

***Caracterización de minerales con plata ocluida y su estudio de liberación
con el tratamiento con polioles***

Andrea M. Bautista Cruz

***Caracterización de minerales con plata ocluida y su estudio de liberación
con el tratamiento con polioles***

Andrea M. Bautista Cruz



**UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO
DIVISIÓN DE INGENIERÍAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA EN MINAS, METALURGIA Y GEOLOGÍA**

“Caracterización de Minerales con Plata Ocluida y su Estudio de Liberación con el Tratamiento con Polioles”

T E S I S

PARA OBTENER EL TÍTULO DE INGENIERO METALÚRGICO

PRESENTA:

Andrea Michelle Bautista Cruz

ASESOR:

DRA. MA. MERCEDES SALAZAR HERNÁNDEZ
Dr. Enrique Elorza Rodríguez

Caracterización de minerales con plata ocluida y su estudio de liberación con el tratamiento con polioles

Andrea M. Bautista Cruz

Contenido	Página
Índice de tablas	
Índice de esquemas	
Índice de figuras	
Resumen	
Introducción -----	1
Hipótesis del proyecto-----	2
Justificación-----	3
Objetivo general-----	4
➤ Objetivo específicos-----	
-----	4
Capítulo I: Química y mineralogía del oro y la plata -----	5
1.1 Breve descripción de la química del grupo XV-----	5
1.2 Compuestos de Au y Ag -----	9
1.3 Breve descripción de la mineralogía del oro y la plata-----	16
Capítulo II: Refractariedad y procesos refractarios -----	21
Capítulo III: Estudio de la disolución de la sílice con polioles, como una propuesta de pretratamiento de menas con plata ocluida en cuarzo	
-----	25
3.1 Pretratamiento de minerales con plata ocluida con polioles tales como Dietilenglicol y la Tri-isopropanolamina-----	29
Capítulo IV: Metodología experimental -----	32
4.1 Caracterización química y mineralógica de muestra de mineral de Pinos Altos, Cahuasori Chihuahua.-----	32
4.2 Tratamiento del mineral con dioles tales como el Dietilenglicol y la Tri-isopropanolamina-----	33

Caracterización de minerales con plata ocluida y su estudio de liberación con el tratamiento con polioles

Andrea M. Bautista Cruz

Capítulo V: Discusión y Resultados-----35

Caracterización Físico-Química y mineralógica del mineral en estudio (Jal Pinos Altos) -----	35
Caracterización Físico-Química y mineralógica del Jal Pinos Altos tratado con Tri-isopropanolamina (PA-tris) -----	-39
Caracterización Físico-Química y mineralógica del Jal Pinos Altos tratado con Dietilenglicol (PA-diet) -----	---45
Estudios de la Viabilidad de la Recuperación del Oro y/o Plata Ocluida en Cuarzo en Minerales Tratados con Triisopropanolamina y Dietilenglicol	50

Capítulo VI: Perspectivas y conclusiones-----52

Referencias-----	54
------------------	-----------

Índice de Tablas

Página

Tabla 1.1. Energía de Ionización y ϵ° de reducción para el grupo IB.-----	5
Tabla 1.2. Estados de oxidación y estequiometría de los complejos de Au y Ag -----	6
Tabla 1.3. Ejemplos de complejos de oro con interacción Au-Au-----	8
Tabla 1.4 Minerales de Oro.-----	17
Tabla 1.5. Composición del oro en solución en minerales de sulfuro.-----	19
Tabla 1.6. Concentración de oro coloidal en algunos minerales en el mundo. -----	20
Tabla 2.1. Rutas de Procesamiento para Minerales Refractarios de Oro.-----	22
Tabla 3.1. Composición química del Jal proveniente de Pinos Altos, Cahuisori Chihuahua.-----	29
Tabla 4.1. Límites de detección y cuantificación para los estudios de fluorescencia de rayos X.-----	32
Tabla 5.1. Composición mineralógica del Jal proveniente de Pinos Altos, Cahuisori Chihuahua.-----	35
Tabla 5.2. Caracterización Química del mineral por fluorescencia de rayos-X.---	38

Caracterización de minerales con plata ocluida y su estudio de liberación con el tratamiento con polioles

Andrea M. Bautista Cruz

Tabla 5.3. Reconstrucción mineralógica del Jal de Pinos.-----	38
Tabla 5.4. Caracterización química del PA-tris por fluorescencia de rayos-X-----	44
Tabla 5.5. Composición mineralógica del PA-tris.-----	45
Tabla 5.6. Reconstrucción mineralógica del PA-tris.-----	45
Tabla 5.7. Composición Química del mineral PA-diet determinada por fluorescencia de rayos X.-----	48
Tabla 5.8. Composición Mineralógica del mineral PA-diet.-----	49
Tabla 5.9. Leyes de Cabeza y Cola del Mineral de Pinos	51
Altos Tratado con los Polioles en Estudio.	

Índice de esquemas

Página

Esquema 1. Sistema de reacción propuesta para la exposición de oro y/o plata ocluida en matrices de sílice.-----	3
Esquema 3.1 Mecanismo de reacción de la sílice con etilenglicol.-----	26
Esquema 3.2. Posible mecanismo de extracción de los iones metálicos y disolución de la red de sílica con polioles tales como la triisopropanolamina.-----	31

Índice de figuras

Figura 1.1. Espectros de ^{197}Au Mössbauer para el CsAu y $[\text{Cs}(\text{C}222)]\text{Au}$.----	7
Figura 1.2. Complejos de oro con interacción Au-Au (a) Intramolecular y (b) Intermolecular-----	8
Figura 1.3. Complejo de $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{C}]^{2+}$.-----	9
Figura 1.4. Formación de los esqueletos de AgCN y AgSCN.-----	10
Figura 1.5. Complejos de Ag(III)-----	13

Caracterización de minerales con plata ocluida y su estudio de liberación con el tratamiento con polioles

Andrea M. Bautista Cruz

Figura 1.6. Clouster de Au ₁₁ . (a)Au ₁₁ I ₃ [P(p-ClC ₆ H ₃) ₃] ₇ , (b) Au ₁₁ (SCN) ₃ (PPH ₃) ₇ -----	14
Figura 1.7. Minerales de Oro: (a) calaverita [AuTe ₂], (b) auroestibita [AuSb ₂] con aurostibate [AuSbO ₃], (c) maldonita y (d) maldonita con [(Bi(OH) ₃].-----	16
Figura 1.8. Oro submicroscópico en Arsenopirita.-----	18
Figura 2.1. Tipos y causas de la refractariedad de los minerales de oro.-----	21
Figura 2.2. 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.-----	23
Figura 3.1. Caracterización del Jal de Pinos Altos Cahuisori Chihuahua por SEM-EDS. (a) Partícula de plata ocluida en SiO ₂ a 800 aumentos; (b) Partícula de AgCl ocluida en SiO ₂ a 3000 aumentos y (c) EDS.-----	29
Figura 3.2. Efecto de la concentración de la KOH en la disolución de la matriz con dietilenglicol y triisopropanolamina.-----	30
Figura 3.3. Cinética de disolución de la matriz silicea con triisopropanolamina y dietilenglicol.-----	30
Figura 4.1. Sistema de reacción, para la disolución parcial de la matriz silíceas del mineral.-----	34
Figura 5.1. Difractograma del mineral en estudio (Pinos Altos).-----	35
Figura 5.2. SEM del mineral de Pinos Altos (a) ampliación a 140X, (b) Partícula de cuarzo ampliada a 1300X y (c) Partícula de cuarzo con aluminosilicatos.-----	36
Figura 5.3. SEM del mineral de Pinos Altos (a) y (b) fases de Psilomelano [(Ba, H ₂ O)Mn ₅ O ₁₀] ocluidas en cuarzo y (c) Partícula de Fe metálico.-----	37
Figura 5.4. SEM del mineral de Pinos Altos, fases mineralógicas de plata ocluidas en cuarzo: (a) AgCl y (b) Ag ₂ S-----	38

**Caracterización de minerales con plata ocluida y su estudio de liberación
con el tratamiento con polioles**

Andrea M. Bautista Cruz

Figura 5.5. (a) Jal de Pinos Altos y (b) Jal de Pinos Altos tratado con Triisopropanolamina.-----	39
Figura 5.6. Caracterización por DRX del PA-tris.-----	40
Figura 5.7. SEM del mineral PA-tris.-----	41
Figura 5.8. SEM del mineral PA-tris, fases mineralógicas de plata libreo: (a) AgCl, (b) Ag ₂ S y (c), (d) Ag ₆ Cu ₄ Fe ₂ Sb ₄ S ₁₃ -----	43
Figura 5.9. SEM del mineral PA-tris; (a) Partículas de Pirita y esfalerita, (b) Partículas de bismuto y esfalerita, (c) Partícula de arsenopirita y (d) Partícula de Titania.-----	44
Figura 5.10. SEM del mineral PA-diet. Se resaltan en círculos rojos algunas partículas metálicas libres en la muestra.-----	46
Figura 5.11. SEM del mineral PA-diet. (a) Partícula de plata (Ag ₃ CuS) a 1500 aumentos y (b) partícula de plata a 8000 aumentos.-----	47
Figura 5.12. SEM del mineral PA-diet. (a) Partícula de Au entre el cuarzo fraccionado, (b) partícula de Au en el borde de un cuarzo fraccionado y (c) Partícula de Au entre el cuarzo fraccionado.-----	48
Figura 5.13. Porcentaje de extracción de los principales componentes metálicos del mineral (PA) con el dietilenglicol.-----	49
Figura 5.14. Porcentaje de disolución de las distintas fases de la matriz del mineral de Pinos Altos con triisopropanolamina y el dietilenglicol.-----	50
Figura 5.14. % Recuperación de Oro y Plata del Mineral de Pinos Altos Tratado con Dietilenglicol (PA-diet) y Triisopropanolamina (PA-tris)	51

Resumen

Este trabajo de tesis describe el estudio de caracterización de minerales con Au y Ag ocluida en cuarzo tratada con polioles tales como la tri-isopropanolamina y dietilenglicol; dicho tratamiento como un proceso de disolución de la matriz para la posible desoclución de la plata.

El mineral en estudio, fue una muestra de colas de cianuración del distrito minero de Pinos Altos Chihuahua con plata y oro ocluido en matrices de cuarzo en tamaños inferiores a 2 μm , la leyes del mineral son de 56 y 0.3 gTon^{-1} para la plata y el oro respectivamente. La caracterización mineralógica del mineral por DRX y SEM-EDS, mostró la presencia de la plata como querargirita (AgCl , 1.05 μm), acantita (Ag_2S , 0.476 μm) y Freibergita ($\text{Ag}_6\text{Cu}_4\text{Fe}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, 1 μm). El mineral presenta fases de silica como cuarzo y aluminio silicatos de Ca, Mg y K, así como calcopirita, óxidos de hierro y manganeso e ilemita dentro de su composición.

Las condiciones óptimas para la disolución de la matriz son a una $[\text{KOH}]$ del 3 y del 5 % en mol con respecto al diol para la triisopropanolamina y el dietilenglicol respectivamente; dichos tratamientos permiten una disolución del 15 y 25 % de la matriz silíceo y parte de las fases mineralógicas de hierro y manganeso para el dietilenglicol y la triisopropanolamina respectivamente.

La caracterización mineralógica y química de los minerales tratados con ambos dioles mostraron la disolución de las fases de anortita y sanidina en un 47.4 y 44.6 % para el tratamiento con la triisopropanolamina y de un 47.4 y 16.05 % para el dietilenglicol; mientras que las fases metálicas de hematita y psilomelano se disolvieron en un 92.94 y 89.7 % para la triisopropanolamina y en un 80.51 y 51.3 % con el dietilenglicol.

Los estudios de recuperación de oro y plata con ambos dioles mostraron un 32 y 12 % de recuperación de la plata presente con la triisopropanolamina y el

Caracterización de minerales con plata ocluida y su estudio de liberación con el tratamiento con polioles

Andrea M. Bautista Cruz

dietilenglicol respectivamente mientras que ambos dioles permitieron la recuperación mayor al 67% del oro presente. Los estudios por SEM sugieren el rompimiento de los cristales de cuarzo por la disolución de las fases metálicas del mineral (Fe y Mn), en este sentido el diol que mayor disolución de fases metálicas presenta es la triisopropanolamina que permitió la mayor recuperación de oro y plata.

Estos estudios, muestran la factibilidad de la desoclusión de la plata en cuarzo por la disolución de las fases de Fe, Mn y Si₂O con polioles como un posible tratamiento para el beneficio de este tipo de minerales.

INTRODUCCIÓN

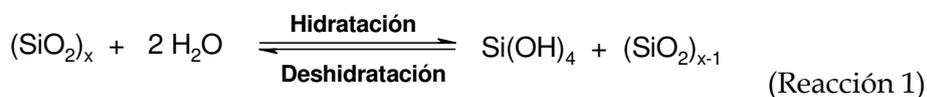
En la actualidad la extracción de oro y plata de sus menas, representa un reto debido a que los metales preciosos se encuentran en asociaciones complejas que desfavorecen su extracción efectiva por los métodos convencionales de flotación o cianuración; en este sentido se ha definido el término de refractariedad a las menas de oro y/o plata que permitan la extracción parcial de estos metales en menos del 80%. La refractariedad se puede dividir en dos grandes grupos como son: a) la refractariedad química, en donde la composición química de la mena desfavorece la extracción de los metales preciosos (telurios, cianicidas, etc.) y b) Física que se refiere a la oclusión de los metales preciosos en matrices de difícil penetración como son los sulfuros o cuarzo [1].

Los tratamientos más comunes para la extracción de los metales preciosos en minerales refractarios, son los procesos de tostación, tostación oxidante, procesos hidrometalúrgicos tales como la oxidación química, oxidación bajo presión y la biolixiviación [2-9]. 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° , o H_2SO_4 permitiendo la liberación de los metales preciosos en dicha matriz.

La oclusión o encapsulamiento de los metales preciosos en matrices silíceas, está clasificada dentro de la refractariedad física. Los tratamientos de estas menas refractarias, son básicamente una molienda fina y calentamiento-enfriamiento para la fracturación de la matriz; siendo estos tratamientos poco costeados. En este sentido, se sabe que la disolución de la sílice es un proceso químico que involucra la depolimerización de la matriz inorgánica, mediante reacciones de hidrólisis (reacción 1) para generar el ácido silícico ($\text{Si}(\text{OH})_4$), que es la especie soluble de esta [10]. 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 $\text{Si}(\text{OH})_4$, siendo ambos procesos lentos a temperatura ambiente.

Caracterización de minerales con plata ocluida y su estudio de liberación con el tratamiento con polioles

Andrea M. Bautista Cruz



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 un diol (catecol) [13, 20-22]. 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 y la formación de los complejos discretos de silicio-diol [14, 18].

Estos estudios muestran la posible factibilidad de la disolución de la sílice (sílica-gel) con polioles y por ende el rompimiento del enlace siloxano de la red de sílice extremadamente estable. El presente trabajo, muestra el estudio de la disolución parcial de la matriz sílice de menas con oro (>2g/Ton) y/o plata ocluida con dietilenglicol en medios básicos, como una posible alternativa para la exposición de los metales preciosos y su posible beneficio por cianuración.

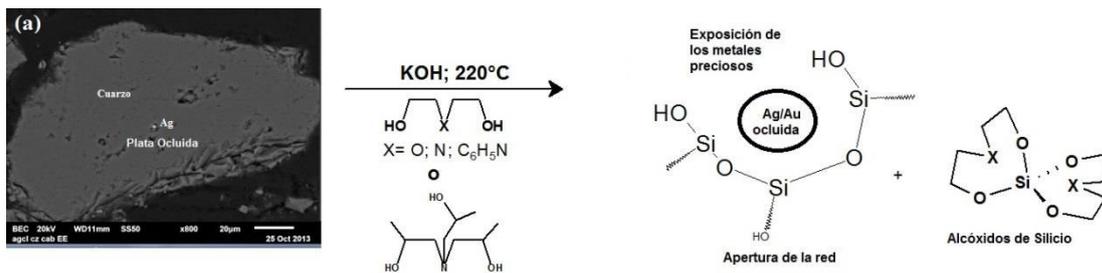
HIPOTESIS

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 síliceas de los minerales en un rendimiento posiblemente moderado o bajo. Si bien el rendimiento de la formación de

Caracterización de minerales con plata ocluida y su estudio de liberación con el tratamiento con polioles

Andrea M. Bautista Cruz

los alcóxidos con este tipo de materias primas puede ser considerablemente menor al reportado por la reacción directa entre la sílica gel y el poliol, 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 parcialmente ser beneficiados y/o extraídos (Esquema 1).



Esquema 1. Sistema de reacción propuesta para la exposición de oro y/o plata ocluida en matrices de sílice

JUSTIFICACIÓN

En la actualidad el procesamiento de minerales de oro y plata ha enfrentado problemáticas por el tipo de menas con las que se cuenta; entre las cuales se encuentra la oclusión de los metales preciosos en matrices de sulfuros o sílice. Por otro lado, la evaluación de la efectiva liberación de dichas partículas con el pretratamiento propuesto por el tema de estudio permitirá identificar mecanismos físicos y/o químicos que permitan el tratamiento de dichas menas con el proceso de cianuración.

Estos estudios muestran la viabilidad de la disolución de la sílice con polioles en medios básicos. El presente proyecto considera el uso de estos reactivos, como un pretratamiento para la disolución parcial de la matriz silíceas de minerales con oro ocluido en sílice para su potencial extracción por cianuración.

Observándose el problema de refractariedad de estos minerales de sulfuros o sílice; muy particularmente en los minerales con oro y/o plata ocluida en sílice son pocos procesados, ya que su procesamiento incluye la búsqueda de la liberación del metal con moliendas finas (pulverización) que hacen poco costoso dicho proceso. *Es por ello que la búsqueda de un pre-tratamiento que permita el procesamiento de estas menas es necesaria, ya que favorecerá el procesamiento de estos minerales.*

Caracterización de minerales con plata ocluida y su estudio de liberación con el tratamiento con polioles

Andrea M. Bautista Cruz

Por otro lado, la evaluación de la efectiva liberación de dichas partículas con el pre-tratamiento propuestos es un tema en este estudio, que permitirá identificar mecanismos físicos o químicos o ambos de contacto en el proceso de cianuración. Permitiendo identificar dichos mecanismos de contacto y la viabilidad de este tratamiento para el beneficio costeable de dichos minerales.

OBJETIVO

Objetivo general

Evaluar la factible liberación de la plata ocluida en sílice con el tratamiento de disolución de la matriz silíceo con dietilenglicol y triisopropanolamina.

Objetivos específicos

- Realizar el estudio de la liberación de partículas de plata ocluida en sílice, tratadas con dietilenglicol y triisopropanolamina a diferentes tamaños de partículas
- Determinar el efecto de la solución de la matriz de sílice con dietilenglicol y triisopropanolamina en minerales con plata ocluida en sílice.
- Evaluar el efecto del tamaño de la partícula en la disolución de la matriz silíceo con triisopropanolamina y la liberación de la plata ocluida.

CAPITULO I: QUÍMICA Y MINERALOGÍA DEL ORO Y LA PLATA

Breve Descripción de la Química del Grupo XI

El oro, pertenece a la familia del grupo XI de la tabla periódica o IB; dicha familia presenta como electrón de valencia el electrón ns^1 y una configuración llena para los electrones en el orbital $n-1d^{10}$, lo que genera una reactividad baja para el oro denominándosele dentro de los metales nobles. Las diferencias en los potenciales de ionización y la energía de ionización entre los miembros de la familia justifican las diferencias de reactividad entre estos, observándose una mayor similitud entre el Cu y Ag que con el Au [27,28]. La Tabla 1.1, resume los potenciales de reducción y la primera energía de ionización (EI) de la familia, en donde se muestra una muy elevada EI para el oro que justifica su poca reactividad.

Tabla 1.1. Energía de Ionización y ϵ° de reducción para el grupo IB [27]

	1 ^{er} EI [KJmol ⁻¹]	ϵ° [eV]		
		$M^+ + 1e^- \longrightarrow M$	$M^{2+} + 1e^- \longrightarrow M^+$	$M^{3+} + 3e^- \longrightarrow M$
Cu	747	+0.52	+0.15	-
Ag	732	+0.80	+1.98	-
Au	891	+1.69	-	+1.4

A pesar de una estequiometría y estado de oxidación similar en los compuestos de la familia, no se observan fuertes similitudes entre los miembros de esta, algunas de las similitudes que se pueden indicar son:

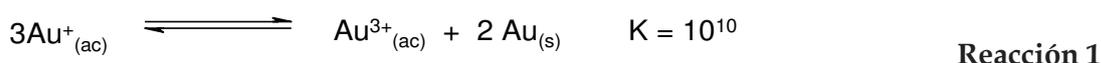
- 1) En su estructura metálica, cristalizan en la red cúbica centrada en la cara.
- 2) Cu_2O y Ag_2O presentan una estructura cristalina cúbica centrada en la cara donde el metal está cerrado a 2 átomos de oxígeno.
- 3) La constante de estabilidad de los halocomplejos de Ag(I) y Cu(I) muestran una tendencia distinta que la que se observa para la mayoría de los metales, siendo esta: $F < Cl < Br < I$.
- 4) El Cu(I), Ag(I) y en menor grado el Au(I) se observan como complejos aniónicos, tales como: $[MCl_2]^-$, $[Et_3AsMI]_4$ y K_2MCl_3 .

Caracterización de minerales con plata ocluida y su estudio de liberación con el tratamiento con polioles

Andrea M. Bautista Cruz

- 5) Algunos complejos de Cu(II) y Ag(II) son isomorfos, presentando similitudes al igual que los complejos de Ag(III), Au(III) y Cu(III).

A diferencia de la plata y el cobre la estabilidad de los iones de oro (Au^+) es baja, por lo que en general se da la reacción de desproporción de dicho ion de acuerdo a la reacción 1.



El Au(III) se encuentra en forma de complejos en disolución, usualmente como complejos aniónico tales como el $[AuCl_3(OH)]^-$. Los estados de oxidación Au(I) son inestables en solución acuosa y pueden observarse únicamente en complejos insolubles. Las especies de Au(II) se observan únicamente en el ditioleno y en el dicarbonilo ($[Au(B_9C_2H_{11})_2]^{2-}$). Los estados de oxidación y la estequiometría de los compuestos de Au y Ag se resumen en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2. Estados de oxidación y estequiometría de los complejos de Au y Ag. [28]

Estado de Oxidación (d^x)	Número de Coordinación	Geometría	Ejemplos
$Ag^I (d^{10})$	2*	Lineal	$[Ag(CN)_2]^-$; $[Ag(NH_3)]^+$; $AgSCN$
	3	Trigonal	$(Me_2NC_6H_4PEt_2)_2AgI$
	4*	Tetraédrica	$[Ag(SCN)_4]^{3-}$; $[AgIPR_3]_4$; $[AgSCNPPPr_3]_n$; $[Ag(PPH)_4]ClO_4$
$Ag^{II}(d^9)$	6	Octaédrica	AgF , $AgCl$, $AgBr$ (estructura igual al $NaCl$)
	4	Cuadro Plano	$[AgPy_4]^{2+}$;
	6	Octaedro distorcionado	$Ag(2,6\text{-piridindicarboxilato})_2 \cdot H_2O$
$Ag^{III}(d^8)$	4	Cuadro Plano	$[AgF_4]^-$
	6	Octaédrica	$[Ag(IO_6)_2]^{7-}$; Cs_2KAgF_6
$Au^I(d^{10})$	2*	Lineal	$[Au(CN)_2]^-$; $Et_3PAuC \equiv CC_6H_5$; $(AuI)_n$
	4	Tetraédrica	$[Au(diams)_2I]^{2+}$
$Au^{III}(d^8)$	4*	Cuadro Plano	$[AuBr_4]^-$, Au_2Cl_6 , $[(C_2H_5)AuBr]_2$, R_3PAuX_3 , $K[Au(NO_3)_4]$
	5	Bipiramide trigonal	$[Au(diams)_2I]^{2+}$
	6	Octaédrica	$[AuBr_6]^{3-}$

*Complejos más estables

Caracterización de minerales con plata ocluida y su estudio de liberación con el tratamiento con polioles

Andrea M. Bautista Cruz

La existencia del ión aurico, se evidencia en el Cs^+Au^- y su existencia se debe a la alta afinidad electrónica que presenta el oro (Tabla 1.1), este estado de oxidación para el oro es demostrado en los estudios de resonancia en los espectros de ^{197}Au de Mössbauer para el CsAu y el $[\text{Cs}(\text{C}222)]^+\text{Au}^-$, los cuales, muestran una similitud indicando la presencia del ión Au^- (Figura 1.1). Otras anomalías que el oro presenta es el número de coordinación 2 para las especies de $\text{Au}(\text{I})$ y la presencia de los orbitas llenos $5d^{10}$, lo que permite una débil interacción Au-Au en dichos complejos; la Figura 1.2, muestra dos complejos de oro con R_3P en los que se observa la interacción Au-Au intramolecular e intermolecular, las distancias de los enlaces inter-nucleares para estas interacciones son inferiores a los 350pm por encima de una interacción tipo Van der Waals, lo que indica un enlace débil Au-Au en dichos complejos [27]. La Tabla 1.3, resume las distancias de enlace Au-Au y tipo de interacción para algunos complejos de este metal.

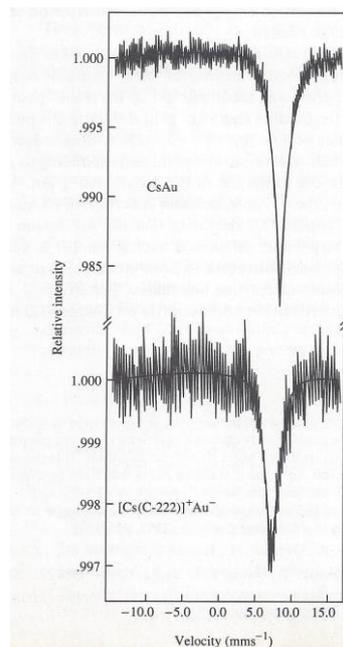


Figura 1.1. Espectros de ^{197}Au Mössbauer para el CsAu y $[\text{Cs}(\text{C}222)]\text{Au}$ [27].

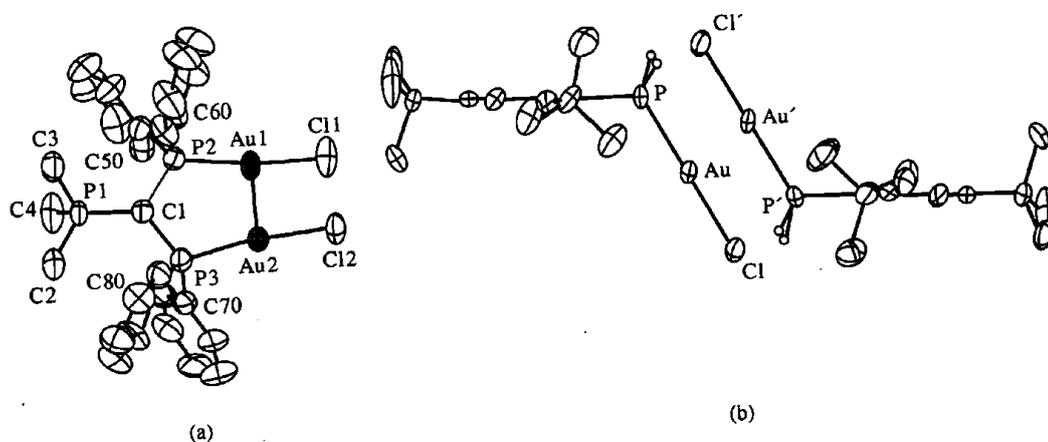


Figura 1.2. Complejos de oro con interacción Au-Au (a) Intramolecular y (b) Intermolecular[27]

Tabla 1.3. Ejemplos de complejos de oro con interacción Au-Au [27]

	Tipo Interacción	Au-Au(pm)
$[(NC)_2C_2S_2Au]_2^{2-}$	Intramolecular	279.6
$Me_3P=C(Ph_2AuCl)_2$ (Fig. 2a)	Intramolecular	300
$[PhAs(CH_2PPh_2Au_2Cl_2)]_2$	Intermolecular	314
$[2,4,6-(t-Bu)_3C_2H_2PH_2AuCl]_2$ (Fig.2b)	Intermolecular	344

El término de auroficidad o aurofilia, es utilizado en la química descriptiva para referir la tendencia de algunos átomos incluyendo al oro de presentar una valencia y/o número de coordinación superior al correspondiente de la familia, tendencia difícil de entender; en el caso del oro se explica en función a un efecto relativista (disminución del tamaño por la presencia de orbitales difusos que permiten un aumento anormal en la carga nuclear efectiva del elemento) y por el llenado completo de los orbitales $5d^{10}$ que presentan un bajo estado excitado, lo que podría permitir su promoción para su intervención en la formación de enlaces hipercoordinados. Un ejemplo de esto, se observa en el complejo $[(Ph_3PAu)_6C]^{2+}$, en donde el oro presenta un estado de oxidación inusual de Au(I) y el carbono una inusual hipercoordinación de 6 (Figura 1.3). La hipercoordinación del carbono no puede explicarse por la disponibilidad de orbitales d; dicha hipercoordinación se explica en base a la formación de enlaces tricéntricos con los orbitales moleculares $a_{1g}(2s)$ y $t_{1u}(2p)$ del carbono, que son polarizados por el Au para la formación de dicho enlace, es posible que la similitud en

la energía de enlace de la interacción Au(I)-Au(I) de 300-400 KJmol⁻¹ con la interacción C-C de 356 KJmol⁻¹ favorezca la débil interacción Au-C en el [(Ph₃PAu)₆C]²⁺[27,29].

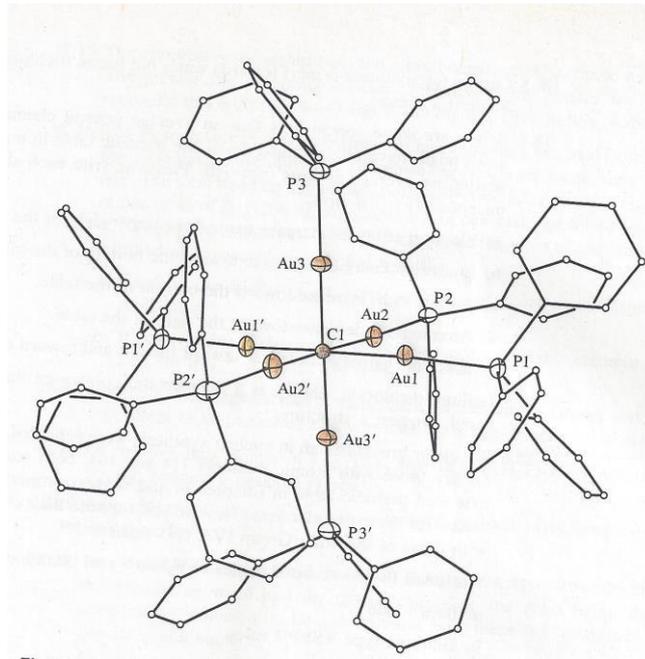


Figura 1.3. Complejo de [(Ph₃PAu)₆C]²⁺[27,29].

Compuestos de Au y Ag

La distribución del oro y la plata en la naturaleza, se encuentra como elemento libre o asociados a minerales de sulfuro o arsenuros principalmente. La plata es un metal blando de color blanco lustre maleable con punto de fusión de 961°C, es un buen conductor de electricidad y térmico y químicamente es menos reactiva que el cobre excepto frente a sulfuro o H₂S, con los cuales la superficie de la plata reacciona rápidamente formando un depósito de los sulfuros correspondientes. La plata es disuelta fácilmente con ácidos oxidantes y cianuro en presencia de oxígeno o peróxidos.

El oro es un metal amarillo blando con punto de fusión de 1063°C, con una alta ductibilidad y maleabilidad. Químicamente es poco reactivo y no es atacado ni por el oxígeno ni el sulfuro, pero reacciona rápidamente con los halógenos y con soluciones

Caracterización de minerales con plata ocluida y su estudio de liberación con el tratamiento con polioles

Andrea M. Bautista Cruz

que contengan Cl_2 in situ y soluciones de cianuro que contengan aire o peróxido de hidrógeno. Presenta moléculas gaseosas estables tales como, AlAu o el NiAu [27, 28]

El tipo de compuestos que el oro y la plata pueden formar debe de exponerse por separado, debido a sus grandes diferencias químicas.

Compuestos de Plata

Plata (I), d^{10} . El estado argentoso (Ag^{1+}) es normal y común para la plata, dicho catión es solvatado en disolución acuosa, sin embargo sus acuo-iones en la sales de Ag(I) no son comunes, de tal forma que dichas sales suelen presentarse en forma anhidra. Las sales de Ag(I) tales como el AgNO_3 , AgClO_3 , AgClO_4 , son solubles en agua mientras que las sales de Ag_2SO_4 y AgOOCCH_3 son escasamente solubles. Todas las sales de los oxianiones presentan una naturaleza iónica, mientras que los haluros presentan una naturaleza covalente en la interacción Ag-X , $\text{X}=\text{F}$, Cl , Br , presnetando una baja solubilidad en estos compuestos, en forma similar la interacción Ag(I)-CN o Ag(I)-SCN es de naturaleza covalente y se presentan en estructuras de cadena, la formación de dichas cadenas es permitida por la hibridación de los orbitales d_{z^2} de la plata y s del CN^- y/o SCN^- o bien por la combinación de los orbitales d_{z^2} y p_z del anión (Figura 1.4).

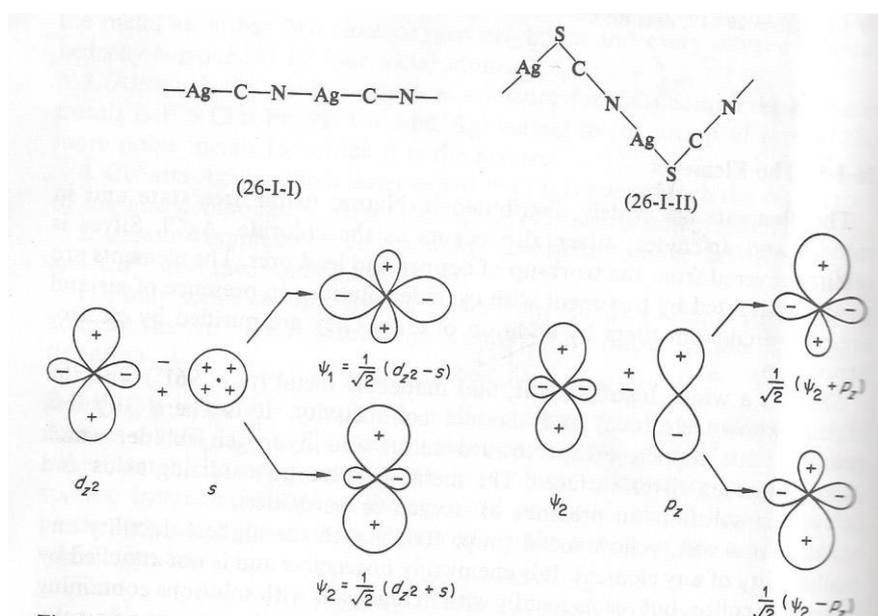


Figura 1.4. Formación de los esqueletos de AgCN y AgSCN [28]

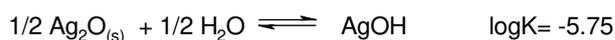
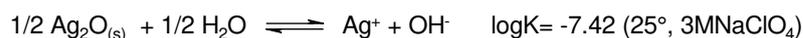
Caracterización de minerales con plata ocluida y su estudio de liberación con el tratamiento con polioles

Andrea M. Bautista Cruz

Tanto la Au(I), Au(I), Cu(I) y Hg(II), muestran una tendencia a presentar un número de coordinación de 2, lineal. Esto debido a la pequeña diferencia de energía entre los orbitales d llenos y los orbitales s (4d 5s para la Ag) que permiten la hidribación dz²s, tal y como se muestra en la Figura 1.4 [28].

Compuestos Binarios (Oxido Argentoso)

La adición de NaOH a disoluciones de Ag⁺ produce un precipitado café oscuro, que es difícil de separar de su forma alcalina (reacción 2) y que con dióxido de carbono forma el Ag₂CO₃. El óxido se descompone cerca de los 160° y es rápidamente reducido a Ag⁰ con hidrógeno. La disolución del óxido en soluciones alcalinas fuertes permite la formación de complejos lineales solubles ([Ag(OH)₂]⁻) [28]



Reacción 2

Sulfuro argentoso (Ag₂S)

El sulfuro de Ag(I) es insoluble con un logK_{ps}≅-50, es un sólido negro y puede ser rápidamente reducido con aluminio en disoluciones de carbonato de sodio.

Haluros de Ag(I)

El fluoruro es el único haluro hidratado con la fórmula AgF·4H₂O, el cual es obtenido de la cristalización de la disolución de Ag₂O en HF. La naturaleza de los otros haluros es covalente y todos son insolubles incrementando su insolubilidad y coloración de la siguiente forma Cl<Br<I. Las sales de cloro y bromo son sensibles a la luz, por lo que estas son utilizadas en la revelación de fotografías.

Complejos Argentosos

Existe una gran variedad de complejos de Ag(I), tanto en solución como en estado sólido, alguno de los complejos muestran una estructura lineal estable [L-Ag-L]⁺ con ligandos que no pueden formar iones simples y complejos iónicos polinucleares. La Ag(I) puede presentar complejos con número de coordinación 1, 2, 3 o 4 y este es dependiente de la naturaleza del ligando; los números de coordinación 3 y 4 ocurren con una hibridación sp² y sp³ [28].

Caracterización de minerales con plata ocluida y su estudio de liberación con el tratamiento con polioles

Andrea M. Bautista Cruz

No presenta complejos estables con oxi-ligandos; sin embargo con ligandos con átomos donadores tales como el N, P, As, S y Se presentan una gran variedad de complejos estables, esto debido a las interacciones Π , retrodonadoras que contribuyen al enlace con el átomo electrodonador (P, S, etc.). La Ag(I) es altamente polarizable con átomos donadores blandos (baja densidad de carga)

Compuestos de Plata (II), d^9 . Los compuestos de Ag(II) son bien conocidos y se presentan en compuestos binarios tales como el AgF_2 , AgO , $Ag^I Ag^{III} O_2$. El ión Ag^{2+} , es ferromagnético y puede ser obtenido in $HClO_4$ o HNO_3 por la oxidación de la Ag^+ o por la disolución del AgO en ácido. El AgF_2 es obtenido del calentamiento del AgF u otros compuestos de plata en F_2 , mostrando una autentica característica paramagnética. Los potenciales de oxidación de Ag^{2+}/Ag^+ son altos (+2 V en $HClO_4$ 4M), siendo este un buen agente oxidante.

Complejos Ag(II)

Los complejos de Ag(II) son bien conocidos, estos pueden prepararse por la oxidación con persulfato de la Ag(I) en presencia del ligando. Algunos complejos catiónicos se pueden obtener con ligandos neutros como la piridina (py) y fenantrolina (phen), $[Agpy_4]^{2+}$, $[Ag(phen)_4]^{2+}$ dichos complejos cristalizan en forma de sales. Suele formar complejos con quelantes con átomos O,N-donadores, tales como la 2-piridencarboxilato. Los complejos de Ag(II) presentan un μ_{eff} entre 1.75-2.2 B.M. y una geometría de coordinación plana cuadrada.

Compuestos de Plata (III), d^8 . El óxido negro, que no es rápidamente purificado se asocia al Ag_2O_3 , obtenido por la oxidación de la Ag(I) en disolución alcalina, es un óxido semiconductor estable a 100° y redisoluble en ácidos involucrando la presencia de Ag(II) en la disolución. Comúnmente el AgO es diamagnético, por lo cual en dicha especie no puede asociarse la presencia de Ag(II), la caracterización por difracción de neutrones ha demostrado la presencia de la especie $Ag^I Ag^{III} O_2$ en dicho óxido, demostrándose en el estado de oxidación de la Ag(III).

Caracterización de minerales con plata ocluida y su estudio de liberación con el tratamiento con polioles

Andrea M. Bautista Cruz

Complejos Ag(III)

Estos son obtenidos a partir de la oxidación del Ag_2O en soluciones alcalinas fuertes con $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ en presencia de iones teluratos. Algunos complejos de este tipo estables se muestran en la Figura 1.5. Algunos complejos menos estables para este estado de oxidación de la plata son los complejos con flour, KAgF_4 o CsKAgF_6 , obtenidos por la acción directa del F_2 a 300° [28]

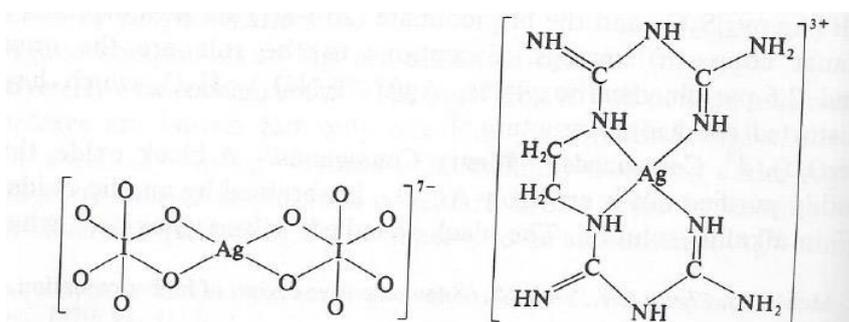


Figura 1.5. Complejos de Ag(III) [28]

Organocomplejos de Plata

Todos los organocomplejos de plata son de Ag(I) y se forman a partir de interacciones σ con los grupos alquil o aril. Estos pueden ser formados a partir de agentes alquilantes y son extremadamente inestables.

Compuestos de Oro

No existe ninguna evidencia de la existencia del óxido auroso (Au_2O), sin embargo el óxido áurico Au_2O_3 es un polvo café oscuro formado a partir de la deshidratación a 150° del $\text{Au}(\text{OH})_3$, que se forma a partir del $[\text{AuCl}_4]$ e hidróxidos; a altas concentraciones de oxígeno y en presencia de álcalis fuertes, el óxido tiende a la formación del CsAuO , en donde el oro se presenta en unidades planares del tipo $[\text{Au}_4\text{O}_4]^{4-}$, presentando el oro en este compuesto un estado de oxidación de +3.

La fluoración del Au_2Cl_6 permite la obtención del fluoruro áurico a 300° ; este se presenta en forma de cadenas puenteadas por F con unidades cuadradas de AuF_4 . A

diferencias de los haluros de Cl y Br, estos forman cristales rojos con unidades diméricas Au_2Cl_6 que son descompuestas tanto en estado sólido y en vapor con el agua para la formación del HX y $[\text{AuX}_4]^-$.

Complejos de Au(I) y Au(III)

Los complejos de Au(I) más estables son los formados con cianuro ($[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$), cloro ($[\text{AuCl}_2]^-$), fosfinas, arsinas, sulfuros y CO. En forma similar a los complejos de Ag(I) y Cu(I), los complejos de oro forman estructuras poliméricas con un número de coordinación de 4 para el oro. En general los complejos con fosfinas (trialquil o aril fosfinas o X_3P ; $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) suelen ser reducidos con las sales tales como el $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ para formar $\text{Ph}_3\text{PAuCo}(\text{CO})_4$ o bien con borohidruro de sodio, permitiendo la formación de clouster con 11 unidades de oro con la presencia de Au^0 y Au^{I} (Figura 1.6) [28]

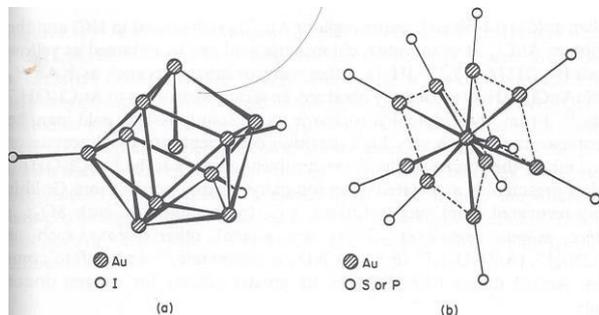


Figura 1.6. Clouster de Au_{11} . (a) $\text{Au}_{11}\text{I}_3[\text{P}(\text{p-ClC}_6\text{H}_3)_3]_7$, (b) $\text{Au}_{11}(\text{SCN})_3(\text{PPH}_3)_7$ [28]

Los alquilsulfuros de oro $(\text{AuSR})_n$, suelen ser obtenidos de la sulfuración con terpenos y forman clouster similares a los formados con las fosfinas, estos son complejos solubles en disolventes orgánicos y suelen denominarse “oro líquido” y son utilizados en la decoración de vidrios. En general los ditiocarbamatos, $([\text{Au}(\text{S}_2\text{CNR}_2)]_2)$ se presentan como dímeros con enlaces Au-Au y puentes $-\text{CS}_2-$.

Los complejos de Au(I) del tipo R-Au-L, donde L debe ser un ligando estabilizador-donador, del tipo R_2S , R_3P o RNC . Estos organocomplejos, suelen obtenerse a partir de RLi o reactivos de Grignard como el $\text{FC}_6\text{H}_4\text{MgBr}$.

Caracterización de minerales con plata ocluida y su estudio de liberación con el tratamiento con polioles

Andrea M. Bautista Cruz

El Au(III) es un elemento isoelectrónico con el Pt(II), de aquí la similitud entre los complejos y química de ambos metales. Los halo complejos, tales como el AuF_3 , puede ser obtenida a partir del BrF_3 con una mezcla de oro y algún cloruro alcalino. El KAuF_4 , es obtenido de su isomorfo KBrF_4 y presentan una geometría plana para el ión $[\text{AuF}_4]^-$. La disolución del oro en agua regia, permite la obtención del Au_2Cl_6 , que es disuelto en HCl para la formación del $[\text{AuCl}_4]^-$. El oro puede ser extraído de sus disoluciones con HCl con etilacetato o dietil éter con un alto coeficiente de partición. Las especies extraídas con los solventes orgánicos suelen ser el $[\text{AuCl}_3\text{OH}]^-$; el metal puede ser recuperado fácilmente por precipitación con SO_2 .

Algunos otros complejos aniónicos del oro son por ejemplo: $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$, $[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]^-$ y los complejos con sulfatos, en donde el ligando suele ser monodentado. La diferencia entre el oro y el platino radica en la mayor afinidad del platino por ligandos oxígeno donadores. Los complejos catiónicos, suelen presentar una coordinación de 4 y una geometría planar, tales como el $[\text{AuCl}_2\text{py}_2]\text{Cl}$. Los complejos de Au(III), suelen obtenerse con ligandos tipo diarsina, a partir de $\text{Na}[\text{AuCl}_4]$ en presencia de I_2 y la diarsina [28].

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA MINERALOGÍA DEL ORO Y LA PLATA

El oro en la naturaleza se presenta comúnmente como oro metálico o nativo y frecuentemente aleado con plata [30-32], cuando la plata presenta un contenido superior al 20% en dichas aleaciones, esta es denominada electrum, no oficial pero universalmente Aceptado. Otras aleaciones de oro son raras y generalmente se presentan en minerales muy específicos; como por ejemplo, las dos aleaciones de oro de cobre: auricupride [AuCu] y tetra-auricupride [Cu₃Au], que se encuentran en cobre de pórfido de oro. Las aleaciones del oro con otros elementos como por ejemplo con los elementos del grupo del platino, se encuentra en los yacimientos de platino; la maldonita [Au₂Bi] es común en los depósitos de oro mesotérmicos de alta temperatura.

Después del oro y electrum nativos, los telururos son los minerales de oro más comunes seguido por aurostibite [AuSb₂]. Calaverita [AuTe₂] y sylvanite [(Au,Au)Te₂]. Los minerales de oro presentan características muy peculiares, que los separa en general de los otros minerales, propiedades tales como su alta gravedad específica, brillo (alta reflectancia) y dureza, este último como Medida en la escala de Vickers. La Tabla 1.4, resume los minerales de oro más comúnmente presentes en el planeta y la Figura 1.7, muestra algunos minerales de oro típicamente encontrados en las menas.

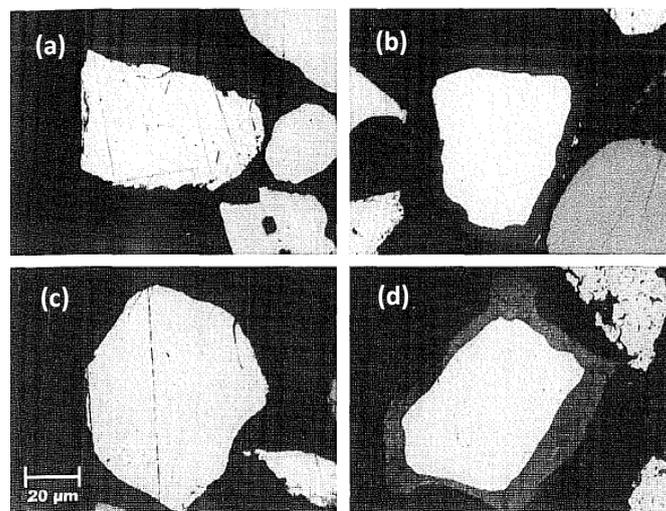


Figura 1.7. Minerales de Oro: (a) calaverita [AuTe₂], (b) aurostibite [AuSb₂] con aurostibite [AuSbO₃], (c) maldonita y (d) maldonita con [(Bi(OH)₃).

Caracterización de minerales con plata ocluida y su estudio de liberación con el tratamiento con polioles

Andrea M. Bautista Cruz

Tabla 1.4. Minerales de Oro.

Elementos Nativos y compuestos	
Oro nativo (<20 mol % Ag)	Au
Electrum (20-80 mol% Ag)	(Au, Ag)
Oro paladio (porpezita)	(Au,Pd)
Oro de rodio (rodita)	(Au;Rh)
Oro de iridio	(Au;Ir)
Oro de platino	(Au;Pt)
Oro amalgamado	(Au;Ag)Hg
Weishanita	(Au;Ag) ₃ Hg ₂
Maldinita	Au ₂ Bi
Auricuprido	Cu ₃ Au
Treta-auricuprido	AuCu
Hunchinita	Au ₂ Pb
Bogdanovita	Au ₃ (Cu,Fe) ₃ (Te,Pb) ₂
Bezmertnovita	Au ₄ Cu(Te,Pb)
Sulfuro/ Selenita	
Uytenbogaedita	Ag ₃ AuS ₂
Fischererita	Ag ₃ AuSe ₂
Petrovskaita	AgAu(S,Se)
Teluros	
Calaverita	AuTe ₂
Krennerita	(Au,Ag)Te ₂
Muthmannita	(Au,Ag)Te
Petzita	Ag ₃ AuTe ₂
Silvanita	(Au,Ag) ₂ Te ₄
Kostovita	CuAuTe ₄
Montbrayita	(AuSb) ₂ Te ₃
Nagyagita	[Pb(Pb.Sb)S ₂][Au,Te]
Silicatos/ Otros	
As Clorita	(Mg,Al,Fe) ₁₂ [(Si,Al) ₈ O ₂₀](OH) ₁₆
Auroantimonio	AuSbO ₃

Oro en solución sólida

El oro en solución sólida se refiere al oro distribuido atómicamente en la estructura cristalina de minerales de sulfuro como pirita y arsenopirita. La primera referencia indirecta del término de oro en solución sólida fue hecha por Burg en 1930, quien utilizó dicho término para describir al oro submicroscópico (oro invisible) en la pirita. El oro en solución sólida tiende a concentrarse preferentemente en la arsenopirita, con una concentración máxima común de 1,7% W. En estos minerales, los cristales de arsenopirita más grandes mayores a las 50 μm , suelen distribuirse no homogéneamente a lo largo de las bandas de crecimiento del mineral, evidenciándose su incorporación y permitiendo la difusión del oro en estructura cristalina del mineral durante el crecimiento del cristal.

Con frecuencia, el oro en solución sólida está enriquecido en el grano más fino en los minerales de sulfuro con tamaños inferiores a los 20 μm y por lo tanto es más difícil de liberar que en las arsenopirita. La pirita es el mineral más común de los minerales de sulfuro y también puede incorporar cantidades significativas de oro en su estructura cristalina, hasta el punto en que el oro se convierte en un componente importante en el mineral (Thomas, 1997), ejemplo de esto son los minerales de sulfuro con oro diseminados presentes al noroeste de China hacia Kirguistán y Kazajstán. Con frecuencia la pirita esta enriquecida con oro submicroscópico, el cual se ilustra en la Figura 1.8.

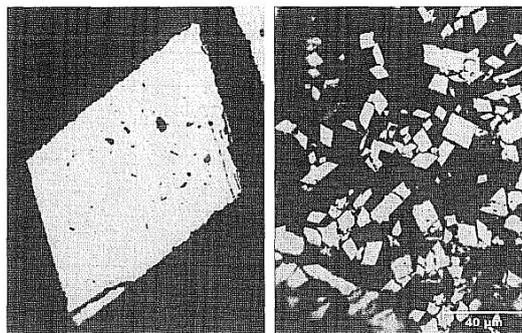


Figura 1.8. Oro submicroscópico en Arsenopirita.

Caracterización de minerales con plata ocluida y su estudio de liberación con el tratamiento con polioles

Andrea M. Bautista Cruz

Oro coloidal

El término de oro coloidal fue introducido para describir el oro submicroscópico discreto en inclusiones en minerales sulfurosos, también denominado oro invisible, el cual no puede ser caracterizado por microscopía, el cual es usualmente detectado por SEM-EDS o microscopía de transmisión (TEM) [32,33]. El oro coloidal puede ser el producto de la exclusión del oro de solución sólida o nucleación de oro superficial adsorbido [33]; varía en tamaño entre 5 y 500 nm, Que es también el intervalo de tamaños de los insoles en soluciones coloidales líquidas. El oro coloidal es principalmente esférico y no necesariamente confinado al Sulfuro, como también se ha observado en minerales arcillosos. El oro coloidal, también puede formarse durante el proceso de tostado de la pirita, en donde el sulfuro se oxida para formar magnetita o hematita (Stephens et al., 1990); también pueden formarse durante los procesos de oxidación a presión y Biolixiviación. El oro coloidal se presenta con mayor frecuencia en la pirita y en menor medida en la arsenopirita. A diferencia del oro en solución sólida, no es necesario que la pirita sea Arseniano (portador de arsénico típicamente con más de 0,5% de As en masa) [30-34].

La Tabla 1.5, resume la composición comúnmente encontrada de oro en disolución sólida en los diferentes minerales de sulfuro y en la Tabla 1.6, se resume la composición del oro coloidal presente en algunos minerales en el mundo.

Tabla 1.5. Composición del oro en solución en minerales de sulfuro

Mineral	Au(ppm)
<i>Sulfuros de Hierro</i>	
Pirita	<0.1-8,800
Marcasita	<0.1-31
Pirrotita	<0.1-5(300)
<i>Minerales de Arsenico</i>	
Arsenopirita	<0.2-17,000
Loellingita	
Tenantita	<0.2-72
Enargirita-Luzonita	0.3-62
Gersdofita	<0.1-5
Realgar	<0.1-4
Orpiment	<0.1-3

Caracterización de minerales con plata ocluida y su estudio de liberación con el tratamiento con polioles

Andrea M. Bautista Cruz

Sulfuros de Cobre	
Calcopitita(sintetica)	<0.1-7(44)
Bornita(sintetica)	<0.1-14(360)
Covelita	<0.1-74
Calcocita	<0.1-44
Sulfuros de Antimonio	
Tetraedrita	<0.2-59
Stibnita	<0.1

Tabla 1.6. Concentración de oro coloidal en algunos minerales en el mundo.

Minerales	Au(ppm)	Mineral
Pirita	15,000	Porgera, Papua nueva Guinea
Tetraedrita	520	Lara, BC, Canadá
Enargita	170	Pascua, Chile
Covelita	125	Chuquicamata, Chile
Calcocita	29	Skouries, Grecia
Bornita	33	Chuquicamata, Chile
Maghimita	1,950	Goldstrike, USA
Hematita	1,130	Goldstrike, USA
Goetita	54	Goldstrike, USA

Oro Superficial

El oro superficial se refiere al oro detectado en la superficie de las partículas. Siendo un ejemplo de esto, el oro adsorbido sobre las partículas carbonosas. El oro superficial, es el resultado de la sorción y deposición reductora de este. Los mejores ejemplos de oro sorbido son oro pre-roboado por materia carbonosa o cargado en carbón activado, el oro disuelto es reductivamente depositado sobre el carbón activado o la materia carbonosa durante el procesamiento del mineral. El oro superficial en materia carbonosa de la mena de Cortez en Nueva Nevada en EEUA, ha presentado una concentración de hasta 15 ppm en la capa superficial de 12 nm analizada, que corresponde a una concentración de 1,7 g / t Au [30-34]

CAPITULO II: REFRACTARIEDAD Y PROCESOS REFRACTARIOS

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]. La refractariedad química se refiere a aquellos minerales de oro que por su naturaleza química su lixiviación por métodos tradicionales como son la cianuración o la flotación es baja y la refractariedad física se refiere básicamente a las condiciones físicas que impiden la lixiviación del mineral como es por ejemplo la oclusión en matrices de sulfuro o cuarzo, la Figura 2.1 resume los tipos de refractariedad en los minerales de oro.

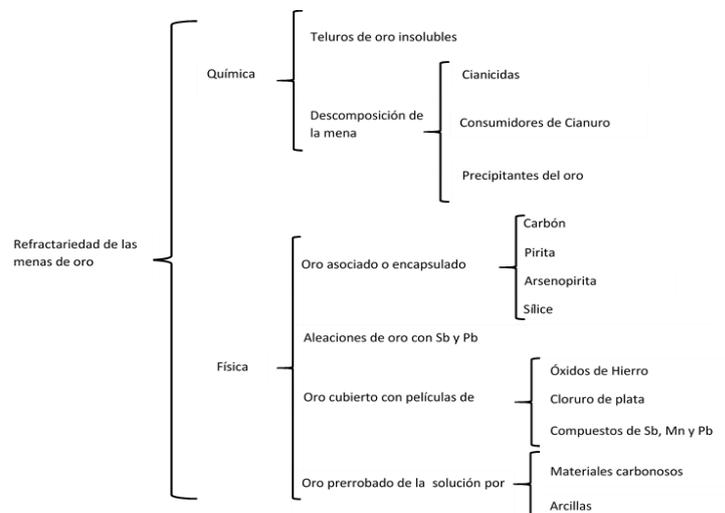


Figura 2.1. Tipos y causas de la refractariedad de los minerales de oro.

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:

Caracterización de minerales con plata ocluida y su estudio de liberación con el tratamiento con polioles

Andrea M. Bautista Cruz

- 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).

Hasta antes de 1990, el tratamiento de menas refractarias en México y en el mundo era poco considerado, fue hasta 1987 que la compañía GRD Minproc, consideró el estudio de la factibilidad del proyecto de Bogosu en Ghana, para la lixiviación de menas refractarias de oro sulfurosas. La Tabla 2.1, resume las rutas de procesamiento ofertada para las menas refractarias de oro en matrices de sulfuros. En la actualidad la oferta de nuevos procesos o alternativas para el procesamiento de este tipo de menas es prácticamente nulo, las evaluaciones de la factibilidad del procesamiento de estos minerales se basa sobre la evaluación de la capacidad de las plantas.

Tabla 2.1. Rutas de Procesamiento para Minerales Refractarios de Oro.

Tipo de Proceso	Proceso Industrial	Proceso Empleado
Termal	Tostación del mineral Tostación de concentrados Fusión	Pirolisis Tostación rápida
Oxidativo	Oxidación ácida bajo presión Oxidación alcalina bajo presión Oxidación con HNO ₃ Bio-oxidación	Lixiviación por montones biolixiviación
Químico	Digestión caustica Cloración Cianuración bajo presión	Lixiviación amoniacal
Físico	Molienda fina	Molienda ultrafina

Particularmente el tratamiento para la refractariedad de los minerales de oro ocluidos en cuarzo, implica únicamente la molienda ultrafina, para la liberación de los valores;

Caracterización de minerales con plata ocluida y su estudio de liberación con el tratamiento con polioles

Andrea M. Bautista Cruz

esto en gran parte debido a la inercia química que presenta la sílice, la cual típicamente es disuelta por procesos de hidrólisis a pH muy bajos o bien a pH altos por la formación de silicatos (Reacción 2.1 y 2.2), la velocidad de disolución de la sílice presenta una velocidad baja a pH ácidos aumentando esta con el pH, de tal forma que puede llegar a ser hasta 10000 veces mayor a pH básicos (Figura 2.2), o bien por la formación del ión complejo $[\text{SiF}_6]^{2-}$ con HF [10]

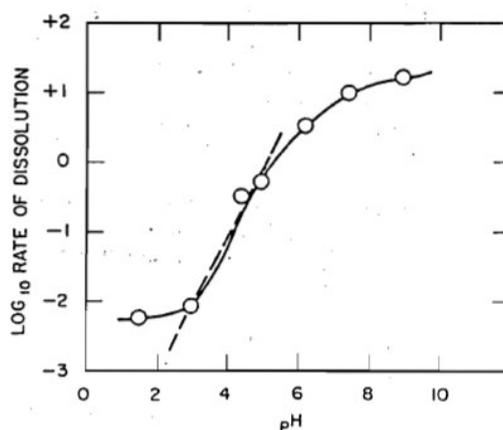
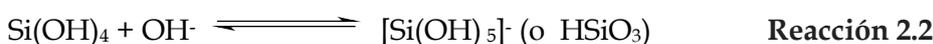
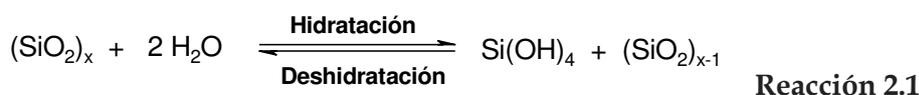
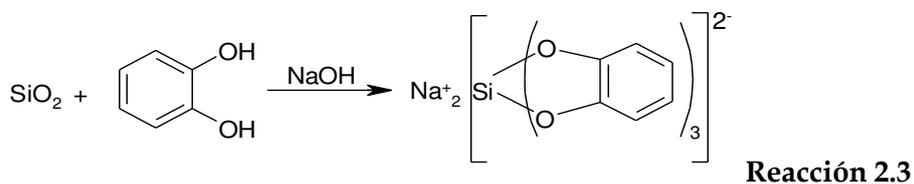


Figura 2.2. Logaritmo de la velocidad de disolución de sílice amorfa contra el pH. La pendiente de la línea punteada indica que entre el pH 3 y 5 la velocidad es aproximadamente proporcional a la concentración del ion hidroxilo [10].

En las últimas décadas se evaluó la formación de compuestos discretos de sílice a partir de la disolución de la misma con diversos polioles [11-26], esto en vista al reporte de Rosenheim en 1931, quien reportó la formación del 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 2.3) [20-22]. Esta reacción ha sido un punto de partida para la evaluación de la obtención de complejos discretos de sílica a partir de sílice y polioles.

Caracterización de minerales con plata ocluida y su estudio de liberación con el tratamiento con polioles

Andrea M. Bautista Cruz

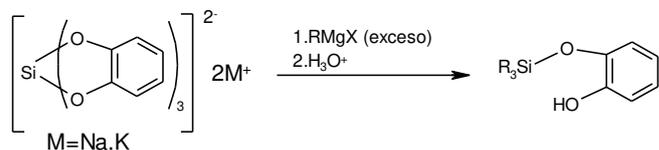


En este sentido, esta reacción también es un ejemplo de la reactividad de la sílice y su disolución con polioles, además de su disolución en sistemas ácidos y básicos fuertes así como con HF; *es por ello que se ha planteado este tipo de sistemas de reacción, para la disolución parcial de la matriz de 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.*

CAPITULO III: ESTUDIOS DE LA DISOLUCIÓN DE LA SILICE CON POLIOLES, COMO UNA PROPUESTA DE PRETRATAMIENTO DE MENAS CON PLATA OCLUIDA EN CUARZO

Como ya se mencionó, 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 [$o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$] en medio básico (reacción 2.3)[20-22].

La reactividad de este complejo como posible intermediario en la síntesis de otros derivados de silicio fue estudiada por Corriu; quien en 1988 reportó la síntesis de nuevos complejos dianiónicos en metanol y su reactividad con reactivos de Grignard (RMgX), considerándose esta como una ruta alternativa de obtención de organosilanos. (Reacción 3.1) [23].



Reacción 3.1

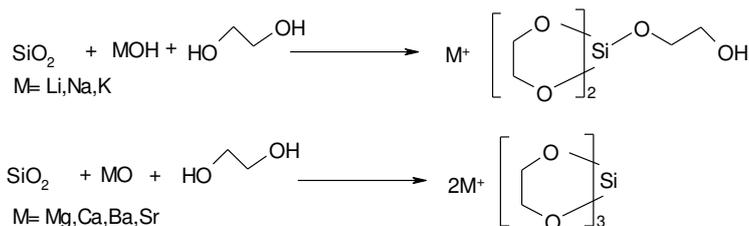
Otros autores han reportado la obtención de aril o alquil silanos a partir de complejos hipervalentes de silicio, por ejemplo Muller, quien estudió la reacción de $[\text{CH}_3\text{SiF}_5]\text{Na}_2$ con EtMgBr , obteniendo CH_3EtSi , con un rendimiento del 25% [22]. En 1990 R. Laine publicó, la obtención de complejos hipervalentes (penta y hexa coordinados) de silicio a partir de sílice y etilenglicol (Reacción 3.2). 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)[11-15, 35-37].

Laine indicó la importancia del tipo de base utilizada en la reacción, en dichas reacciones puede utilizarse tanto hidróxidos como óxidos de cationes mono o divalentes. Al usar una base de cationes monovalentes ($\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ce}^+$), reporta la

Caracterización de minerales con plata ocluida y su estudio de liberación con el tratamiento con polioles

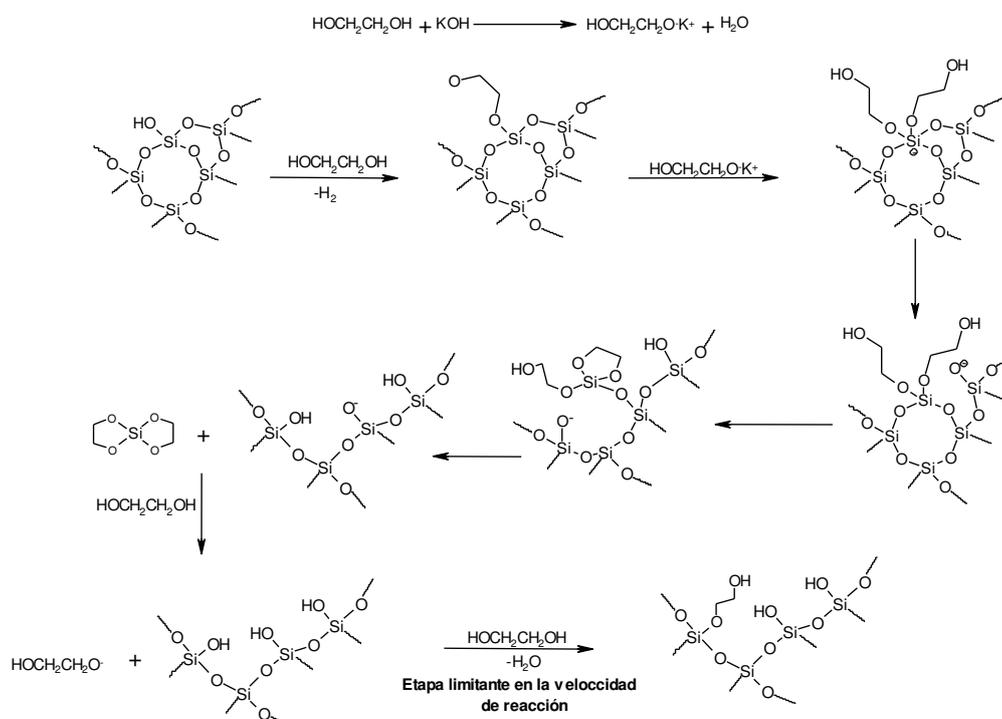
Andrea M. Bautista Cruz

obtención de monómero y dímero así como especies pentacoordinadas de silicio, a diferencia de especies polivalentes (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}), se reporta la obtención de una mezcla del monómeros y del complejo hexacoordinado de silicio[13,14].



Reacción 3.2

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 3.1)[14].

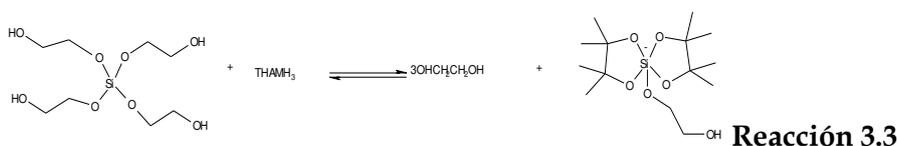


Esquema 3.1: Mecanismo de reacción de la sílice con etilenglicol [14]

Caracterización de minerales con plata ocluida y su estudio de liberación con el tratamiento con polioles

Andrea M. Bautista Cruz

Laine estudió la eficiencia catalítica de las aminas en la desprotonación del dietilenglicol reportando que existe un equilibrio químico entre la especie pentacoordinada y tetracoordinada de silicio (reacción 3.3), dicho equilibrio lo evidencia por RMN de ^{29}Si , en la cual se observa una señal mayoritaria a -106ppm correspondiente al complejo pentacoordinado y una señal minoritaria a -82ppm correspondiente al complejo tetracoordinado.



Algunas otras propuestas de síntesis de alcóxidos de silicio a partir de sílice han sido por ejemplo la planteada por Ono[38], quien propone la reacción de sílice con dimetilcarbonato (DMC) en un reactor tubular a 500-600°K, obteniéndose $\text{Si}(\text{OMe})_4$ y CO_2 como productos. Lewis y Schattenman propusieron la síntesis de polidimetilsiloxano a partir de la polimerización del $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OMe})_2$ obtenido por la alquilación con MeMgX del $\text{Si}(\text{OMe})_4$, Sintetizado por Ono a partir de sílice³⁹. Otras propuesta es la reportada por Kemmitt quien reporta la síntesis de silatranos a partir de trietanolaminas y sílica gel a 210°C, en medio básico (NaOH al 10%) [39].

Un método de síntesis viable para la obtención de alcóxidos de silicio de alto punto de ebullición o alcóxidos pesados es la transesterificación de alcóxidos de bajo peso molecular con alcoholes de mayor punto de ebullición que el presente en el alcóxido. En la industria estas reacciones son llevadas a cabo en procesos continuos, en los cuales se destila el alcohol de menor peso molecular. Estas reacciones se encuentran en equilibrio y son catalizadas por ácidos o bases. La selección del catalizador depende del alcoxisilano que será transesterificado, por ejemplo los aminoalcoxisilanos normalmente son transesterificados con catalizadores básicos como alcóxidos de sodio. Cuando el alcóxido contiene grupos funcionales sensibles a bases o en general contiene grupos alquilo o alcóxidos la transesterificación puede llevarse a cabo con catalizadores ácidos como por ejemplo el ácido p-toluensulfónico [40-44].

Caracterización de minerales con plata ocluida y su estudio de liberación con el tratamiento con polioles

Andrea M. Bautista Cruz

Este tipo de reacciones han sido propuestas para la obtención de alcóxidos como el TEOS a partir de la esterificación de silicatos, un ejemplo es la propuesta de Kenney quien propone la síntesis de alcóxidos de silicio a partir de silicatos y la mezcla EtOH - HCl. Esta propuesta parte de silicatos de calcio tales como el CaMgSiO_4 , $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$, $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$, Ca_3SiO_5 , Zn_2SiO_4 y cemento Portland[45]. Bajo una metodología similar Goodwin reporta la síntesis de ciclo-alcoxisilosanos y ciclo-alkuilalcóxisiloxanos a partir del $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$ y ROH/HCl. También se han reportado la síntesis de poliorganosiloxanos impregnados en redes de sílice a partir de reacciones de hidroxilación de materiales como la wastolita⁴⁸. Otros reportes que muestran este tipo de reacciones, son la obtención de TEOS y dimeros del TEOS como el hexaetoxidisiloxano y actaetóxitrisiloxano a partir de la transesterificación de silatranos en medio EtOH/HCl reportado por Kemmitt [16,47].

Otros polioles con los cuales se ha evaluado la disolución de la sílice son por ejemplo, el dietilenglicol[ref], la N-fenildietanolamina, la dietanolamina y la triisopropanolamina, con los cuales se ha observado la formación de complejos tetracoordinados de silicio-seudo-hipercoordinados con interacciones tipo [4+2] [17,18].

Estos polioles muestran la factibilidad del rompimiento del enlace siloxano de la red de la sílica y su posible uso como un pretratamiento para la disolución parcial de la matriz de sílica en minerales con plata y/u oro ocluido. En este sentido nuestro grupo de trabajo ha comenzado a evaluar la disolución de dichas matrices con dietilenglicol y triisopropanolamina.

Pre-tratamiento de Minerales con Plata Ocluida con Polioles Tales como el Dietilenglicolo y la Tri-isopropanolamina

Recientemente se ha evaluado la disolución parcial de matrices de cuarzo con plata ocluida en colas de cianuración provenientes del Distrito Minero de Pinos Altos en Chihuahua con dietilenglicol [48,49] y triisopropanolamina [50,51]. En estos trabajos se utilizó como se menciona antes una muestra de las colas de cianuración de Pinos Altos con una composición química de 56 gTon⁻¹ de plata ocluida en cuarzo (Figura 3.1); la Tabla 3.1, resume la composición química de la muestra en estudio, debe mencionarse que la plata se observa como querargirita ocluida en cuarzo con tamaños promedio de 2µm y una ganga de cuarzo y silicatos con tamaño promedio de 58µm.

Tabla 3.1. Composición química del Jal proveniente de Pinos Altos, Cahuisori Chihuahua

	Fe	Pb	Cu	Ag [gTon ⁻¹]	Au [gTon ⁻¹]
mgg ⁻¹	11.62	0.11	0.58	56	0.3

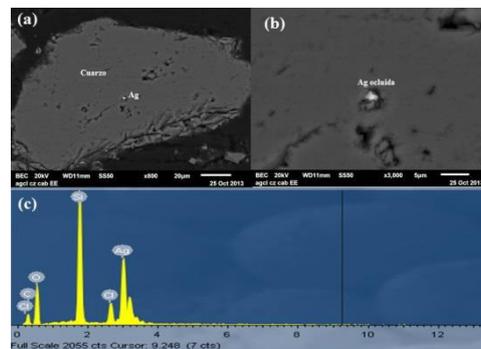


Figura 3.1. Caracterización del Jal de Pinos Altos Cahuisori Chihuahua por SEM-EDS. (a) Partícula de plata ocluida en SiO₂ a 800 aumentos; (b) Partícula de AgCl ocluida en SiO₂ a 3000 aumentos y (c) EDS

Los estudios de la evaluación de la disolución parcial de la matriz con dietilenglicol y triisopropanolamina, evaluaron el efecto de la concentración de la base y del diol, observándose para ambos dioles una disolución máxima de la matriz del 25 y 30 % con un 3 y 5% de KOH para la triisopropanolamina y el dietilenglicol respectivamente

Caracterización de minerales con plata ocluida y su estudio de liberación con el tratamiento con polioles

Andrea M. Bautista Cruz

(Figura 3.2); así como una disolución máxima con una relación 1:3 del diol para ambos dioles [48-51].

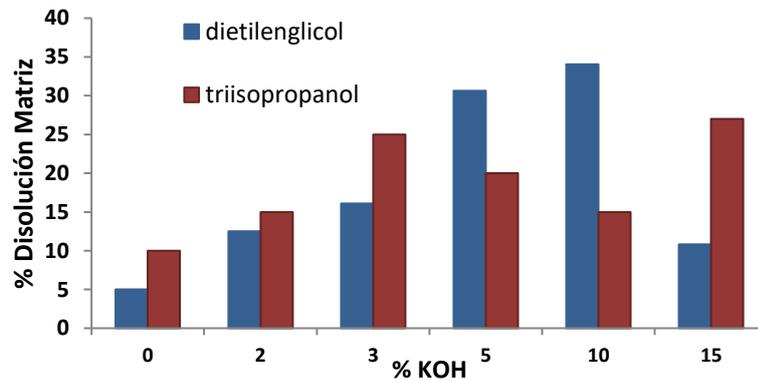


Figura 3.2. Efecto de la concentración de la KOH en la disolución de la matriz con dietilenglicol y triisopropanolamina.

En dichos trabajos se observa una máxima disolución a los 60 minutos de tratamiento y una velocidad de disolución de 0.24 y 1.67 mmolmin^{-1} para el dietilenglicol y la triisopropanolamina respectivamente (Figura 3.3) [48,50].

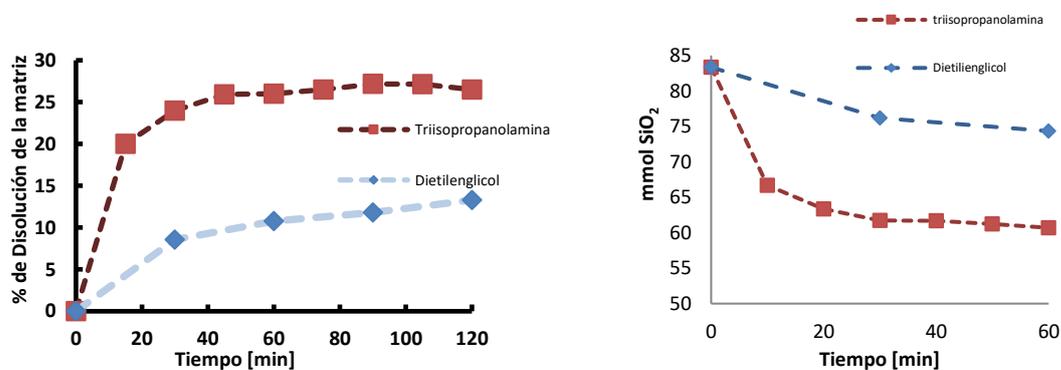


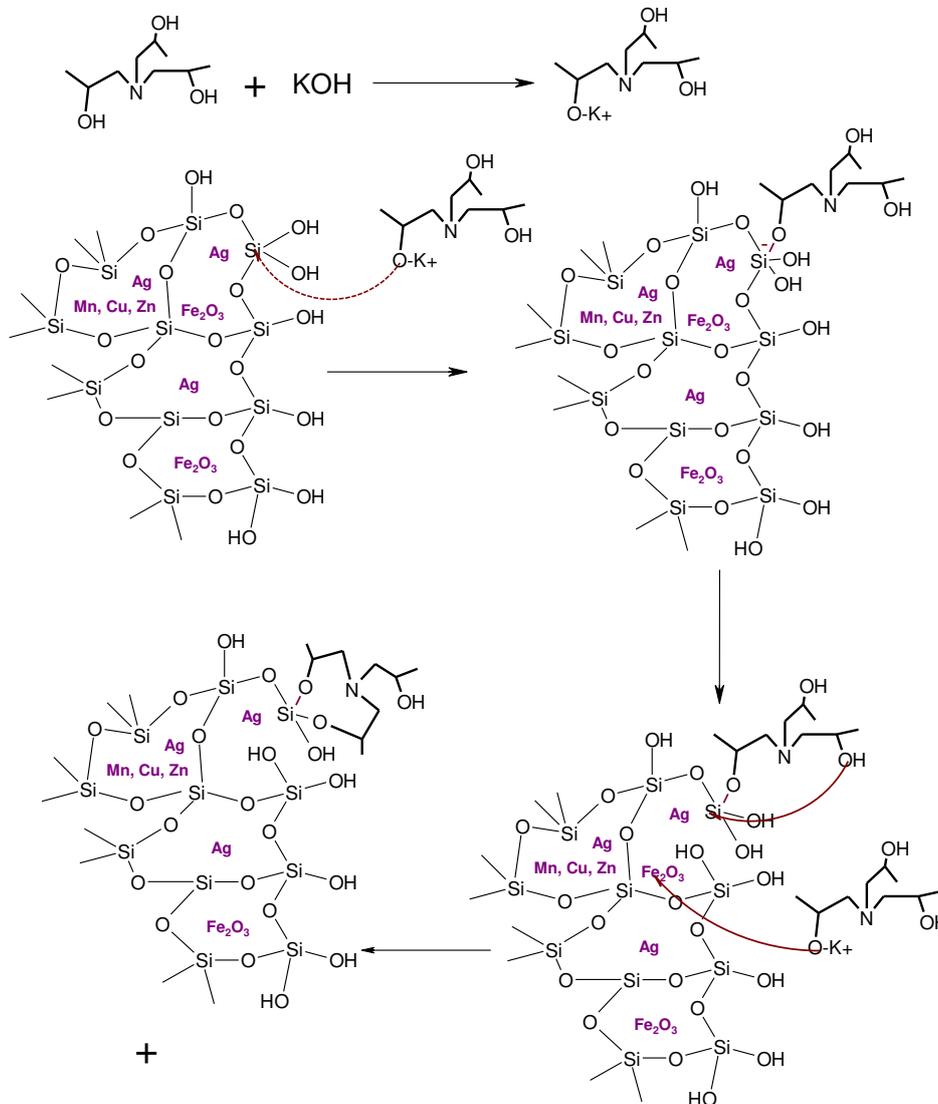
Figura 3.3. Cinética de disolución de la matriz silicea con triisopropanolamina y dietilenglicol.

En ambos estudios, se ha observado la extracción de algunos de los iones metálicos presentes en el mineral, tales como el hierro, manganeso, zinc y cobre; se ha propuesto de acuerdo al esquema 3.1, que dicha extracción se lleva a cabo durante la disolución parcial de la red de la sílice en el mineral y la formación de los quelatos respectivos para dichos iones metálicos con el diol. De tal forma que dicha disolución de la red y extracción de los componentes metálicos podrían permitir la formación de fracturas o

Caracterización de minerales con plata ocluida y su estudio de liberación con el tratamiento con polioles

Andrea M. Bautista Cruz

huecos en la red que favorezcan la penetración de la solución de cianuro en las mismas y la factible extracción de la plata ocluida.



Esquema 3.1. Posible mecanismo de extracción de los iones metálicos y disolución de la red de sílica con polioles tales como la trisisopropanolamina.

CAPITULO IV. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Caracterización Química y Mineralógica de la Muestra de Mineral de Pinos Altos, Cahuasori Chihuahua

La mena en estudio fueron colas de cianuración, del distrito minero de Pinos Altos en Cahuasori Chihuahua. 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. Así como la composición de oro y plata en el sistema se determinó por ensayos en vía seca (gravimetría).

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 4.1.

Tabla 4.1. 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 mineralógica se realizó mediante Microscopía Electrónica de Barrido-análisis elemental (MEB-EDS) en un microscopio JOEL JSM-6610LV. Las muestras fueron recubiertas con carbono en un SPI-Module-Carbon Coater, previamente limpiadas a alto vacío a 10^{-1} Torr.

Caracterización de minerales con plata ocluida y su estudio de liberación con el tratamiento con polioles

Andrea M. Bautista Cruz

Caracterización por difracción de rayos X (DRX) en polvos

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.

Tratamiento del Mineral con Dioles tales como el Dietilenglicol y la Triisopropanolamina

El tratamiento de los minerales, se realizó de acuerdo a las condiciones reportadas por Morales y col [50] y Coronado y col. [48]. Siguiendo la metodología general que a continuación se indica.

Metodología General

En un matraz de 250 mL, se colocan 250 mmoles del diol en estudio (dietilenglicol o triisopropanolamina) y se precalientan a 200°C, a esta temperatura se adicionan 5 gr de mineral (aproximadamente 83.33 mmol) y 7.5 mmoles de la base en estudio (3% mol con respecto al diol); una vez adicionado el mineral se coloca un sistema de destilación y la mezcla se mantiene en agitación a 220°C por 1 h (Figura 4.1); al término del tiempo la mezcla de reacción es enfriada y disuelta en 100 mL de cloroformo para recuperar el sólido sin reaccionar por filtración. El sólido es lavado con 2 porciones de 10 mL de cloroformo y 2 porciones de 10 mL de acetona, secado a 90°C por 12 h y calcinado a 700°C por 1 h para determinar el porcentaje de mineral sin reaccionar.



Figura 4.1. Sistema de reacción, para la disolución parcial de la matriz sílicea del mineral.

Evaluación de la Factible Cianuración de los Minerales Tratados con Polioles (Dietilenglicol y Triisopropanolamina)

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 V. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Caracterización Físico-Química y Mineralógica del Mineral en Estudio (Jal Pinos Altos)

La muestra en estudio, fue un mineral proveniente del Distrito minero de Pinos Altos, Cahuisori Chihuahua. La Tabla 5.1, resume la composición mineralógica del mineral, determinada por DRX y SEM-EDS. El difractograma del mineral se muestra en la Figura 5.1, en donde las fases cristalinas mayoritarias son los componentes de la ganga, cuarzo y aluminosilicatos como la sandina y anortita.

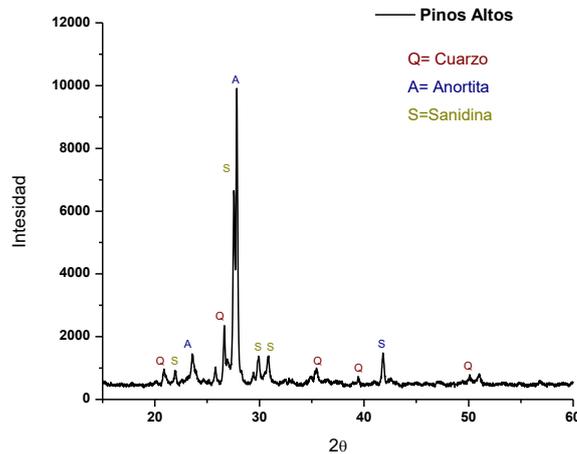


Figura 5.1. Difractograma del mineral en estudio (Pinos Altos)

Tabla 5.1. Composición mineralógica del Jal proveniente de Pinos Altos, Cahuisori Chihuahua

Composición Mineralógica		Ganga
Ag	Querargirita (AgCl) Acantita (Ag ₂ S) Freibergita (Ag ₆ Cu ₄ Fe ₂ Sb ₄ S ₁₃)	Cuarzos SiO ₂ [58µm] Aluminio Silicatos de Ca, Mg, K (anortita, sanidina)
Mn	Psilomelano [(Ba, H ₂ O)Mn ₅ O ₁₀]	
Fe, Ti	Óxido de Hierro (Fe ₂ O ₃) Ilmenita (FeTiO ₃) Calcopirita (CuFeS ₂)	

Caracterización de minerales con plata ocluida y su estudio de liberación con el tratamiento con polioles

Andrea M. Bautista Cruz

La Figura 5.2, muestra una imagen de SEM del mineral en estudio, en donde se puede observar una muestra con tamaños de partícula no homogénea que varían de los 104.3-4.3 μm con partículas metálicas libres que corresponden a óxidos de hierro (Figura 5.2 a). En la Figura 5.2 b, se muestra una partícula de cuarzo a 1300 aumentos, en donde se observan las fases de aluminosilicatos en el borde del cuarzo, así como una partícula de óxido de hierro ocluida en el cuarzo, en esta micrografía se observa que las fases de aluminosilicatos se encuentran poco compactas; la Figura 5.2 c muestra en forma similar feldespatos de K y Mg al borde de las partículas de cuarzo.

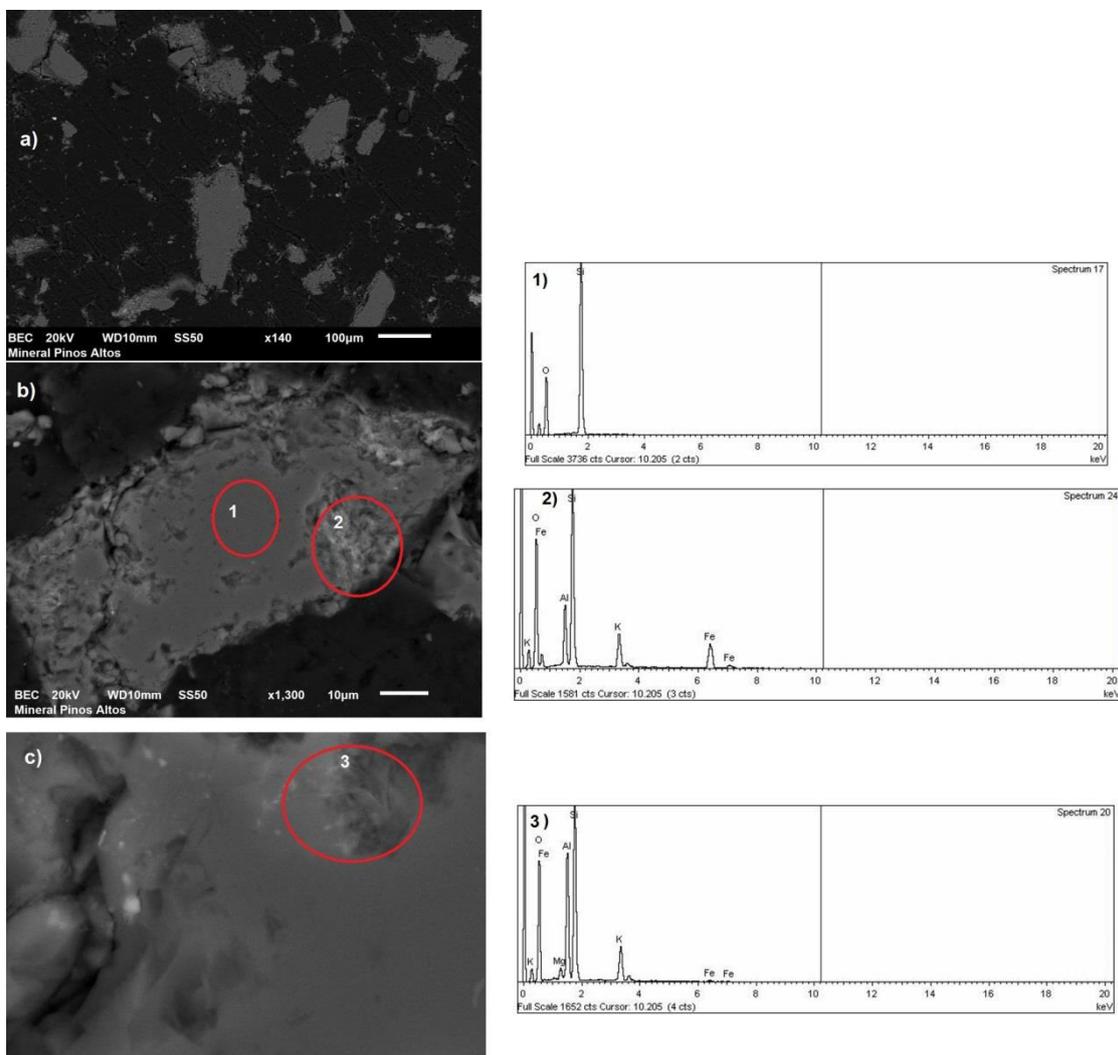


Figura 5.2. SEM del mineral de Pinos Altos (a) ampliación a 140X, (b) Partícula de cuarzo ampliada a 1300X y (c) Partícula de cuarzo con aluminosilicatos.

Caracterización de minerales con plata ocluida y su estudio de liberación con el tratamiento con polioles

Andrea M. Bautista Cruz

La Figura 5.3, muestra las fases de Mn (Psilomelano $[(Ba, H_2O)Mn_5O_{10}]$) ocluidas en la fase de cuarzo-aluminosilicatos, partículas de hierro metálico y titania presentes en el Jal; mientras que en la Figura 5.4 a se muestran partículas de plata ocluidas en el cuarzo en forma de querargirita ($AgCl$, $1.05 \mu m$) y partículas de a de acantita ocluidas en el cuarzo (AgS_2 , $0.476 \mu m$). Es interesante mostrar que los tamaños de las fases de plata ocluidos en el mineral están por debajo de $2 \mu m$, partículas extremadamente pequeñas y poco accesibles para su cianuración.

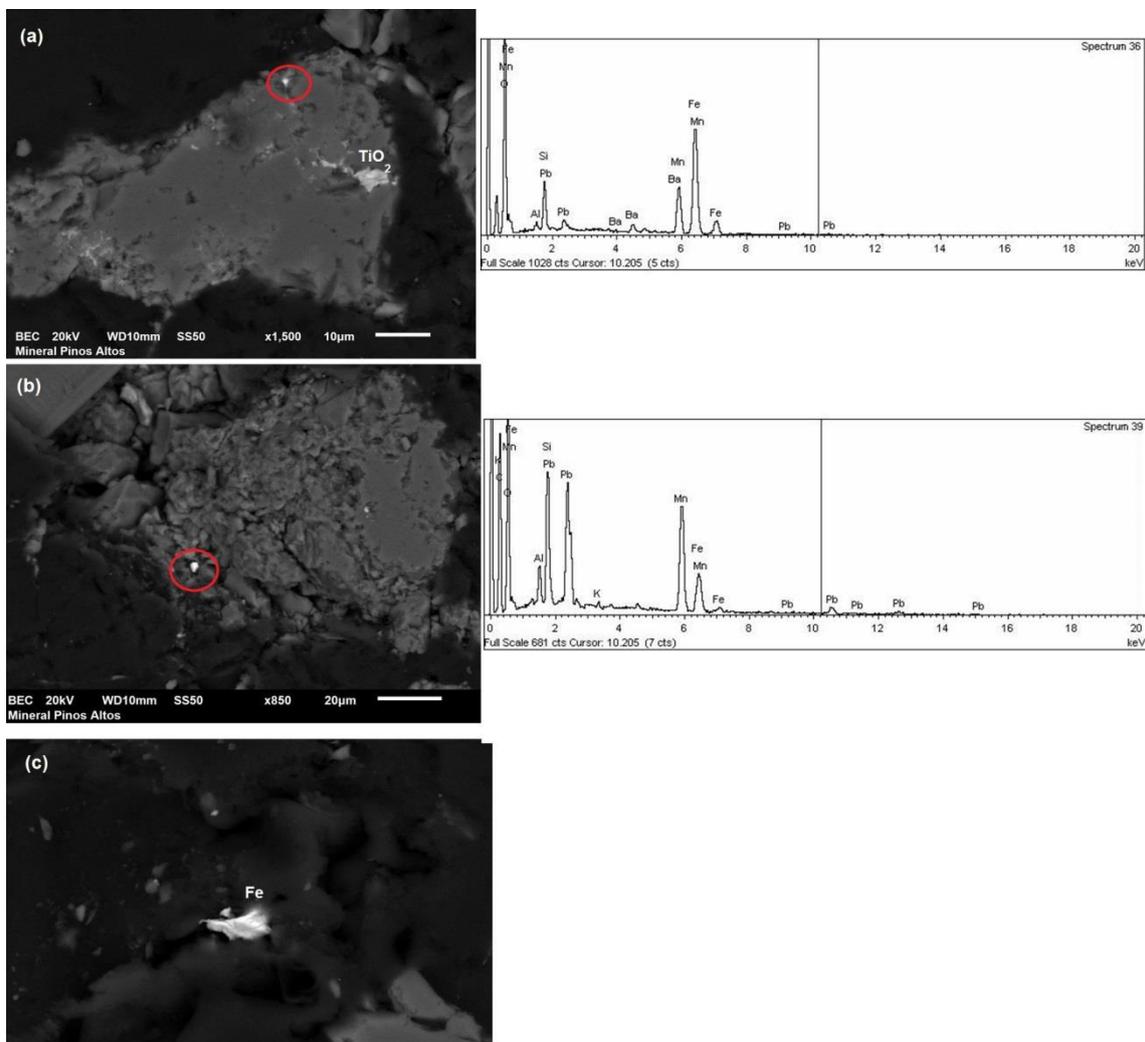


Figura 5.3. SEM del mineral de Pinos Altos (a) y (b) fases de Psilomelano $[(Ba, H_2O)Mn_5O_{10}]$ ocluidas en cuarzo y (c) Partícula de Fe metálico.

Caracterización de minerales con plata ocluida y su estudio de liberación con el tratamiento con polioles

Andrea M. Bautista Cruz

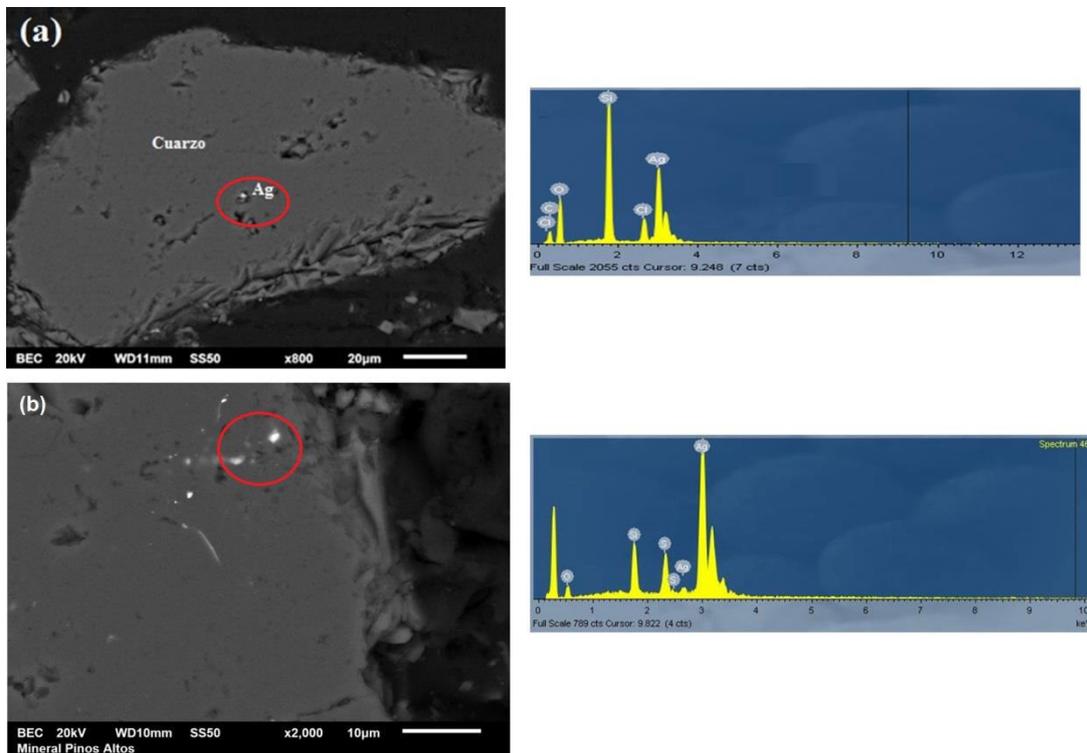


Figura 5.4. SEM del mineral de Pinos Altos, fases mineralógicas de plata ocluidas en cuarzo: (a) AgCl y (b) Ag₂S

Las Tablas 5.2 y 5.3, resumen la composición química del mineral obtenido por fluorescencia de rayos X y la reconstrucción mineralógica del mineral de Pinos Altos en estudio.

Tabla 5.2. Caracterización Química del mineral por fluorescencia de rayos-X.

	[ppm]										
	Ni	Cu	Ag	Au	Al	Mn	Fe	K	Ti	Si	O
PA	ND	27.6	ND	16.2	58600	1300	43500	44400	2190	282000	567000

OND: No detectado (Fuera del límite de cuantificación)

Tabla 5.3. Reconstrucción mineralógica del Jal de Pinos

Fase Mineralógica	Cuarzo SiO ₂	Sanidina KAlSi ₃ O ₈	Anortita CaAl ₂ Si ₂ O ₈	Ilmenita FeTiO ₃	Fe ₂ O ₃	Psilomelano BaMn ₅ O ₁₀	Calcopirita CuFeS ₂	Otros Zn, Pb, Bi, Ag y Au
%	32.21	35.21	12.56	0.69	5.85	0.271	0.008	13.2

Caracterización Físico-Química y Mineralógica del Jal Pinos Altos Tratado con Triisopropanolamina (PA-tris)

La disolución de la matriz sílice del mineral de Pinos Altos, se realizó bajo las condiciones determinadas por Morales y col. [] de acuerdo a la reacción 5.1; bajo una relación SiO₂:Diol de 1:3 y un 3 % de KOH a 220°C por 1h. Dicho tratamiento genera la decoloración de la muestra, sugiriendo la eliminación de una gran parte de los óxidos de hierro presentes en el Jal (Figura 5.5).

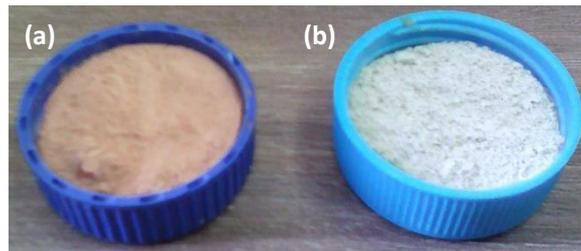
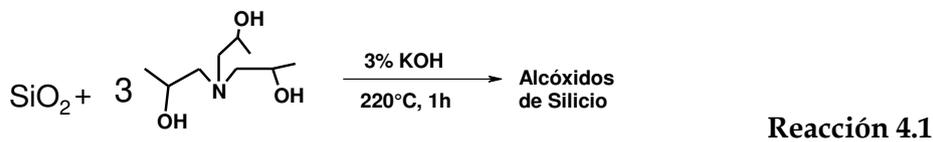


Figura 5.5. (a) Jal de Pinos Altos y (b) Jal de Pinos Altos tratado con Triisopropanolamina.

La caracterización por DRX del Jal tratado (PA-tris) se muestra en la Figura 5.6, en donde se muestra la reducción en la intensidad del pico característico de la fase de anortita en el mineral, siendo ésta la especie mayoritaria de sílice que reacciona con la tri-isopropanolamina.

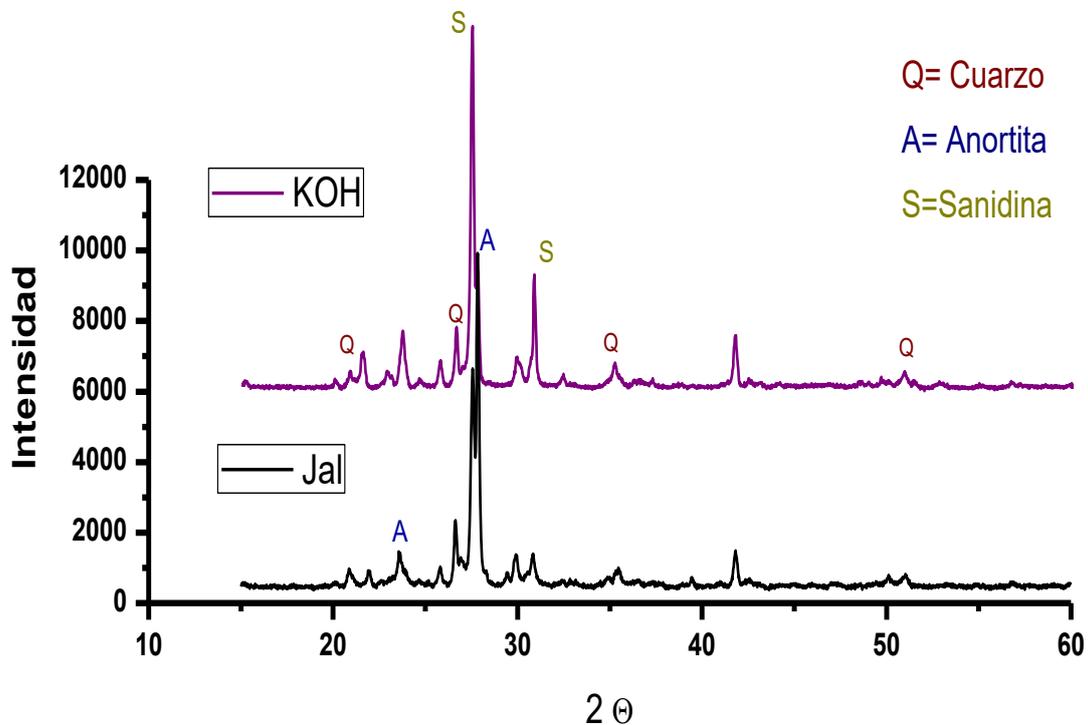


Figura 5.6. Caracterización por DRX del PA-tris.

La Figura 5.7, muestra una micrografía por SEM-EDS de la muestra de PA-tris, en donde se observa una muestra de tamaños no homogéneos, con partículas de cuarzo grandes de 121 μm hasta partículas pequeñas de 3.5 μm . Se observan algunas partículas metálicas libres (piritas, esfalerita, bismuto) que originalmente se encontraban ocluidas en la matriz de cuarzo (Figura 5.7a). En la figura 5.7b, se muestra una partícula de cuarzo de 117 μm , en donde puede observarse los bordes de la partícula disgregados así como una superficie extremadamente porosa, la formación de estos poros se sugiere que es ocasionado por la disolución de las fases metálicas ocluidas en la matriz con la triisopropanolamina. Estas micrografías pueden sugerir la factible penetración de la disolución de cianuro para la recuperación de la plata aun ocluida en la matriz de cuarzo.

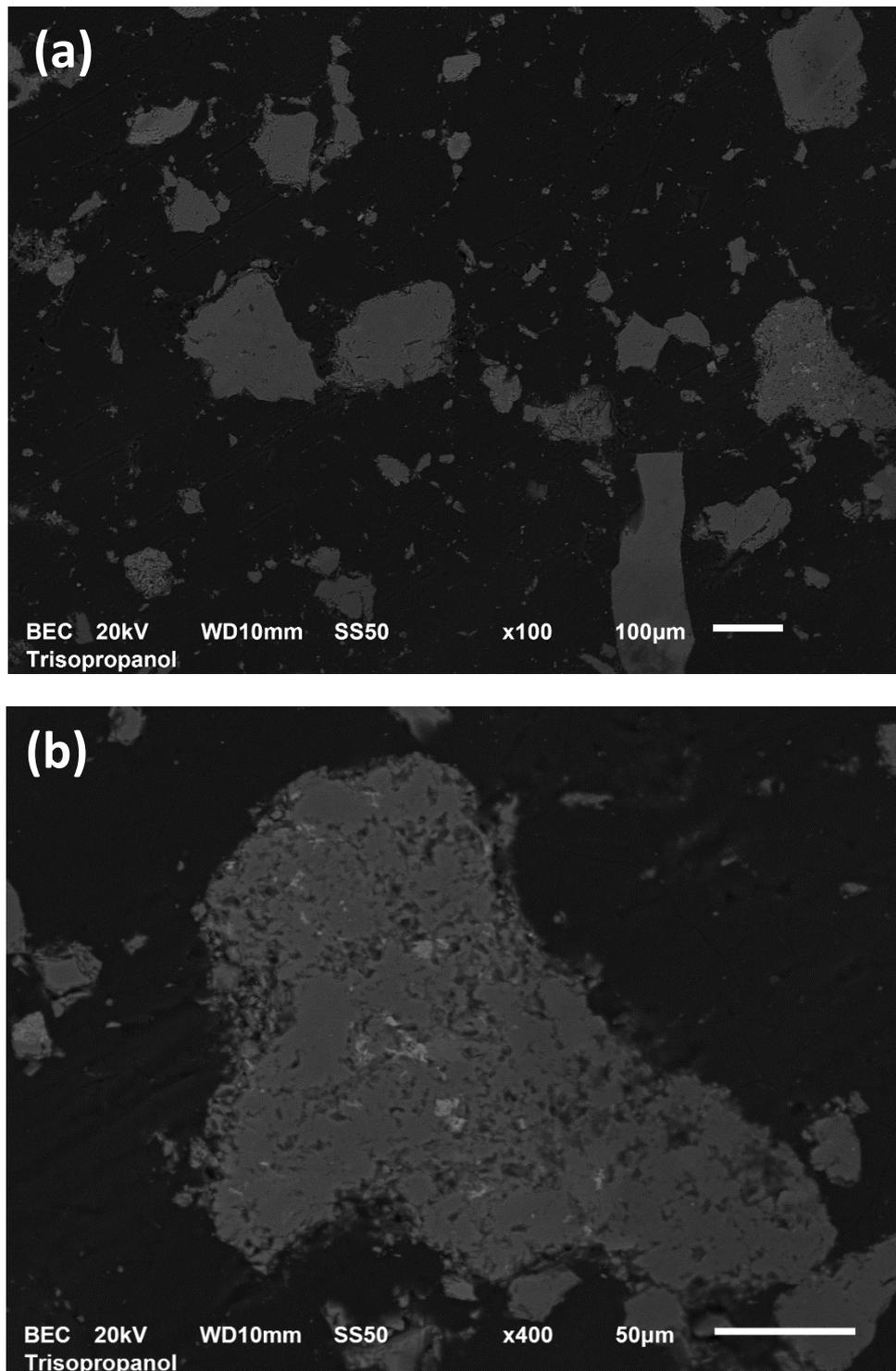


Figura 5.7. SEM del mineral PA-tris

Caracterización de minerales con plata ocluida y su estudio de liberación con el tratamiento con polioles

Andrea M. Bautista Cruz

En la Figura 5.8, puede observarse diversas partículas de plata libre en un tamaño promedio de $1\mu\text{m}$, en la Figura 5.8a, se observan una partículas de AgCl libre y algunas partículas de AgCl de menor tamaño aun ocluidas en la matriz de cuarzo; la Figura 5.87b muestra una partícula de Ag_2S libre entre los bordes de dos partículas de cuarzo disgregados; en forma similar las Figuras 5.8 c y d muestran partículas de Freibergita libres, entre pequeñas partículas de cuarzo dispersas, estas imágenes sugieren la liberación de las partículas por el rompimiento de la matriz, ocasionado posiblemente por su disolución parcial con la triisopropanolamina, sugiriendo la posible cianuración de dichas partículas.

Algunas de las fases metálicas libres que pudieron observarse en la muestra, son fases de óxidos de plomo, pirita, esfalerita, titania y bismuto, así como algunas tierras raras como La y Ce. En la Figura 5.9, se observa la SEM de partículas de pirita y esfalerita en tamaños de 2.5 y $1.8\mu\text{m}$ entre las fases de cuarzo craqueladas por el tratamiento (Figura 5.9a), así como partículas de bismuto y esfalerita en tamaños de 0.8 - $2.5\mu\text{m}$ (Figura 5.9b), partícula de arsenopirita de $2.2\mu\text{m}$ (figura 5.9c) y una partícula de titania de $1.3\mu\text{m}$ (Figura5.9 d). Cabe mencionar que no se observaron fases de manganesio y en proporción una muy baja presencia de óxidos de hierro que eran fases relativamente abundantes en el mineral sin tratar.

Caracterización de minerales con plata ocluida y su estudio de liberación con el tratamiento con polioles

Andrea M. Bautista Cruz

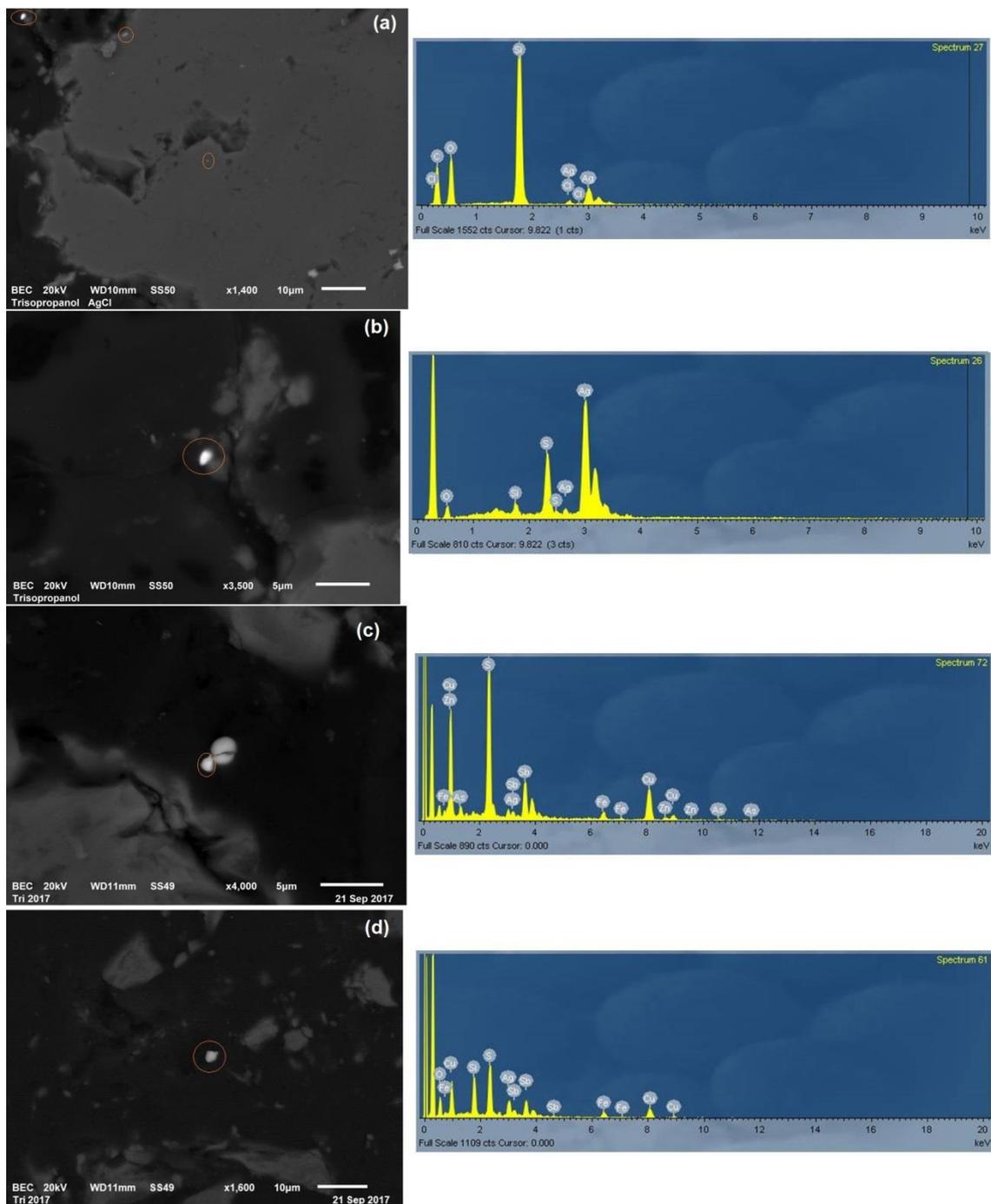


Figura 5.8. SEM del mineral PA-tris, fases mineralógicas de plata libreo: (a) AgCl, (b) Ag₂S y (c), (d) Ag₆Cu₄Fe₂Sb₄S₁₃

Caracterización de minerales con plata ocluida y su estudio de liberación con el tratamiento con polioles

Andrea M. Bautista Cruz

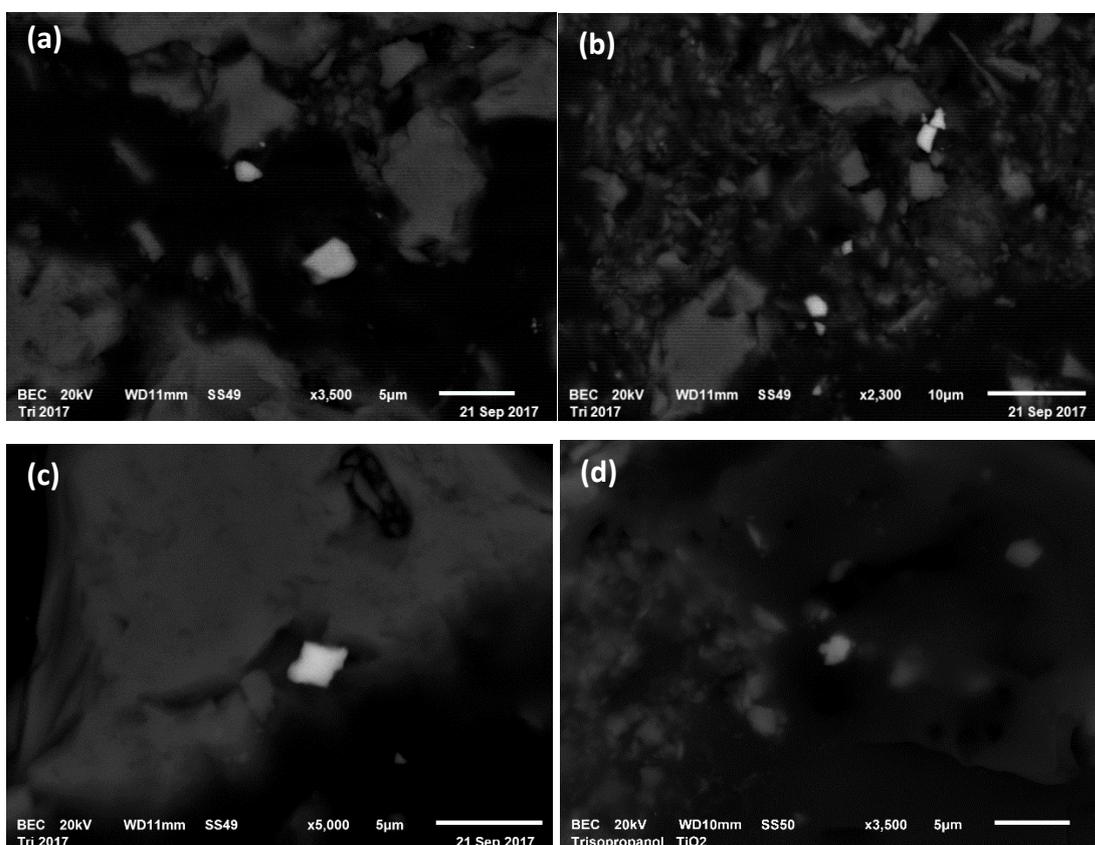


Figura 5.8. SEM del mineral PA-tris; (a) Partículas de Pirita y esfalerita, (b) Partículas de bismuto y esfalerita, (c) Partícula de arsenopirita y (d) Partícula de Titania.

La caracterización de la composición química del mineral PA-tris por fluorescencia de rayos-X, se muestra en la Tabla 5.4 y la composición mineralógica obtenida por DRX y SEM-EDS, se resume en la Tabla 5.5.

Tabla 5.5. Caracterización química del PA-tris por fluorescencia de rayos-X

	Ppm										
	Ni	Cu	Ag	Au	Al	Mn	Fe	K	Ti	Si	O
PA-tris	18.4	97.1	20.6	11.4	31500	345	2960	26000	1130	372000	565000

La reconstrucción mineralógica es resumida en la Tabla 5.6; en donde puede observarse la disolución mayoritaria de las fases de silica de anortita y sanidina en un 44.7 y 47.4 % respectivamente, así como la disolución cuantitativa del hierro en la forma de ilmenita y como óxido en un 92.9 % y de manganeso (psilomelano) en un 89.7% de la composición.

Caracterización de minerales con plata ocluida y su estudio de liberación con el tratamiento con polioles

Andrea M. Bautista Cruz

Tabla 5.5. Composición mineralógica del PA-tris

Composición Mineralógica			Ganga
Ag	Querargirita (AgCl) Acantita (Ag ₂ S) Freibergita (Ag ₆ Cu ₄ Fe ₂ Sb ₄ S ₁₃)	2 μm	Cuarzos SiO ₂ [58μm] Aluminio Silicatos de Ca, Mg, K (sanidina, anortita)
Fe, Ti, Zn, Bi, Mn, Cu	Óxido de Hierro (Fe ₂ O ₃) Pirita (FeS) Titania (TiO ₂) Calcopirita (CuFeS ₂) Psilomelano [(Ba, H ₂ O)Mn ₅ O ₁₀]	Arsenopirita (FeAsS) Esfalerita (ZnS) Bismuto (Bi)	

Tabla 5.6. Reconstrucción mineralógica del PA-tris

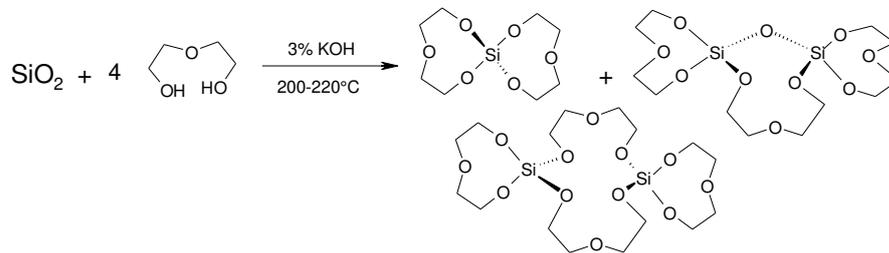
Fase Mineralógica	%	
	PA	PA-tris
Cuarzo (SiO ₂)	32.21	64.73
Sanidina (KAlSi ₃ O ₈)	35.21	18.53
Anortita (CaAl ₂ Si ₂ O ₈)	12.56	6.95
Ilmenita (FeTiO ₃)	0.694	-
Óxidos de Hierro (Fe ₂ O ₃)	5.85	0.413
Psilomelano (BaMn ₅ O ₁₀)	0.271	0.0718
Calcopirita (CuFeS ₂)	0.008	0.028
Titania (TiO ₂)	-	0.188
Otros (Zn, Pb, Bi, Ag y Au)	13.19	9.09

Caracterización Físico-Química y Mineralógica del Jal Pinos Altos Tratado con Dietilenglicol (PA-diet)

La reacción 5.2, muestra la reacción de disolución de la sílice con el dietilenglicol, propuesto como sistema de disolución de la matriz silíceo en la muestra de jales de Pinos Altos (PA). El mineral tratado con el dietilenglicol (PA-diet), muestra una disminución en la coloración rojiza que sugiere la disolución parcial de los óxidos de hierro en la muestra; la caracterización de la muestra por microscopía electrónica de barrido, mostró, la presencia de una muestra no homogénea en tamaños con una gran cantidad de partículas de cuarzo quebradas y partículas metálicas libres (bismuto, titania, zinc y Fe₃O₂) (Figura 5.9). Como se mencionó la distribución de tamaños no es homogénea y se observan partículas pequeñas de 285.7 nm hasta partículas de 100μm. También se observan partículas de silicatos quebradas o disgregadas.

Caracterización de minerales con plata ocluida y su estudio de liberación con el tratamiento con polioles

Andrea M. Bautista Cruz



Reacción 5.2

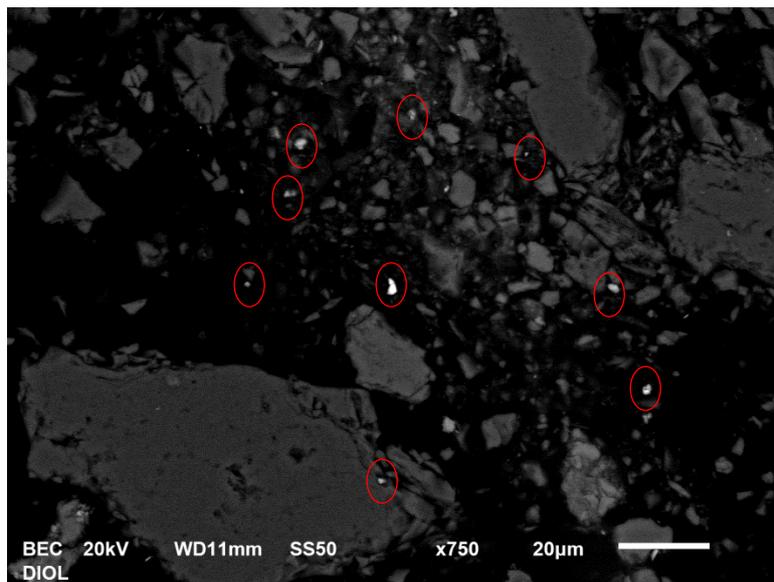


Figura 5.9. SEM del mineral PA-diet. Se resaltan en círculos rojos algunas partículas metálicas libres en la muestra.

La Figura 5.10, muestra una partícula de plata libre (Ag_3CuS) de $1.75 \mu\text{m}$ entre partículas de cuarzo quebradas por el tratamiento con el diol.

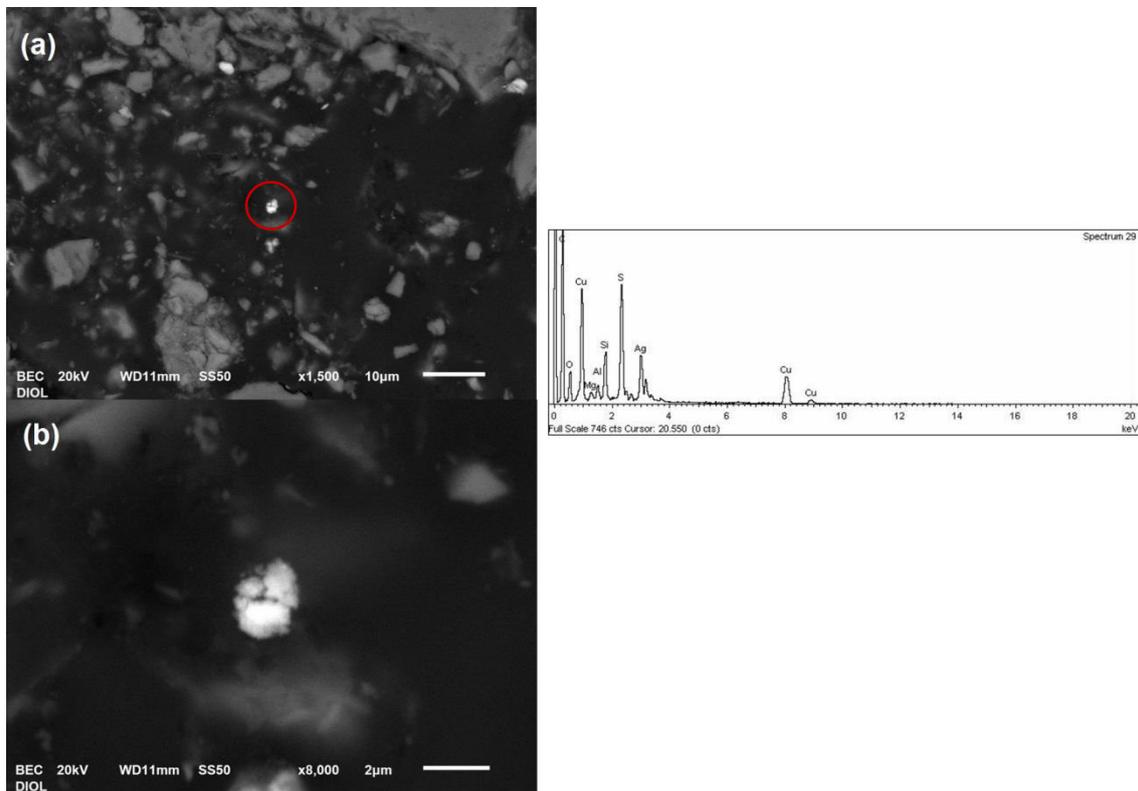


Figura 5.10. SEM del mineral PA-diet. (a) Partícula de plata (Ag_3CuS) a 1500 aumentos y (b) partícula de plata a 8000 aumentos.

En la Figura 5.11, se muestra tres partículas libres de oro diferentes de tamaños promedio de 550nm; las partículas de la Figura 5.11 a y c, se muestran entre fracciones de cuarzo que provienen del fraccionamiento de los cristales de cuarzo provocado por el tratamiento con el diol; mientras que la Figura 5.11 b, muestra una partícula de oro en el borde de una partícula de cuarzo fraccionada. Estas imágenes demuestran la factibilidad de la liberación de dichas partículas ocluidas en el cuarzo por el tratamiento con el diol, el cual provoca el fraccionamiento de los cristales de cuarzo por la disolución parcial de las fases de silica, principalmente los silicatos que se encuentran principalmente en los bordes de las partículas de cuarzo y en el interior de las mismas.

Caracterización de minerales con plata ocluida y su estudio de liberación con el tratamiento con polioles

Andrea M. Bautista Cruz

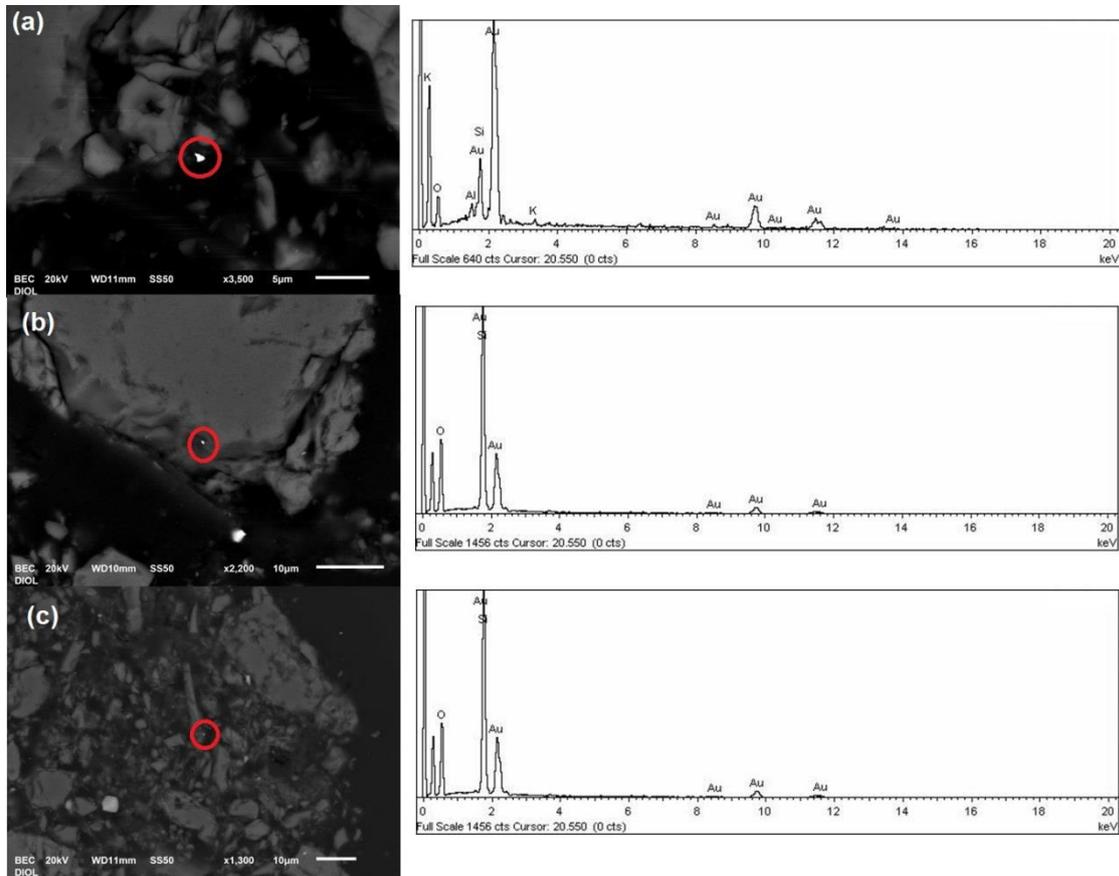


Figura 5.11. SEM del mineral PA-diet. (a) Partícula de Au entre el cuarzo fraccionado, (b) partícula de Au en el borde de un cuarzo fraccionado y (c) Partícula de Au entre el cuarzo fraccionado.

La caracterización química del mineral PA-diet por fluorescencia de rayos X, se resume en la Tabla 5.7, en donde se puede observar la disolución o extracción principalmente de las especies de Mn, Fe y Ti. El hierro es eliminado en un 81%, mientras que el Mn y Ti se eliminan en un 45%, los silicatos de potasio son disminuidos en un 42% (Figura 5.12).

Tabla 5.6. Composición Química del mineral PA-diet determinada por fluorescencia de rayos X.

	Ag	Au	Al	Mn	Fe	Ni	Cu	K	Ti	Si	O
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
PA	ND	16.2	58600	1300	43500	ND	27.6	44400	2190	282000	567000
PA-Dieg	31.9	11.1	37400	634	8040	10.7	66.2	25800	1200	374000	552000

Caracterización de minerales con plata ocluida y su estudio de liberación con el tratamiento con polioles

Andrea M. Bautista Cruz

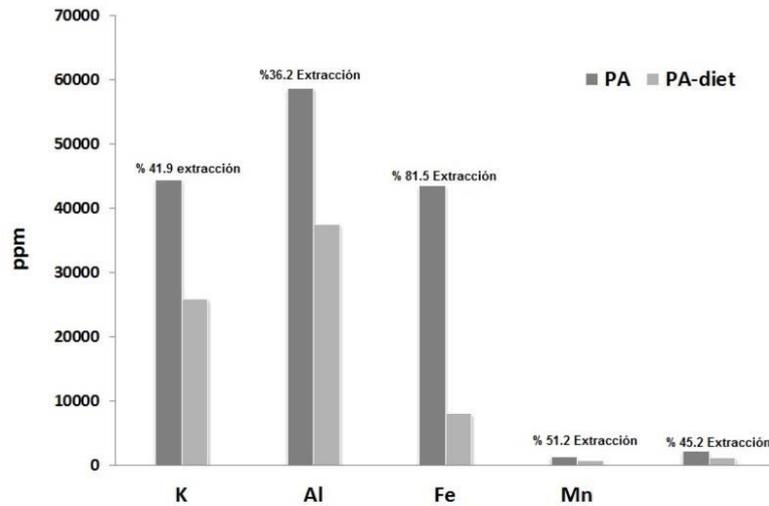


Figura 5.12. Porcentaje de extracción de los principales componentes metálicos del mineral (PA) con el dietilenglicol.

La Tabla 5.8, resume la reconstrucción mineralógica del mineral PA-diet, en donde en forma similar al tratamiento con la triisopropanolamina, se observa la disolución preferencial de las fases de anortita, sanidina, psilomelano y óxidos de hierro así como la disolución de la ilmenita presente en el mineral.

Tabla 5.8. Composición Mineralógica del mineral PA-diet.

Fase Mineralógica	%	
	PA	PA-diet
Cuarzo (SiO ₂)	32.21	63.88
Sanidina (KAlSi ₃ O ₈)	35.21	18.39
Anortita (CaAl ₂ Si ₂ O ₈)	12.56	10.04
Ilmenita (FeTiO ₃)	0.694	-
Óxidos de Hierro (Fe ₂ O ₃)	5.85	1.14
Psilomelano (BaMn ₅ O ₁₀)	0.271	0.132
Calcopirita (CuFeS ₂)	0.008	0.019
Titania (TiO ₂)	-	0.2
Otros (Zn, Pb, Bi, Ag y Au)	13.19	6.2

En la Figura 5.13, se muestran los porcentajes de disolución de las principales fases que reaccionan con los dioles en estudio, en donde se puede observar la disolución de la sandina en un 47.3% para ambos dioles y la de los Fe₂O₃ en un 93 y 80% para la triisopropanolamina y el dietilenglicol respectivamente, se observa que la triisopropanolamina disuelve en mayor porcentaje las fases de

Caracterización de minerales con plata ocluida y su estudio de liberación con el tratamiento con polioles

Andrea M. Bautista Cruz

anortita y psilomelano, por lo que se podría considerar que este diol permitirá una mayor recuperación de la plata y el oro que el dietilenglicol.

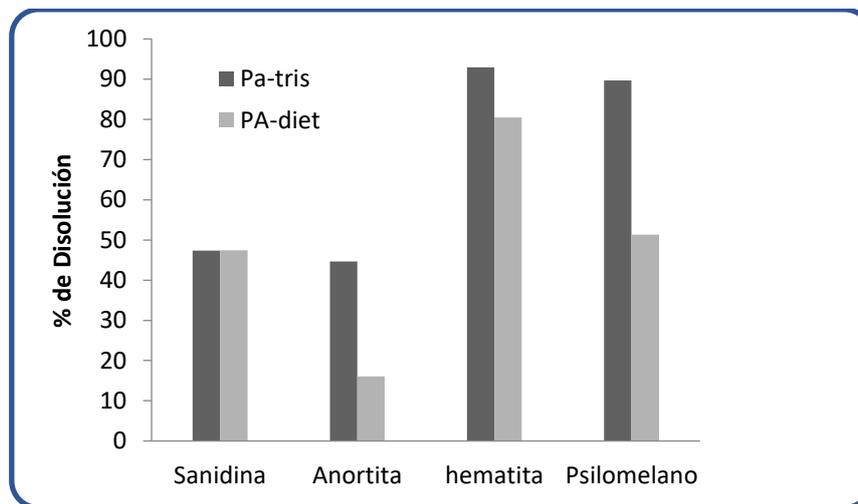


Figura 5.14. Porcentaje de disolución de las distintas fases de la matriz del mineral de Pinos Altos con triisopropanolamina y el dietilenglicol.

Estudios de la Viabilidad de la Recuperación del Oro y/o Plata Ocluida en Cuarzo en Minerales Tratados con Triisopropanolamina y Dietilenglicol

La viabilidad de la recuperación de los metales preciosos en los minerales tratados con los polioles en estudio, se evaluó mediante cianuración de los mismos bajo condiciones estándares a 0.5% de NaCN, un 42% de sólidos, pH de 11 y por 72 h; la Figura 5.15, muestra los porcentajes de recuperación de oro y plata para ambos tratamientos y en la Tabla 5.9, se resumen las leyes observadas en dicho tratamiento. Se puede observar una recuperación considerable del oro con ambos tratamientos por encima del 66%, sin embargo la recuperación de la plata se favorece con el tratamiento con la triisopropanolamina que permite una recuperación del 32%. La menor recuperación de la plata se debe a que las partículas de esta en tamaños nanométricos (<500nm) permanecen ocluidos en las matrices de cuarzo. El tratamiento de las matrices con dichos polioles, permite la disolución de fases de silicio (sanidina y anortita) y fases metálicas de hierro y manganeso como ya se mencionó con anterioridad, de acuerdo a los estudios por SEM, se ha observado que el craquelamineto o disgregación de la matriz de cuarzo se debe a la disolución de las fases de silicatos y de las fases metálicas en los bordes y ocluidas en la matriz, por lo que podría considerarse que la mayor disolución de las fases metálicas favorece la liberación de los metales

Caracterización de minerales con plata ocluida y su estudio de liberación con el tratamiento con polioles

Andrea M. Bautista Cruz

ocluidos, en este sentido el poliol que favorece la mayor disolución de fases metálicas es la triisopropanolamina, el cual presenta la mayor recuperación de plata.

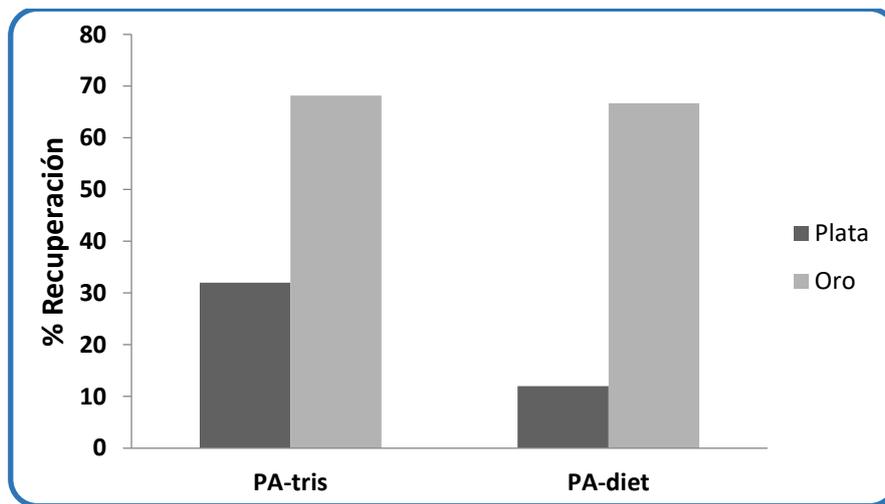


Figura 5.15. % Recuperación de Oro y Plata del Mineral de Pinos Altos Tratado con Dietilenglicol (PA-diet) y Triisopropanolamina (PA-tris)

Tabla 5.9. Leyes de Cabeza y Cola del Mineral de Pinos Altos tratado con los Polioles en Estudio.

	grTon ⁻¹				
	PA	PA-diet cabeza	PA-diet Cola	PA-tris cabeza	PA-tris Cola
Au	0.3	0.3	0.1	54.3	36.6
Ag	56.5	56.5	49.7	0.44	0.14

CAPÍTULO VII. PERSPECTIVAS Y CONCLUSIONES

El tratamiento de las colas de cianuración del Distrito de Pinos Altos, que presenta un alto contenido de plata y oro ocluido en matrices de sílice, 56 y 0.3 gTon⁻¹ respectivamente; mostró la presencia de la plata en fases de Querargirita (AgCl), Acanita (Ag₂S) y Freibergita (Ag₆Cu₄Fe₂Sb₄S₁₃), así como la presencia de fases de manganeso que suelen deprimir la plata en el proceso de cianuración. El tratamiento de estos minerales con dietilenglicol y triisopropanolamina, mostró una disolución óptima de la matriz a un 5 y 3 % de KOH respectivamente para ambos dioles y una relación SiO₂:Diol de 1:3, así como un tiempo máximo de tratamiento de 60 minutos a 200°C.

El tratamiento con los polioles mostró la disolución de fases de silicio como fueron la anortita y sanidina, así como fases metálicas principalmente de hierro (Fe₂O₃) y fases de manganeso. La disolución del manganeso en el mineral, disminuye la posible depresión de la plata en el proceso de cianuración.

Los estudios por SEM de los minerales tratados con los polioles, mostraron la factibilidad de la desoclusión de la plata y el oro en ambos tratamientos, sin embargo la plata en tamaños nanométricos (invisible) no logra desocluirse totalmente, observándose solamente una liberación parcial del metal. La liberación de la plata se asocia al rompimiento de los cristales por la disolución de las fases de hierro y manganeso ocluidas en los cristales de cuarzo que permiten el fraccionamiento de los mismos.

Como ya se mencionó ambos tratamientos permiten una liberación parcial de la plata, presentando fases de plata ocluida en tamaños inferiores a los 500 nm; sin embargo la recuperación que se observa con ambos tratamientos fue moderadamente buena de alrededor de un 68% del oro presente en el mineral para ambos polioles y de un 32 y 12 % de la plata para el tratamiento con triisopropanolamina y dietilenglicol respectivamente. Estos estudios sugieren una mayor eficacia en la liberación de la plata con la triisopropanolamina que con el dietilenglicol.

***Caracterización de minerales con plata ocluida y su estudio de liberación
con el tratamiento con polioles***

Andrea M. Bautista Cruz

Como perspectivas del proyecto se tiene un estudio del tratamiento a tiempos prolongados para evaluar la posible liberación de la plata en tamaños manométricos.

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.

Caracterización de minerales con plata ocluida y su estudio de liberación con el tratamiento con polioles

Andrea M. Bautista Cruz

- 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.

Caracterización de minerales con plata ocluida y su estudio de liberación con el tratamiento con polioles

Andrea M. Bautista Cruz

- 27.-Huheey James E., Keiter Elen A., Keiter Richard L. ***Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity***; Harper Collins College Publischer; 4 edición (1993): Capítulos 10,11 y 18.
- 28.-Cotton Albert F., Wilkinson Geoffrey. ***Advanced Inorganic Chemistry A Comprehensive Text***. Interscience Publishers; 3^{er} Edición (1972): páginas 1044-1055.
- 29.-Scherbaum F., Grohmann A., Huber B., Krüger C., Schmidbaur H., ***Angew. Chem. Int. (1988) 27: 1544-1546.***
- 30.-Gasparriini Claudia ***Gold and Other Precious Metals***; Springer-Verlang (1993) Primera Edición; Hong Kong.
- 31.-Díaz Mauriño C. ***Iniciación Práctica a la Mineralogía***; Primera Edición, Editorial Alhambra (1976).
- 32.-John O. Marsden and C. Lain House; ***The Chemestry of Gold Extraction” society for Mining, metallurgy, and exploration. Inc.(SME)***. Littleton, Coloradon (2006). Capitulo 2; ore deposits and process mineralogy. Pag 19.
- 33.-Adams M.D; ***Advances in Gold Ore Processing” series Editor B.A. Wills. Development in Mineral Processing***. El Servier. Perth, Western Australia (2005). Capitulo 2. Mineralogical investagation of gold ores. Pag 121. SL Chyssoulis and J. Mc Mullen. Barrick Gold Corporation, Toronto, Canada.
- 34.-Fathi Habashi. ***Handbook of Extractive Metallurgy*** Wiley-VCH Karin Sara, Ilse Bedrich. Canada (1997).Volume II- Prociuous Metals-Gold. Pag 1183.
- 35.-United States Patent, Patent Number: 5,440,011, Date of Patente: Aug.8, 1995.
- 36.-United States Patent, Patent Number: 5,216 ,155, Date of Patente:Jun.1, 1993.
- 37.-United States Patent, Patent Number: 5,099,052, Date of Patente: Mar.24, 1992.
- 38.-Y. Ono, M. Akiyama, E. Suzuki, ***Direct Synthesis of Tetraalkoxysilanes from Silica by Reaction with Dialkyl Carbonates***; ***Chem. Mater., (1993) 5:442***

39.-L. N Lewis, F. J. Schattenman, T. M. Jordan, J. C. Carnahan, W. P. Flanagan, R. J. Wroczynski, J. P Lemmon, J. M Anostario, M. Othon, **Reaction of Silicate Minerals To Form Tetramethoxysilane**, *Inorg. Chem.*, (2002) 41, 2608

40.-C. Mehrotra; **The Reaction of the Alkoxides of Titanium, Zirconium and Hafnium with Esters**, *J. Ame. Chem. Soc.*, (1953) 76: 2266

41.-Peppard, W. Brown, W. Johnson; **Transesterification Reactions of Alkyl Silicates** *J. Ame. Chem. Soc.* (1946) 68: 77

42.-United States Patent, Patent Number: 4,924,022, Date of Patente: May. 8, 1990.

43.-United States Patent, Patent Number: 6,005,131, Date of Patente: Dec. 21, 1999.

44.-United States Patent, Patent Number: US 2002/0123640 A1, Date of Patente: Sep. 5, 2002.

45.-United States Patent, Patent Number 4,717,773:, Date of Patente:Jan. 5,1988

46.-United States Patent, Patent Number: 4,824,985, Date of Patente: Apr. 25, 1989

47.-G. Ossenkamp,T. Kemmitt, H. Johnston; **Toward Functionalized Surfaces through Surface Esterification of Silica**, *Langmuir* (2002)18: 5749

48.-Coronado-Azuela Víctor, Elorza-Rodríguez E., Salzar-Hernández C, Salazar Hernández M. M., **Cianuración de plata ocluida en matrices de cuarzo** *Geomimet*, (2016) 320: 23-27

49.-Coronado Azuela Víctor Fernando **Estudio de la Disolución de la Matriz Silíceas de Minerales con Oro Ocluido con Dietilenglicol** Tesis para obtener el Título de Ingeniero Metalurgico (2015), Universidad de Guanajuato.

50.-Morales Ramírez Mariano Emmanuel **Efectos de la Disolución del Cuarzo en Minerales con Plata Ocluida** Tesis para obtener el Título de Ingeniero Metalurgico (2017), Universidad de Guanajuato.

51.-Morales Ramírez Mariano E., Salazar-Hernández Ma. Mercedes, Elorza-Rodríguez Enrique **Evaluación del Tipo de Base en la Disolución de la Matriz Silíceas en Minerales de Oro y Plata Ocluida en Sílice** *Jóvenes en la Ciencia Revista de Divulgación Científica* (2016) 2(1): 1328-1333.