como oro visible, comprende todos los minerales de oro visibles al microscopio como: arcillas, telururos, sulfuros, selenuros, sulfotelururos, sulfoseleniuros. El oro microscópico se encuentra en muchas menas y es el principal tipo de oro en menas no refractarias. El oro que es invisible mediante microscopio óptico y microscopio electrónico de barrido es referido como oro submicroscópico (u oro invisible) y es la mayor forma de oro en menas refractarias, como en los depósitos de oro tipo Carlin, algunos depósitos epitermales y en sulfuros volcánicos masivos. El oro superficial es aquel que precipita o es absorbido en la superficie de otros minerales (como materia carbonosa u óxidos de hierro) sea durante la mineralización, la oxidación subsecuente o el procesamiento metalúrgico.

La asociación mineralógica del oro es, predominante, y de acuerdo a Boyle (1968), “con ganga de cuarzo, en la cual el oro está dentro de la misma o de otra forma

asociada con arsenopirita, calcopirita y pirita”. El oro cuando se presenta en menas de silicatos o carbonatos; donde hay sulfuros presentes, tiende a estar asociado a partículas totalmente encapsuladas. El cuarzo como la pirita, son huéspedes comunes del oro. Las diferencias entre estas asociaciones (oro-cuarzo u oro-pirita), están relacionadas a los tamaños de grano del oro, los cuales son más grandes en una matriz de cuarzo, y frecuentemente distribuidos a lo largo de los bordes, en lugar de adentro de éstos. El esquema 1.1, resume las principales asociaciones y portadores presentes en los minerales de oro.



Esquema 1. 1. Principales formas y portadores del oro.

1.3 Menas de Refractarias de Oro y/o Plata

Los depósitos refractarios se clasifican geoquímicamente como minerales sedimentarios, los que tienen oro libre incluido, y minerales hidrotermales en los que el oro está asociado con sulfuros, carbón y compuestos de sílice [2, 33].

La refractariedad es causada por la falta de liberación del oro, incluso después de una molienda fina, ello debido a que la molienda puede reducir de tamaño solamente a rangos de 10 a 15 micras como máximo, y como consecuencia no permite la liberación o exposición de partículas más finas. Una mena refractaria también puede ser aquella donde el mineral de oro a extraer esté representado por un telurio insoluble; o puede ser incluso rico en arcillas o grafito, debido a que estos minerales afectan la disolución de oro.

La refractariedad puede dividirse de acuerdo a la naturaleza de lo que la propicia en física y química, las cuales a su vez son debidas a diferentes factores y se subdividen de acuerdo a la Figura 1.3.

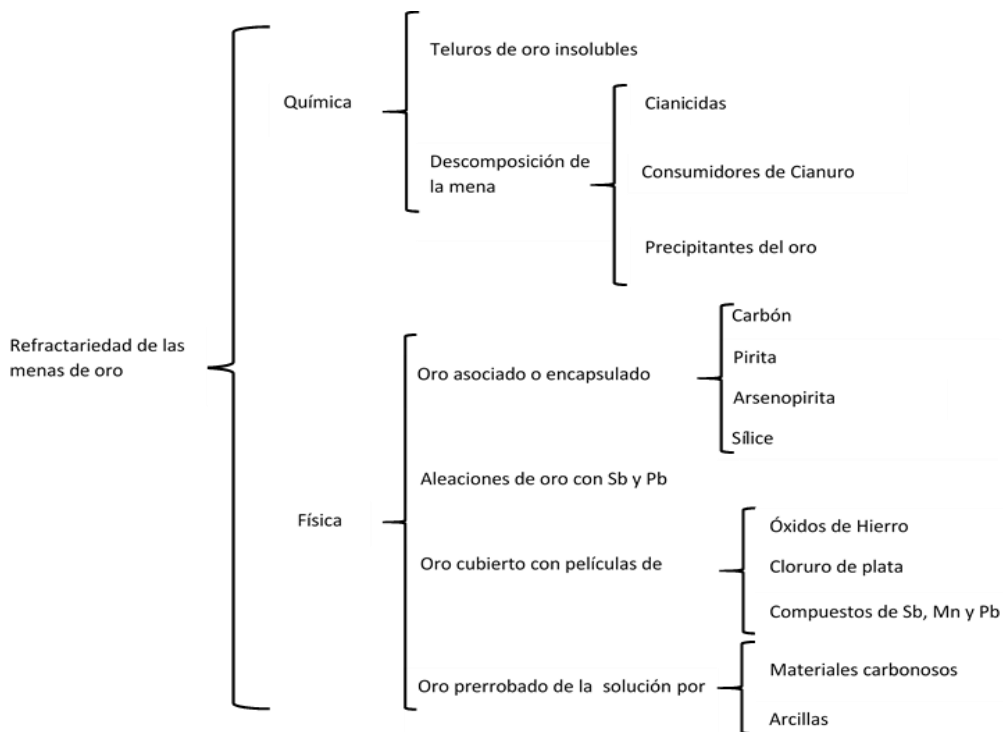


Figura 1. 3. Tipos y causas de la refractariedad de los minerales de oro.

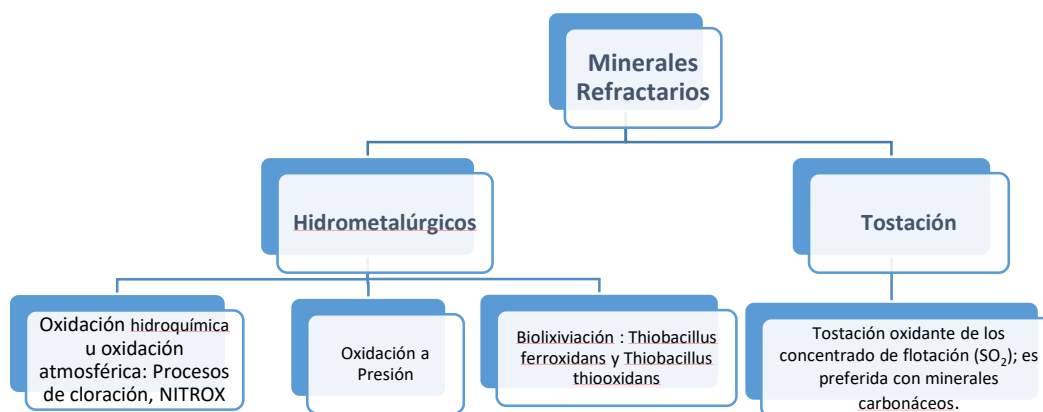
La refractariedad del oro puede ser ampliamente distinguida debido a su naturaleza fisico-química. La refractariedad química es relativamente rara y confinada a tres condiciones:

- Teluros de oro insolubles.
- Componentes de la mena que pueden descomponerse y reaccionar con el cianuro (especies cianicidas)
- Componentes de la mena que consumen oxígeno.

La refractariedad preponderante de las menas refractarias es la de naturaleza física, y debe ser especificada por la caracterización mineralógica de la muestra.

1.4 Pre-tratamiento de las Menas de Refractarias de Oro y/o Plata

En forma general los minerales refractarios de oro-plata, son tratados mediante procesos de tostación e hidrometalúrgicos tales como la oxidación hidroquímica, la oxidación bajo presión y biolixiviación (Esquema 1.2)[2,9]



Esquema 1. 2. Tratamientos para los minerales refractarios de oro-plata.

El tratamiento más común para las menas refractarias de sulfuros es la tostación oxidante, este proceso es comúnmente utilizado para el tratamiento de los concentrados de flotación, en el cual se desprende el azufre formando una calcina porosa que permite la cianuración del mineral. La tostación de minerales de

sulfuros como la pirita y arsenopirita, implica diversas transformaciones en un intervalo de temperaturas de 500-700°C, que implican la formación de magnetita y hematita; cuando el ambiente en el sistema es reductor, es decir es rico en SO₂, la tostación de estos minerales produce pirrotita que obliga a una segunda etapa de tostación que normalmente produce un producto de mayor porosidad que permite mejores rendimientos en la cianuración del oro y la plata [8, 22,26-28]. Las transformaciones que ocurren durante la tostación de pirita y arsenopirita, se resumen en la Figura 1.4

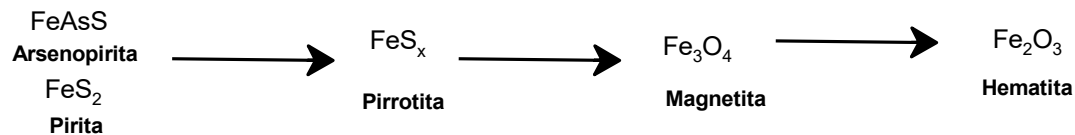


Figura 1. 4. Transformaciones de la Pirita y Arsenopirita en los procesos de tostación.

Sin embargo la formación del SO₂, vapores de azufre, arsénico, antimonio y mercurio durante la tostación involucran una problemática ambiental y de salud, que hacen poco atractivo este tratamiento, aunado al hecho de que la presencia de elementos tales como el antimonio y el plomo en el concentrado, disminuyen la porosidad de la calcina y dificultan la cianuración de los metales preciosos [2,35].

Actualmente, el tratamiento de menas de oro asociadas a materia carbonosa con alta actividad prerrobadora, pueden ser apropiadamente tratadas usando circuitos de carbón activado en lixiviación, en los que además se suele añadir agentes cegadores (keroseno). Los minerales ricos en carbón, frecuentemente presentan propiedades de adsorción, lo que provoca la adsorción del oro en estos durante la cianuración del mineral. La tostación de estos minerales genera CO₂, los carbonatos de calcio y magnesio presentes en el sistema producen sus óxidos metálicos y las calcinas producidas en este proceso, rara vez, presentan propiedades de adsorción. Las reacciones involucradas en este proceso se muestran a continuación.





Algunas de las variantes de este proceso, son la llamada tostación reductora y clorante, que son de carácter reductor y requieren de un control de la relación de CO/CO₂ o H₂/Cl₂ en la atmósfera del horno; este proceso es generalmente utilizado para la eliminación de carbonatos y sulfuros así como para producir aglomerados [2, 7, 28, 35, 36]. Los tratamientos hidrometalúrgicos para el procesamiento de menas refractarias implican la oxidación de la matriz de sulfuros ya sea con diversos agentes oxidantes (HCl o HNO₃), bajo presión o bien mediante procesos de biolixiviación [2]

La oxidación biológica o bioquímica (biolixiviación), involucra la oxidación de minerales sulfurosos con bacterias, tales como la Thiobacillus ferrooxidans y la Thiobacillus thiooxidans. El ataque directo de los microorganismos a la estructura del mineral y un ataque indirecto por la regeneración del Fe(II) a Fe(III) en el sistema (Figura 1.5). La biolixiviación se lleva frecuentemente entre 30-40°C y con frecuencia involucra tiempos de retención prolongados de hasta 6 días, lo que provoca un alto consumo energético por la agitación requerida en los tanques, así como la necesidad de utilizar un sistema de enfriamiento para el control de la temperatura de dicho sistema [37-47]. Sin embargo, este proceso resulta muy atractivo debido a que no involucra la formación de gases nocivos (SO₂, NO) y genera desechos biodegradables o químicamente estables [41,44]. Actualmente del 10-15% de la producción mundial de cobre se lleva a cabo mediante procesos de biolixiviación, lo que demuestra la versatilidad de este proceso [44]. Entre las ventajas que ofrece la oxidación bacteriana se encuentra, el ataque selectivo de los sulfuros a lo largo de planos cristalográficos, límites de grano y cualquier tipo de irregularidad del cristal de sulfuros, favoreciéndose la exposición del oro a la cianuración [42]. El mecanismo mediante el cual los microorganismos se adhieren a los minerales, es mediante diversos tipos de interacciones, tales como: i) hidrofobicidad, ii) fuerzas electrostáticas, iii) fuerzas de Van der Waals y iv) por la generación de glycocalyx por la bacteria [44]. Los principales parámetros de

investigación y control en estos procesos son, la adaptación del microorganismo en el sistema así como la optimización de las condiciones de acidez para el crecimiento del microorganismo [44].

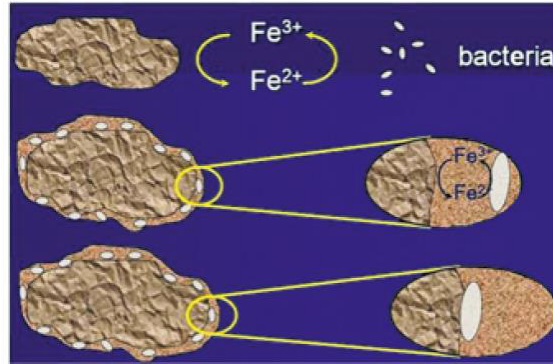


Figura 1. 5. Mecanismos de biooxidación [44]

La oxidación bajo presión, ha sido empleada desde los años cincuenta, para el pretratamiento de menas de oro ocluidas en piritita y arsenopiritita. Las condiciones típicas de oxidación bajo esta metodología es a una temperatura entre 190-230 °C y una presión de oxígeno entre 350-700 KPa (50-100 psi), con un tiempo de residencia de 1-2 h. Este proceso permite la recuperación de los metales preciosos en hasta un 90%, mostrándose como una alternativa viable para el tratamiento de este tipo de menas. La Figura 1.6, muestra un diagrama de este proceso [48-50].

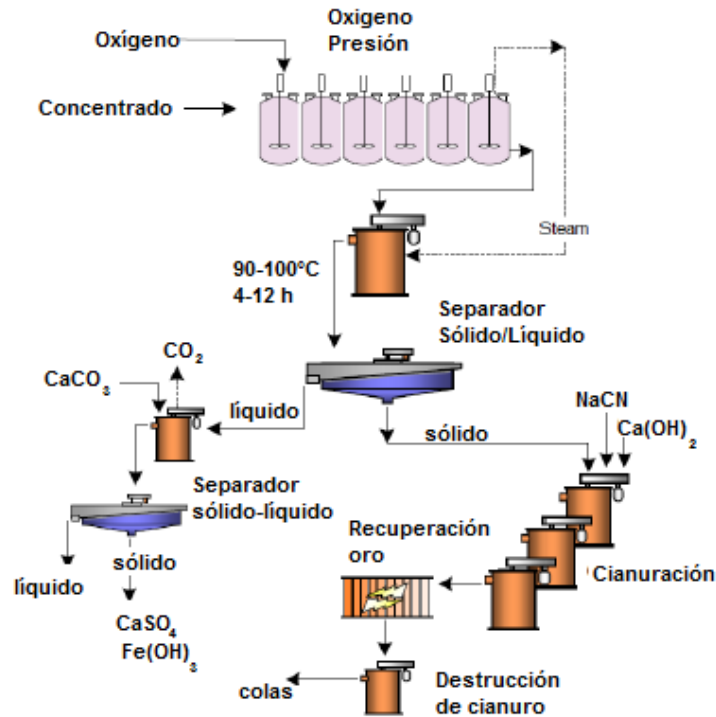


Figura 1. 6. Diagrama del proceso de operación para el tratamiento de menas refractarias mediante oxidación bajo presión.

Algunas variantes para el tratamiento oxidativo de los sulfuros en menas refractarias, es el uso de microondas. Las ventajas que ofrece este tratamiento, es el hecho de que tanto el azufre como el carbón adsorben rápida y selectivamente la radiación del microondas, lo que permite una rápida y efectiva oxidación de las especies de carbono y sulfuros. [48-50].

Todos los tratamientos mostrados hasta el momento para la recuperación de los valores metálicos en menas refractarias de oro y/o plata, se enfocan al tratamiento de menas con oro ocluido en matrices de azufre o carbón, estas metodologías no pueden ser aplicadas para el beneficio de minerales con oro ocluido en matrices silíceas; para estos casos el tratamiento **obliga a procesos de molienda muy fina**, que hacen poco costoso el tratamiento de estas menas. Es por ello que la búsqueda de tratamientos físicos o químicos que permitan la cianuración de estos minerales resulta de gran importancia e interés en la metalurgia extractiva. Este proyecto muestra el estudio de la disolución parcial de la matriz silícea como una

alternativa para la exposición de mineral a la cianuración con dioles, tales como la tri-isopropanolamina y sus condiciones óptimas de disolución.

1.5 Metalurgia del oro

A pesar de los avances tecnológicos y el desarrollo de nuevos procesos en los procesos metalúrgicos, no ha habido cambios drásticos en los procesos metalúrgicos relacionados con el oro desde la introducción de la cianuración. El proceso envuelve la disolución del oro (y de cualquier forma soluble de plata) de la mena en la solución de cianuro en presencia de caliza y oxígeno. [27]

Elsner fue quien primero estableció la necesidad de la presencia de oxígeno para que el cianuro disuelva al oro, planteando la reacción global:



La recuperación del oro disuelto debido a esta reacción puede ser recuperado mediante el proceso de la precipitación o llamado también cementación con zinc, después de haber deairado la solución resultante. Este proceso es conocido como "Merril-Crowe", y se rige por la siguiente ecuación:



La lixiviación con cianuro se lleva a cabo con algunas de las formas más solubles de éste, como el cianuro de potasio, el cianuro de sodio o el cianuro de calcio. Industrialmente el más utilizado es el NaCN debido a su mayor contenido de CN⁻. Esto influye directamente en los precios de comercialización y transporte [61].

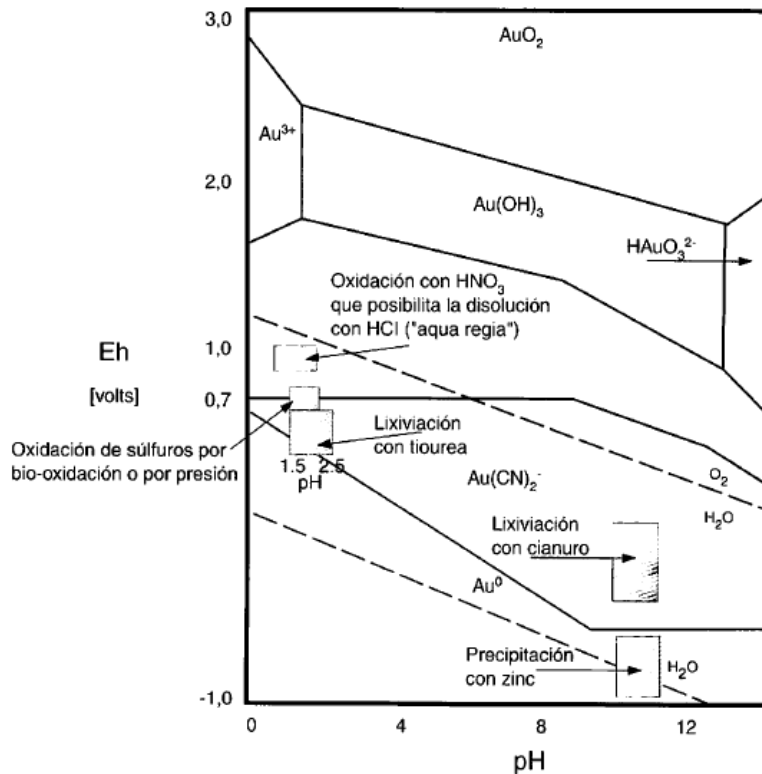


Figura 1. 7. Diagrama Eh/pH del sistema oro y auro-cianuro [61].

La cianuración en base al diagrama Eh/pH (Figura 1.7) tiene que cumplir con las siguientes consideraciones:

- El proceso debe ser realizado entre pH 10 y 11.5.
- Para la cianuración se requieren condiciones de operación más bien oxidantes.
- La precipitación o cementación con zinc requiere que se conserve el pH alcalino y condiciones totalmente reductoras [61].

Mecanismo de la cianuración

La cianuración es un proceso que involucra reacciones heterogéneas de interfaces sólido-líquido (Figura 1.8) y se lleva a cabo de la siguiente manera:

1. Absorción del oxígeno en la solución.
2. Transporte del cianuro y el oxígeno disuelto a la interfase sólido-líquido.

3. Absorción de reactantes (CN^- y O_2) en la superficie sólida.
4. Reacción electroquímica.
5. Desorción de los complejos solubles oro-cianuro y otros productos de reacción de la superficie sólida.
6. Transporte y mezclado de los productos desorbidos en el bulk de la solución [1]

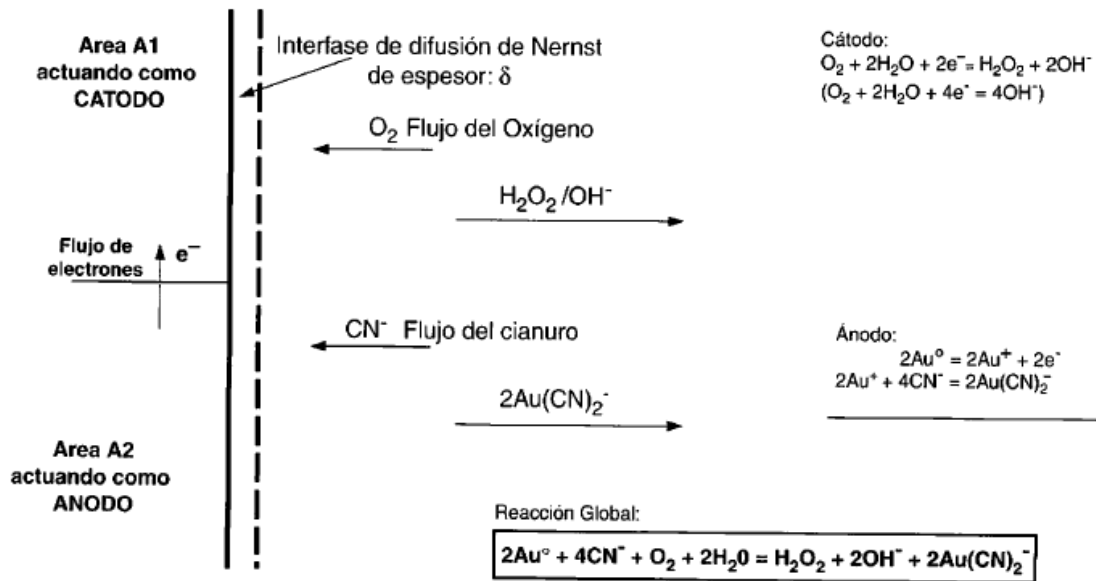


Figura 1. 8. Sistema auro-cianuro visto como un sistema electroquímico. [61]

Capítulo II: Química de la Sílice

El silicio es el segundo elemento más común en la tierra, después del oxígeno, en conjunto estos dos elementos forman aproximadamente el 75% de la composición de los elementos presentes en la tierra. El silicio es clasificado como un no metal, pero tiene algunas propiedades similares a los metales, clasificándose mejor como metaloide. El silicio no existe en la naturaleza de manera libre, por lo general se encuentra como arenas de sílice (SiO_2) o cuarzo.

La sílice (SiO_2) está formado de átomos de sílice y oxígeno; es un sólido cristalino amorfo donde el silicio tiene una estructura tetraédrica (Figura 2.1), la cual forma polímeros con estructura del tipo $(\text{SiO}_2)_n$. Las formas cristalinas de la sílice son el β -cuarzo, la cristobalita y la tridimita (Figura 2.1). La tridimita se produce artificialmente bajo condiciones de alta presión y temperatura y tiene una estructura tipo rutilo (TiO_2), la cual se destaca por el hecho que el silicio se encuentra en un ambiente octaédrico rodeado por 6 átomos de oxígeno [10,51]. En la naturaleza, la tridimita se encuentra en los lugares de impacto de meteoritos. La transformación entre las fases cristalinas de la sílice se muestra en la Figura 2.2.

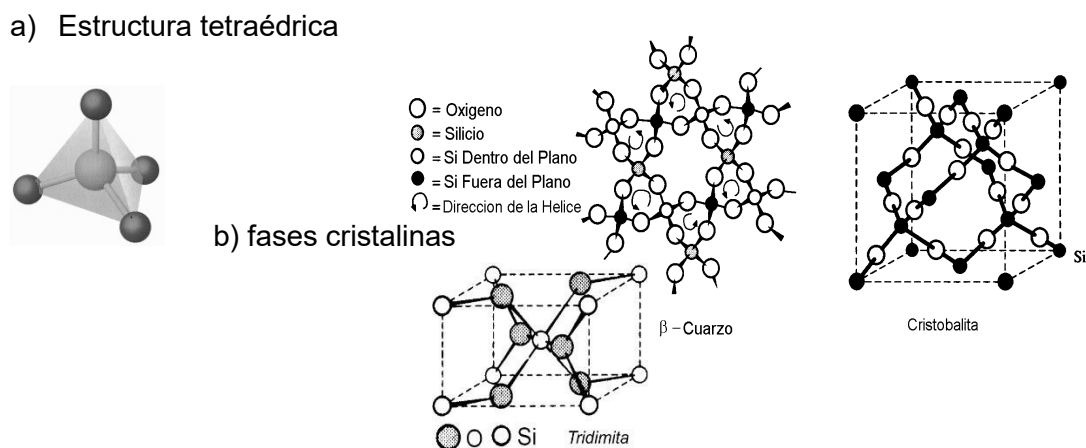


Figura 2. 1. a) Estructura tetraédrica de la sílice y b) fases cristalinas.

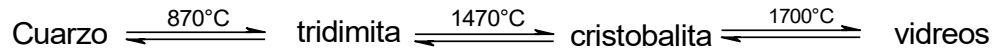


Figura 2. 2. Transformación entre las fases cristalinas de la sílice.

Las fases de la sílice en la naturaleza son:

1. Anhídrida (SiO_2)
2. Hidratada ($\text{SiO}_2 \cdot x\text{-H}_2\text{O}$)
3. Anhídrida amorfa de forma anisotrópica microporosa, que forma fibras y hojas.
4. Amorfa anhídrida e hidratada, coloidalmente subdividida o microporosa isotrópica como sols, geles y polvos finos.
5. Masiva, densa, amorfa y vidriosa.

Los tipos de sílice anhídrida cristalina se pueden clasificar de acuerdo a la Tabla 2.1.

Tabla 2. 1. Clasificación de la Sílice anhídrida [10].

Sílice Anhídrida	Variedad	
<i>Cuarzo</i>	Bajo	
	Alto	
<i>Tridimita</i>	S	I, II, III, IV, V, VI y VII
	M	I, II y III
<i>Cristobalita</i>	Bajo	
	Alto	

La sílice amorfa puede clasificarse como:

1. Sílice vítrea: hecha de cuarzo fundido.
2. Sílice M: es una especie de sílice amorfa formada cuando cualquiera de las dos sílices, amorfa o cristalina, son irradiadas con neutrones a alta velocidad. La densidad de la sílice amorfa incrementa y la de la sílice cristalina disminuye.

3. Sílice microamorfa: ésta incluye sol, geles, polvos y vidrios porosos, estos últimos consisten en partículas más pequeñas que una micra y tienen un área superficial mayor a $3 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

El tipo de sílice presente en un sistema, refleja las características físico-químicas de ésta, sobre todo sus propiedades de reactividad; por ejemplo, la reactividad de sílices amorfas es mayor a las fases cristalinas (cuarzo, tridimita, cristobalita) y en general las sílices hidratadas son más reactivas que las sílicas anhidras, esto por la mayor proporción de grupos silanoles superficiales en la sílica.

Es por ello que las características de reactividad y/o solubilidad de la sílice son dependientes de sus propiedades texturales (porosidad, cristalinidad) y cantidad y/o tipos de silanoles superficiales, que son los puntos reactivos. La Figura 2.3, muestra los tipos de silanoles presentes en la superficie de la sílice que pueden ser silanoles: aislados, geminales y vecinales (Figura 2.3). En general una sílice hidratada y reactiva puede contener de 10 a 5 SiOH/nm^2 , la cantidad de SiOH en la superficie depende de la temperatura de secado, perdiéndose éstos por la sinterización de la superficie (condensación de 2 grupos SiOH para formar 1 enlace Si-O-Si) y sílices tratadas a altas temperaturas, por ejemplo, a 700°C pueden contener normalmente 2 SiOH/nm^2 (Figura 2.4) [10].

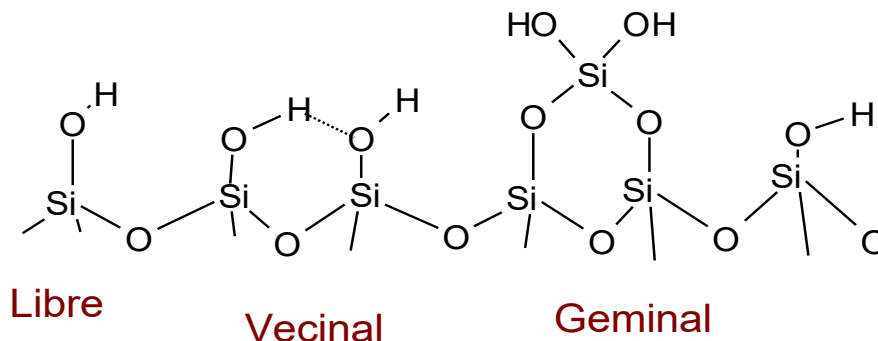


Figura 2.3. Tipos de silanoles (Si-OH) presentes en la superficie de la sílice [10, 52,53].

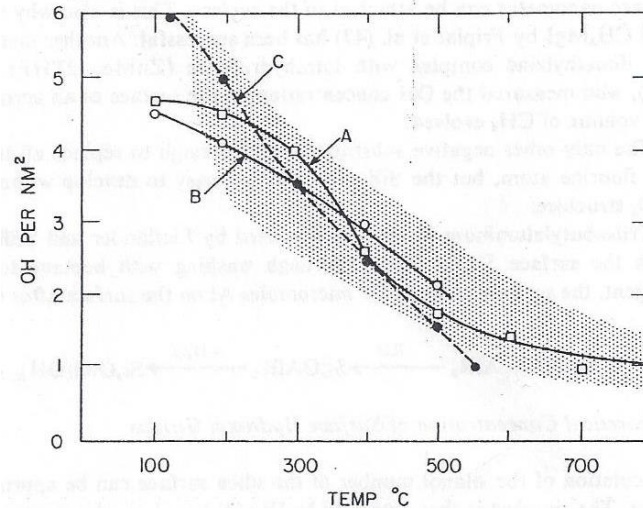
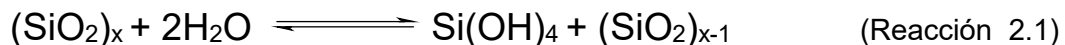


Figura 2. 4. Dependencia de la cantidad de SiOH en la superficie de la sílica con la temperatura. A) Aire, B) Vacío y C) Sílica gel [10].

2.1. Solubilidad de la sílice en la naturaleza

La solubilidad de la sílice es un proceso químico que involucra la depolimerización de la matriz inorgánica, mediante reacciones de hidrólisis (reacción 2.1) para generar el ácido silícico ($\text{Si}(\text{OH})_4$), que es la especie soluble de la sílica; se ha reportado una concentración entre 100-130 ppm de esta especie en medios acuosos. Dicho proceso depende de propiedades físico-químicas como son el pH, la temperatura, la cantidad de grupos Si-OH en la superficie de la matriz, así como de la naturaleza cristalina de la sílice que se desea disolver. Las características de hidratación de la superficie del óxido determinan sus propiedades de solubilidad, observándose para sílices con altas densidades de grupos silanoles en la superficie una alta solubilidad, de hasta 130 ppm SiO_2 [10].



La sílice soluble es principalmente derivada del desgaste de minerales de los cuales, en algunos casos, resulta en residuos de sílice amorfa que entonces se disuelven. Muy poca cantidad de esta sílice viene de lo que es conocido como

arena de playa o cuarzo, el cual sólo es soluble en pocas partes por millón; además la velocidad de disolución es extremadamente lenta. La sílice, sin embargo, es removida constantemente del agua por procesos bioquímicos. Y la concentración promedio regular de sílice en el agua se muestra en la Tabla 2.2.

Tabla 2. 2. Concentración de sílica soluble en la naturaleza [10].

Depósito	ppm SiO ₂
Agua de río	5-35/75
Agua de río (al llegar al mar)	5-15
Agua del mar	2-14
Océano pacífico	0.0001-0.3

Diferentes estudios han demostrado que algunos silicatos, como las arcillas, se disuelven en agua del mar lo suficiente para dar una concentración de 10 ppm. También se ha encontrado que la sílice amorfa es probablemente más soluble en agua de mar a grandes profundidades debido a las altas presiones. Stöber, basado en sus investigaciones, creía que la interacción de Si(OH)₄ y la superficie de la sílice envuelve las siguientes etapas [10, 52]:

1. En la superficie Si-O-Si los enlaces son separados por hidrolisis, en promedio dos enlaces por tetraedro forman la molécula de ácido silícico absorbido en la superficie.
2. El Si(OH)₄ es desorbido en la solución.
3. El Si(OH)₄ es absorbido en la superficie, en el equilibrio, la reacción inversa ocurre; seguida por la condensación y la adición de SiO₂ a la superficie.

Sakabe encontró que en suspensión neutra o alcalina el cuarzo libera ambas, sílice soluble y partículas coloidales de naturaleza cristalina, de tamaños de 0.01 a 0.3 micras. Intensamente pulverizado, el cuarzo puede incrementar su solubilidad en agua de 10 a 70 ppm a 25 °C.

La solubilidad reportada para la sílice amorfa va de 70 a más de 150 ppm a 25 °C. Las variaciones son debidas aparentemente a diferencias en el tamaño de partícula, al estado de hidratación interna, a la presencia de impurezas y a lo absorbido en la superficie durante las mediciones. Van Lier encontró que el cuarzo limpio tiene una solubilidad definida en agua a presión autógena, que puede ser expresada mediante la siguiente expresión [10].

$$\text{Log } C = 0.151 - 1162T^{-1}$$

En donde:

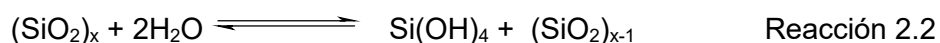
C= concentración molar de Si(OH)₄, y

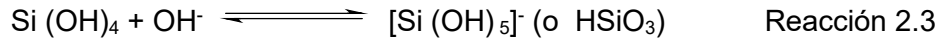
T = temperatura absoluta del sistema.

La solubilidad de la sílice como ya se mencionó, es un equilibrio dinámico entre la sílice en la solución y en fase sólida, el que aparentemente sólo existe con cuarzo cristalino, sílice amorfa y vítrea. La disolución de las fases cristalinas como cristobalita, coesita, tridimita y estishovita con una creciente concentración de Si(OH)₄, es acompañada por una absorción de Si(OH)₄ en la superficie del cristal lo que inhibe la disolución subsecuente. Así, la concentración final de sílice soluble depende de las velocidades relativas de disolución y adsorción, y puede alcanzar el límite de solubilidad presente en la sílice amorfa.

2.2. Dependencia del pH en la solubilidad de la sílica

En el rango de pH 9-10.7 hay un incremento aparente en la solubilidad de sílice amorfa, ello debido a la formación del ion silicato en adición al monómero, el cual está en equilibrio con la fase sólida. Desde que el ion silicato es convertido instantáneamente a monómero en la solución ácida, ambos, el monómero y el ion silicato están incluidos en la determinación de sílice soluble con el agente molibdato. En este intervalo, la sílice amorfa está en equilibrio de solubilidad con el monómero neutro y los iones silicatos (Reacción 2.2 y 2.3) [10, 52].





Por encima de un pH de 10.7, toda la fase sólida de la sílice amorfa se disuelve para formar el silicato soluble, ya que a mayor pH la concentración de Si(OH)_4 es considerablemente baja por la conversión de especies iónicas, de manera que el sólido amorfo no puede mantenerse en equilibrio con ésta.

En la determinación de la sílice soluble (Si(OH)_4) mediante la determinación del complejo molibdato-sílice, se han observado rangos de concentración de ácido silícico altas de 876 ppm a pH elevados; la Tabla 2.3, resume las concentraciones de sílice soluble encontradas en un rango de pH de 6-11.

Tabla 2. 3. Concentración de sílica soluble en un rango de pH de 6-11 [10]

pH	6-8	9	9.5	10	10.6
ppm de sílice soluble a 25°C	120	138	180	310	876

La Figura 2.5, muestra en forma global el efecto del pH en la disolución de la sílica, en donde se puede observar una mayor velocidad de disolución de la sílica a pH básicos por la formación de los silicatos solubles.

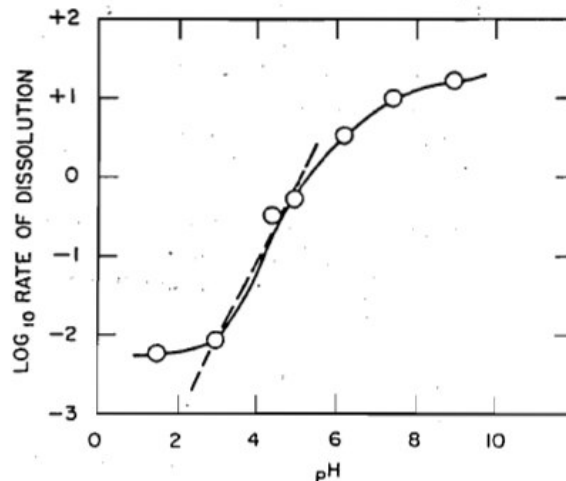


Figura 2. 5. Logaritmo de la velocidad de disolución de sílice amorfa contra el pH. La pendiente de la línea punteada indica que entre el pH 3 y 5 la velocidad es aproximadamente proporcional a la concentración del ion hidroxilo [10].

Otro factor que influye en la disolución de la sílice, son las impurezas, tales como el aluminio en cantidades pequeñas no solo reducen la velocidad de disolución de sílice, sino que por quimisorción, incluso en cantidades menores a una capa monomolecular, reducen la solubilidad de la sílice en el equilibrio.

El efecto de las impurezas en la solubilidad de la vidrio en soluciones alcalinas ha sido discutido por Weil y Marboe. Los hidróxidos de calcio, zinc y aluminio a bajos niveles retardan extremadamente el ataque por el alcalí y en soluciones fuertemente alcalinas, la sílice compensa el efecto de estos hidróxidos y se disuelve con la formación de silicatos solubles en el sistema.

Se ha reportado que algunos compuestos orgánicos pueden en un caso retardar la disolución al recubrir la superficie de la sílice con una película fuertemente absorbida o en otro caso acelerando la disolución al remover el $\text{Si}(\text{OH})_4$ soluble que está en equilibrio con la superficie convirtiéndolo a un complejo estable [10].

2.3. Velocidad de disolución de sílice

La velocidad a la cual la sílice se disuelve en agua es influenciada por muchos factores, independientemente del tipo de sílice presente, el proceso de disolución requiere la presencia de un catalizador. La disolución de sílice en agua, en efecto, es una despolimerización a través de la hidrólisis, y la solubilidad es la concentración de $\text{Si}(\text{OH})_4$ alcanzada en el estado estable en el equilibrio de despolimerización-polimerización de la sílica.

El catalizador es un material que puede ser quimisorbido e incrementa el número de coordinación de un átomo de silicio en la superficie a más de 4, así debilitando los átomos de oxígeno de los átomos sílice adyacentes permitiendo la despolimerización del óxido. El ion hidroxilo es el único catalizador en soluciones alcalinas y el ácido fluorhídrico en soluciones ácidas (HF). La estructura de la sílice amorfa es incluso un arreglo más abierto que la cristobalita a la cual esta cercanamente relacionada.

En la superficie de la sílica hay espacios entre los iones de oxígeno lo suficientemente grandes para acomodar iones hidróxido, de tal forma que la superficie soporta una carga iónica donde la sílice es constantemente intercambiada en el equilibrio entre la solución y la superficie, como se explica a continuación:

1.-El primer paso para la despolimerización del óxido o su disolución, es la absorción del ion OH^- (Figura 2.6).

2.-Después de la adsorción de los hidroxilos, se da la hipercoordinación de los átomos de silicio favoreciendo la inestabilidad del enlace Si-O-Si de la red (Figura 2.6).

3.- Por último un átomo de silicio se va a la solución en forma de ion silicato (permitiendo el fraccionamiento de la red o disolución de la misma). Si el pH es mucho menor a 11, el ion silicato se hidroliza a sílice soluble, $\text{Si}(\text{OH})_4$, y iones OH^- pueden repetir el proceso (Figura 2.6).

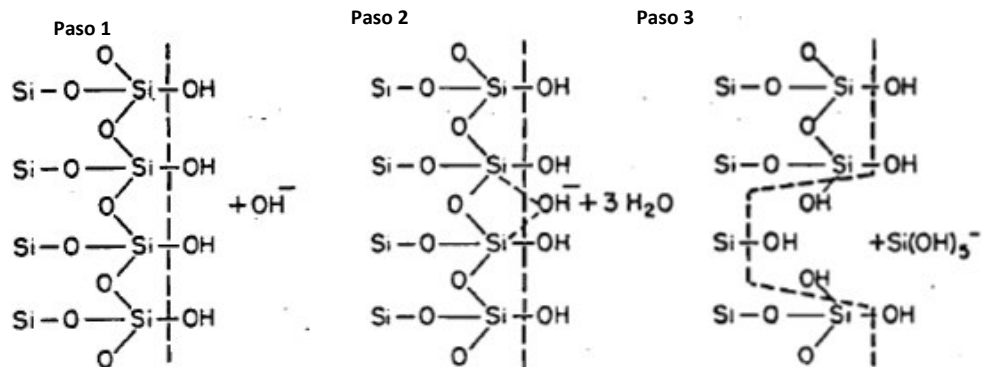
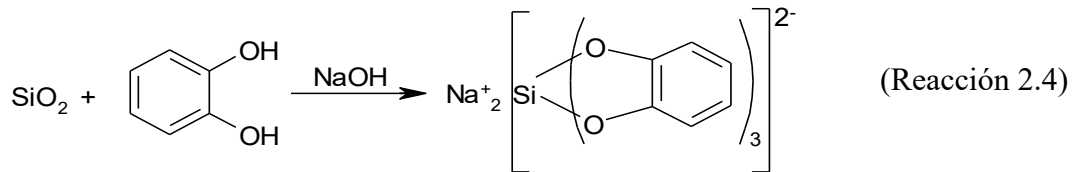


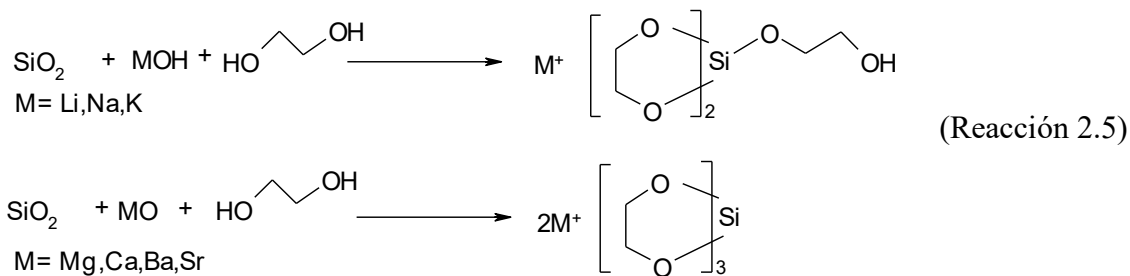
Figura 2. 6. Mecanismo de disolución de sílice en agua en presencia de iones hidróxido. La línea punteada representa la interface entre la sílice en la izquierda y el agua en la derecha [10].

2.4. Disolución de la sílice con polioles

En 1931 Rosenheim, reportó la síntesis de un complejo dianiónico hexacoordinado de silicio ($[\text{Si}(\text{cat})_3]^{2-}$ (cat = catecolato)) a partir de sílice (SiO_2) y catecol [$\text{o-C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$] en medio básico (Reacción 2.4) [20,21].



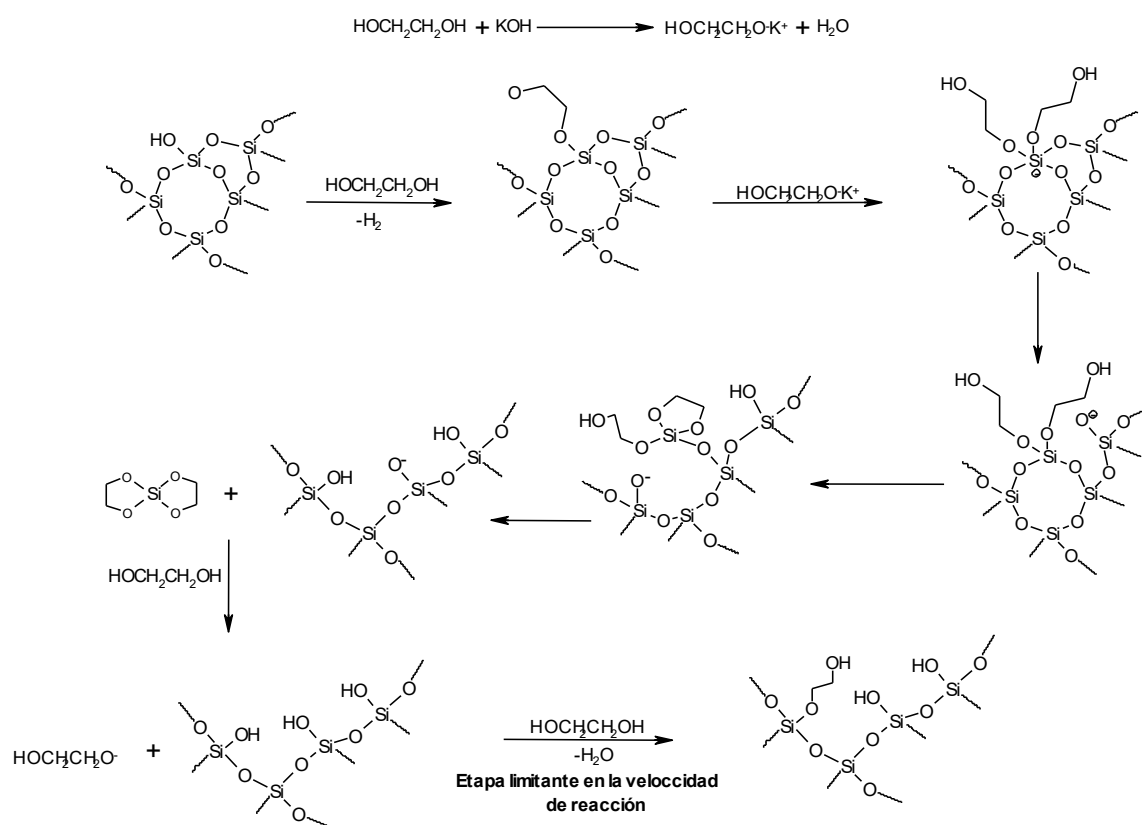
El complejo reportado por Rosenheim (tris-catecol silicato), es un compuesto hipercoordinado de silicio estable en agua, cuya reactividad se estudió para la obtención de diversos derivados de silicio discretos de interés industrial [13,54]. Algunos otros ejemplos del estudio de la reactividad de la sílice con polioles, fueron los reportados por R. Laine en 1990, quien publicó, la obtención de complejos hipervalentes (penta y hexa coordinados) de silicio a partir de sílice y etilenglicol (Reacción 2.5). La síntesis de estos complejos se lleva a cabo bajo atmósfera inerte y en medio básico; separando del medio de reacción el agua formada por codestilación con el etilenglicol. Laine reporta la obtención de especies diméricas al concentrar y destilar el excedente de solvente (etilenglicol) [11,13,14].



El mecanismo de disolución de la sílice en etilenglicol, propuesto por Laine consiste básicamente en la desprotonación del ligante (etilenglicol), promoviéndose el ataque a la red de la sílice y generándose una carga negativa en la red, que es atacada por una segunda molécula de etilenglicol, formando un silicio pentavalente con carga negativa, estabilizándose la carga en un oxígeno de

la red provocando la formación de especies tetravalentes de silicio y la eliminación de agua de la red de silicio (Esquema 2.1) [14].

Algunas otras propuestas que muestran la disolución de la sílice para la obtención directa de compuestos discretos son, por ejemplo el estudio de la reactividad de la SiO₂ con dimetilcarbonato (DMC) en un reactor tubular a 500-600°K, para la obtención de Si(OMe)₄ y CO₂ propuesta por Ono [55] y el uso de estos precursores para la obtención de polidimetilsilano [55].



Esquema 2. 1. Mecanismo de reacción de la sílice con etilenglicol [13].

Se ha reportado, la obtención de silantranos a partir de la disolución de sílice con trietanolaminas a 210°C y el uso de estos como precursores para la obtención de TEOS [84], otros polioles que se han estudiados para la obtención de compuestos discretos de silicio a partir de sílice son por ejemplo el dietilenglicol, la N-fenildietanolamina, la tri-isopropanolamina y la dietanolamina. En el caso del uso

de los polioles, tales como el dietilenglicol y la N-fenildietanolamina, se observa la obtención de complejos tetracoordinados de silicio del tipo Q⁰(0,4), Q⁰(1,3), así como especies diméricas del tipo dixilosano (Figura 2.7), estas reacciones se llevan a cabo en un rango de temperatura de 220-240°C en medio básico [17,18].

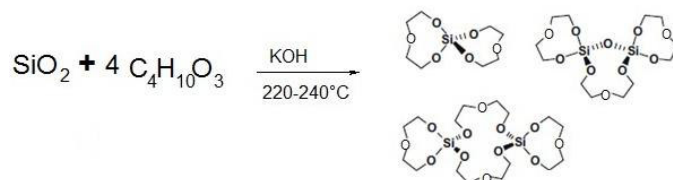


Figura 2. 7. Reacciones de SiO₂ con polioles tales como el dietilenglicol, la N-fenildietanolamina y isopropildietanolamina.[17,18,24]

Estos estudios, muestran la viabilidad de la disolución de la sílice con polioles en medios básicos. El presente proyecto consideró el uso de esta reactividad, como un pre-tratamiento para la disolución parcial de la matriz silícea de minerales con oro y/o plata ocluidos para su potencial extracción por cianuración.

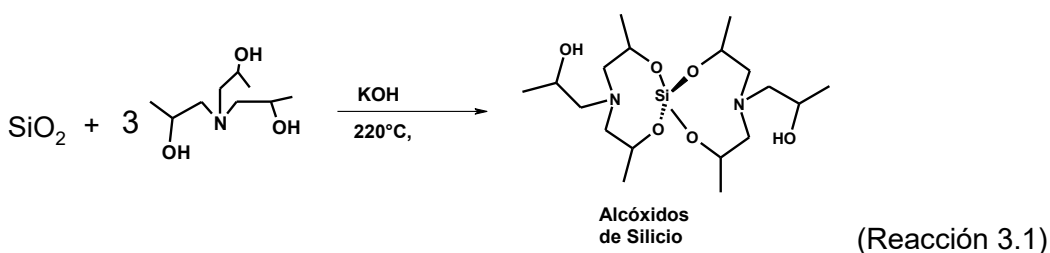
Capítulo III: Metodologías Experimentales

3.1. Caracterización del Mineral en Estudio

La mena en estudio fue un Jal de Batopilas. La caracterización mineralógica de éste se realizó mediante vía húmeda con un espectrómetro de absorción atómica AAnalyst-100 y un espectrómetro de fluorescencia de rayos X por dispersión de geometría cartesiana Rigaku NEX CG. La caracterización mineralógica se realizó mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB-EDS) en un microscopio JEOL 6510 plus.

3.2. Determinación del Efecto de la Concentración de la KOH en la Disolución de la Matriz del Mineral.

De acuerdo a Salazar y col. la disolución de la sílica con polioles tales como el dietilenglicol, la N-fenildietanolamina y la dietanolamina, permite la obtención de compuestos discretos de sílice tetracoordinados (alcóxidos de silicio). En base a estos estudios, la reacción de disolución de la sílica con la tri-isopropanolamina (reacción 3.1), se muestra a continuación:



El efecto de la concentración de la base en la disolución de la matriz, se determinó con el mineral en estudio a -200 mallas, el cual tiene un tamaño aproximado de 130 μm . Se precalientan en un matraz de 250 mL, 47.81 gramos de tri-isopropanolamina (relación 1:3 de SiO₂:diol) 120°C y se adicionan bajo agitación constante 5 g del mineral previamente mezclado con el 0, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20 y

50 % en mol de KOH con respecto a la base que se desea desprotonar (1:4 con respecto a la sílica); posteriormente, se coloca un sistema de destilación (Figura 3.1) y se lleva la reacción a 220°C por 1 h. Al término de este tiempo, el sistema es enfriado a temperatura ambiente y se adicionan 100 mL de cloroformo para filtrar el sólido sin reaccionar. El sólido es lavado con 3 porciones de 15 mL de etanol, 5 mL de acetona y secado a 90°C por 12 h. El sólido residual es calcinado a 650°C por 1 h para eliminar la materia orgánica presente en el mineral y determinar el porcentaje de sílice disuelta por gravimetría.

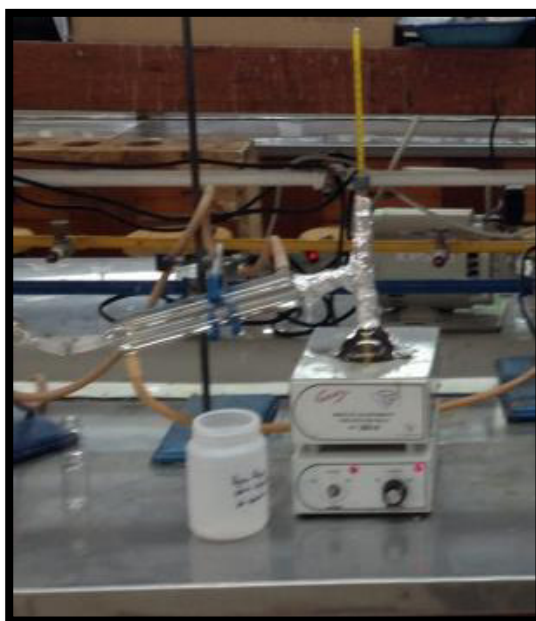


Figura 3. 1. Sistema de reacción, para la disolución parcial de la matriz silícea del mineral.

3.3. Determinación del Efecto de la Razón SiO₂:Diol en la Disolución de la Matriz

El efecto de la concentración del diol en la disolución de la matriz, se evaluó determinando la disolución de la matriz silícea en el mineral con relaciones de SiO₂:Diol de 1:2, 1:3, 1:4 y 1:5, por 60 minutos con el 3% de KOH.

3.4. Determinación del Tiempo Óptimo en la Disolución de la Matriz

Se evaluó la cinética de disolución de la matriz en intervalos de 15 min por 120 min a 220°C, con el 3% mol de KOH y una relación SiO₂:Diol de 1:4.

3.5. Determinación del Efecto del Tipo de Base en la Disolución de la Matriz

El efecto del tipo de la base en la disolución de la matriz se evaluó utilizando un 3% en mol de base con respecto al diol utilizando KOH, NaOH, etilendiamina (NH₂CH₂CH₂NH₂), dietilamina (Et₂NH₂), trietilamina (Et₃NH₂) y Butilamina (BuNH₂). La reacción se llevó a cabo a 220°C, con una relación SiO₂:diol de 1:3 y el 3% de la base en estudio.

3.6. Caracterización Físico-Química del mineral tratado y reconstrucción mineralógica

La composición química del mineral tratado, fue determinada mediante análisis vía húmeda por espectroscopia de absorción atómica en un espectrofotómetro Perkin Elmer Analyst-100. Los sólidos tratados fueron caracterizados por FTIR en un espectrofotómetro Perkin Elmer FTIR-100, con una resolución de 4 cm⁻¹ y 32 barridos en un rango de 4000-400 cm⁻¹.

La caracterización por microscopía electrónica de barrido, se realizó en un microscopio JEOL modelo 6510 plus equipado con EDS; la composición química de los sólidos se evaluó mediante espectrometría de fluorescencia de rayos X por dispersión de geometría cartesiana en un espectrómetro de fluorescencia de rayos X modelo NEX CG de Rigaku.

El límite de detección y cuantificación de esta técnica para los elementos estudiados se muestra en la tabla 3.1.

Tabla 3. 1 Límites de detección y cuantificación para los estudios de fluorescencia de rayos X.

	Ni	Cu	Ag	Au	Al	Mn	Fe	K	Ti	Si
Límite de detección	1.66	0.89	0.74	1.39	106	5.44	3.67	16.1	5.52	490
Límite de Cuantificación	4.97	2.67	2.22	4.16	319	16.3	11	48.2	16.6	1470

La caracterización por DRX se llevó a cabo en muestras de polvo, en un difractómetro de rayos X modelo ULTIMA IV de RIGAKU.

La reconstrucción mineralógica del mineral sin tratar y tratado, se realizó mediante el balance de masa de las fases mineralógicas detectadas con respecto al análisis elemental observado en los estudios de fluorescencia de rayos X.

3.7. Determinación del contenido de sílice en el mineral tratado

El análisis de la concentración de sílice total presente en el mineral tratado se evaluó, mediante el análisis de sílice total por fusión con carbonato de sodio, y su posterior digestión con HCl para su determinación por espectrometría de absorción atómica.

3.8. Estudios de la viabilidad de cianuración de muestras con oro ocluido en matrices silíceas tratadas con tri-isopropanolamina.

La viabilidad de la cianuración de muestras tratadas con la tri-isopropanolamina para la disolución parcial de la matriz, se realizó con una muestra proveniente del Distrito Minero de Batopilas Chihuahua. El mineral, con tamaño de 130 μm fue acondicionado y tratado con la tri-isopropanolamina con el 3% mol de KOH a 220°C por 1 h. Enseguida fue lixiviado bajo condiciones normales de cianuración: a un 42 % de sólidos; 0.05 % NaCN a pH de 11 ajustado con cal por 72 h. Al término de la

cianuración, la concentración remanente de oro y plata en el mineral fue determinado por ensaye vía seca.

Capítulo IV: Resultados y Discusión

4.1.- Caracterización del Mineral en Estudio

El mineral en estudio, fue llevado a -200 mallas con un tamaño aproximado de 130 μm . La Figura 4.1, muestra el espectro de FTIR, en donde se puede observar que la muestra es un mineral hidratado con silanoles aislados y vecinales en el mineral ($3700.2, 3620.75 \text{ cm}^{-1}$), así como una agua fisisorbida ($3443.8, 1623.7 \text{ cm}^{-1}$)

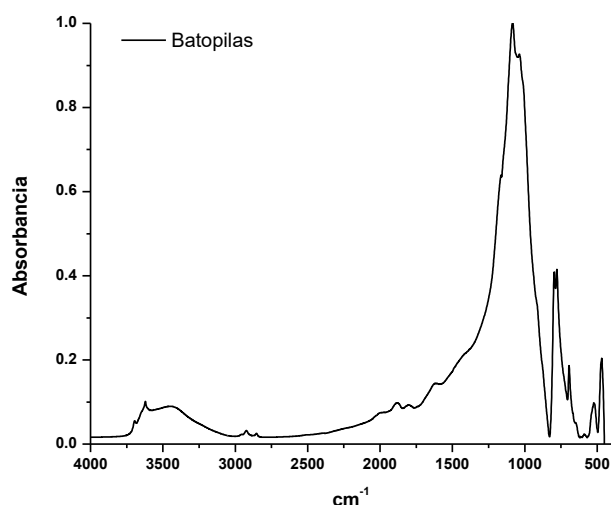


Figura 4. 1. Caracterización por FTIR del mineral de Batopilas.

La caracterización del mineral por DRX en polvo, se muestra en la Figura 4.2 (ver Anexo I), siendo importante hacer mención, que no se observa presencia de sílica amorfa, en lugar de ello se muestran como principales fases cristalinas cuarzo y aluminosilicatos tales como: anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) y sandina (KAlSi_3O_8). La caracterización química de la muestra se realizó por espectroscopia de fluorescencia de rayos-X; esta caracterización se resume en la Tabla 4.1. Por otro lado, la cuantificación de oro y plata presentes en la muestra, se realizó por ensayos vía seca, obteniéndose las leyes de 0.18 g Au/Ton y de 12 g Ag/Ton; ambos tenores se consideran bajos sea para su aprovechamiento por algún proceso de concentración o extracción metalúrgico. Sin embargo, dada las características texturales de los

metales preciosos con la matriz; metales preciosos ocluidos en cuarzo, es de considerar o de particular interés para este estudio, por lo que se procedió a evaluar las condiciones de pre-tratamiento que permitan valorar la extensión de disolución de sílice y su impacto en la exposición o liberación de los metales preciosos ocluidos en ésta.

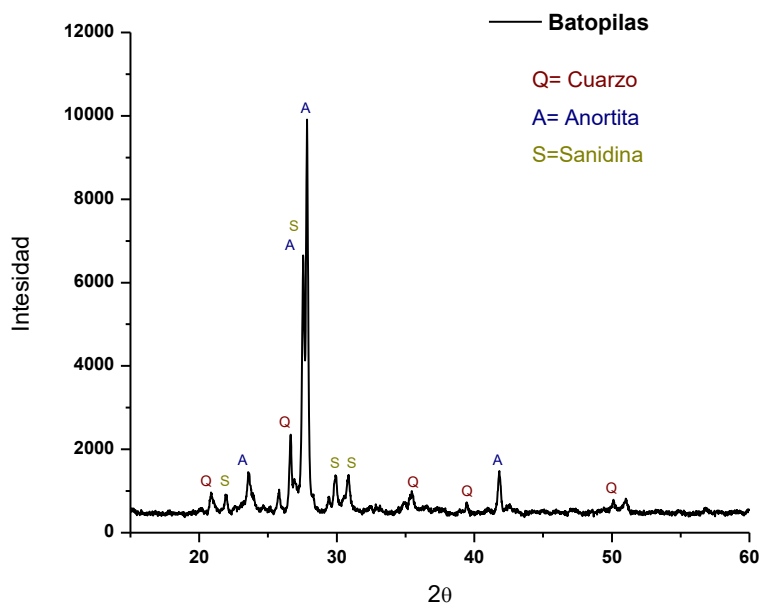


Figura 4. 2. Caracterización de la muestra en estudio por DRX en polvo.

Tabla 4. 1. Caracterización Química del mineral de Batopilas por fluorescencia de rayos-X.

	[ppm]										
	Ni	Cu	Ag	Au	Al	Mn	Fe	K	Ti	Si	O
JAL	ND	27.6	ND	16.2	58600	1300	43500	44400	2190	282000	567000
Statistical error		1.22		0.994	123	13.9	64.9	149	17.1	186	
Detection limit		1.83		1.57	79.2	7.08	16.4	26	13.1	401	
Quantitation limit		5.5		4.7	238	21.2	49.3	77.9	39.4	1200	

ND: No detectado

La Figura 4.3, muestra las micrográficas del mineral, observándose en su mayoría partículas de cuarzo y silicatos de tamaños en un rango de 11 a 1.2 μm . La Tabla

4.2, resume la reconstrucción mineralógica de la composición del mineral en estudio.

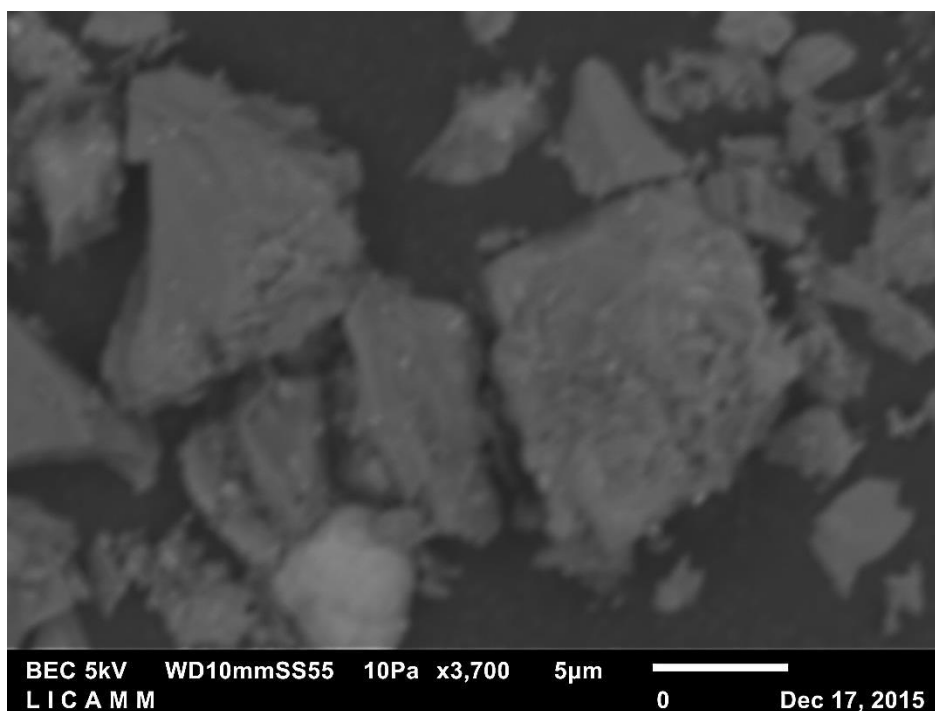


Figura 4. 3. Caracterización del mineral por MEB.

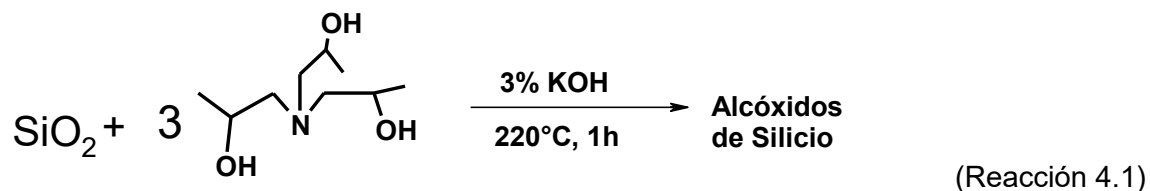
Tabla 4. 2. Reconstrucción mineralógica de la mena de Batopilas en estudio.

Mineral	Composición %W
Cuarzo (SiO ₂)	33.56
Anortita (CaAl ₂ Si ₂ O ₈)	14.83
Sandina (KAlSi ₃ O ₈)	36.089
Ilmenita	0.409
Óxidos de Hierro (Fe ₂ O ₃)	5.98
Otros (Minerales de Mn, Cu y Zn)	9.135

4.2. Caracterización de los productos de reacción

Los productos de la disolución de la sílica con la tri-isopropanolamina (Reacción 4.1), fueron caracterizados por RMN INEPT ²⁹Si en CDCl₃. De acuerdo a

Wongkasemjit y col., esta reacción permite la obtención de complejos de silicio tetra-coordinados con un ambiente químico entre -96 a -98 ppm en la RMN ^{29}Si [15,17,18, 25,26]. La Figura 4.4 a, muestra la RMN ^{29}Si del crudo de reacción, observándose la presencia de 11 diferentes tipos de Si (-93.5 a -98.6 ppm), que corresponden a diversos oligómeros de los complejos Si-tri-isopropanolamina; la filtración rápida en celita del crudo de reacción, permitió la extracción de los productos con éter de etílico recuperando los productos con un desplazamiento químico a -98.51, -97.13 ppm como impurezas y a -97.33 y -97.6 ppm; estos complejos podrían corresponder al monómero o especie principal el dímero como productos termodinámicos más estables (-97.33 y -97.6 ppm). La Figura 4.5, muestra las posibles estructuras de las especies de silicio que esta reacción permite obtener, debe mencionarse que en todos los casos el Si puede presentar un ambiente hiper-coordinado con un enlace dativo Si-N tipo [4+1] o [4+2], en forma similar a los complejos de silicio con N-fenildietanolamina, en cuya estructura en estado sólido se favorece el enlace dativo [4+1], observándose la híper-valencia en el silicio [17,25].



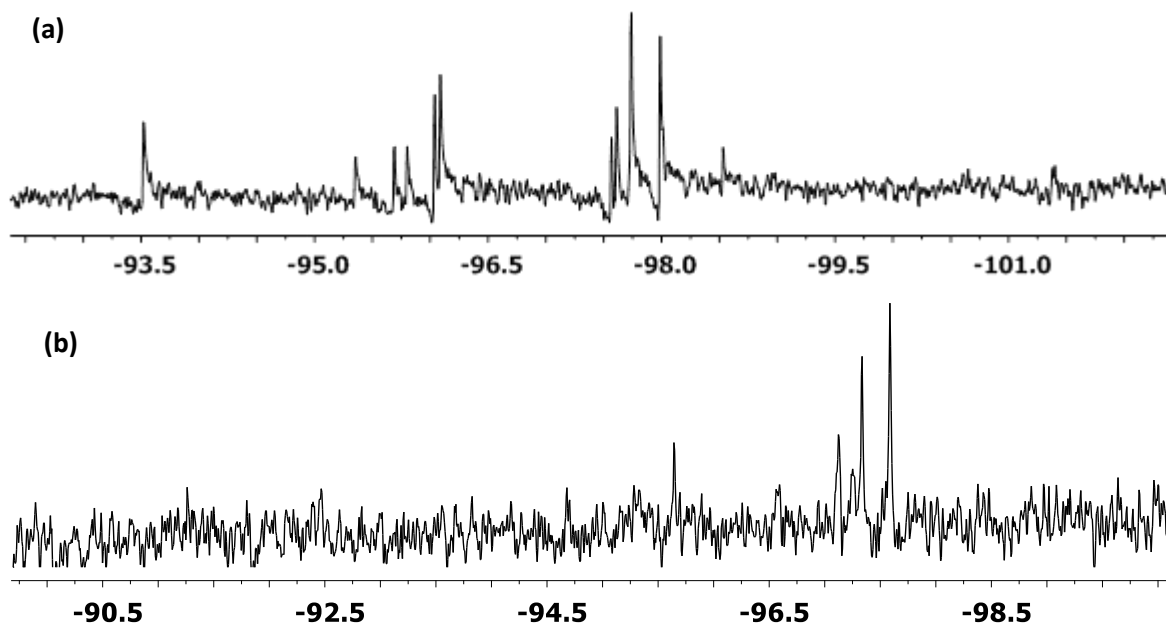


Figura 4. 4. Caracterización de los productos de la reacción de la sílice con la tri-isopropanolamina por RMN INEPT 29Si. (a) Crudo de reacción y (b) Productos de la extracción con éter etílico.

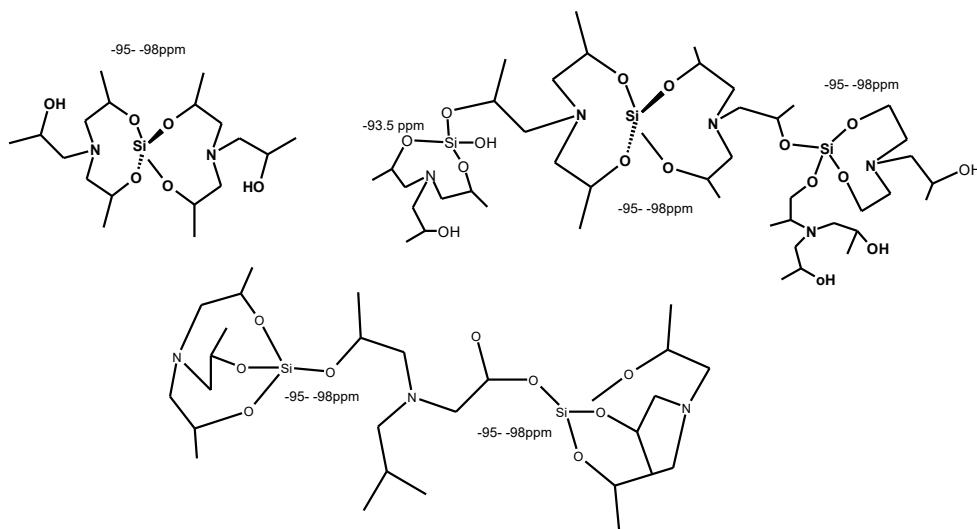


Figura 4. 5. Posibles estructuras químicas de los alcóxidos de silicio obtenidos de la disolución de la sílice con tri-isopropanolamina.

4.3. Determinación del Efecto de la Concentración de la KOH en la Disolución de la Matriz del Mineral.

La Figura 4.6, muestra el efecto de la concentración de la KOH en la disolución de la matriz, se observa una disolución de cerca del 10% de la matriz con el 0% de KOH, aumentado la disolución de ésta con la base, hasta un máximo del 25% con el 3 % de KOH, posteriormente se observa una disminución en la disolución de la matriz con el aumento de la potasa en el sistema, esto posiblemente a la pasivación de la superficie con el diol en el sistema. El estudio por FTIR del mineral tratado a diferentes concentraciones de KOH, se muestra en la Figura 4.7, en donde puede observarse la modificación de la superficie del mineral con el diol, lo que favorece la pasivación de la superficie y disminuye la disolución de la matriz.

El mineral sin tratar muestra las vibraciones de Si-OH terminales y vecinales a 3704.3 y 3631.4 cm^{-1} , las vibraciones correspondientes a silicatos, cuarzo y sílice amorfa se observaron a 1167 ($\nu\text{Si-O-Si}$) y 793 ($\delta\text{Si-O}$) cm^{-1} para el cuarzo, 1084 y 1037.5 ($\nu\text{Si-O-Si}$) y 783, 984 y 467 793 ($\delta\text{Si-O}$) cm^{-1} para los silicatos y sílice amorfa presente en el mineral (Figura 4.6 a). Las Figuras 4.6 b-d, muestran los sólidos residuales del mineral tratado a diferentes concentraciones de KOH (0.3 y 15%) en donde se observa la presencia de la materia orgánica incluso en el mineral tratado sin KOH; se observan las vibraciones $\nu\text{C-H}$ entre 2971-2831 cm^{-1} , νOH a 3375 cm^{-1} y $\delta\text{C-H}$ entre 1456-1135 cm^{-1} . La presencia de la materia orgánica en la superficie del mineral tratado son KOH, sugiere un primer paso de activación o interacción entre la superficie del mineral y el diol en el mecanismo de disolución de la matriz del mineral.

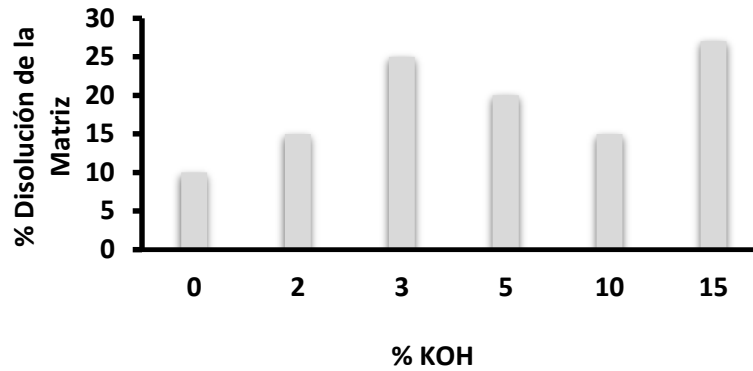


Figura 4. 6. Efecto de la concentración de la KOH en la disolución de la matriz.

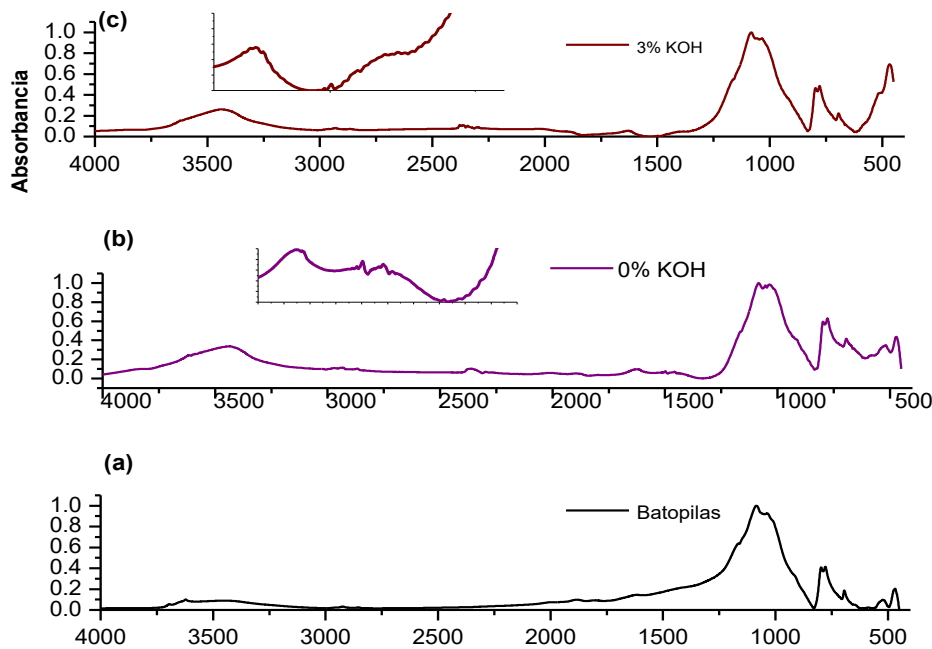


Figura 4. 7. Caracterización por FTIR del mineral tratado con: (a) mineral sin tratar, (b) 0% de KOH, (c) 3% de KOH.

4.4. Determinación del Efecto de la Razón SiO₂:Diol en la Disolución de la Matriz

La Figura 4.8, muestra el efecto de la razón SiO₂:Diol en la disolución de la matriz, como puede observarse la disolución de la matriz se favorece con un máximo de una razón 1:3 SiO₂:Diol, manteniéndose constante la disolución de esta con

razones superiores, por lo que se considera esta como la razón óptima de trabajo para la disolución máxima de la matriz en el sistema.

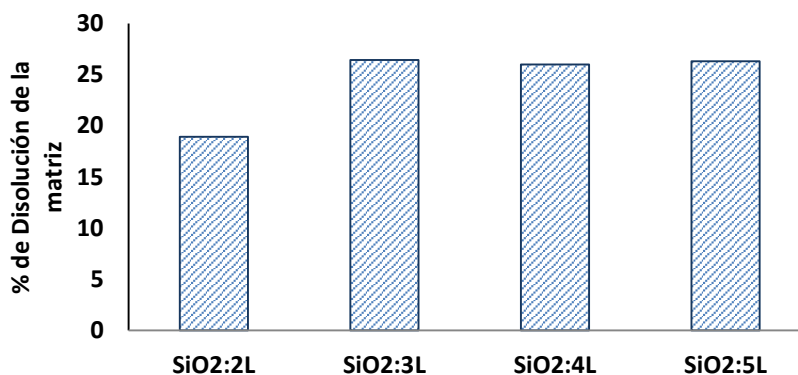


Figura 4. 8. Efecto de la relación SiO₂:Diol en la disolución de la matriz.

4.5. Determinación del Tiempo Óptimo en la Disolución de la Matriz

La determinación del tiempo óptimo para la disolución de la matriz, a las condiciones óptimas de KOH y SiO₂:Diol (3% y 1:2 respectivamente), se realizaron siguiendo la cinética de disolución en intervalos de 15 minutos por 120 min (Figura 4.9), observándose un máximo de disolución a partir de los 60 minutos. La velocidad de disolución de la matriz es de 0.7 mmolmin⁻¹, de acuerdo a la pendiente inicial del proceso, los datos cinéticos no son ajustables al modelo cinético de núcleo sin reaccionar por lo que la velocidad de disolución se determinó a partir de la pendiente inicial del proceso.

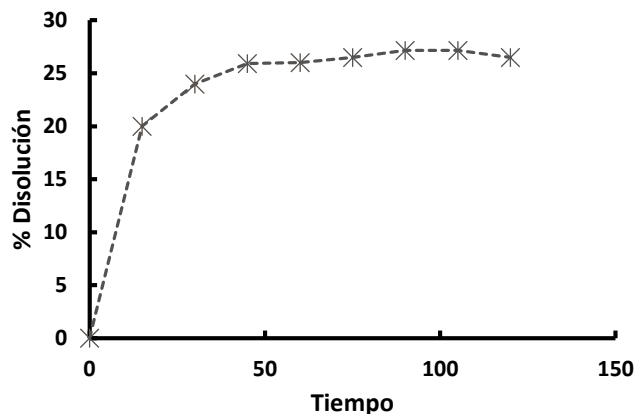


Figura 4. 9. Cinética de disolución de la matriz silícea del mineral de Batopilas con tri-isopropanolamina.

La caracterización por FTIR del sólido sin reaccionar a los 60 minutos de reacción, muestra la modificación de la superficie con el diol, observándose las vibraciones de la materia orgánica a 3425, 2956-2862, 1884-1609 cm^{-1} (νOH , $\nu\text{C-H}$ y $\delta\text{C-H}$), así como las vibraciones de la matriz a 1085, 789, 689.6 y 463 cm^{-1} ($\nu\text{Si-O-Si}$, $\delta\text{Si-O}$) que corresponden básicamente a la presencia del cuarzo que no ha reaccionado, por lo que las especies que reaccionan de la matriz en su mayoría las fases de silicatos presentes en la matriz (Figura 4.10).

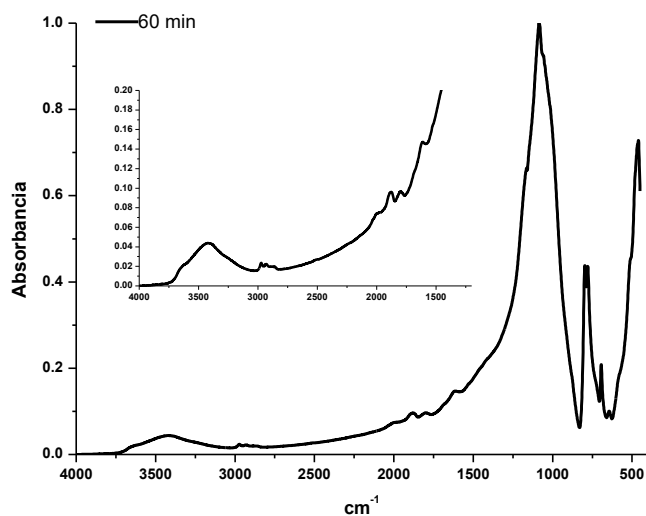


Figura 4. 10. Caracterización por FTIR del mineral tratado con tri-isopropanolamina.

La caracterización por DRX en polvo del sólido tratado, nos muestra la reducción en la intensidad del pico característico de la fase de anortita en el mineral, siendo ésta la especie de sílice que reacciona con la tri-isopropanolamina (Figura 4.11).

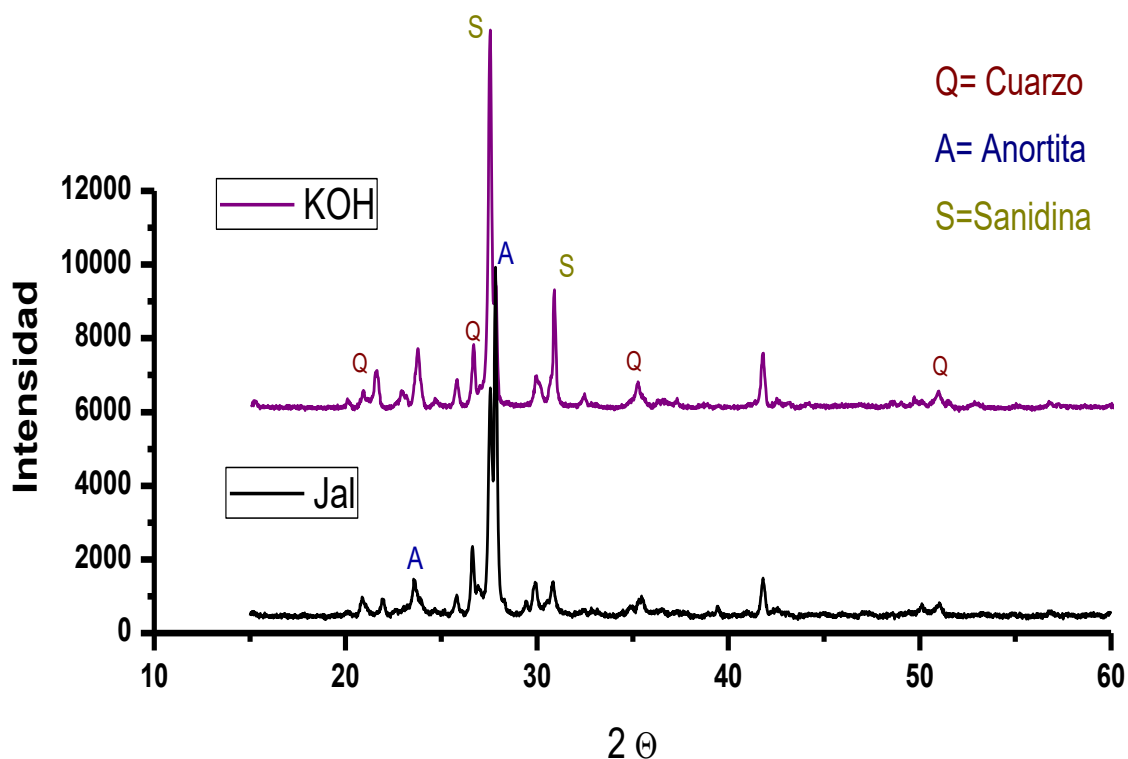


Figura 4. 11. Caracterización por DRX del mineral tratado con tri-isopropanolamina con el 3% de KOH.

La caracterización del mineral tratado por espectrometría de fluorescencia de rayos X, se resume en la Tabla 4.3, en donde puede observarse una reducción en la composición de Fe y Mn en un 93.2 y 73.5% respectivamente, esta reducción en la composición metálica en el mineral, demuestra la capacidad de extracción de algunos componentes metálicos por el diol, principalmente los metales más duros presentes en el mineral (Fe, Mn); ello podría favorecer el proceso de recuperación de plata, ya que es bien conocido que las especies de manganeso suelen inhibir la cianuración de la plata, así que al eliminar estas especies del mineral la disponibilidad de ésta al proceso de cianuración deberá verse favorecido.

El mineral tratado, muestra una reducción en su composición de K, Al y Ti en un 41.4, 46.2 y 48.4% respectivamente, lo que sugiere la disolución de las fases de

silicatos y titanita (ilmenita) presentes en el mineral. En la Tabla 4.4, se resume la reconstrucción mineralógica del mineral tratado y sin tratar. Se observa la disolución principalmente de los silicatos en un 41.44 y 55.83 % de la sandina y anortita presente en el mineral, así como la disolución cuantitativa de las fases de hierro presentes en un 96.1 % (Fe_2O_3).

Tabla 4.3. Caracterización Química del mineral de Batopilas por fluorescencia de rayos-X.

	[ppm]										
	Ni	Cu	Ag	Au	Al	Mn	Fe	K	Ti	Si	O
Batopilas	ND	27.6	ND	16.2	58600	1300	43500	44400	2190	282000	567000
Batopilas-Trat	18.4	97.1	20.6	11.4	31500	345	2960	26000	1130	372000	565000

ND: No detectado (Fuera del límite de cuantificación)

Tabla 4.4. Reconstrucción mineralógica de la mena de Batopilas tratada con tri-isopropanolamina.

Composición Mineralógica	Composición %W	
	Batopilas	Batopilas tratado
Cuarzo (SiO_2)	33.56	64.7
Anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)	14.83	6.55
Sandina (KAlSi_3O_8)	36.086	21.13
Ilmenita (FeTiO_3)	0.409	0.358
Óxidos de Hierro (Fe_2O_3)	5.98	0.234
Otros (Minerales de Mn, Cu, Zn, Au y Ag)	9.135	7.028

*Fase fuera de límite de detección

La caracterización del mineral tratado por MEB, se muestra en la Figura 4.12, en donde se puede observar en el mineral sin tratar partículas de 20-50 μm , mientras que en el mineral tratado se observan partículas de 0.9-14 μm ; además de observarse partículas pequeñas brillosas compuestas por metales como: Zn, Cu y Ni. Las cuales no son observadas en el mineral sin tratar, esto sugiere la liberación de dichas partículas metálicas del mineral al ser éste fraccionado por el tratamiento químico con la tri-isopropanolamina.

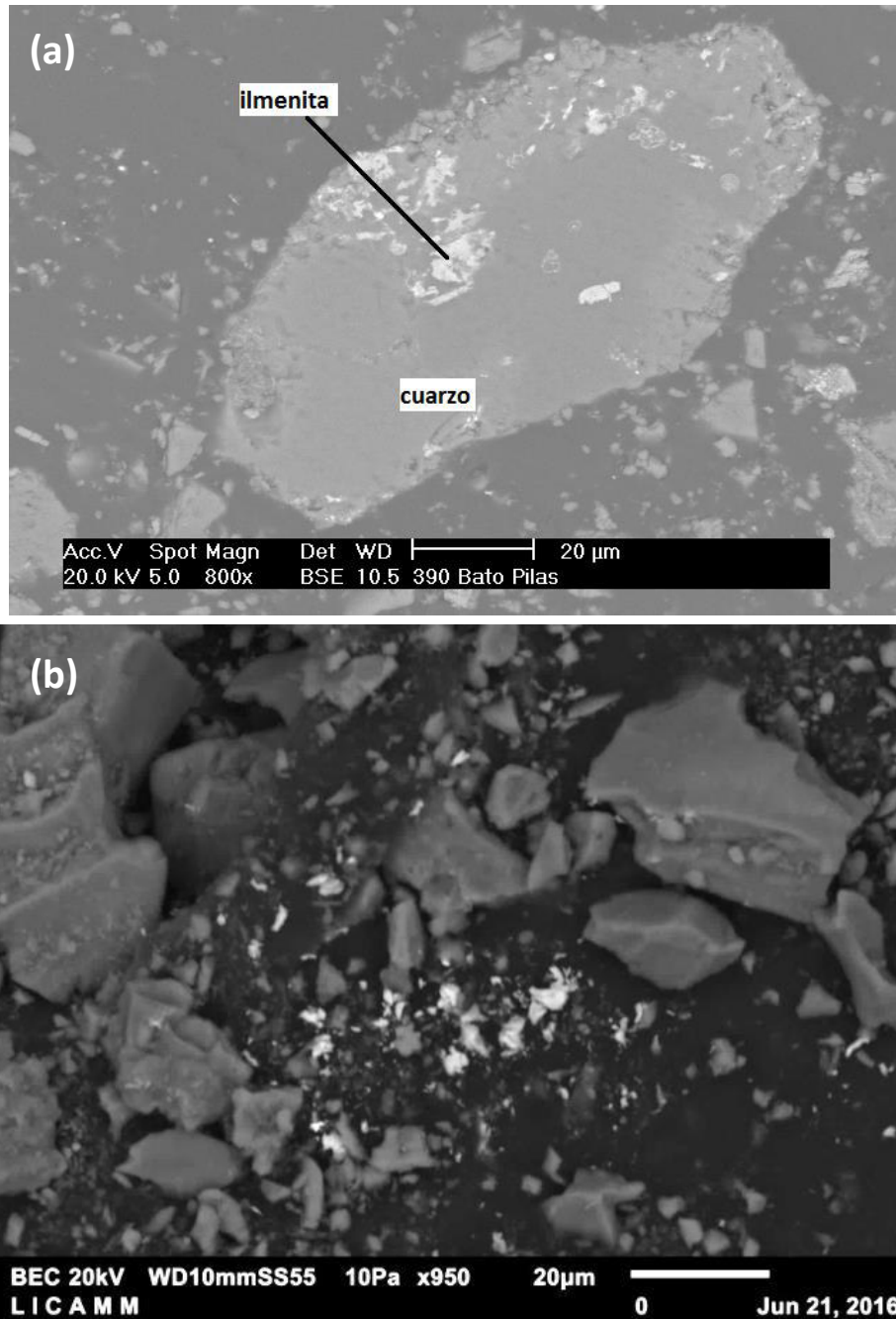


Figura 4.12. Caracterización del mineral por MEB. (a) Mineral sin tratar y (b) mineral tratado con tri-isopropanolamina.

La Figura 4.13, muestra la caracterización por EDS de algunas de las partículas metálicas liberadas de la matriz del mineral. El EDS muestra la presencia de Cu, Zn, Fe y Ni, no se observó la presencia de plata liberada de la matriz; sin embargo, la caracterización química del mineral tratado por espectrometría de fluorescencia

de rayos X mostró una composición de 20.6 ppm de Ag en el mineral tratado, siendo ésta no detectable en el mineral sin tratar, esto por su posible oclusión. Debe mencionarse que la baja composición de Ag (12 g/Ton) en el mineral en estudio dificultan el seguimiento de la plata liberada por SEM, sin embargo, ésta si es detectable por espectrometría de fluorescencia de rayos X una vez realizado el tratamiento con el diol, lo que sugiere que el tratamiento propuesto potencialmente permite el fraccionamiento del mineral y la posible exposición de la plata ocluida a procesos de cianuración.

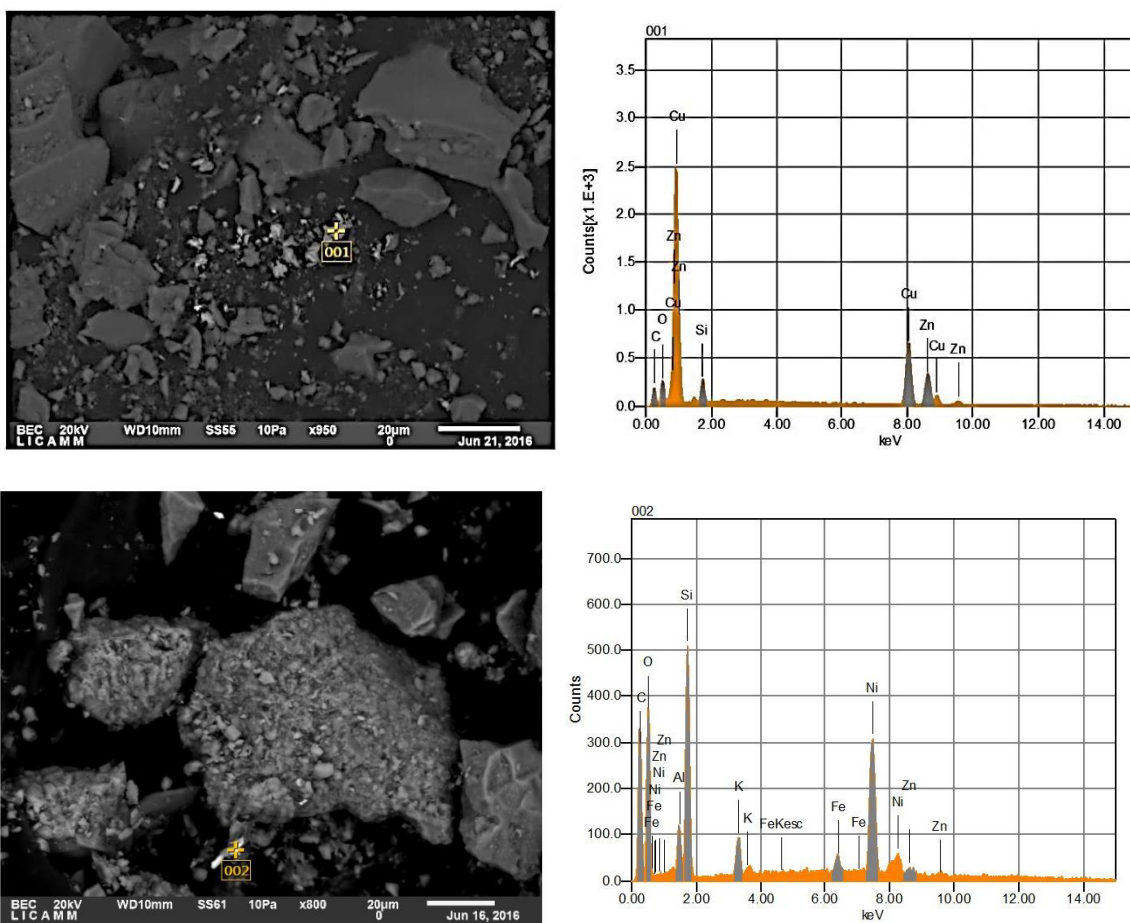
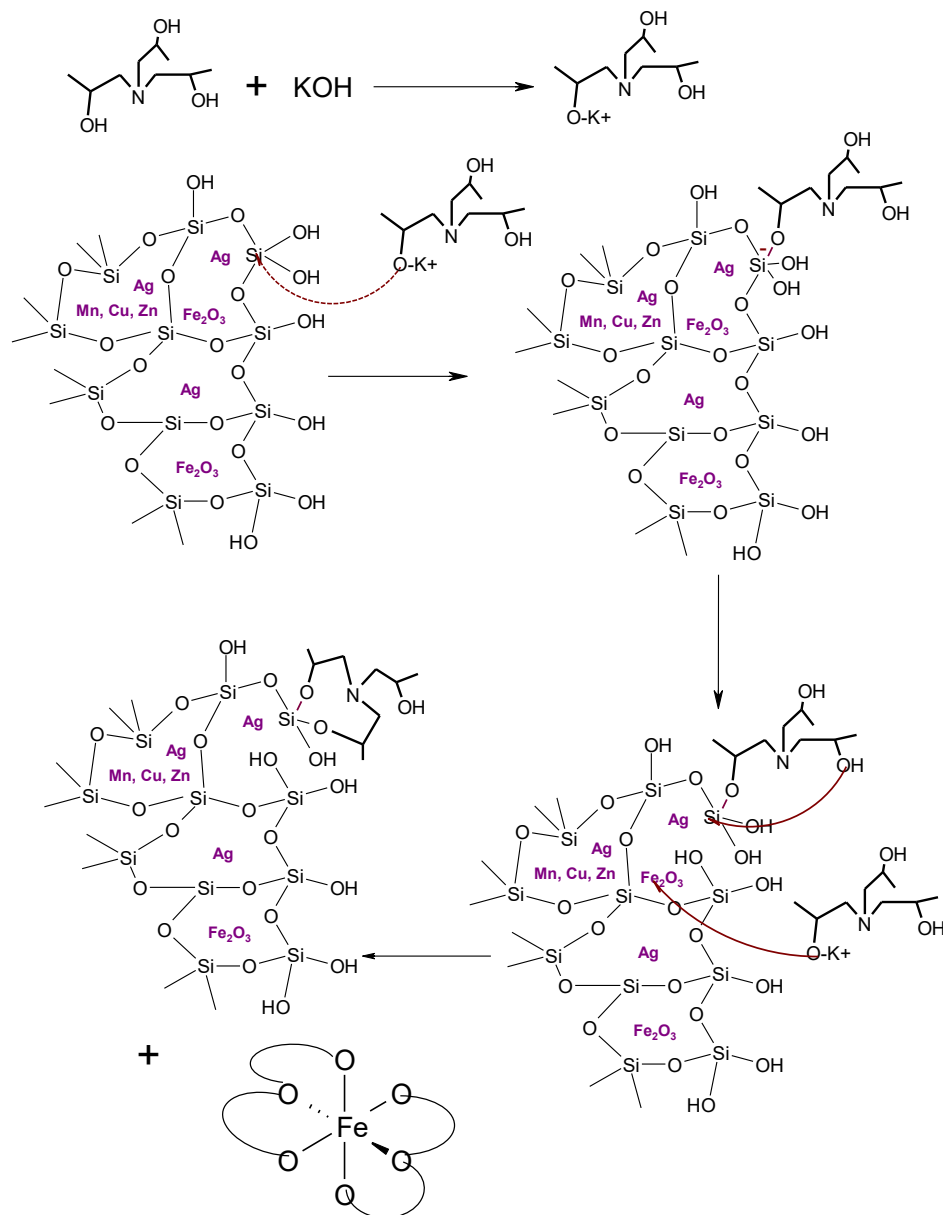


Figura 4. 13. Caracterización del mineral tratado con tri-isopropanolamina. Por MEB-EDS.

4.6. Caracterización del porcentaje de extracción de Fe y Mn en función de la relación SiO₂: Diol.

La factibilidad de la extracción de Mn y Fe del mineral con la tri-isopropanolamina ha sido observado con la caracterización química del mineral tratado, como ya me menciono la eliminación de estos minerales del sistema podrían favorecer la recuperación de la plata, ya que el Mn tiende a deprimir la cianuración de esta. En este sentido se evaluó el efecto de la concentración del diol en la extracción de estos minerales, proponiéndose que la extracción de estos metales se da vía la formación de los complejos con el diol permitiendo el rompimiento de la matriz (Esquema 4.1), considerándose que la concentración del diol podría favorecer la extracción de estos metales.



Esquema 4. 1. Extracción de Mn y Fe con la tri-isopropanolamina

La Figura 4.14, muestra el efecto de la concentración del diol en la extracción de Fe y Mn del mineral, en donde se puede observar la máxima extracción del Fe (93.2%) a una razón SiO₂: Diol de 1:3; aunque a una relación SiO₂: Diol de 1:5 muestra una extracción del 95 % del Mn presente en el sistema. Ambas razones SiO₂:Diol permiten una reducción de la matriz en un 25%, por lo que se considera como relación óptima para la disolución de la matriz la 1:3, esto también en función del

consumo del diol y la buena extracción de Fe y Mn que permite esta relación (93 y 73 %).

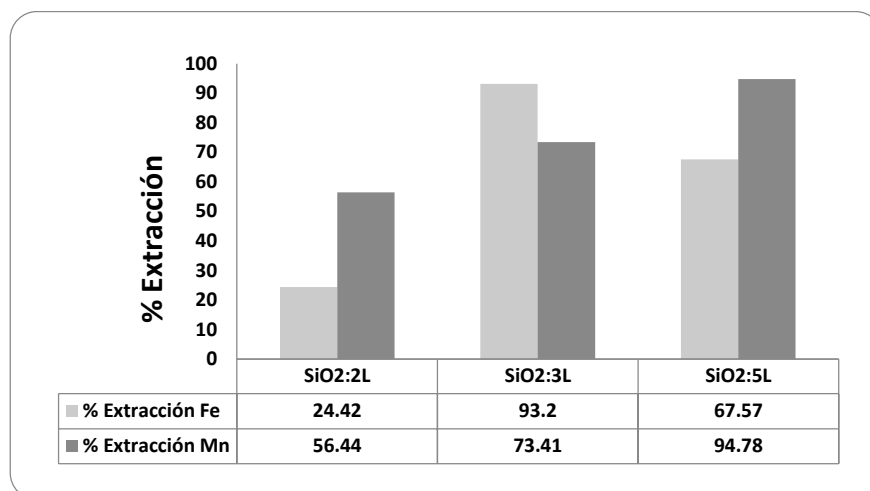


Figura 4. 14. Efecto de la SiO₂: Diol en la extracción de Mn y Fe.

4.7. Efecto del tipo de base en la disolución de la matriz.

El efecto del tipo de base en la disolución de la matriz, se evaluó con bases inorgánicas fuertes y diversas aminas como fueron la dietilamina, trietilamina, n-butilamina y dietanolamina. La Figura 4.15, muestra el porcentaje de disolución de la matriz con respecto a las bases estudiadas, en donde puede observarse una disolución entre el 20-25% de la matriz con las bases inorgánicas, favoreciéndose la disolución de la matriz con el aumento del carácter metálico de la base. En el caso de las bases inorgánicas, la disolución de la matriz se ve desfavorecida con el aumento en el carácter básico de las aminas, observándose la menor disolución con la etilendiamina, que es la amina de mayor carácter básico (mayor pKa, 10.98). Así, la mayor disolución de matriz se observó con la trietilamina con un 20.13%.

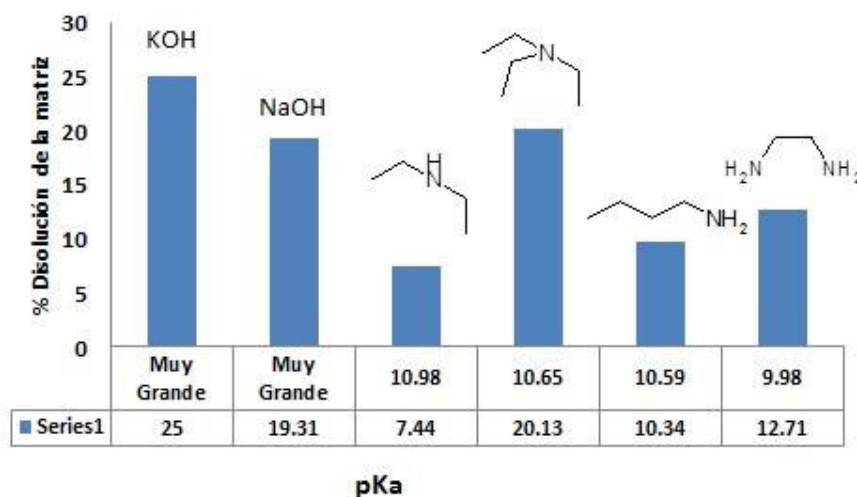


Figura 4. 15. Efecto del tipo de base en la disolución de la matriz.

La composición de la matriz después del tratamiento con las diversas bases en estudio se resume en la Tabla 4.5, en donde, únicamente, puede observarse la detección de plata en la muestra después del tratamiento con la triisopropanolamina con KOH y etilendiamina, esto en vista de la pérdida de masa de la matriz en un 25 y 13 %, respectivamente, lo que permite la pre-concentración del metal y favorece la detección de ésta en la muestra. En contraste, la composición del oro se ve disminuida en un 31 y 6 % para el tratamiento con KOH y etilendiamina, respectivamente. La extracción de este metal puede deberse a su afinidad por los grupos amino donadores.

Tabla 4.5. Efecto del tipo de base en la extracción de Fe, Mn de la matriz.

	% Peso										
	Ni	Cu	Ag	Au	Al	Mn	Fe	K	Ti	Si	O
Batopilas	ND	0.0028	ND	0.0016	5.86	0.13	4.35	4.44	0.219	28.2	56.7
KOH	0.0018	0.0097	0.0021	0.0011	3.15	0.0345	0.296	2.6	0.113	37.2	56.5
ET ₂ NH	ND	0.0027	ND	0.0013	5.88	0.105	3.89	4.46	-	29.3	56.2
ET ₃ N	ND	0.0028	ND	0.0011	5.2	0.0944	3.47	3.97	-	24.2	62.9
BuNH ₂	ND	0.0028	ND	0.0014	5.9	0.107	3.89	4.29	0.198	28.1	57.4
ETILENDIAMINA	ND	0.0033	0.0003	0.0015	5.95	0.106	3.9	4.49	0.212	29	56.2

La Figura 4.16, muestra la extracción del Al, Mn, Fe, K y Ti de la matriz con las diversas bases en estudio. En esta Figura se muestra la disolución de las fases de aluminosilicatos, Fe, Mn y Ti de la matriz con la base KOH. Las bases orgánicas, tales como: Et₂NH₂, BuNH₂ y la etilendiamina, muestran una nula disolución del aluminio de la matriz, lo que conlleva a la no disolución de las fases de aluminosilicatos presentes en la matriz (anortita y sandina), lo que restringe la disolución, básicamente, a los óxidos metálicos de Ti, Fe y Mn presentes en ésta. Estas aminas, principalmente la butilamina, muestra acción disolvente del K presente en la matriz, lo que sugiere que éste está presente en el mineral sandina (aluminio silicato de potasio), y propiamente como silicato de potasio que no fue detectado en la DRX del mineral, esto por la similitud de las señales.

La trietilamina fue la base orgánica que mostró la mayor disolución de la matriz, con un 20%. Esta base, a diferencia de las otras aminas estudiadas, favorece la disolución de las fases de aluminosilicatos y silicatos presentes en la matriz; así como de las fases de Fe, Mn y Ti presentes (Figura 4.16).

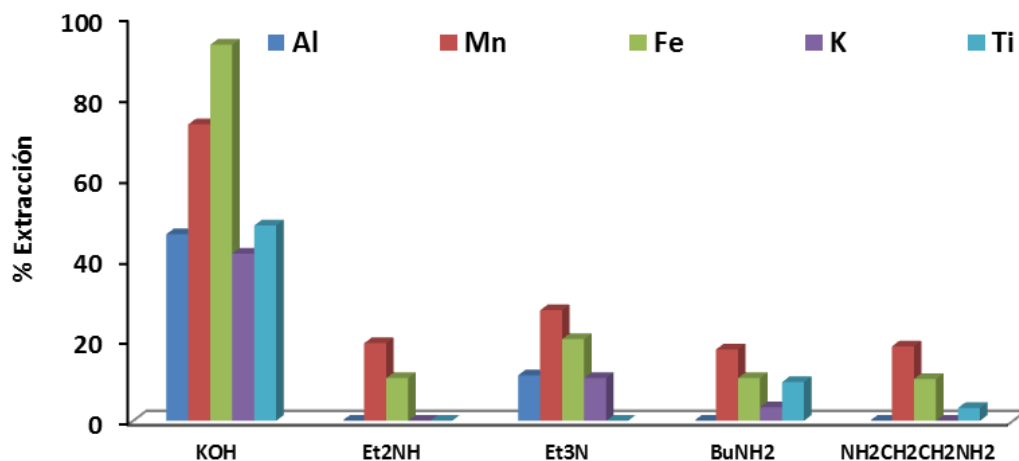


Figura 4. 16. Efecto del tipo de base en la disolución de los diversos componentes metálicos de la matriz con la tri-isopropanolamina.

La Figura 4.17, muestra la cinética comparativa de la disolución de la matriz del mineral con la tri-isopropanolamina, catalizada por KOH y Et₃N, ambas bases

muestran un equilibrio de disolución a partir de los 60 min y una velocidad de consumo de 1.66 y 0.67 mmolmin⁻¹ para la disolución catalizada por KOH y Et₃N, respectivamente.

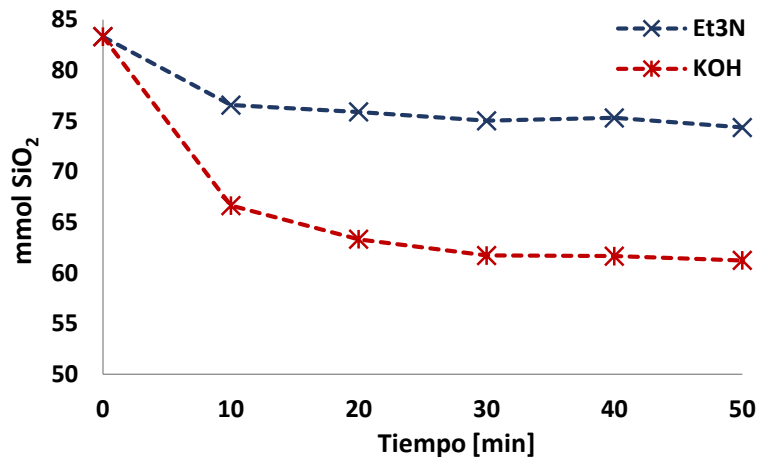


Figura 4. 17. Cinética de Disolución de la matriz con la tri-isopropanolamina catalizada con KOH y Et₃N.

El ajuste de los datos cinéticos al caso de difusión a través de la capa de ceniza del modelo de núcleo decreciente (Ecuación 4.1, Figura 4.18), mostró una magnitud del coeficiente de difusión efectivo (D_e) de $4.11 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$ para la reacción catalizada por KOH, y de $5.11 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$ para la reacción catalizada por la Et₃N; ambas reacciones muestran coeficientes de difusión bajos, provocados por la pasivación de la superficie con el diol. *Debe mencionarse que la curvatura observada en el modelo, se debe a la falta de incorporación de la distribución del tamaño de la partícula al mismo.*

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B) \quad \text{Ecuación 4.1}$$

$$\tau = \frac{\rho_B R_o^2}{6bD_e C_A}$$

Dónde:

X_B = fracción molar del sólido, adimensional.

τ = tiempo límite para que el sólido se consuma, minutos.

ρ_B = densidad molar del sólido, mol/cm³.

R_o = radio de la partícula, centímetros (cm).

b = coeficiente estequiométrico del sólido, según la reacción de disolución.

D_e = coeficiente efectivo de difusión intraparticular, cm²min⁻¹.

C_A = concentración del reactivo solvatante, molcm⁻³.

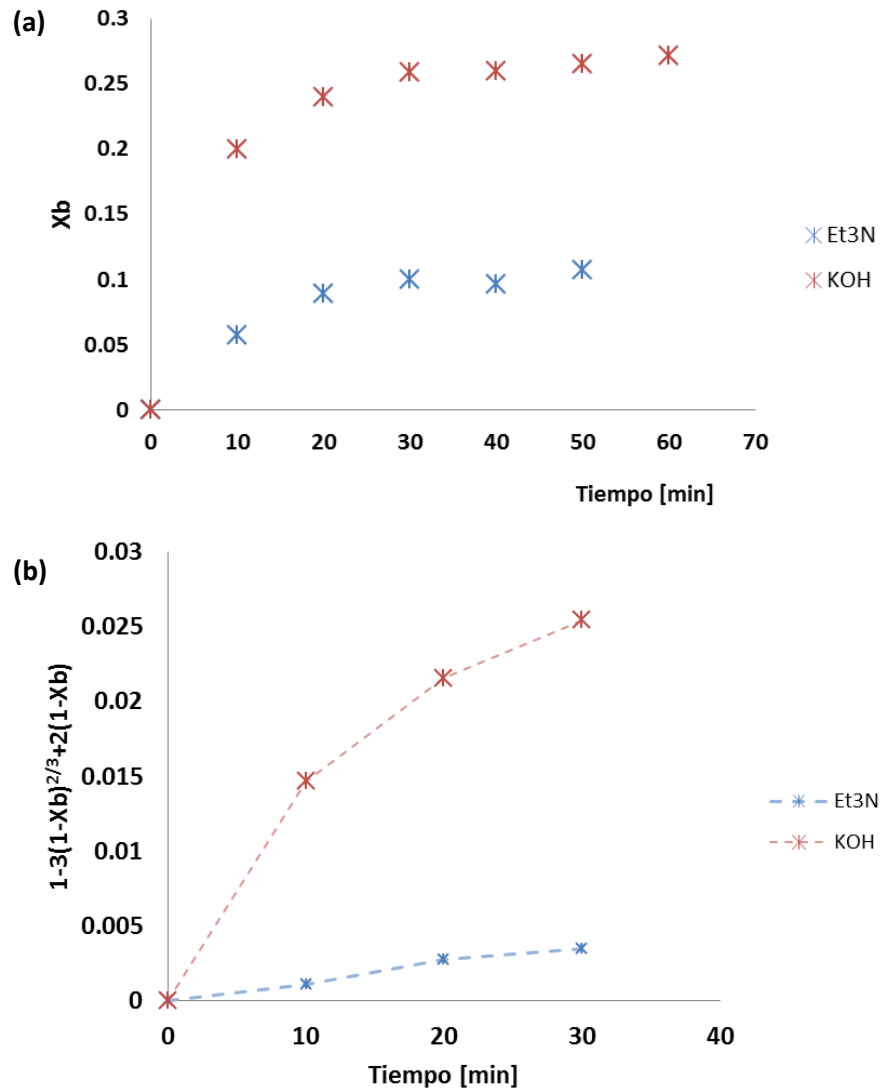


Figura 4. 18. Ajuste de los datos cinéticos al modelo cinético de núcleo creciente limitado por la difusión a través de la capa de ceniza para la Disolución de la matriz con la triisopropanolamina catalizada con KOH y Et₃N; (a) Datos cinéticos y (b) Ajuste al modelo.

4.8. Evaluación de la factibilidad de la recuperación de Ag con el mineral tratado con tri-isopropanolamina.

La cianuración del mineral tratado y sin tratar con la tri-isopropanolamina fue reducida a un tamaño de 150 μm . El tratamiento con la tri-isopropanolamina fue llevado a cabo a 220°C por 2 h y con un 3% en mol de KOH. Realizado el tratamiento del mineral, éste fue cianurado bajo condiciones estándares: 42% de sólidos en peso, un pH de 11 ajustado con cal y con 0.30% de NaCN a 255 rpm por 72 horas. La caracterización del contenido de oro y plata en el mineral sin tratar y tratado, así como el cianurado se realizó mediante ensayos por vía seca y se listan en la Tabla 4.6. Puede observarse una mayor concentración de oro y plata en el mineral tratado, resultado ello de la re-concentración ocasionada por la pérdida de masa de la disolución de la matriz. Sin embargo, la recuperación de la plata en el mineral tratado sólo fue del 7%, mientras que el oro se recupera en un 18.42%, luego entonces pese a la disolución de la matriz silíceo y de las especies de manganeso en el mineral, estos valores siguen siendo bajos. Esta baja recuperación puede deberse a la pasivación de la superficie con el diol, que provoca una cierta hidrofugación en la superficie del mineral y dificulta el contacto de éste con la solución de cianuración. El mineral sin tratar muestra, en forma similar al mineral tratado, bajo rendimiento de extracción, observándose una extracción del 0% del Au y del 28% de la Ag presente en el mineral, este resultado sugiere efectivamente la pasivación de la superficie con el diol impidiendo el contacto con la disolución de cianuro, por lo que la calcinación previa del mineral tratado podría favorecer la extracción del oro y la plata presente en el mineral.

Tabla 4. 6. Caracterización del contenido de oro y plata en el mineral de Batopilas tratado y sin tratar con la tri-isopropanolamina, por ensayos vía seca.

Descripción	Leyes g/Ton	
	Au	Ag
Batopilas	0.146	12.0
Batopilas-cianurado	0.154	8.6
Batopilas-triiso	0.342	14.0
Batopilas-triiso-cianurado	0.279	13.0

Capítulo V: Conclusiones Generales

El tratamiento de minerales con tri-isopropanolamina para la disolución de la matriz silíceo permite una disolución máxima del 25 % de la matriz, lo anterior bajo una relación 1:3 SiO₂:diol a 220°C por un tiempo máximo de 60 minutos de tratamiento y con el 3% de KOH como catalizador. Esta reacción permite la disolución de las fases de silicatos principalmente la anortita, así como de otras fases metálicas de Fe, Mn y Ti (óxidos).

La disolución parcial de los silicatos de la matriz y de los óxidos de Fe y Mn, genera partículas de menor tamaño, fraccionamiento que permite la liberación y posible disponibilidad de los componentes metálicos del mineral al proceso de cianuración.

La disolución de la matriz puede ser catalizada por bases inorgánicas y orgánicas, este trabajo evaluó el efecto catalítico de aminas tales como la etilamina, trietilamina, butilamina y dietanolamina. La disolución de la matriz con estas aminas se da en un intervalo del 20-7% de la matriz, permitiendo la disolución de las fases de Fe y Mn, principalmente. La Et₃N y dietanolamina, son las bases orgánicas que permiten la disolución de fases de sílice tal como el silicato de potasio.

La cinética de la reacción es limitada por la pasivación de la superficie por el diol, los datos experimentales se ajustaron al caso límite de difusión a través de la capa de ceniza del modelo de núcleo decreciente, mostrando un coeficiente de difusión de 4.11×10^{-7} y 5.11×10^{-8} cm²min⁻¹ para la reacción catalizada por la KOH y Et₃N, respectivamente.

La extracción de la plata por cianuración en el mineral tratado mostró un bajo rendimiento, esto posiblemente por la pasivación de la superficie del mineral con el diol, el que le imparte un carácter hidrofóbico y desfavorece el contacto del primero

con la solución de cianuro. La calcinación del mineral tratado para la eliminación del diol en la superficie es necesario para su posible cianuración.

Referencias

- 1.- Yannopoulos J.C. **Treatment of Refractory Gold Ores (Chapter 5). The Extractive Metallurgy of Gold.** Van Nostrand Reinhold, New York, pág.: 79-110. **1991**
- 2.- Parga J. R., Carrillo F. R. *Rev. Metal. Madrid.* **(1996)** 32(4): 254-261.
- 3.-Chen B., Reddy R. G. *Advances in gold and silver processing. Proc. Symp. At GOLDTech 4 SME-AIME,* **(1990)**: 201-214.
- 4.- Petruk W. *CIM Bulletin,* **(1989)**: 37-39
- 5.-Weir D. R., Berezowsky R. M. G. S. *Proc. Intern. Conf. on Gold. Vol 2: Extractive Metallurgy Gold. SAIMM.* **(1986)**: 275-285.
- 6.-Marsden J., House I. **The chemistry of gold extraction.** Ed. Ellis Horwood Series. New York, **1990**: 60-71.
- 7.-Demopoulos G. P., Papangelakis V. G. *CIM Bulletin,* **(1989)**: 85-91.
- 8.-Deventer, J. S., Teague. A. J., Swaminathan C. **Factors Affecting the Flotation of free gold in the presence of Refractory Gold** *Proceedings of the XXI International Mineral Processing Congress 2000,* B8a: 24-32.
- 9.-Aksoy, B. S. and B. Yarar. **Processing of Complex Ores,** Pergamon Press, N.Y, **1989.**
- 10.-Iler R. K. **The Chemistry of silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica,** Wiley, **1979.**
- 11.- Laine R. M., Blohowiak K. Y., Robinson T. R. Hoppe M. L. Nardi P., Kampf J., Uhm J. *Nature* **(1991)** 353: 642 – 644.
- 12.-Boudin A., G. Cerveau, Chuit C., Corriu R. J. P., Reye C. *Organometallics,* **(1988)**, 7(5): 1165–1171.

- 13.- Blohowiak K. Y., Treadwell D. R., Mueller B. L., Hoppe M. L., Jouppi S., Kansal P., Chew K. W., Scotto C. L. S., Babonneau F. *Chem. Mater.* (1994) 6(11), pág.: 2177–2192.
- 14.- Cheng H., Tamaki R., Laine R. M., Babonneau F., Chujo Y., Treadwell D. R. *J. Am. Chem. Soc.* (2000) 122: 10063-10072.
- 15.- Jitchum V., Chivin S., Wongkasemjit S., Ishida H. *Tetrahedron* (2001) 57: 3997-4003.
- 16.- Kemmitt T., Henderson W. A *Australian Journal of Chemistry*, (1998) 51(11): 1031 – 1035.
- 17.- Ma. Mercedes Salazar-Hernández; Marco Antonio Leyva-Ramírez; J. Alfredo Gutiérrez. *Polyhedron* (2009) 28: 4044–4050.
- 18.- Ma. Mercedes Salazar Hernández (2009), **Estudio de la Formación y Reactividad de Alcóxidos de Silicio Obtenidos a Partir de Sílica Gel**. Tesis de Doctorado en Química (Química Inorgánica). Universidad de Guanajuato, México. Director de tesis J. A. Gutiérrez.
- 19.- Ma. del Carmen Salazar Hernández. (2003), **Estudio de la producción de alcóxidos de silicio a partir de sílice**, Tesis de licenciatura (Ingeniero Químico). Universidad de Guanajuato, México. Director de tesis J. A. Gutiérrez.
- 20.-Rosenheim A., Raibmann B., Schendel G.; *Anorg. Chem.* (1931), 224: 251
- 21.-Flynn J. J., Boer F. P., *J. Ame. Chem. Soc.* (1969), 91: 5756.
- 22.-Frye C.; *J. Ame. Chem. Soc.* (1964), 86: 3170
- 23.- Corriu R., *Pure and Appl. Chem.* (1988), 60: 99
- 24.- Jiménez-Halla J. Oscar C., Robles J., Villanueva M., Cervantes J., González-García G., Salazar-Hernández M. C., Leyva-Ramírez M. A., Ramírez- Monroy A., Gutiérrez J. A. *Journal of the Mexican Chemical Society* (2006), 50: 146 - 157

- 25.- Wongkasemjit S, Laine R M, Piboonchaisit P, *Journal of Scientific Research of Chulalongkorn University* (2001) 29: 95-106.
- 26.- Piboonchaisit P, Wongkasemjit S, Laine R M, *Science Asia* (1999) 25: 113-119.
- 27.-Gasparriini Claudia. **Gold and Other Precios Metals** Springer-Verlang, 1^{er} edición, Berlin, **1993**.
- 28.-Delgado Ramírez Oscar Iván, Mendoza Prada Alvaro Aléxis (2006), **Activación con molienda mecánica como pretratamiento en la cianuración de minerales refractarios de oro**. Tesis de Ingeniero Metalúrgico. Universidad de Santander. Bucaramanga.
- 29.-Arias Arce Vladimir. **Tecnologías de refinación de los metales preciosos**. Ed. Grezzley E. I. R. L. 1^{er} edición, Perú, **1996**.
- 30.-Gallardo Juan V. **Metalurgia del oro y la plata**. Ed. San Marcos, 2^{da}. Edición, Perú, **1990**.
- 31.- Arzola J. M., Castro J., Fuentes L. *Revista Mexicana de Física*. (2004), 50 (S1): 46-48.
- 32.- White L. **Minerals Engineering**, New. York, **1990**.
- 33.- Chen B., Reddy R. G. *Advances in gold and silver processing. Proc. Symp. At GOLDTech 4 SME-AIME*, (1990): **201-214**.
- 34.- Weir D. R., Berezowsky R. M. G. S. *Proc. Intern. Conf. on Gold. Vol 2: Extractive Metallurgy Gold. SAIMM*. (1986): 275-285.
- 35.- Rudolf Van Den Berg. (2000) **Inhibition of the pregrobbing phenomenon in gold ores**. Department of chemical engineering of the Cape Technikon. Tesis para la obtención del grado de Maestría en Ingeniería en Química.

- 36.- Shoemaker R. R. **Refractory gold ore processing. Advances in gold and silver processing.** *Proc. Symp. At GoldTech 4. SME-AIME.* Reno N. V (EE. UU) **(1990)**:113-118.
- 37.- Holder R. *Mineral processing and extractive metallurgy (Trans. Inst Min. Metall C.)* **(2012)**, 121(4):190-198.
- 38.- Van Hille R. P., Dawson E., Edward C., Harrison S. T. L. *Minerals Engineering* **(2015)**, 75:110-115.
- 39.-Ngoma I. E., Ojumu T. V., Harrison S. T. L. *Minerals Engineering* **(2015)**, 75:6-13.
- 40.-Mäkinen J., Bachér J., Kaartinen T., Wahlström M., Salminen J. *Minerals Engineering* **(2015)**, 75: 26-31.
- 41.- Mejía-Restrepo E., Osorno-Bedoya L., Ospina Correa J. D., Márquez-Godoy M. A. *Informador Técnico (Colombia)* **(2011)**, 75: 23-29.
- 42.-Barrie-Johnson D., Du Plessis Ch. A. *Minerals Engineering* **(2015)**, 75: 2-5.
- 43.-Chiacchiarini P., De la Fuente V., Donati E. *IV Coloquio latinoamericano de fractura y fatiga: Jornadas SAM.* **(2000)**: 39-44.
- 44.-Ospina Correa J. D., Osorno Bedoya L., Giraldo Builes J., Mejía Restrepo E., Márquez Godoy M. A. *Informador Técnico (Colombia)* **(2011)**, 75: 53-65.
- 45.- Chong N., Karamanev D. G., Margaritis A. *Biotechnology and bioengineering* **(2002)**, 80(3): 249-357.
- 46.-Brierley J. A. *Microbiology Reviews* **(1990)**, 75: 287-299.
- 47.- Hansford G. S., Miller D. M. *Microbiology Reviews* **(1993)**, 11: 175-182.
- 48.-Salinas E., Rivera I., Carrillo F. R., Patiño F., Hernández J. *Rev. Soc. Quím. Mex.* **(2004)**, 48: 315-320.

- 49.-Marchbank A. R., Thomas K- G., Dreisinger D., Fleming Ch. **Gold recovery from refractory carbonaceous ores by pressure oxidation and thiosulfate leaching.** *United States Patent US005536297A.*
- 50.-Thomas K. G., Pieterse H. H. J. H., Williams R. A., Bolland A. W. **Gold recovery using controlled oxygen distribution pressure oxidation.** *United States Patent US005489326A.*
- 51.- Corey, J.Y., Corey, E.R., Gaspar, P.P., **Silicon Chemistry**, 1^a Ed., International Union of Pure and Applied Chemistry, **1988**, pags: 115-120
- 52.-Brinker C. J., Scherer G. W.; **Sol Gel Science**, 1^a edición; Academic Press INC. capítulo 10. **1990.**
- 53.- Boehm H. P.; *Angew. Chem.* (**1966**), 78: 617
- 54.- Barnum D. *Inorg. Chem.* (**1970**); 9: 1942
- 55.- Ono Y., Akiyama M., Suzuki E., *Chem. Mater.* (**1993**), 5: 442
- 56.- Lewis L. N, Schattenman F. J., Jordan T. M., Carnahan J. C., Flanagan W. P., Wroczynski R. J., Lemmon J. P, Anostario J. M, Othon M., *Inorg. Chem.* (**2002**), 41: 2608
- 57.-Baoxu Song, Siqing Liu, Xiaorong Dong, Xianyang Qiu, Zhen Hu Russian *Journal of Non_Ferrous Metals* (**2016**), Vol. 57(2): 85–91.
- 58.- Zhang Xiao-yun; Tian Xue-da, Zhang Dong-fang; *Trans. Nonferrous Met. SOC. China*, (**2006**), 16: 705-708
- 59.- Zhang Yuan-bo, Zhao Yi, You Zhi-xiong, Duan Dao-xian, Li Guang-hui, Jiang Tao; *J. Cent. South Univ.* (**2015**) 22: 2515–2520.
- 60.- Levenspiel Octave “Ingeniería de las Reacciones Químicas”; Editorial Reverté, 2^{da} Edición.

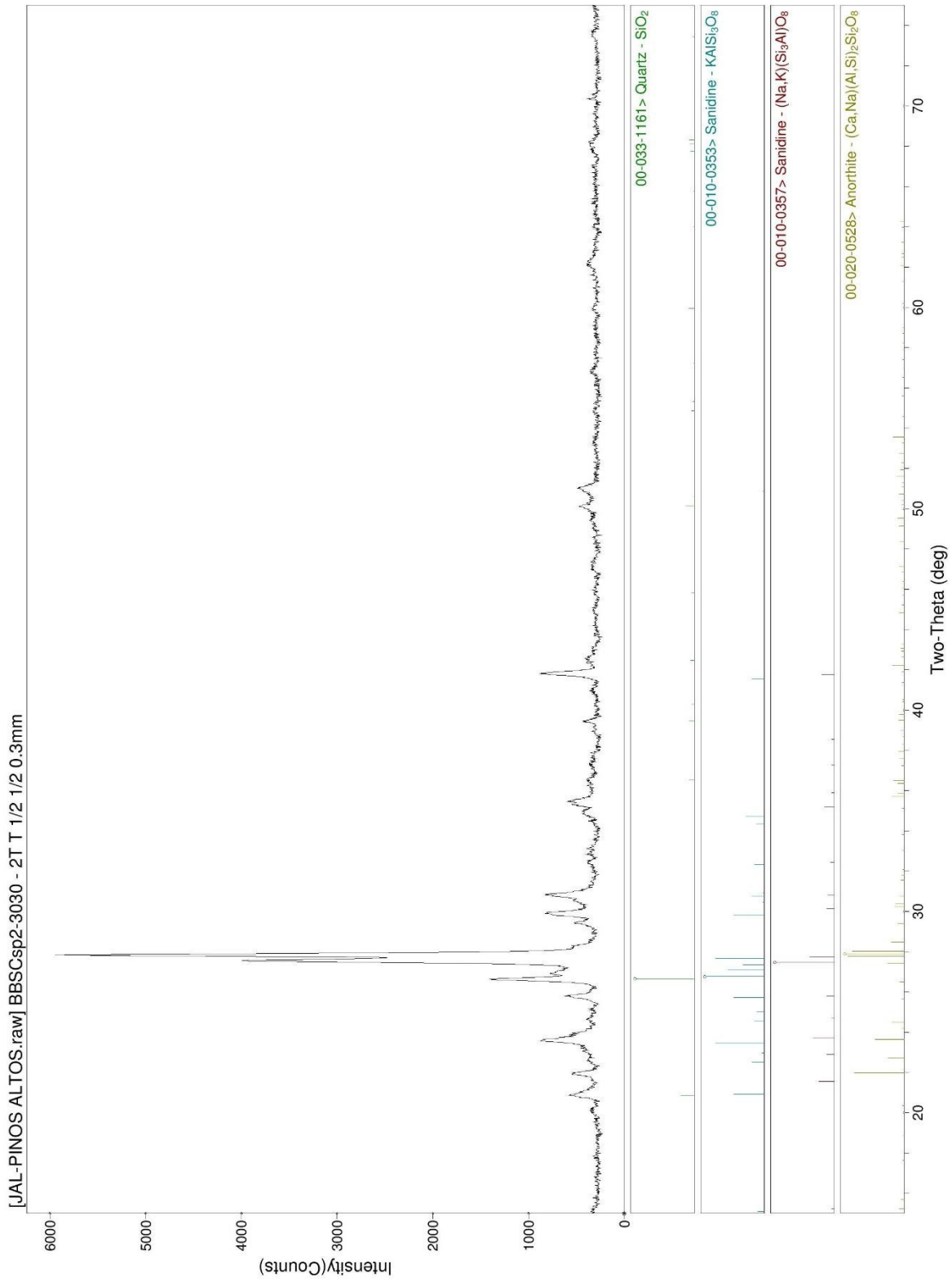
61.- Domic Mihovilovic E. M. "Hidrometalurgia fundamentos, procesos y aplicaciones" págs. 195-197.

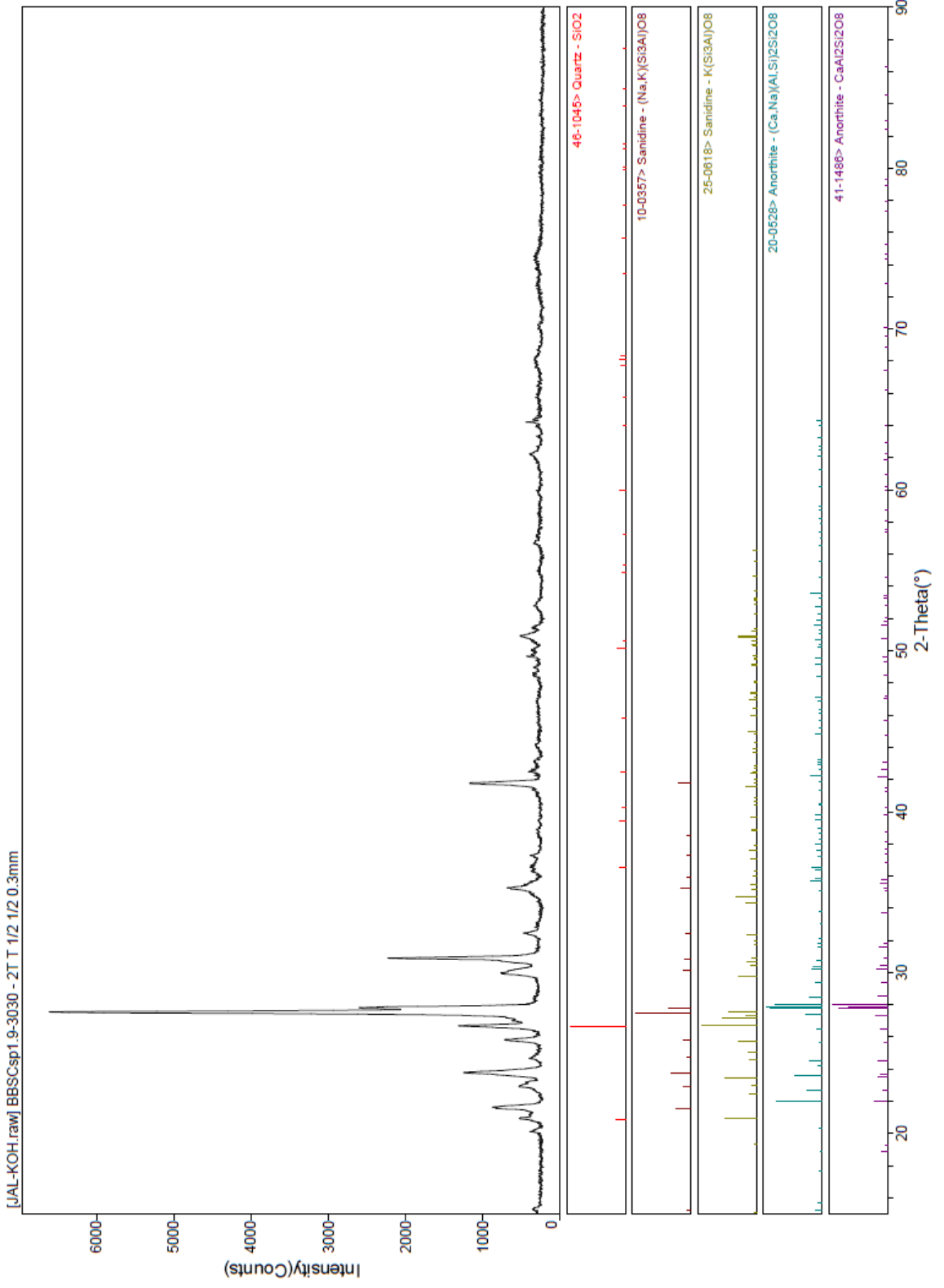
62.- Joe Zhou, Bruce Jago, Chris Martin –"Establishing the process mineralogy of gold ores"- SGS Minerals, Technical Bulletin 2004-03, página 1.

63. - Adams Mike, "Gold ore processing: Project development and operations", Ed. Elsevier, 2016.

ANEXOS

Anexo I. Caracterización de la mena en estudio por DRX.





Anexo II. Reconstrucción Mineralógica

La reconstrucción mineralógica del mineral, se realizó mediante el balance de masa del mineral de acuerdo a su composición química determinada por espectroscopia de fluorescencia de rayos X y las fases mineralógicas observadas por DRX y SEM-EDS.

Reconstrucción del mineral de Batopilas:

a) Fases Mineralógicas

Cuarzo (SiO_2); Anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), Sandina (KAlSi_3O_8), Ilmenita (FeTiO_3), óxidos de hierro (Fe_2O_3), otros (minerales de Mn, Cu, Zn, Au, Ag)

b) Composición química

	[ppm]										
	Ni	Cu	Ag	Au	Al	Mn	Fe	K	Ti	Si	O
JAL	ND	27.6	ND	16.2	58600	1300	43500	44400	2190	282000	567000
Statistical error		1.22		0.994	123	13.9	64.9	149	17.1	186	
Detection limit		1.83		1.57	79.2	7.08	16.4	26	13.1	401	
Quantitation limit		5.5		4.7	238	21.2	49.3	77.9	39.4	1200	

Composición del mineral en %W:

	% W					
	Al	Mn	Fe	K	Ti	Si
JAL	5.86	0.13	4.35	4.44	0.219	28.2

Reconstrucción: para 100g de mineral

	gr					
	Al	Mn	Fe	K	Ti	Si
JAL	5.86	0.13	4.35	4.44	0.219	28.2

Balance en Fases de sílice:

Gramos de Sandina KAlSi_3O_8

$$\frac{317g \text{ KAlSi}_3\text{O}_8}{39g \text{ K}} (4.44g \text{ K}) = 36.1g \text{ KAlSi}_3\text{O}_8$$

Si y Al en la KAlSi_3O_8

$$\frac{84g \text{ Si}}{317g \text{ KAlSi}_3\text{O}_8} (36.089g \text{ KAlSi}_3\text{O}_8) = 9.56g \text{ Si}$$

$$\frac{27g \text{ Al}}{317g \text{ KAlSi}_3\text{O}_8} (36.089g \text{ KAlSi}_3\text{O}_8) = 3.07g \text{ Al}$$

Balance de Al

$$Al_{Total} = Al_{KAlSi_3O_8} + Al_{CaAl_2Si_2O_8}$$

$$5.86 \text{ g} = 3.07 \text{ g} + Al_{CaAl_2Si_2O_8}$$

$$Al_{CaAl_2Si_2O_8} = 5.86 - 3.07 = 2.86 \text{ g}$$

Balance de Anortita:

$$\frac{278 \text{ g } CaAl_2Si_2O_8}{54 \text{ g } Al} (2.8 \text{ g } Al) = 14.83 \text{ g } CaAl_2Si_2O_8$$

Si correspondiente a la $CaAl_2Si_2O_8$

$$\frac{56 \text{ g } Si}{278 \text{ g } CaAl_2Si_2O_8} (14.83 \text{ g } CaAl_2Si_2O_8) = 2.98 \text{ g } Si$$

Balance de Si

$$Si_{Total} = Si_{KAlSi_3O_8} + Si_{CaAl_2Si_2O_8} + Si_{cuarzo}$$

$$Si_{cuarzo} = 28.2 - 2.98 - 9.56 = 15.66$$

$$\frac{60 \text{ g } SiO_2}{28 \text{ g } Si} (15.66 \text{ g } Si) = 33.56 \text{ g } SiO_2$$

Fases de Ilmenita y Fe_2O_3

$$\frac{151.87 \text{ g } FeTiO_3}{47.87 \text{ g } Ti} (0.129 \text{ g } Ti) = 0.409 \text{ g } FeTiO_3$$

$$\frac{56 \text{ g } Fe}{151.87 \text{ g } FeTiO_3} (0.409 \text{ g } FeTiO_3) = 0.1509 \text{ g } Fe$$

Balance de Fe:

$$Fe_{Total} = Fe_{FeTiO_3} + Fe_{Fe_2O_3}$$

$$Fe_{Fe_2O_3} = 4.35 - 0.1509 = 4.199 \text{ g}$$

$$\frac{160 \text{ g } Fe_2O_3}{112 \text{ g } Fe} (4.199 \text{ g } Fe) = 5.98 \text{ g } Fe_2O_3$$

Composición mineral Batopilas:

Fase	Cuarzo SiO_2	Sandina $KAlSi_3O_8$	Anortita $CaAl_2Si_2O_8$	Ilmenita $FeTiO_3$	Óxidos Fe Fe_2O_3	Otros (Ag, Au, Cu, Zn)
% W	33.56	36.089	14.83	0.409	5.98	9.135

Reconstrucción mineralógica del mineral de Batopilas Tratado con triisopropanolamina.

Fases mineralógicas:

Fase	Cuarzo SiO_2	Sandina $KAlSi_3O_8$	Anortita $CaAl_2Si_2O_8$	Ilmenita $FeTiO_3$	Óxidos Fe Fe_2O_3	Otros (Ag, Au, Cu, Zn)
------	-------------------	-------------------------	-----------------------------	-----------------------	------------------------	---------------------------

Composición química:

	% W					
	Al	Mn	Fe	K	Ti	Si
JAL	3.15	0.0345	0.296	2.6	0.113	37.2

$$Al_{Total} = Al_{KAlSi_3O_8} + Al_{CaAl_2Si_2O_8}$$

$$Si_{Total} = Si_{KAlSi_3O_8} + Si_{CaAl_2Si_2O_8} + Si_{cuarzo}$$

Composición de Sandina $KAlSi_3O_8$

$$\frac{317g KAlSi_3O_8}{39g K} (2.6g K) = 21.13g KAlSi_3O_8$$

$$\frac{27g Al}{317g KAlSi_3O_8} (21.13g KAlSi_3O_8) = 1.799g Al$$

$$\frac{84g Si}{317g KAlSi_3O_8} (21.13g KAlSi_3O_8) = 5.599g Si$$

Composición de Anortita

$$Al_{Total} = 3.15 = Al_{KAlSi_3O_8} + Al_{CaAl_2Si_2O_8} = 1.799g + Al_{CaAl_2Si_2O_8}$$

$$Al_{CaAl_2Si_2O_8} = 1.351g$$

$$\frac{278g CaAl_2Si_2O_8}{54g Al} (1.351g Al) = 6.955g CaAl_2Si_2O_8$$

$$\frac{56g Si}{278g CaAl_2Si_2O_8} (6.955g CaAl_2Si_2O_8) = 1.40g Si$$

$$Si_{Total} = Si_{KAlSi_3O_8} + Si_{CaAl_2Si_2O_8} + Si_{cuarzo}$$

$$Si_{cuarzo} = 37.2 - 5.599 - 1.4 = 30.2g$$

$$\frac{60g SiO_2}{28g Si} (30.2g Si) = 64.71g SiO_2$$

Fases de Ilmenita y Fe_2O_3

$$\frac{151.87g FeTiO_3}{47.87g Ti} (0.113g Ti) = 0.358g FeTiO_3$$

$$\frac{56 \text{ g Fe}}{151.87 \text{ g FeTiO}_3} (0.358 \text{ g FeTiO}_3) = 0.132 \text{ g Fe}$$

Balance de Fe:

$$Fe_{Total} = Fe_{FeTiO_3} + Fe_{Fe_2O_3}$$

$$Fe_{Fe_2O_3} = 0.296 - 0.132 = 0.164 \text{ g}$$

$$\frac{160 \text{ g Fe}_2\text{O}_3}{112 \text{ g Fe}} (0.164 \text{ g Fe}) = 0.234 \text{ g Fe}_2\text{O}_3$$

Composición mineral Batopilas tratado con triisopropanolamina:

Fase	Cuarzo SiO ₂	Sandina KAlSi ₃ O ₈	Anortita CaAl ₂ Si ₂ O ₈	Ilmenita FeTiO ₃	Óxidos Fe Fe ₂ O ₃	Otros (Ag, Au, Cu, Zn)
% W	64.7	21.13	6.55	0.358	0.234	7.028