



UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO

DIVISIÓN DE INGENIERÍAS CAMPUS GUANAJUATO

Departamento de Ingeniería en Minas, Metalurgia y Geología

*Estudio de la Dilución de la Matriz Silíceea de Minerales
con Oro Ocluído con Díetilenglicol*

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO METALÚRGICO

PRESENTA:

VÍCTOR FERNANDO CORONADO AZUELA

DIRECTORES DE TESIS

Ma. Mercedes Salazar Hernández

GUANAJUATO, GTO.

Junio del 2015

DECLARATORIA

Por medio de la presente me responsabilizó de la autenticidad y originalidad del presente trabajo titulado:

Estudio de la Dilución de la Matriz Silíceea de Minerales con Oro Ocluido con Dietilenglicol

Realizado por el C. Víctor Fernando Coronado Azuela, para obtener el grado de Ingeniero Metalúrgico; dicho trabajo fue realizado en el Departamento de Ingeniería en Minas, Metalurgia y Geología de la División de ingenierías del Campus Guanajuato de la Universidad de Guanajuato.

Agradecemos a la Dirección de Apoyo a la Investigación y al Posgrado (DAIP) de la Universidad de Guanajuato por el apoyo otorgado para la realización del proyecto "Extracción de oro encapsulado en matrices de sílice: "Estudio de la disolución de la matriz silíceea con polioles" (convocatoria institucional de apoyo a la investigación 2014, proyecto 427/2014)



Ma. Mercedes Salazar Hernández

Director de Tesis

Dedicatoria Personal.

Dedico esta tesis a mis Padres, Claudia Noemí Azuela Sánchez y Víctor Coronado Hernández que fueron un gran apoyo emocional y económico durante el tiempo de toda la carrera y el tiempo que llevo hacer la tesis.

A mis Abuelos quienes me apoyaron todo el tiempo.

A mis amigos Alan, Josué, Hugo y mi novia quienes fueron un gran apoyo emocional y alentaron para continuar, cuando parecía que me iba a rendir.

A la familia Pérez López quienes me apoyaron económicamente y en especial a Emmanuel quien fue el que convenció a sus padres de otorgar esa beca que duro toda la carrera.

A mis maestros Mercedes, Carmen y Elorza quienes nunca desistieron al enseñarme, aun sin importar que muchas veces no ponía atención en clase, a ellos que continuaron depositando su esperanza en mí.

Para ellos es esta dedicatoria de tesis, pues es a ellos a quienes se las debo por su apoyo incondicional.

AGRADECIMIENTOS

Al finalizar un trabajo tan arduo y lleno de dificultades en el desarrollo de investigación en la cual lleva tiempo, esfuerzo y mucha paciencia, por fin se llega a su final donde se verán los resultados. Gracias a todos los implicados en mis estudios sean padres, abuelos, hermanos, profesores y amigos. La tesis para mí era una forma de titulación que en ningún momento me imagine poder llegar, pero ahora en este momento me siento feliz y con mucha satisfacción de que puede lograrlo.

Primero gracias a mis padres y abuelos que me ayudaron de todas las maneras posibles para poder llegar a este objetivo que desde que comenzó

la preparatoria , tenía en mente este gran logro que poco a poco fue tomando forma. Estuvo lleno de vivencias que nunca se olvidaran y que formaran parte de mi vida.

Por ello, es para mí un verdadero placer utilizar este espacio para ser justo y consecuente con ellas, expresándoles mis agradecimientos a mis padres y abuelos que nunca me dejaron de sin comer, casa, vestir y con sus siempre buenos deseos y palabras de aliento, también agradeciendo a la familia Pérez López que siempre con los mejores deseos me ayudaron en la carrera de manera económica.

Debo agradecer de manera especial y sincera al Profesor Dra. María Mercedes Salazar Hernández por aceptarme para realizar este proyecto de tesis bajo su dirección. Su apoyo y confianza en mi trabajo y su capacidad para guiar mis ideas ha sido un aporte invaluable, no solamente en el desarrollo de esta tesis, sino también en mi formación como investigador.

Dr. Enrique Elorza por su importante aporte y participación activa en el desarrollo de esta tesis. Por encima de todo, su disponibilidad y paciencia que hizo que nuestra investigación saliera de la manera planeada y con resultados favorables. No cabe duda que su participación ha enriquecido el trabajo realizado y, además, ha significado el surgimiento de una gran admiración y respeto.

En el transcurso me encontré con muchos profesores que siempre recordare y que nunca se me olvidaran tanto en conocimientos adquiridos como vivencia compartidas.

Debo destacar a mis hermanos de sangre como los de la universidad y novia que siempre estuvieron ahí, que fueron base fundamental en dar palabras de aliento en momentos difíciles y ayuda en todo momento en la terminación de la licenciatura que en ningún momento fue algo fácil ni mucho menos desaprovechada.

Pero esto no acaba llegan nuevas metas y nuevos sacrificios. Por ellos le doy gracias con toda la sinceridad y que siempre estarán conmigo.

CONTENIDOS

INDICE DE TABLAS	i
INDICE DE ESQUEMAS	ii
INDICE DE FIGURAS	iii
RESUMEN	iv
INTRODUCCION	1
<i>Hipótesis del Proyecto</i>	4
<i>Objetivos Generales del Proyecto</i>	5
<i>Justificación</i>	6
CAPÍTULO 1. MINERALOGÍA DEL ORO	7
CAPÍTULO 2. MENAS REFRACTARIAS	12
<i>Oxidación química por cloración</i>	15
<i>Oxidación química con HNO₃ (NITROX)</i>	15
<i>Oxidación Biológica o Bioquímica.</i>	16
<i>Oxidación bajo presión.</i>	17
CAPÍTULO 3. PROCESOS DE DISOLUCIÓN DE LA SÍLICE	19
<i>Sílice y sus transformaciones</i>	19
<i>Solubilidad de la sílice</i>	22
<i>Disolución de la sílice con polioles (compuestos orgánicos)</i>	24
CAPÍTULO 4. METODOLOGÍAS	27

<i>Efecto de la concentración de la base en la disolución de la matriz</i>	27
<i>Obtención de Muestra de Estudio</i>	27
<i>Determinación del tiempo óptimo de la reacción.</i>	29
<i>Determinación del tiempo de molienda para la reducción del tamaño de la partícula</i>	29
<i>Efecto del tamaño de la partícula en la disolución de la matriz</i>	30
<i>Caracterización físico-química del mineral tratado.</i>	30
<i>Estudios de la viabilidad de cianuración de muestras con oro incluido en matrices silíceas tratadas con dietilenglicol</i>	30
CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	31
<i>Disolución de la matriz silícea con dietilenglicol</i>	31
<i>Estudio cinético de la disolución de la matriz silícea y efecto del tamaño de la partícula en la disolución de la matriz.</i>	38
<i>Estudio de la viabilidad de la cianuración de minerales con oro y plata ocluida</i>	44
Conclusiones Generales	51
REFERENCIAS	52

Índice de Tablas

	Página
Tabla 3.1. Efecto de la presión en la disolución de la sílice	23
Tabla 5.1. Composición química del mineral de Batopilas Chihuahua.	37
Tabla 5.2. Composición química del Jal proveniente de Pinos Altos, Cahuisori Chihuahua	44
Tabla 5.3. Composición mineralógica del Jal proveniente de Pinos Altos, Cahuisori Chihuahua.	44
Tabla 5.4. Caracterización del contenido de oro y plata en el mineral de Pinos Altos Cahuisori Chihuahua, por ensayos en vía seca.	46

Índice de Esquemas

	Página
Esquema 2.1. Tratamientos para los minerales refractarios de oro-plata	13
Esquema 3.1. Mecanismo de reacción de la sílice con etilenglicol	25
Esquema 5.1. Posible interacción de los productos de reacción con la composición metálica del mineral	43
Esquema 5.2. Proceso de disolución de la matriz silíceica en minerales refractarios	50

Índice de Figuras

	Página
Figura 1 Efecto de la reducción del tamaño de la partícula en la liberación de caolín encapsulado en matrices de sílice	4
Figura 1.1. Asociación de minerales, según la clasificación de Amstutz	8
Figura 1.2. Asociaciones de minerales con trazas de minerales	9
Figura 1.3. Asociación de oro nativo alrededor de los granos de arsenopirita (A), polibasita encapsulada en galena (B), partículas de oro nativo encapsulado en calcopirita (C), partículas de oro nativo entre los granos de pirita (D), partículas de oro nativo a lo largo de micro-fracturas en los granos de pirita (E) y acantita distribuida en forma concéntrica en los granos de pirita (F)	9
Figura 1.4. Distribución poco uniforme de la concentración de oro a diferentes profundidades	10
Figura 1.5. Viabilidad en la cianuración del oro en A) Muestra oxidada con oro nativo en tamaños de 1-5 μm asociados a óxidos de hierro y silicatos y B) Muestra sin oxidar de oro nativo de tamaños entre 20-502 μm asociado a pirita	11
Figura 2.1. Transformaciones de la Pirita y Arsenopirita en los procesos de tostación	13
Figura 2.2. Mecanismos de bio-oxidación	17
Figura 2.3. Diagrama del proceso de operación para el tratamiento de menas refractarias mediante oxidación bajo presión	18
Figura 3.1. a) Estructura tetraédrica de la sílice y b) fases cristalinas	19
Figura 3.2. Transformación entre las fases cristalinas de la sílice	19
Figura 3.3. Efecto de la temperatura en la deshidratación de la superficie de SiO_2 .	21
Figura 3.4. Tipos de hidróxilos en la superficie de la sílice	21
Figura 3.5. Efecto de la temperatura y el pH en la solubilidad de la sílice	22
Figura 3.6. Reacciones de SiO_2 con polioles tales como el dietilenglicol, la N-fenildietanolamina y isopropildietanolamina	26
Figura 4.1. Sistema de reacción, para la disolución parcial de la matriz silíceo del mineral	27
Figura 4.2.- Resultados de pruebas de flotación nivel vidrio sobre muestra: (A) Análisis de colas ensayadas vs. Calculadas y (B) masa de concentrado contra recuperación de plata.	28
Figura 4.3.- Molino de bolas utilizado para los estudios de reducción de tamaño de partícula.	29

Figura 5.1. Efecto de la concentración de la KOH en la disolución de la matriz de SiO ₂ , en el mineral del distrito minero de Batopilas, Chihuahua.	32
Figura 5.2. DRX de los compuestos de silicio obtenidos a partir de sílice y dietilenglicol	32
Figura 5.3. Caracterización por FTIR del mineral de Batopilas Chihuahua: (a) FTIR en el intervalo de 4000-400 cm ⁻¹ y (b) FTIR en el intervalo de 2000-400 cm ⁻¹ .	33
Figura 5.4. FTIR comparativo del mineral sin tratar con dietilenglicol y el mineral tratado con el 0 y el 2 % de KOH a 220°C por 1 h.	34
Figura 5.5. FTIR comparativo del mineral sin tratar con dietilenglicol y el mineral tratado con el 5 y el 50 % de KOH a 220°C por 1 h.	35
Figura 5.6. Caracterización por microscopía óptica del mineral de Batopilas, Chihuahua	36
Figura 5.7. Caracterización por microscopía óptica del mineral de Batopilas, Chihuahua, tratado con dietilenglicol a 220°C por 1 h con el 4% de KOH	36
Figura 5.8. Caracterización por microscopía óptica del mineral de Batopilas, Chihuahua, tratado con dietilenglicol a 220°C por 1 h con el 50% de KOH.	37
Figura 5.9. % de extracción de Cu, Fe y Zn en el crudo de reacción.	38
Figura 5.10. Estudio cinético de la disolución de la matriz silicea con dietilenglicol en el mineral de Batopilas Chihuahua.	39
Figura 5.11. Efecto del tamaño de la partícula en la disolución de la SiO ₂ con etilenglicol	39
Figura 5.12. Estudio de la reducción de tamaño de la partícula de la mena de Batopilas Chihuahua, bajo molienda en seco en un molino de bolas de 8"x8".	40
Figura 5.13. Efecto del tamaño de la partícula en la disolución de la matriz	41
Figura 5.14. Efecto del Tamaño de la partícula en la velocidad de la disolución de la matriz.	42
Figura 5.15. % de Extracción del contenido metálico con el dietilenglicol	43
Figura 5.16. 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	45
Figura 5.17. Caracterización de especies de Mn por SEM-EDS. (a) Partículas de Quenselita en barras a 15000 aumentos, (b) partícula de Psilomelano-Criptomelano a 22000 aumentos, (c) Caracterización puntual de las partículas de Mn por EDS.	46
Figura 5.18. Estudio de la Cianuración del Jal de Pinos Altos Cahuisori Chihuahua, tratado con el dietilenglicol y sin tratar.	47
Figura 5.19. (a) SEM del mineral de Pinos Altos sin tratar, (b) y (c) SEM del mineral de Pinos Altos tratado con dietilenglicol.	48

Resumen

El presente trabajo, muestra el estudio de la disolución de la matriz silíceas en minerales con oro y/o plata ocluida con dietilenglicol en medio básico, como un posible pre-tratamiento para mejorar la extracción de los metales preciosos mediante cianuración.

El dietilenglicol, permite la máxima disolución de la matriz silíceas a 220°C con un 3% de KOH y con una relación SiO₂:Poliol de 1:8, estas condiciones favorecen una disolución del 15 % de la sílice. La KOH, favorece la des-protonación del poliol favoreciendo el ataque de este a la superficie de la sílice, la concentración de esta permite un máximo de disolución entre el 5-10% observándose un máximo de disolución del 35%, la disolución de la sílice decae entre el 10-15% mol de KOH, esto ocasionado por la pasivación de la superficie del mineral con el diol; sin embargo concentraciones altas de KOH >20%, muestran un aumento en la disolución de la sílice, observándose hasta el 50% de disolución con concentraciones de la base del 50%, este aumento se debe a la disolución de parte de los componentes metálicos presentes en el mineral. El estudio de la composición metálica en el crudo de reacción mostro una extracción del 6, 13 y 35 % del Cu, Fe y Zn presente en el mineral.

Estos resultados mostraron que el tratamiento del mineral con el dietilenglicol no solo permite la disolución parcial de la sílice en el sistema, si no también parte de los componentes metálicos presentes en este. La disolución de los diversos componentes metálicos puede llevarse a cabo por el

poliol o bien por los spirosilicatos que se forman en la reacción, los cuales presentan cavidades que potencialmente podrían actuar como éteres coronas.

La evaluación del efecto del tamaño de la partícula en la disolución mostró un aumento en la velocidad de la disolución de la matriz con el aumento del tamaño de la partícula, lo cual se vincula con el aumento en la extracción de los diversos componentes metálicos en el mineral, observándose por ejemplo para el caso del Zn una extracción del 18, 18 y 34 % a tamaños de 63, 100 y 150 μm .

La evaluación de la viabilidad de la extracción de los metales preciosos en el mineral tratado mostró una extracción del 83 y 90 % de la composición del Au y la Ag presente en el mineral, mientras que el mineral sin tratar mostró únicamente el 0 y el 17% de extracción para el Au y la Ag presente en el mineral sin tratar. Estos resultados muestran que la disolución parcial de la matriz silícea y de alguno de los componentes metálicos del mineral con el dietilenglicol, favorece la extracción de los metales preciosos en los minerales refractarios de oro y plata por oclusión de estos.

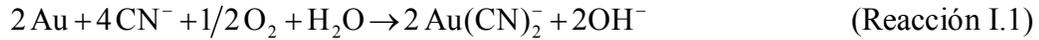
Introducción

INTRODUCCION

El beneficio de minerales de oro y plata, se realiza principalmente mediante procesos de flotación o cianuración. En general los esquemas de flotación de oro son utilizados para el beneficio de oro nativo y son relativamente simples; este proceso incluye etapas como: molienda en presencia de un promotor (A-404, A-31), acondicionamiento por espacio de 5 a 10 minutos con 50-300 g/ton de CuSO_4 , flotación a 35-40% de sólidos en peso en presencia de 25-50 g/ton de xantato amílico de potasio (XAP) y 60 g/ton de espumante. El CuSO_4 usado durante la flotación del oro libre, puede aumentar la recuperación del metal, reactivando aquellas partículas que se encuentran empañadas o bien estabilizando la espuma de manera que el oro acarreado entre los intersticios de burbujas no se pierda al emerger éstas a la interface líquido-aire.

La presencia de plata durante la flotación de oro ejerce un efecto positivo, tal y como lo sugiere Deventer y col. en sus experimentos de flotación con placas de plata-oro[1]; asimismo la morfología del oro libre puede afectar su habilidad para fijarse a las burbujas de aire, la cual generalmente se presenta como placas con una gran cantidad de crestas y valles[2,3]. Es importante señalar que el beneficio de estas menas mediante procesos simples de flotación, sólo puede realizarse en el caso de que el metal se presente libre o como asociación secundaria, y dado al hecho que en la actualidad la mayor parte de oro presente en las diversas menas del mundo se encuentra en forma de asociaciones complejas a minerales carbonatados, óxidos de cobre y sulfuros, ocasiona que este proceso sea poco viable o de bajo rendimiento.

El segundo proceso y el más utilizado en México y en la mayor parte del mundo para la extracción del oro y la plata de sus menas; es el llamado proceso de cianuración, el cual de acuerdo a Habashi, la viabilidad de la disolución del oro y la plata por cianuro fue primeramente demostrada por Forrest y MacArthur [4,5]. Este proceso es relativamente simple y económico, consiste únicamente en colocar durante un tiempo determinado (hasta 72 h), la mena en contacto con una disolución básica de NaCN en presencia de O_2 , que puede provenir de un sistema simple de aireación. La disolución del metal puede expresarse de acuerdo a la Reacción 1.



El mecanismo de esta reacción es de una naturaleza electroquímica [5] en la cual el oxígeno es reducido a iones hidroxilo y peróxido de hidrógeno, mientras que el oro se oxida y compleja con los iones cianuro del sistema. Las reacciones involucradas en este sistema se muestran en las Reacciones 2-5.

Reacciones Anódicas del Proceso de Cianuración:



Reacciones Catódicas del Proceso de Cianuración:



Además de las reacciones de interés también ocurren un gran número de reacciones colaterales las cuales básicamente causan la pérdida del cianuro (cianicidas). Especies tales como el ion sulfuro, antimonio y arsénico retardan la disolución de metales preciosos [6]. Por otro lado, las sales de metales como el plomo y talio en concentraciones de 10 mg/L, incrementan la velocidad de disolución del oro [7].

Como puede observarse, el proceso de cianuración es altamente dependiente de las impurezas y condiciones de operación. De acuerdo a Habashi, el mecanismo controlante de este proceso, es la difusión a través de la capa límite, y por ende dependiente o función de la concentración del oxígeno y del cianuro en la disolución [5]. En general, este proceso, es comparativamente simple y aplicable a muchas menas que contienen oro y plata; sin embargo, la velocidad de disolución del proceso es relativamente lenta, requiriéndose tiempos de residencia de hasta 96 horas. Una cianuración efectiva depende de mantener y conseguir condiciones tales como: liberación adecuada, concentraciones de cianuro y oxígeno suficientemente altas, y un medio alcalino con pH alto (10-11), que evite la

hidrólisis y descomposición del cianuro por efecto del CO₂ y/o presencia de matrices ácidas.

Una problemática de este proceso, es que no puede ser utilizado para el beneficio del llamado “oro encapsulado”¹. En estos casos el oro se encuentra ocluido en matrices de sulfuros o en matrices de sílice o cuarzo en tamaños del orden de 2 a 5 µm.

Algunas alternativas para tratar la problemática del oro ocluido en matrices de sulfuros comprenden procesos de biolixiviación, tostación y oxidación bajo presión entre otras [8], mientras que para el caso de minerales con oro incluido¹ en matrices síliceas la liberación del metal obliga a procesos de molienda a tamaños iguales o inferiores al mencionado, siendo este proceso incosteable, por lo que estos minerales no pueden ser beneficiados económicamente por cianuración o flotación.

La liberación de minerales ocluidos en matrices de sílice, se muestra en la Figura 1, en donde se muestra el porcentaje de liberación de caolín en matrices de sílice (cuarzo, tridimitita, cristobalita, ópalo) en función de la reducción del tamaño de la partícula, mostrándose un máximo del 30% de liberación a tamaños inferiores o iguales a los 5 µm y una liberación del 10% a tamaños de 30-35 µm [9]. En este sentido, el tamaño máximo de reducción de partícula, que la industria realiza es de 74 µm, siendo más común a 130 µm; estos tamaños son considerablemente superiores a los necesarios para la liberación de minerales ocluidos en este tipo de matrices, tales como el oro ocluido, como ya se indicó, un proceso de molienda a tamaños inferiores a las 25 micras conduce a que cualquier proceso sea incosteable, es por ello que la búsqueda de pre-tratamientos físicos o químicos que fracturen o propicien la disolución de la sílice para favorecer la exposición del oro a los procesos de cianuración o flotación, es un tema de interés para el beneficio-extracción de este tipo de minerales. El presente trabajo, propone como una alternativa de tratamiento

¹ Los términos **Inclusión** y **Oclusión**, **inclusión** en mineralogía refiere a una sustancia que impurifica o contamina los minerales, en las caracterizaciones mineralógicas refiere a la situación en la que una especie mineral de tamaño pequeño se encuentra totalmente dentro de otra especie, p.e. oro de 2 a 5 micras incluido en cuarzo de 20 a 25 micras. Por su parte **occlusión**, refiere también a una “inclusión” en la que por razones de la reducción de tamaño a que son sometidos las menas, el mineral “incluido” presenta un área expuesta.

para este tipo de minerales, la disolución parcial de la matriz sílicea con polioles tales como el dietilenglicol a 220°C [10].

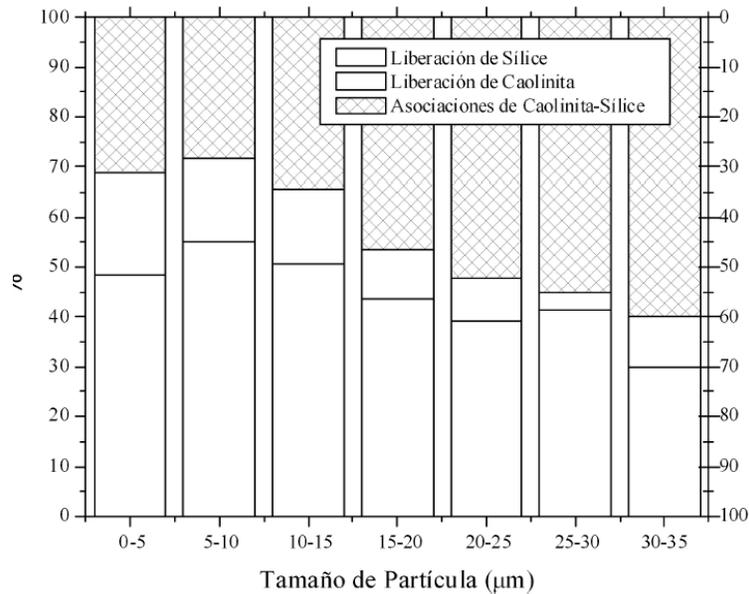


Figura 1. Efecto de la reducción del tamaño de la partícula en la liberación de caolín encapsulado en matrices de sílice [9].

Hipótesis del Proyecto

El presente proyecto propone el estudio de la disolución total o parcial de la matriz sílicea de minerales con oro ocluido con polioles tales como el dietilenglicol en medios ligeramente básicos; como una propuesta de pre-tratamiento para el beneficio de minerales con oro y plata ocluidos.

La hipótesis de este trabajo consiste en el hecho de que la sílice puede reaccionar con polioles en medios básicos para formar alcóxidos de silicio, tipo spirosilicatos; 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 los alcóxidos con estos polioles y minerales, puede ser considerablemente menor al reportado

para la reacción directa entre la silica gel y el poliol, se presupone que el rompimiento parcial de la red provocada por la formación de los alcóxidos favorezca la disponibilidad del oro encapsulado a los procesos de cianuración y así estos minerales puedan potencialmente ser beneficiados.

Objetivos Generales del Proyecto

El objetivo general de este proyecto es el estudio de la disolución parcial de la matriz silícea de minerales con oro ocluido con polioles tales como el dietilenglicol e isopropanolamina en medios básicos; así como la evaluación de la disponibilidad del oro presente en dichos minerales después de la disolución de la matriz a procesos de cianuración.

Objetivos Específicos.

- I. Estudio de la disolución parcial de la matriz silícea de minerales con oro incluido en matriz de sílice frente a dietilenglicol.
- II. Estudio del efecto de la concentración de la base (KOH) en la disolución de la matriz inorgánica (SiO₂).
- III. Estudio del efecto del tamaño de partícula del mineral (K₈₀ de 140, 120, 100, 80 y 60 μm) en la disolución de la sílice.
- IV. Estudio del grado de disponibilidad del oro ocluido en los materiales tratados.

Justificación

En la actualidad, la necesidad del beneficio de menas con oro ocluido tanto en matrices de sulfuros como en sílice, es cada vez más frecuente siendo el beneficio de estos minerales un reto en la metalurgia, específicamente el beneficio de minerales con oro ocluido en matrices silíceas es poco viable ya que la liberación del metal en dichos minerales, básicamente se realiza por procesos de molienda fina, lo cual involucra un aumento considerable en el costo del procesamiento, de aquí que la búsqueda de alternativas de pretratamiento que favorezcan el beneficio de dichos minerales es un tema de interés para el procesamiento de estos minerales. El presente trabajo, muestra un estudio de la viabilidad de la disolución de la matriz silíceas en minerales con polioles en medios básicos a 220°C, como una posible alternativa para el beneficio de dichos minerales.

Capítulo 1

Capítulo 1. Mineralogía del oro

El oro se puede encontrar en los minerales como [11-14, 29,30]:

- a. Oro libre, son aquellas menas de oro en las cuales el metal precioso puede ser liberado durante el proceso de molienda.
- b. Oro Asociado, en aquellos minerales en donde las partículas de oro se encuentran unidas a los límites de los granos del mineral después de la molienda, sin embargo es fácilmente expuesto a los procesos de cianuración.
- c. Oro ocluido o encapsulado, en aquellos minerales en donde el oro se encuentra encerrado en el interior de las partículas del mineral.
- d. Oro diseminado, incluido o diseminado en matrices de sulfuros, en tamaños por debajo del límite de detección por microscopía óptica.

El oro asociado o libre, normalmente se encuentra en vetas o filones en rocas antiguas y volcánicas de edad terciaria, en donde se encuentra en forma nativa o asociado a minerales de cuarzo, pirita, pirrotita, óxidos y sulfuros metálicos entre otros. En placeres como arseniscas y gravas no consolidadas o semiconsolidadas se encuentra en pequeñas cantidades como oro nativo; puede encontrarse también a nivel de trazas en carbón y combinado con especies de telurios que normalmente contienen pequeñas cantidades de metales tales como antimonio, plomo y mercurio [11,12].

Los minerales con los que frecuentemente se encuentra asociado el oro son:

- 1.-Sulfuros de hierro: como la pirita, marcasita y pirrotita.
- 2.-Sulfuros de antimonio y arsénico: como arsenopirita y estibinita.
- 3.-Sulfuros de cobre: mayoritariamente calcopirita.
- 4.-Otros sulfuros: como galena y blenda
- 5.-Óxidos de hierro
- 6.-Minerales de uranio
- 7.-Minerales carbonáceos y grafiticos.
- 8.-Minerales micáceos
- 9.- Minerales como silicatos y carbonatos
- 10.-Minerales de manganeso

La asociación de los minerales depende fuertemente de la abundancia relativa de los minerales que se asocian; la asociación de dos minerales se da durante la cristalización simultánea de ambos minerales. Los metales preciosos, suelen asociarse o distribuirse en las fracturas o bordes de los granos del mineral uoclirse en el grano del mineral mayoritario. La viabilidad de la extracción del mineral, depende del tipo de asociación, por ejemplo una partícula de oro de tamaño de 5 μm ocluida en la matriz del mineral, las fracturas que se generan entre las partículas del mineral que permitan la liberación del metal precioso requerirán una molienda a tamaños finos, por lo que la liberación del oro en el mineral es complicada [11-14].

La Figura 1.1, muestra la clasificación de Amstutz, para los diferentes tipos de asociación en minerales. La Figura 1.1 A, muestra partículas libres y asociadas con una pequeña cantidad de contaminantes; la Figura 1.1 B muestra la asociación de partículas de similar tamaño, la cual se observa comúnmente a tamaños finos, la Figura 1.1 C y D, muestra la asociación de partículas por la cristalización interna de las partículas en el mineral, la Figura E muestra la diseminación o emulsión de las partículas en el mineral, frecuentemente observada en la asociación entre calcopirita-esfalerita y la Figura F muestra la asociación del mineral alrededor de los bordes del mineral mayoritario, en forma de un recubrimiento, este tipo de asociaciones se presentan comúnmente entre la covelita, calcopirita o bornita sobre esfalerita o galena [11].

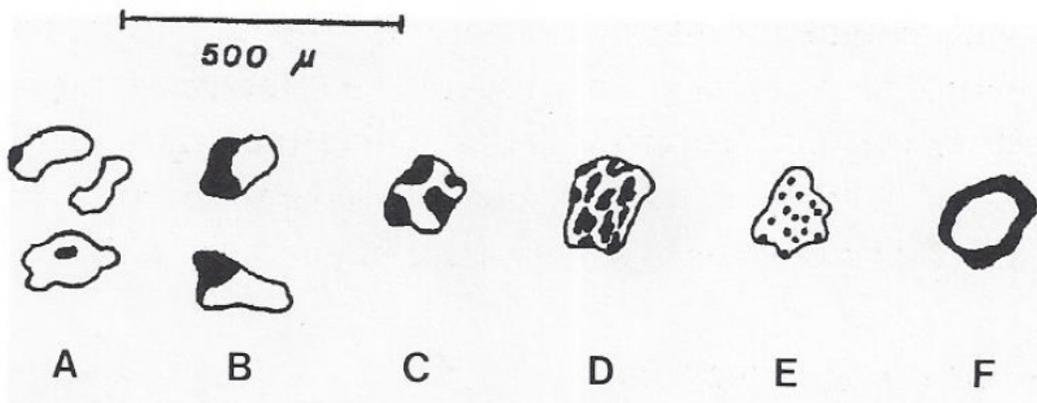


Figura 1.1. Asociación de minerales, según la clasificación de Amstutz [11].

La Figura 1.2, muestra la asociación entre un mineral y otro a nivel de trazas, la cual es la más comúnmente observada en las asociaciones con los metales preciosos. En la Figura 1.2 A, se muestra la asociación del metal en los bordes externos del mineral, la asociación del mineral ocluido en la parte interna de los granos del mineral es mostrada en la Figura 1.2 B y C, mientras que la Figura 1.2 D muestra la distribución de partículas en las fracturas del mineral y diseminados en los granos de este y las Figuras 1.2 E y F muestran la distribución de partículas en micro-fracturas en el mineral y en fracturas concéntricas. La Figura 1.3, muestra ejemplos de las asociaciones presentes entre un mineral mayoritario y otro en trazas indicadas en la Figura 1.2 [11].

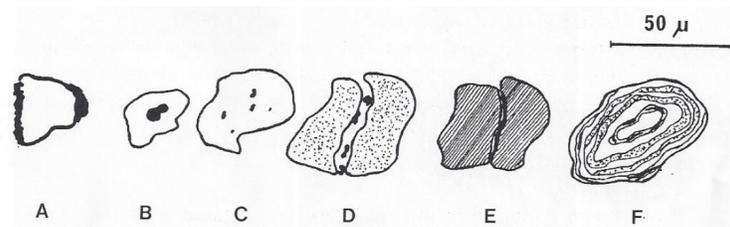


Figura 1.2. Asociaciones de minerales con trazas de minerales [11].

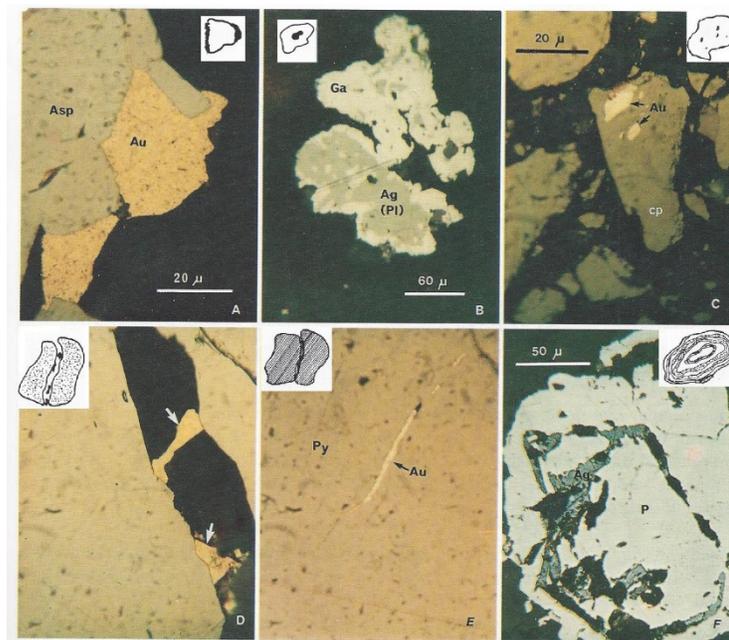


Figura 1.3. Asociación de oro nativo alrededor de los granos de arsenopirita (A), polibasita encapsulada en galena (B), partículas de oro nativo encapsulado en calcopirita (C), partículas de oro nativo entre los granos de pirita (D), partículas de oro nativo a lo largo de micro-fracturas en los granos de pirita (E) y acantita distribuida en forma concéntrica en los granos de pirita (F)[11].

El estudio de la mineralogía de las menas de oro, es uno de los principales puntos para la evaluación y estimación del costo y viabilidad de la extracción de dicho metal, entre los datos mineralógicos que deben considerarse es la geoquímica del metal, la química del oro, las características físicas de la roca y la microcomposición del mineral [11, 29,30]. La geoquímica, implica el estudio de la abundancia y distribución del mineral en la corteza terrestre; el oro frecuentemente presenta una distribución poco uniforme, la Figura 1.4, muestra la distribución del oro a diversas profundidades, en donde se observan concentraciones bajas y altas en todo el perfil [11].

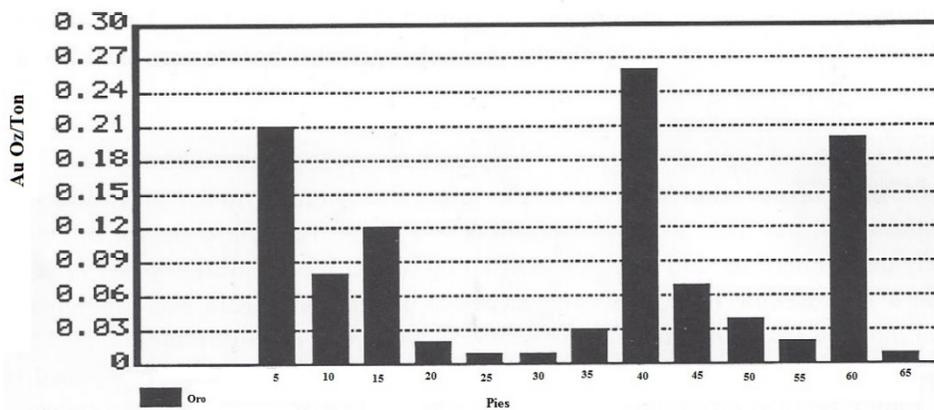


Figura 1.4. Distribución poco uniforme de la concentración de oro a diferentes profundidades [11]

El perfil de distribución del oro no es la única variable a tomar en cuenta para la explotación y beneficio de las menas de oro, frecuentemente estos estudios se combinan con la valoración del porcentaje de oro cianurable en el sistema, el cual es dependiente del tipo de asociación y mineralogía en la que el oro se encuentra presente. La Figura 1.5 muestra un caso de estudio donde se muestra el efecto del tipo de asociación y mineralogía en el porcentaje de cianuración del oro. Se muestra el estudio de la cianuración de oro en una muestra oxidada donde el oro se encuentra como oro nativo en tamaños de 1-5 μ m, en una asociación secundaria con óxidos de fierro y silicatos (Figura 1.5 A), en este caso la cianuración del oro en los diferentes casos de estudio mostró una recuperación en un intervalo del 55-80%. El segundo caso de estudio muestra la viabilidad de la extracción del oro en un sistema de oro nativo de tamaños promedio entre 20-50 μ m asociado en pirita sin

oxidar, este sistema mostró únicamente el 80% de recuperación en un solo caso de estudio, mostrando un intervalo de recuperación del 5-30 % (Figura 1.5 b) [11].

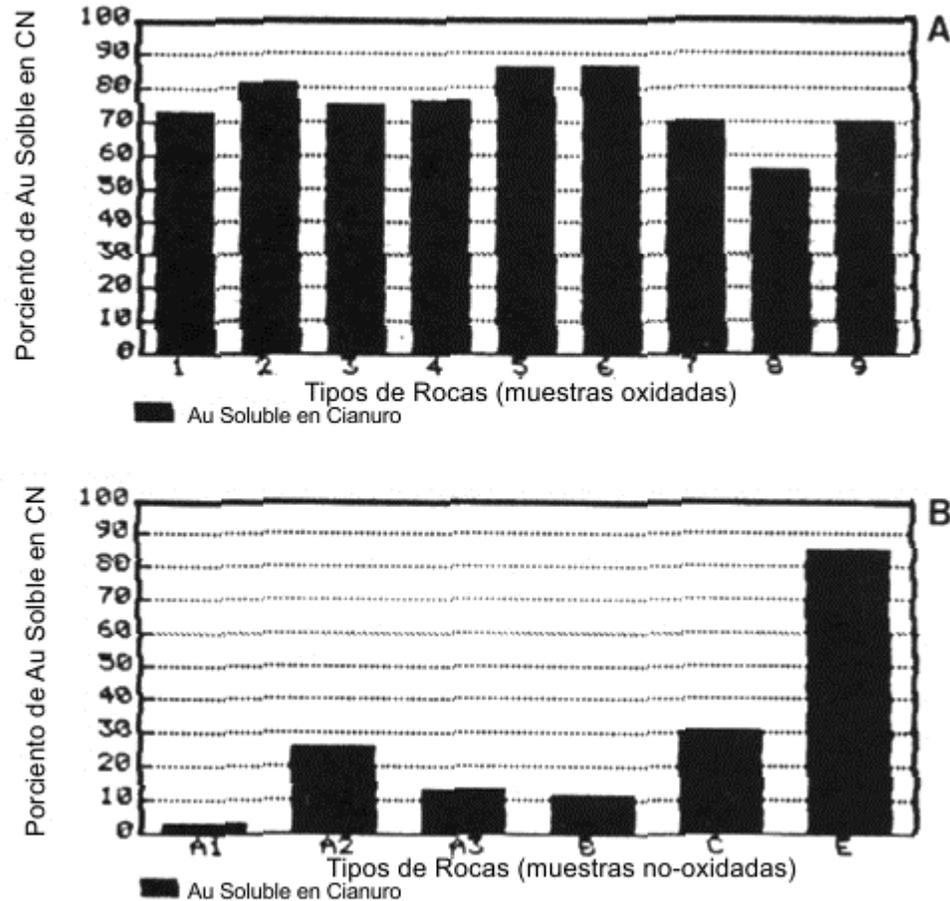


Figura 1.5. Viabilidad en la cianuración del oro en A) Muestra oxidada con oro nativo en tamaños de 1-5 μm asociados a óxidos de hierro y silicatos y B) Muestra sin oxidar de oro nativo de tamaños entre 20-502 μm asociado a pirita [11].

Estos estudios muestran la importancia de la caracterización mineralógica del sistema, como es el tipo de especie presente y las características de las diversas asociaciones presentes entre los minerales, de lo cual depende su proceso de beneficio y/o extracción.

Capítulo 2

Capítulo 2. Menas Refractarias

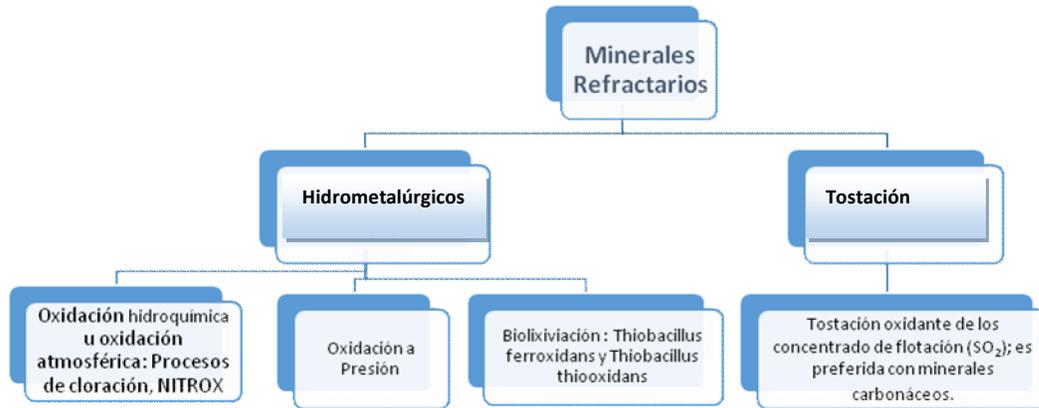
El término de refractariedad, específicamente para las menas de oro-plata se refiere a aquellas menas en las que solo puede beneficiarse parcialmente (<80%) mediante los procesos convencionales (flotación o cianuración) [8, 15-18]. Los depósitos refractarios se clasifican geoquímicamente como minerales sedimentarios, los que tienen oro libre incluido, y minerales hidrotermales en los que el oro está asociado con sulfuros, carbón y compuestos de sílice [8, 16].

La causa más común de refractariedad es la oclusión o diseminación de finas partículas de oro (<1 μm) encapsuladas en los minerales de sulfuros, tales como la pirita (FeS_2), la arsenopirita (FeAsS) y el cuarzo (SiO_2), las cuales son matrices insolubles y difíciles de penetrar con las soluciones de cianuro durante la lixiviación [8, 16-20]. Otras causas de refractabilidad son:

- ✓ La insolubilidad de minerales auríferos, como telurios, auroestibnitas y maldonitas, así como de compuestos formados durante la tostación reductora de minerales de plomo, antimonio y arsénico [8, 17].
- ✓ 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.
- ✓ La descomposición de minerales asociados, tales como pirrotita, covelita y calcocita, en complejos consumidores de cianuro (especies cianicidas).
- ✓ La presencia de minerales de carbón amorfo o materia carbonácea que genera propiedades de pre-robo (pre-robbing).

De acuerdo a Yannapolous [21], la refractariedad puede clasificarse como física y química. Bajo esta clasificación, la oclusión o encapsulamiento de los metales preciosos en matrices silíceas, está clasificada dentro de la refractariedad física. En forma general los

minerales refractarios de oro-plata, son tratados mediante procesos de tostación e hidrometalúrgicos tales como la oxidación hidroquímica, la oxidación bajo presión y biolixiviación (Esquema 1.1)



Esquema 2.1. Tratamientos para los minerales refractarios de oro-plata.

El tratamiento más común para las menas refractarias de sulfuros es la **tostación oxidante**, este proceso es comúnmente utilizado para el tratamiento de los concentrados de flotación, en el cual se desprende el azufre formando una calcina porosa que permite la cianuración del mineral. La tostación de minerales de sulfuros como la pirita y arsenopirita, implica diversas transformaciones en un intervalo de temperaturas de 500-700°C, que implican la formación de magnetita y hematita; cuando el ambiente en el sistema es reductor, es decir es rico en SO₂, la tostación de estos minerales produce pirrotita que obliga a una segunda etapa de tostación que normalmente produce un producto de mayor porosidad que permite mayores rendimientos en la cianuración del oro y la plata [8, 22,26-28]. Las transformaciones que ocurren durante la tostación de pirita y arsenopirita, se resumen en la Figura 2.1

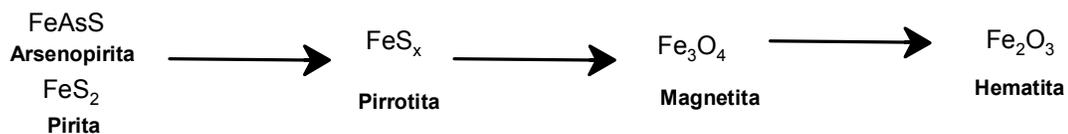


Figura 2.1. Transformaciones de la Pirita y Arsenopirita en los procesos de tostación.

Sin embargo la formación del SO₂, vapores de azufre, arsénico, antimonio y mercurio durante la tostación involucran una problemática ambiental y de salud, que hacen poco atractivo este tratamiento, aunado al hecho de que la presencia de elementos tales como el antimonio y el plomo en el concentrado disminuyen la porosidad de la calcina y dificultan la cianuración de los metales preciosos, aun con los problemas ambientales que este proceso ocasiona, sigue siendo uno de los tratamientos utilizados para el beneficio de minerales carbonáceos en aquellos países en los que la minería es la principal fuente de su PIB [8, 25]. Actualmente, el tratamiento de menas de oro asociadas a materia carbonosa con alta actividad prerrobadora, pueden ser apropiadamente tratadas usando circuitos de carbón activado en lixiviación, en los que además se suele añadir agentes cegadores (keroseno).

Los minerales ricos en carbón, frecuentemente presentan propiedades de adsorción, lo que provoca la adsorción del oro en estos durante la cianuración del mineral. La tostación de minerales carbonáceos genera CO₂, los carbonatos de calcio y magnesio presentes en el sistema producen sus óxidos metálicos, las calcinas producidas en este proceso, rara vez presentan propiedades de adsorción, las reacciones involucradas en este proceso se muestran a continuación.



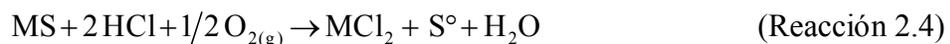
La transformación de los óxidos a sulfatos con SO₂ y O₂, favorece la recuperación del oro con excepción de algunos minerales, donde el oro es encapsulado en la matriz del CaSO₄, inhibiendo la extracción de este.

Algunas de las variantes de este proceso, son la llamada tostación reductora y clorante que son de carácter reductor y requieren de un control de la relación de CO/CO₂ o H₂/Cl₂ en la atmósfera del horno; este proceso es generalmente utilizado para la

eliminación de carbonatos y sulfuros así como para producir aglomerados [8, 12, 20, 22,23,25].

Los tratamientos hidrometalúrgicos para el procesamiento de menas refractarias implican la oxidación de la matriz de sulfuros ya sea con diversos agentes oxidantes (HCl o HNO₃), bajo presión o bien mediante procesos de biolixiviación [8], entre estos procesos se tiene:

- **Oxidación química por cloración.** Este proceso es más empleado para minerales carbonáceos, en esta metodología se emplea la cloración con una pre-oxidación con Na₂CO₃ para prevenir la preadsorción-depósito del oro por pasivación del material carbonáceo y posteriormente oxidar la matriz pirítica [8,24]. Algunas alternativas para evitar el proceso de pre-oxidación, son por ejemplo el uso de una serie de reacciones de lixiviación-precipitación que involucran al sistema cloruro-oxígeno como agentes oxidantes; por ejemplo la Reacción 2.4, muestra una reacción típica para este tratamiento, en donde MS representa un sulfuro metálico y MCl₂ el cloruro metálico que podría ser de Fe, Cu, Pb, Zn o Ni dependiendo de la composición del mineral; específicamente para el caso en que M=Fe, a valores de pH bajos, el FeCl₂ puede ser oxidado y precipitado como goetita (FeOOH), regenerándose el HCl en el sistema, el azufre producido se oxida a H₂SO₄ y posteriormente se trata con CaCl₂ para generar CaSO₄ [8, 15-18].



- **Oxidación química con HNO₃ (NITROX).** En este proceso se emplea el HNO₃ para la descomposición de pirita y arsenopirita en sulfatos de acuerdo a la Reacción 2.5 [20].



El NO generado en esta etapa reacciona con el oxígeno y produce NO₂, que se disuelve en agua regenerando el HNO₃. El proceso NITROX se desarrolla a 90°C

a presión atmosférica con tiempos de retención de 1 a 2 h y obteniendo recuperaciones del 90%.

- **Oxidación Biológica o Bioquímica.** La oxidación de minerales sulfurosos con bacterias, tales como la *Thiobacillus ferrooxidans* y la *Thiobacillus thiooxidans*, involucran el ataque directo del microorganismo a la estructura del mineral y un ataque indirecto por la regeneración del Fe(II) a Fe(III) en el sistema [Figura 2.2]. La biolixiviación se lleva frecuentemente entre 30-40°C y con frecuencia involucra tiempos de retención prolongados de hasta 6 días, lo que provoca un alto consumo energético por la agitación requerida en los tanques así como la necesidad de utilizar un sistema de enfriamiento para el control de la temperatura en el sistema, la cual puede elevarse por las reacciones exotérmicas involucradas en la operación [31-41]. Sin embargo este proceso resulta muy atractivo debido a que no involucran la formación de gases nocivos (SO₂, NO) y generan desechos biodegradables o químicamente estables [35,38]. Actualmente del 10-15% de la producción mundial de cobre se lleva a cabo mediante procesos de biolixiviación, lo que demuestra la versatilidad de este proceso [38]. Entre las ventajas que ofrece la oxidación bacteriana, se encuentra el ataque selectivo de los sulfuros a lo largo de planos cristalográficos, límites de grano y cualquier tipo de irregularidad del cristal de sulfuros favoreciendo la exposición del oro a la cianuración [36]. El mecanismo mediante el cual los microorganismos se adhieren a los minerales, es mediante diversos tipos de interacciones, tales como: i) hidrofobicidad, ii) fuerzas electrostáticas, iii) fuerzas de Van der Waals y iv) por la generación de glycocalyx por la bacteria [38,42]. Los principales parámetros de investigación y control en estos procesos son, la adaptación del microorganismo en el sistema así como la optimización de las condiciones de acidez para el crecimiento del microorganismo [32].

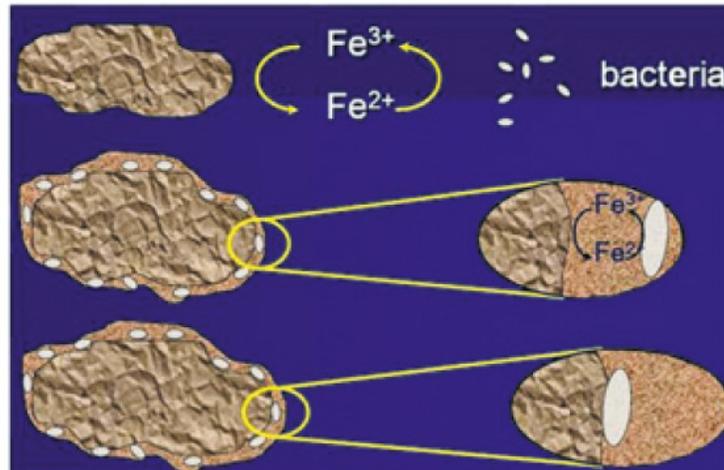


Figura 2.2. Mecanismos de biooxidación[38]

- **Oxidación bajo presión.** La oxidación bajo presión, esta metodología ha sido empleada desde los años cincuenta, para el pretratamiento de menas de oro ocluidas en pirita y arsenopirita. Las condiciones típicas de oxidación bajo esta metodología es a una temperatura de 190-230 °C y una presión de oxígeno entre 350-700 KPa (50-100psi) y un tiempo de residencia de 1-2 h. Este proceso permite la recuperación de los metales preciosos en hasta un 90%, mostrándose como una alternativa viable para el tratamiento de este tipo de menas. La Figura 2.3, muestra un diagrama de este proceso [43-46].

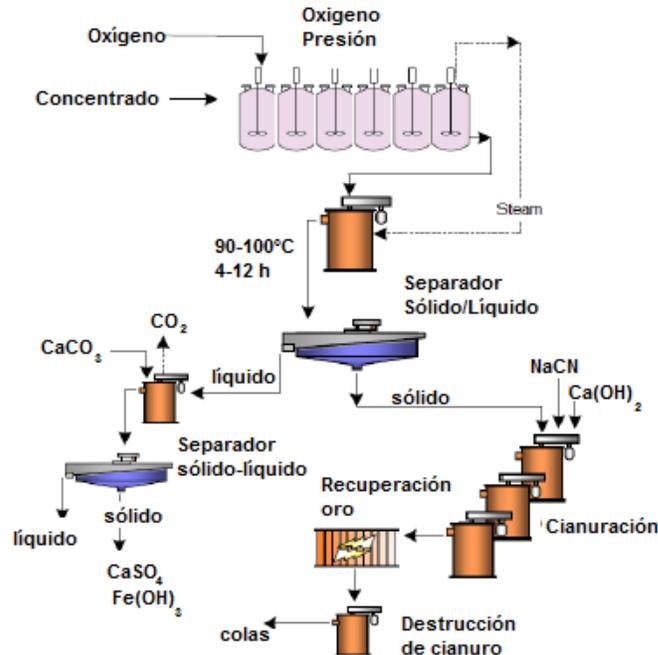


Figura 2.3. Diagrama del proceso de operación para el tratamiento de menas refractarias mediante oxidación bajo presión [44].

Algunas variantes para el tratamiento oxidativo de los sulfuros en menas refractarias, es el uso de microondas. Las ventajas que ofrece este tratamiento, es el hecho de que tanto el azufre como el carbón adsorben rápida y selectivamente la radiación del microondas, lo que permite una rápida y efectiva oxidación de las especies de carbono y sulfuros. Esta metodología ofrece como ventaja la posibilidad de tratar muestras refractarias de sulfuros y carbono [43-46].

Sin embargo los tratamientos mostrados se enfocan al tratamiento de menas con oro ocluido en matrices de azufre o carbón, estas metodologías no pueden ser aplicadas para el beneficio de minerales con oro ocluido en matrices silíceas, en estos casos el tratamiento obliga a procesos de molienda fina, que hacen poco costoso el tratamiento de estas menas. Es por ello que la búsqueda de tratamientos físicos o químicos que permitan la cianuración de estos minerales resulta de gran importancia e interés. Este proyecto muestra el estudio de la disolución parcial de la matriz silíceo como una alternativa para la exposición de mineral a la cianuración.

Capítulo 3

Capítulo 3. Procesos de Disolución de la Sílice

Sílice y sus transformaciones

El óxido de silicio (SiO_2), comúnmente denominado sílice o sílica, es un sólido cristalino amorfo donde el silicio tiene una estructura tetraédrica (Figura 3.1), la cual forma polímeros con estructura del tipo $(\text{SiO}_2)_n$. Las formas cristalinas de la sílice son el β -cuarzo, la cristobalita y la tridimita (Figura 3.1). La tridimita se produce artificialmente bajo condiciones de alta presión y temperatura y tiene una estructura tipo rutilo (TiO_2), la cual se destaca por el hecho que el silicio se encuentra en un ambiente octaédrico rodeado por 6 átomos de oxígeno [47-49]. En la naturaleza, la tridimita se encuentra en los lugares de impacto de meteoritos. La transformación entre las fases cristalinas de la sílice se muestra en la Figura 3.2.

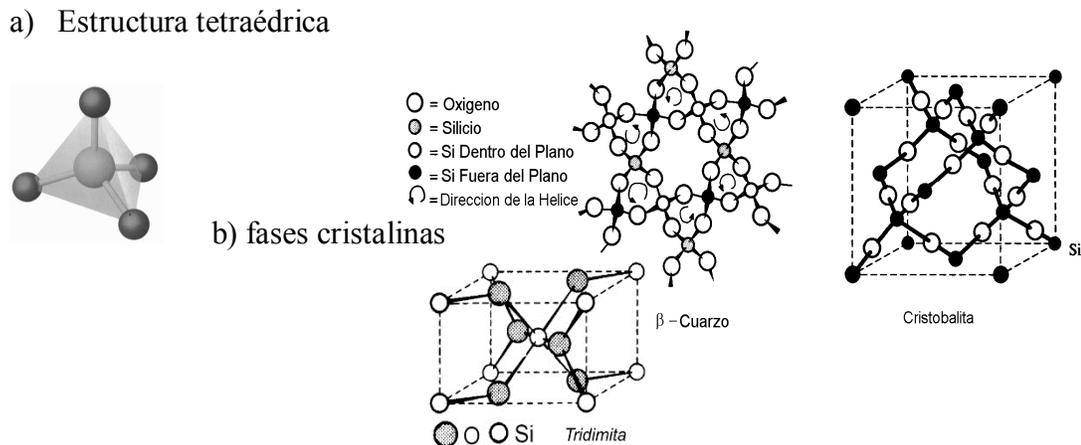


Figura 3.1. a) Estructura tetraédrica de la sílice y b) fases cristalinas



Figura 3.2. Transformación entre las fases cristalinas de la sílice

La sílice también se encuentra en forma amorfa, es decir carente de cristalinidad. En este caso, la sílice presenta un cierto grado de hidratación por lo que se le denomina sílica

gel. La sílice amorfa puede ser dividida en tres tipos: 1) sílica vítrea (cuarzo fundido); 2) sílica M (que es formada a partir de sílicas amorfas o cristalinas que son irradiadas con neutrones a alta velocidad. Es térmicamente inestable y se transforma a cuarzo a 930°C en 16 h. presenta una densidad de 2.26 gL⁻¹); 3) sílica microamorfa (incluye los soles y geles, se caracterizan por presentar áreas superficiales no mayores a 3m²g⁻¹). Frondel determinó por difracción de rayos X de ángulo bajo, que las sílicas amorfas presentan una estructura microcristalina del tipo de la cristobalita. [49,50]

Las propiedades de la sílica gel son de gran importancia para entender sus propiedades de reactividad. Usualmente la superficie de todos los óxidos metálicos y metaloides se cubren por grupos OH o iones que juegan una gran importancia en los procesos de absorción en la superficie [49-56]. La sílice comúnmente es cubierta por una capa de grupos OH⁻ y H₂O adsorbida, que son removidos por un proceso de secado a altas temperaturas. La concentración, coordinación y estequiometría de los grupos OH⁻ presente en la superficie del óxido, son los parámetros mediante los cuales se puede describir satisfactoriamente la superficie de la sílice y su reactividad [49,51]. Varios autores han determinado la densidad de los grupos hidróxilos que se encuentran en la superficie de la sílice [49-52, 57-67]; reportándose para una superficie de sílice hidratada alrededor de 8 OH/nm², mientras que en superficies que han sido tratadas térmicamente la densidad de hidróxilos en la superficie disminuye con el tratamiento térmico, en general la sílica gel comercial contiene una densidad de OH totales en la superficie entre 4.55-4.85OH/nm². La densidad de los grupos hidróxilos en la superficie del óxido es dependiente de la temperatura, como se muestra en la Figura 3.3, la deshidratación de la sílice se da fuertemente entre los 300-700°C, perdiéndose a esta temperatura más del 50% de los silanoles presentes en la superficie del óxido, entre los 700-1000°C se da la sinterización del óxido metálico; generándose superficies totalmente deshidratadas a 1000°C, con una cantidad de 0.4 OH/nm² [49]. Los hidróxilos presentes en la superficie de la sílice, pueden encontrarse como hidróxilos libres o formando puentes de hidrógeno con sus vecinos (Figura 2.4) [49, 50, 55], se ha determinado que la sílica gel presentan alrededor de 1.4 grupos OH libres/nm² y aproximadamente 1.6 grupos OH/nm² que presentan puentes de

hidrógeno con sus vecinos [49, 57-68]. Como ya se mencionó el tipo y número de grupos hidroxilos en la superficie de la sílice determina sus propiedades físicas y de reactividad.

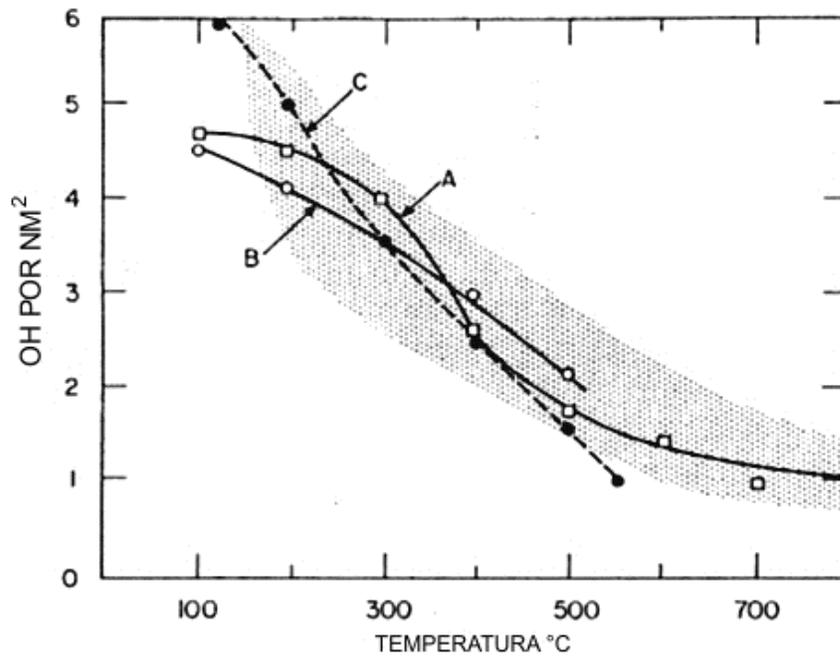


Figura 3.3. Efecto de la temperatura en la deshidratación de la superficie de SiO_2 [49].

Los hidroxilos presentes en la superficie de la sílice, pueden encontrarse como hidroxilos libres o formando puentes de hidrógeno con sus vecinos (Figura 3.4) [49, 51, 55], se ha determinado que la sílica gel presenta alrededor de 1.4 grupos OH libres/nm² y aproximadamente 1.6 grupos OH/nm² que presentan puentes de hidrógeno con sus vecinos [49, 57-67].

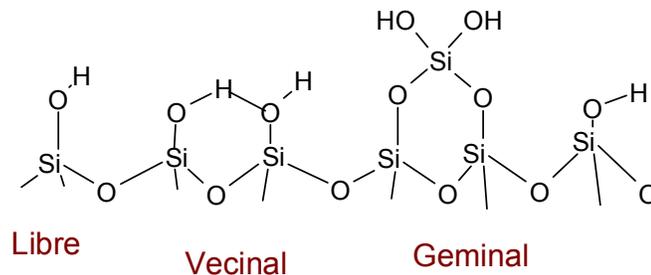
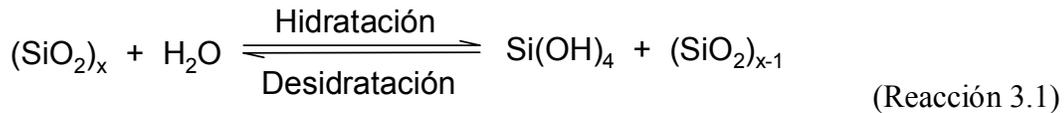


Figura 3.4. Tipos de hidroxilos en la superficie de la sílice [49].

Solubilidad de la sílice

La solubilidad de la sílice es un proceso químico que involucra la de-polimerización de la matriz inorgánica, mediante reacciones de hidrólisis (reacción 3.1) para generar el ácido silícico ($\text{Si}(\text{OH})_4$), que es la especie soluble de la sílica; se ha reportado una concentración entre 100-130 ppm de este especie en medios acuosos. Dicho proceso depende de propiedades fisico-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, asimismo las características de hidratación de la superficie del óxido determinan sus propiedades de solubilidad, observando para sílices con altas densidades de grupos silanoles en la superficie un alta solubilidad (130 ppm SiO_2) [49].



Por otro lado la cristalinidad de la sílice disminuye la solubilidad de esta, reportándose solubilidades de por debajo de 6 ppm para el caso de cuarzos o arenas. Como puede observarse en la Figura 3.5; muestra el efecto de la temperatura y el pH en la solubilidad de la sílice amorfa, en donde se muestra una mayor solubilidad de la sílice a mayor temperatura y pH, esto debido a la formación de silicatos solubles por la saturación de las soluciones de $\text{Si}(\text{OH})_4$ en el sistema, dicha reacción muestra una alta constante de equilibrio de 1.5×10^4 a 25°C [49].

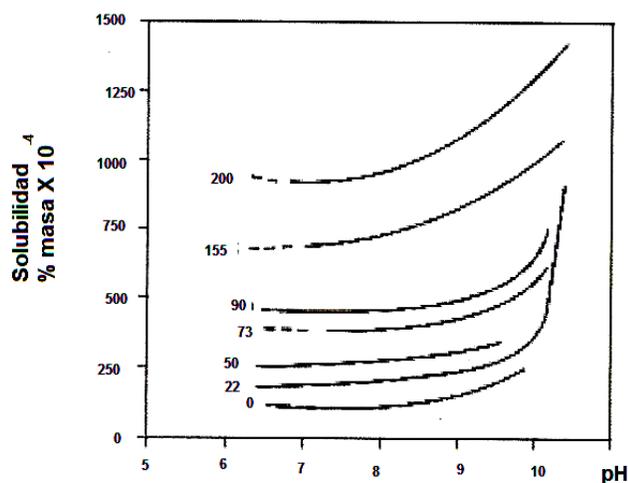


Figura 3.5. Efecto de la temperatura y el pH en la solubilidad de la sílice [49].

La solubilidad de la sílice, también es afectada por la presión del sistema, aumentando ésta con la presión, tal y como lo demostraron los estudios de Willey [49,69] y Jones [49,70], quienes estudiaron la disolución de sílice amorfa a 0 y 2 °C, respectivamente; la Tabla 3.1, resume los datos de solubilidad reportados por ambos investigadores.

Tabla 3.1. Efecto de la presión en la disolución de la sílice [49, 69, 70].

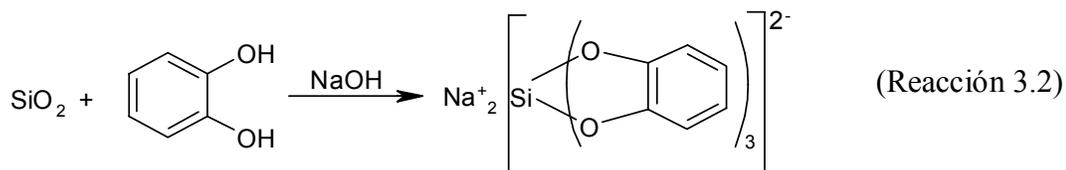
Willey (0°C) [69]		Jones (2°C) [70]	
P [lbin ⁻²]	ppm SiO ₂ disuelta	P [lbin ⁻²]	ppm SiO ₂ disuelta
15	64	15	56
4000	74	7500	62
8000	80	15000	70
12000	85	-	-
18000	94	-	-

Sin embargo la solubilidad de las fases cristalinas de la sílice es mucho menor a la observada para la sílice amorfa, reportándose únicamente la solubilidad de 6 ppm de cuarzo a 25 °C. Se ha reportado que la presencia de ciertos metales y la presencia de capas micrométricas de sílice amorfa (0.01-0.3µm) en la superficie del cuarzo permiten aumentar la disolución del cuarzo a temperaturas por debajo de los 150°C. De forma similar, se ha demostrado que la pulverización del cuarzo en medios acuosos favorece su solubilidad, aumentando esta de 10 a 70 ppm a 25 °C [49].

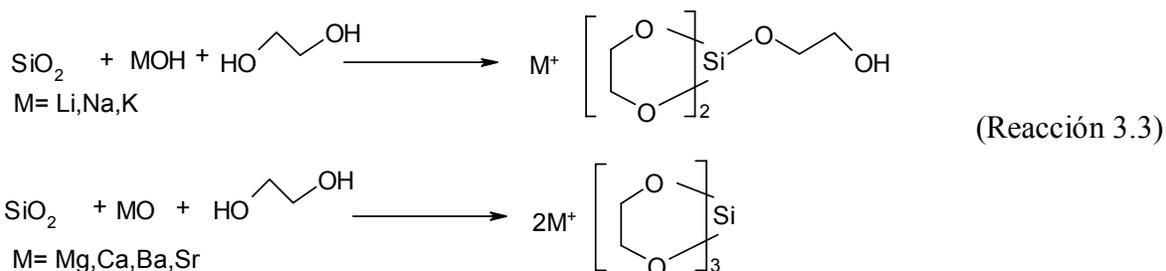
Como se ha mostrado anteriormente, la solubilidad de la sílice es un proceso complejo, que involucra las reacciones de depolimerización de la red y que es afectada por diversos parámetros físico-químicos. Otros factores que permiten la disolución de la sílice, son su reactividad frente al HF, para la formación del complejo SiF₆ soluble y su reactividad en compuestos orgánicos, tales como alcoholes y polialcoholes como el catecol, que permiten la formación de complejos discretos de silicio.

Disolución de la sílice con polioles (compuestos orgánicos)

En 1931 Rosenheim, reportó la síntesis de un complejo dianiónico hexacoordinado de silicio ($[\text{Si}(\text{cat})_3]^{2-}$ (cat = catecolato)) a partir de sílice (SiO_2) y catecol [$\text{o-C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$] en medio básico (Reacción 3.2) [68,71].

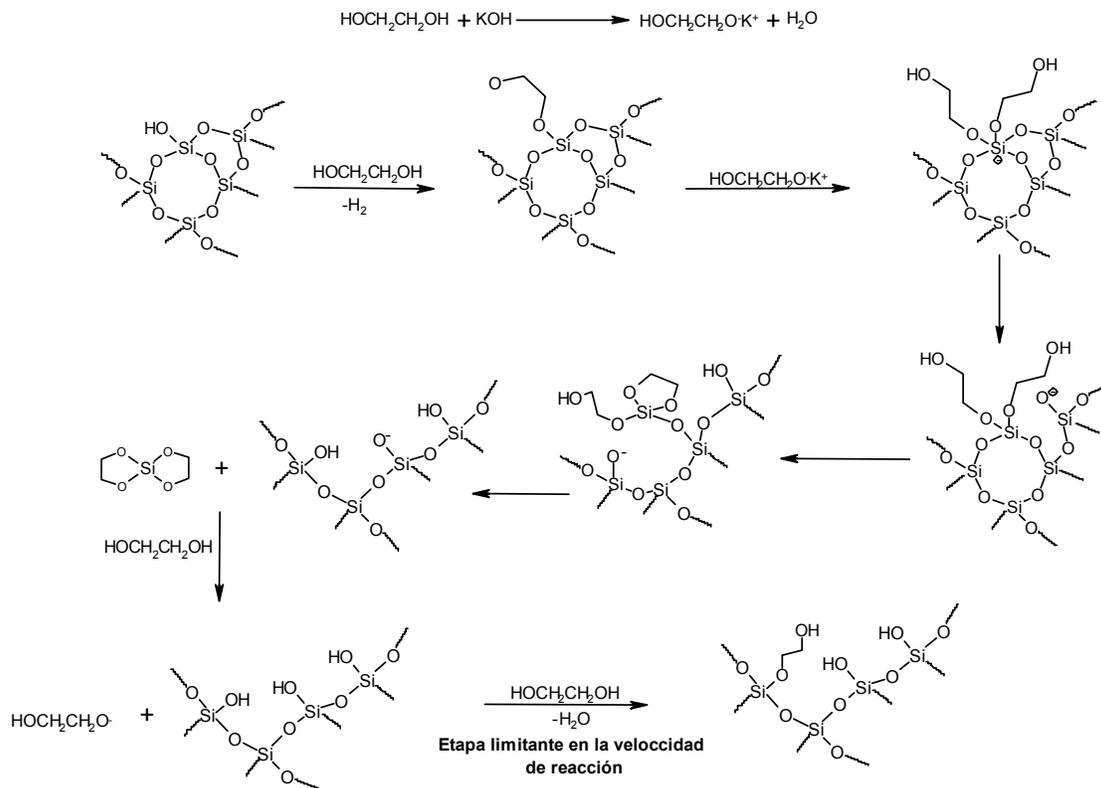


El complejo reportado por Rosenheim (tris-catecol silicato), es un compuesto hipercoordinado de silicio estable en agua, cuya reactividad se estudió para la obtención de diversos derivados de silicio discretos de interés industrial [72-75]. Algunos otros ejemplos del estudio de la reactividad de la sílice con polioles, fueron los reportados por R. Laine en 1990, quien publicó, la obtención de complejos hipervalentes (penta y hexa coordinados) de silicio a partir de sílice y etilenglicol (Reacción 3.3). 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) [76-82].



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) [78].



Esquema 3.1. Mecanismo de reacción de la sílice con etilenglicol [76].

Algunas otras propuestas que muestran la disolución de la sílice para la obtención directa de compuestos discretos son, por ejemplo el estudio de la reactividad de la SiO_2 con dimetilcarbonato (DMC) en un reactor tubular a $500\text{-}600^\circ\text{K}$, para la obtención de $\text{Si}(\text{OMe})_4$ y CO_2 propuesta por Ono [82] y el uso de estos precursores para la obtención de polidimetilsilano [83].

Se ha reportado, la obtención de silantranos a partir de la disolución de sílice con trietanolaminas a 210°C y el uso de estos como precursores para la obtención de TEOS

[84], otros polioles que se han estudiados para la obtención de compuestos discretos de silicio a partir de sílice son por ejemplo el dietilenglicol, la N-fenildietanolamina, la triisopropanolamina y la dietanolamina. En el caso del uso de los polioles, tales como el dietilenglicol y la N-fenildietanolamina, se observa la obtención de complejos tratraordinados de silicio del tipo $Q^{\circ}(0,4)$, $Q^{\circ}(1,3)$, así como especies diméricas del tipo dixilosano (Figura 3.6), estas reacciones se llevan a cabo en un rango de temperatura de 220-240°C en medio básico [10, 85].

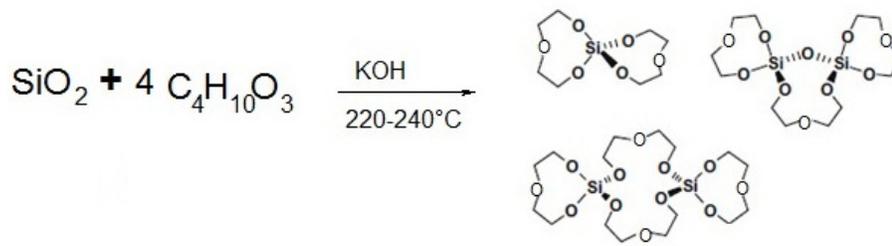


Figura 3.6. Reacciones de SiO_2 con polioles tales como el dietilenglicol, la N-fenildietanolamina y isopropildietanolamina [10].

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

Capítulo 4

Capítulo 4. Metodologías

Efecto de la concentración de la base en la disolución de la matriz

El porcentaje de disolución de la matriz silícea se realizó sobre una muestra proveniente del municipio de Batopilas Chihuahua. La muestra fue procesada 100% @ - 200 mallas a un tamaño aproximado de 130 μm . Se precalientan en un matraz de 250 mL, 65 mL de dietilenglicol a 120°C y se adicionan bajo agitación constante 5 g del mineral previamente mezclado con el 0, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20 y el 50 % en mol de KOH; se coloca un sistema de destilación (Figura 4.1) y se lleva la reacción a 220°C por 1 h. Al término de este tiempo, el sistema es enfriado a temperatura ambiente y se adicionan 100 mL de cloroformo para filtrar el sólido sin reaccionar. El sólido es lavado con 3 porciones de 15 mL de etanol y acetona y secado a 90°C por 12 h. El sólido residual es calcinado a 650°C por 1 h para eliminar la materia orgánica presente en el mineral y determinar el porcentaje de sílice disuelta por gravimetría.

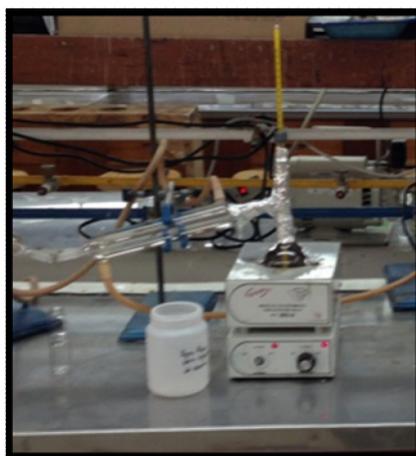


Figura 4.1. Sistema de reacción, para la disolución parcial de la matriz silícea del mineral.

Obtención de Muestra de Estudio

La muestra de estudio fue obtenida de la etapa final del proceso de cianuración (colas) de la unidad Pinos Altos, filial de Agnico-Eagle. Esta sección fue muestreada durante un mes con la finalidad de realizar pruebas de flotación para recuperar los valores de Au-Ag remanentes en los sólidos. Industrialmente, estas colas una vez filtradas son

enviadas a la sección de pastas en donde son mezcladas con cemento y enviadas para rellene de mina.

Los estudios de flotación a nivel vidrio sobre muestra se realizaron tanto en los laboratorios de la UG como en los de Agnico-Eagle en Canadá, continuándose hasta su pilotaje en una instalación implementada en la unidad. Pinos Altos lixivia con cianuro 6000 toneladas por día de una mena de Au-Ag. El tamaño de molienda, por razones de capacidad de filtrado no puede ser menor de 120 μm , no obstante a estos tamaños, la falta de liberación y presencia de especies de manganeso resulta en una baja recuperación de los valores de plata. La Figura siguiente muestra los resultados de la flotación de los metales preciosos en pruebas de laboratorio.

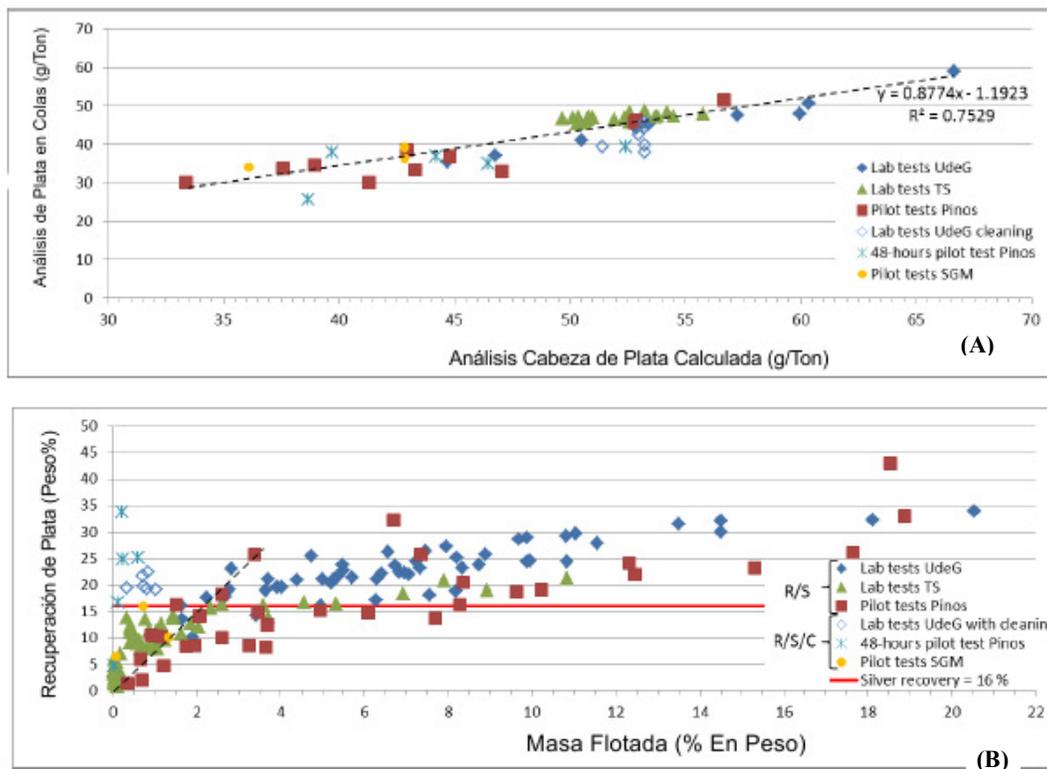


Figura 4.2.- Resultados de pruebas de flotación nivel vidrio sobre muestra: (A) Análisis de colas ensayadas vs. Calculadas y (B) masa de concentrado contra recuperación de plata.

Estos resultados nos hacen suponer que los valores de plata se encuentran incluidos, ya que las soluciones no logran accederlo. Además, y dado que se observa una recuperación aproximadamente constante, 16%, algunas de estas inclusiones están asociadas

externamente con una fase metálica, la cual reacciona con los reactivos de la flotación y se reporta al concentrado.

Determinación del tiempo óptimo de la reacción.

Se determina el porcentaje de disolución de la matriz silícea del mineral en intervalos de tiempo de 30 minutos durante 300 minutos, utilizando una concentración del 5% mol de KOH, bajo la metodología anteriormente expuesta.

Determinación del tiempo de molienda para la reducción del tamaño de la partícula

Se determinó el tiempo de molienda en seco para la reducción del tamaño de la partícula a 63, 70, 100, 120 y 150 μm mediante estudios de molienda a diferentes tiempos (20, 25, 30, 40 y 50 minutos) y los respectivos análisis granulométricos. La molienda se realizó en un molino de bolas de diámetro de 8"x8" mm (Figura 4.3) y los análisis granulométricos se realizaron con tamices Tyler de diversas aberturas (p.e. malla 100 (150 μm); malla 150 (106 μm)).



Figura 4.3.- Molino de bolas utilizado para los estudios de reducción de tamaño de partícula.

Efecto del tamaño de la partícula en la disolución de la matriz

El efecto del tamaño de la partícula en la disolución de la matriz silícea se determinó estudiando la cinética de la disolución de la matriz con un 5 % de KOH a 220°C con tamaños de partícula de 63, 70, 100, 120 y 150 μm . Se evaluó la cinética de la disolución de la matriz en un periodo de 300 minutos cada 30 minutos.

Caracterización físico-química del mineral tratado.

La composición química del mineral tratado y sin tratar, fue determinada mediante análisis vía húmeda por espectroscopia de absorción atómica en un espectrofotómetro Perkin Elmer AAnalyst-200.

Los sólidos tratados fueron caracterizados por FTIR en un espectrofotómetro Perkin Elmer FTIR-100, con una resolución de 4cm^{-1} y 32 barridos en un rango de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$. La caracterización por microscopía óptica se realizó en un microscopio óptico.

Estudios de la viabilidad de cianuración de muestras con oro incluido en matrices silíceas tratadas con dietilenglicol

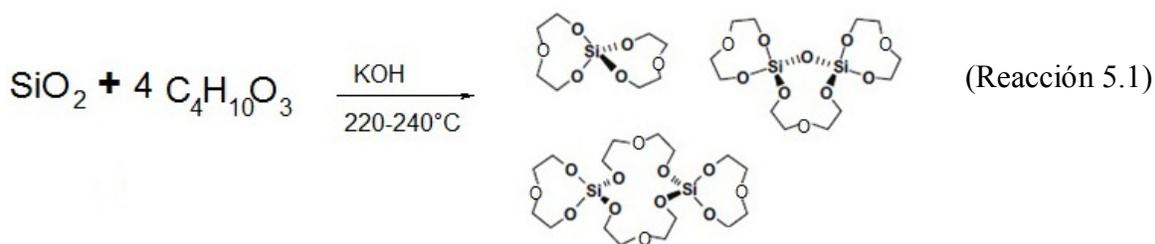
La viabilidad de la cianuración de muestras tratadas con el dietilenglicol para la disolución parcial de la matriz, se realizó con una muestra de Jales provenientes de la unidad Pinos Altos, filial de Agnico-Eagle, ubicada en la comunidad Cahuisori. El mineral a 130 μm fue acondicionado y tratado con dietilenglicol con el 5% mol de KOH a 220°C por 1 h. Enseguida fue lixiviado bajo condiciones normales de cianuración a un 20 % 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 5

Capítulo 5. Resultados y Discusión

Disolución de la matriz silíceo con dietilenglicol

El efecto de la concentración de la base, en la disolución de la matriz con el dietilenglicol (Diegh) de acuerdo a la reacción 5.1, se evaluó con un mineral proveniente del distrito minero de Batopilas, Chihuahua. La estequiometria de la reacción fue evaluada de acuerdo a Salazar y col. en una relación de 1:4 de SiO_2 :Diegh a diversas concentraciones de KOH en % en mol a 220°C por 1h; se consideró la masa total del mineral como sílice para fines de cálculo [10,85].



La Figura 5.1 a, muestra el efecto de la concentración de la base en la disolución de la matriz, observando un disolución del 5% de la matriz sin KOH, aumentando el % de disolución con la concentración de la KOH, hasta un máximo del 34% con el 10% de KOH, disminuyendo la disolución en el intervalo de concentraciones del 10-15%, dicha disminución puede deberse a la pasivación de la superficie de la SiO_2 con el diol; sin embargo se observa a altas concentraciones de KOH $>20\%$ un aumento en la disolución de la matriz (Figura 5.1 b), lo que sugiere la disolución de algunos de los componentes metálicos del mineral con el poliol, obteniéndose hasta un 39% de disolución cuando la concentración de la base estudiada fue del 50% (Figura 5.1 b).

La concentración óptima de KOH, que se consideró para la disolución de la matriz, fue del 5 %, ya que ésta, se desea se utilice en cantidades catalíticas; si bien a altas concentraciones de KOH la disolución es mayor, ésta posiblemente favorezca la formación de algunos hidróxidos metálicos, que podrían ser extraídos del sistema con el poliol, debe mencionarse que las cavidades presentes en la estructura de los compuestos discretos de silicio que esta reacción produce, pueden actuar en forma similar a un éter corona en la

extracción parcial de la composición metálica del mineral. La capacidad de extracción de estos compuestos, puede favorecerse a la alta densidad de carga que presenta el heteroátomo no coordinado al átomo central del silicio y a los huecos que se originan en la estructura del spiro-silicato (Figura 5.2). La alta densidad de carga que el oxígeno no coordinado presenta, ha sido evaluado por cálculos teóricos [85,86], así como al hecho de que el oxígeno no coordinado al silicio presenta distancias de 3.14 a 3.06 Å, que corresponden a un enlace dativo sugiriendo una coordinación [4+2] y garantizando la capacidad de coordinación de dicho heteroátomo [10, 85,86].

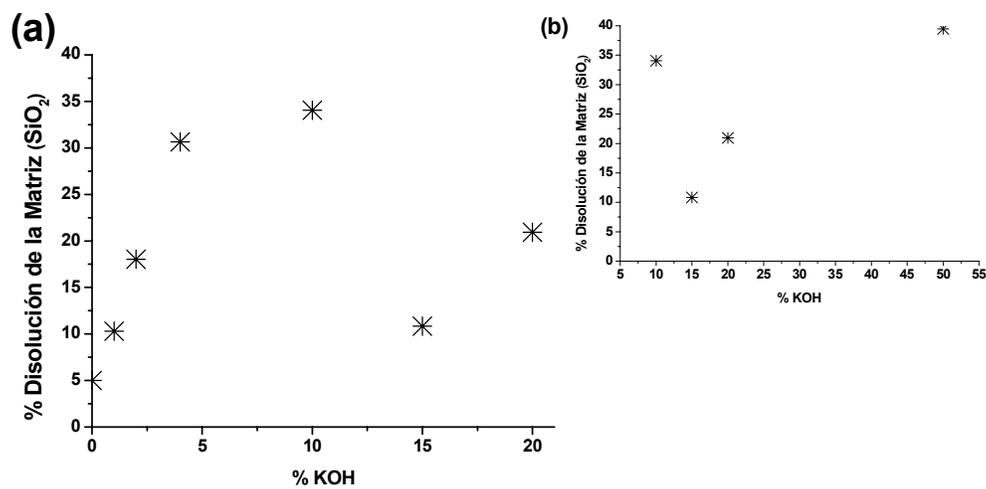


Figura 5.1. Efecto de la concentración de la KOH en la disolución de la matriz de SiO₂, en el mineral del distrito minero de Batopilas, Chihuahua.

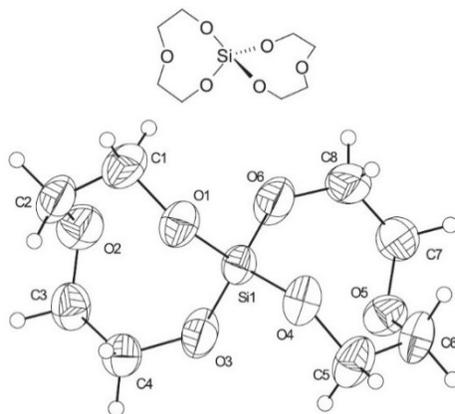


Figura 5.2. DRX de los compuestos de silicio obtenidos a partir de sílice y dietilenglicol [86]

La Figura 5.3, muestra la caracterización por FTIR del mineral tratado con el 0 y el 2% de KOH, en donde puede observarse la presencia de silanoles vecinales interactuando con puentes de hidrógeno a $3566, 3406 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu \text{ Si-OH}$) en el mineral sin tratar [49]. La interacción de los $\text{M}^{2+}\text{-SiO}_4$ en silicatos, se caracteriza con la banda ancha alrededor de los 3550 cm^{-1} [87], por lo que la banda a 3566 cm^{-1} presente en el mineral sin tratar sugiere la presencia de silicatos de metales divalentes ($\text{Zn}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$), de forma similar la banda a 1639.7 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones $\delta \text{SiOH/H}_2\text{O}$ [87-92] sugieren la presencia de agua fisisorbida en el mineral. Las vibraciones a 990.18 y 627 cm^{-1} corresponden a la red del silicato (SiO_4^{4-}), mientras que la banda a 1424 cm^{-1} se asigna a $\text{SiO}_3\text{OH}^{3-}$ [91], confirmando la presencia de silicatos mayoritariamente en el mineral; sin embargo la presencia de sílice amorfa se sugiere con la vibración a 1138 cm^{-1} correspondiente a la vibración de la red de $\nu \text{Si-O-Si}$, así como la vibración $\delta \text{Si-O-Si}$ a 788.6 cm^{-1} [49]. La razón de las absorbancias entre las vibraciones de la red correspondientes a la sílice amorfa (SA) y a los silicatos (SQ) a 1138 y 990 cm^{-1} es de 1.04 SQ/SA , lo que sugiere que la composición de silicatos con respecto a la sílice amorfa en el mineral es muy parecida.

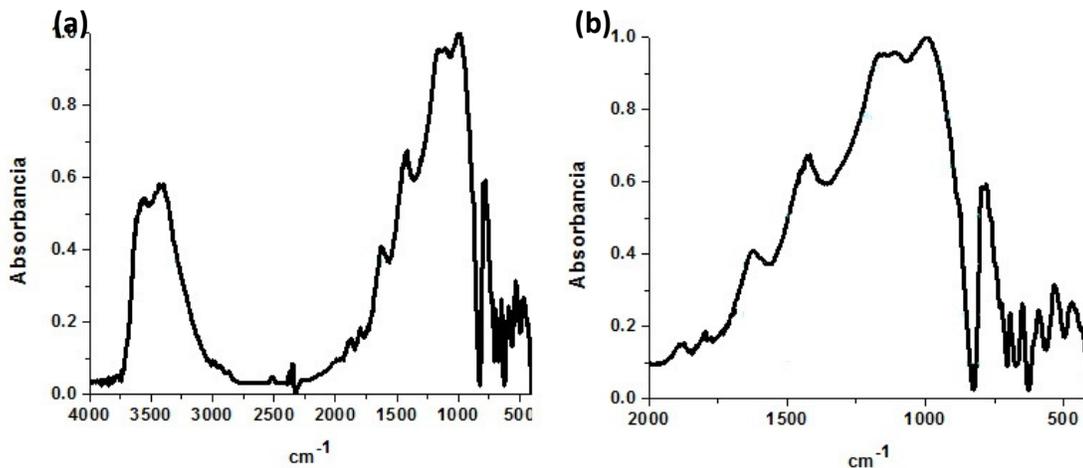


Figura 5.3. Caracterización por FTIR del mineral de Batopilas Chihuahua: (a) FTIR en el intervalo de $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ y (b) FTIR en el intervalo de $2000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$.

Los estudios comparativos de FTIR del mineral tratado con el 2% de la base, muestran la modificación de la superficie del mineral con el diol, mostrando una mayor

proporción de materia orgánica en función de la concentración de la base. Las sílices tratadas muestran la banda $\nu\text{Si-O-Si}$ a 1049.18 cm^{-1} , de la sílice que no se disuelve, el anclaje del dietilenglicol en la superficie del mineral se muestra con las bandas orgánicas $\nu\text{C-H}$, $\delta\text{C-H}$, $\delta\text{C-O}$ a $2947.8\text{-}2874.4$, $1466\text{-}1369$, 1122.6 cm^{-1} . La vibración a 3560 cm^{-1} , correspondiente a las interacciones $\text{M}^{2+}\text{-HOSi-}$ no son observadas en el mineral tratado, observándose únicamente las vibraciones de νOH a 3300 cm^{-1} correspondientes al dietilenglicol anclado a la superficie del mineral (Figura 5.4). Las vibraciones correspondientes a la red de los silicatos en el mineral tratado no son observadas (990 , 627 , 1424 cm^{-1} que corresponden a SiO_4^{4-} y $\text{SiO}_3\text{OH}^{3-}$ respectivamente) [49, 87-92]. Estos resultados evidencian la disolución mayoritaria de la composición de los silicatos presentes en el mineral.

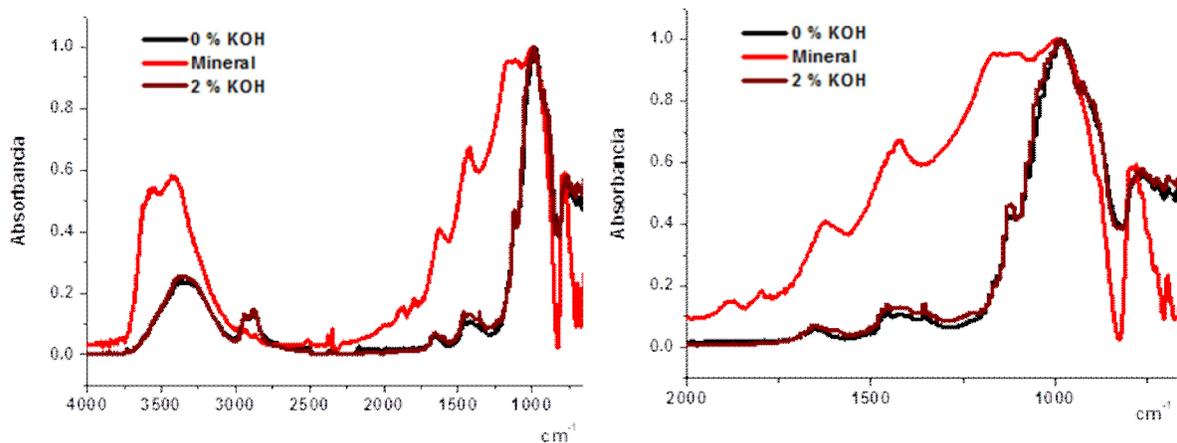


Figura 5.4. FTIR comparativo del mineral sin tratar con dietilenglicol y el mineral tratado con el 0 y el 2 % de KOH a 220°C por 1 h.

Los espectros comparativos de FTIR del mineral sin tratar y del mineral tratado con el 5 y el 50 % de KOH, se muestran en la Figura 5.5, en donde puede observarse un aumento considerable de materia orgánica en la superficie del mineral con respecto a la concentración de la base, lo que sugiere la pasivación del mineral con el poliol a medida que aumenta la concentración de la KOH en el tratamiento; en forma similar en los

minerales tratados con concentraciones bajas de KOH, no se observan las vibraciones correspondientes a la red de los silicatos (1424 , 990 y 618 cm^{-1}).

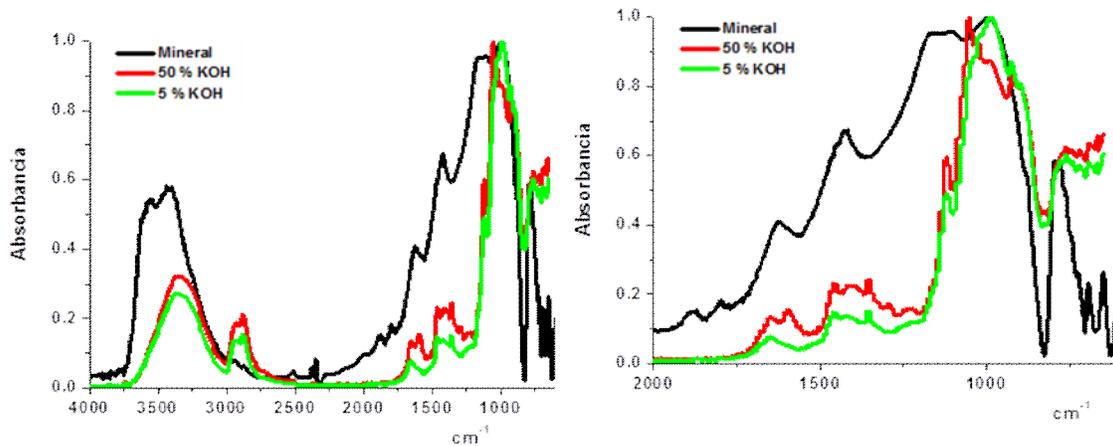


Figura 5.5. FTIR comparativo del mineral sin tratar con dietilenglicol y el mineral tratado con el 5 y el 50 % de KOH a 220°C por 1 h.

La caracterización por microscopía óptica del mineral sin tratar, muestran la presencia de partículas de sílice cristalina altamente aglomeradas de tamaños entre 20 a 40 μm con una tonalidad naranja verdosa intensa, que le es conferida por la composición metálica del mineral (Figura 5.6), mientras que el mineral tratado con dietilenglicol y el 4 % de KOH, muestra las partículas del mineral con un menor grado de aglomeración y partículas de tamaños entre 37 - 5 μm (Figura 5.7), la coloración de las partículas del mineral se observa más transparente y cristalina sugiriendo una menor proporción de metales tales como Fe, Zn y Cu en el mineral.

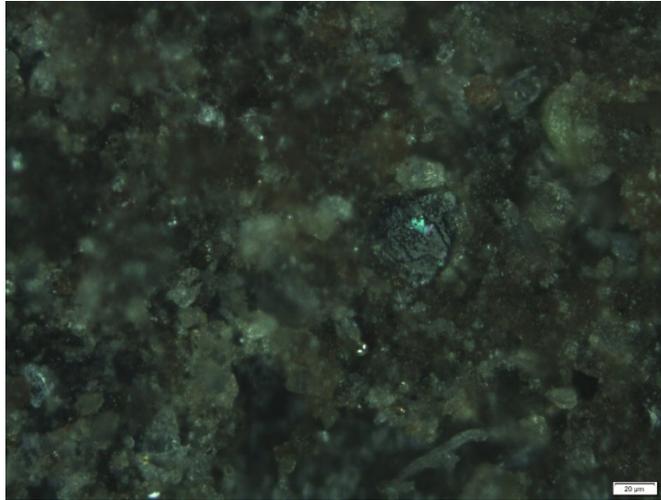


Figura 5.6. Caracterización por microscopía óptica del mineral de Batopilas, Chihuahua.

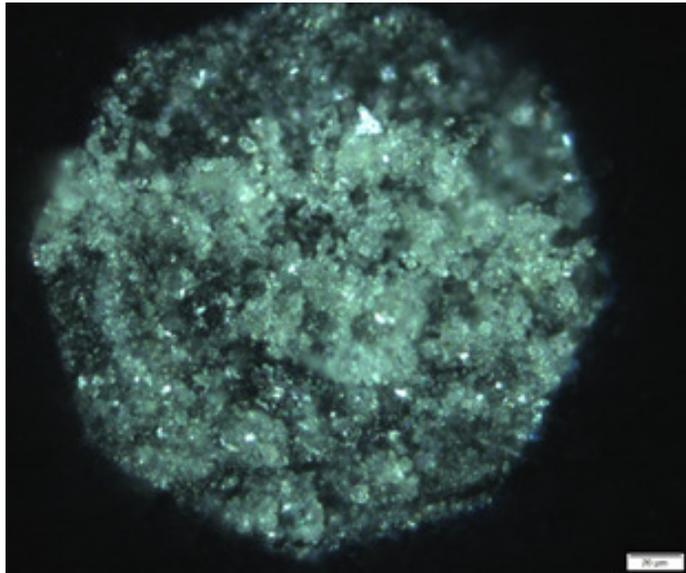


Figura 5.7. Caracterización por microscopía óptica del mineral de Batopilas, Chihuahua, tratado con dietilenglicol a 220°C por 1 h con el 4% de KOH.

El mineral tratado con el 50 % de KOH mostró partículas poco aglomeradas de tamaños entre 41 a 18 μm . Las partículas del mineral se muestran como cristales cúbicos transparentes, lo que sugiere la disolución de parte de la composición metálica del mineral (Fe, Zn y Cu) (Figura 5.8). La desaglomeración de las partículas del mineral sugiere la disolución de la matriz silícea y por consiguiente la posible des-oclusión del oro y la plata ocluida en dichas matrices.

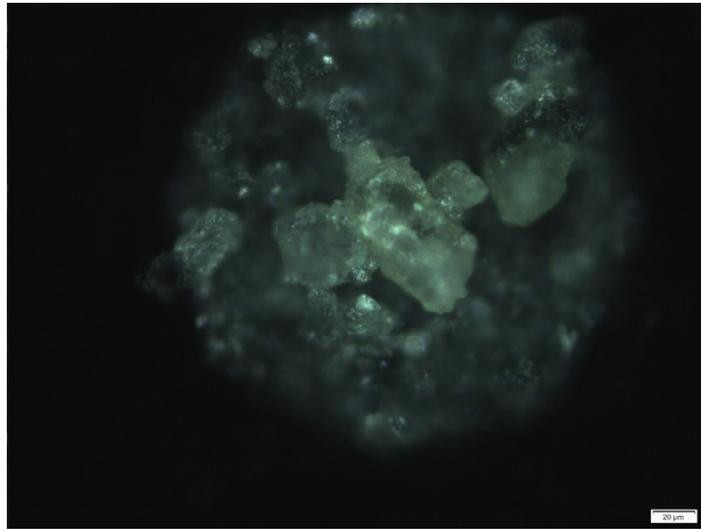


Figura 5.8. Caracterización por microscopía óptica del mineral de Batopilas, Chihuahua, tratado con dietilenglicol a 220°C por 1 h con el 50% de KOH.

La caracterización de la composición metálica del mineral y de la *composición metálica en los crudos de reacción*, mediante análisis en vía húmeda por espectroscopía de absorción atómica, se resume en la Tabla 5.1. La Figura 5.9, muestra el % de extracción de Cu, Fe y Zn con el dietilenglicol, en donde puede observarse una extracción del 6, 13.5 y 35 % de la composición de Cu, Fe y Zn presente en el mineral. El mecanismo mediante el cual estos metales son extraídos y las especies extractantes en el sistema, no fueron plenamente identificadas; sin embargo estos resultados sugieren que el tratamiento del mineral con dietilenglicol en medio básico, permite la disolución parcial de la matriz silícea del sistema y de parte de la composición metálica del mineral (Fe, Cu y Zn).

Tabla 5.1. Composición química del mineral de Batopilas Chihuahua.

	Cu mgg ⁻¹	Fe mgg ⁻¹	Zn mgg ⁻¹
Mineral Batopilas	0.025	0.48	0.035
Mineral Batopilas-tratado	0.023	0.415	0.023

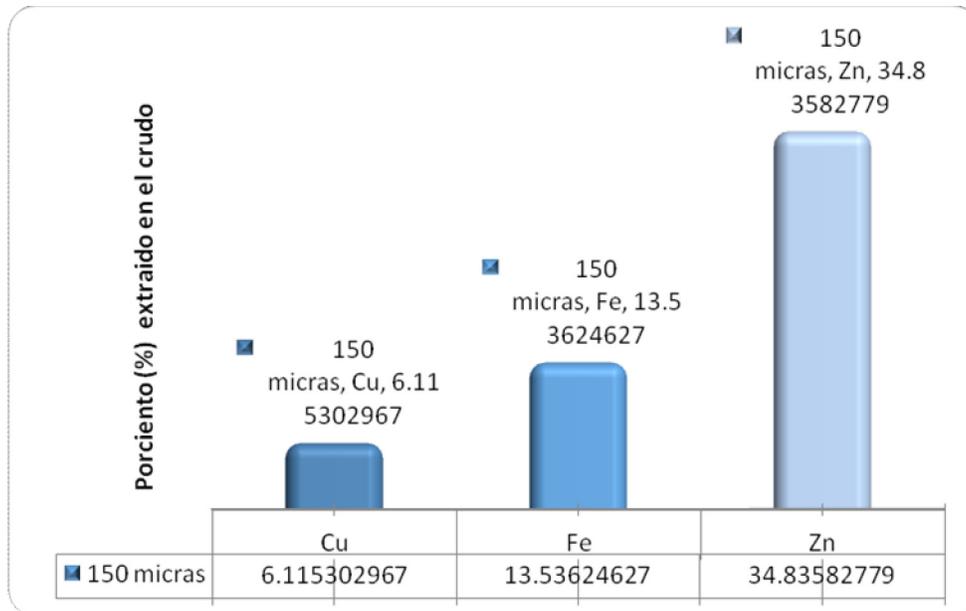


Figura 5.9. % de extracción de Cu, Fe y Zn en el crudo de reacción.

Estudio cinético de la disolución de la matriz silícea y efecto del tamaño de la partícula en la disolución de la matriz.

La Figura 5.10, muestra el estudio cinético de la disolución de la matriz con una concentración óptima del 5% de KOH y una relación SiO_2 :Dieh de 1:4 a 220°C. La disolución máxima que alcanza el sistema es del 15% alcanzando el equilibrio de disolución alrededor de los 90 minutos, por lo que este tiempo se considera el óptimo para el tratamiento.

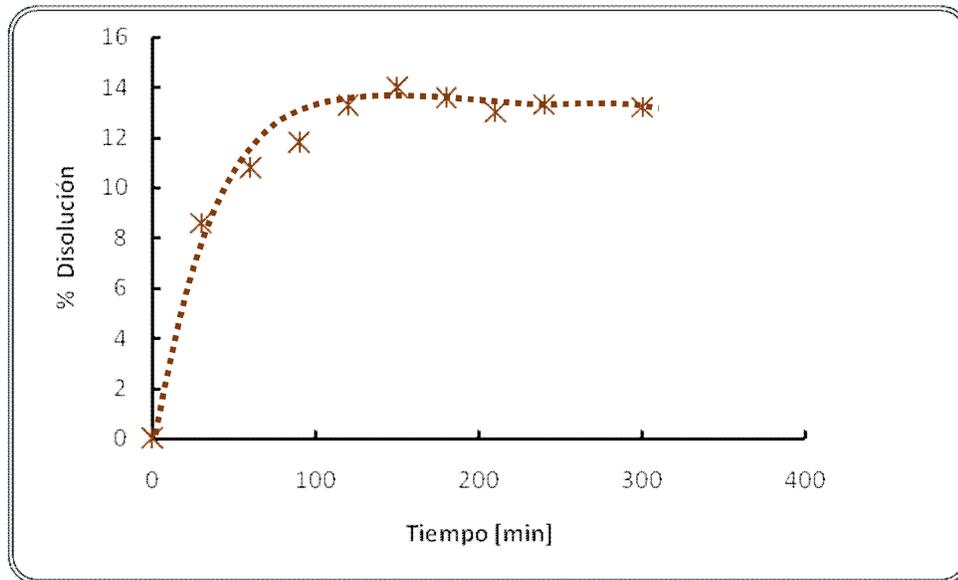


Figura 5.10. Estudio cinético de la disolución de la matriz silicea con dietilenglicol en el mineral de Batopilas Chihuahua.

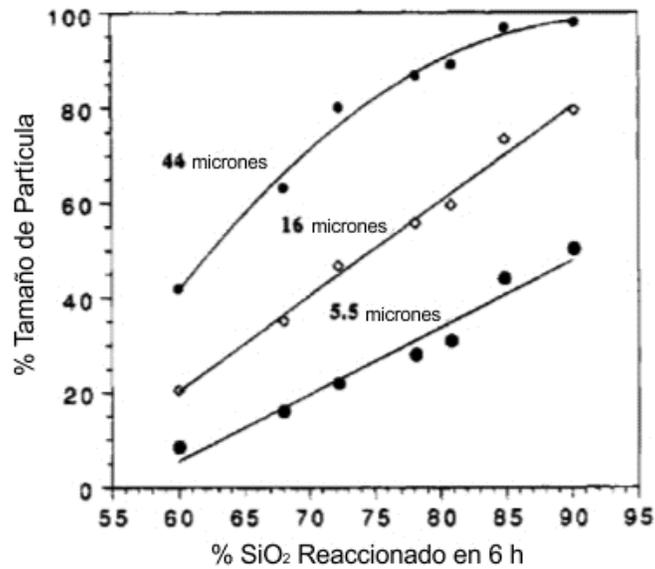


Figura 5.11. Efecto del tamaño de la partícula en la disolución de la SiO₂ con etilenglicol [78].

Laine y col. reportaron un efecto importante del tamaño de la partícula en la disolución de la SiO₂ (sílice amorfa), mostrando un aumento considerable en la velocidad de la disolución de la sílica gel a menores tamaños. La Figura 5.11, muestran los estudios

realizados por Laine y col. en donde se observa el comportamiento lineal en la disolución de la sílice en las composiciones de bajo tamaño de partícula (16 y 5 μm), mientras que a tamaños de partícula grandes (44 μm), la disolución de las partículas muestran un comportamiento no lineal [78,10].

El efecto del tamaño de la partícula en la disolución del mineral se realizó con partículas a 150, 120, 100 y 73 μm . La reducción del tamaño de la partícula se realizó con molienda seca con un molino de bolas de 8"X8" con una carga de bolas de 8.5Kg, los tiempos de molienda necesarios para la reducción del tamaño del mineral se muestran en la Figura 5.12, en donde puede observarse un tiempo de 50 minutos para la obtención de tamaños de 63 μm , en base a los resultados obtenidos se consideraron tiempos de 15, 25, 30 y 40 minutos para la obtención de las partículas a 150, 120, 100 y 70 μm respectivamente.

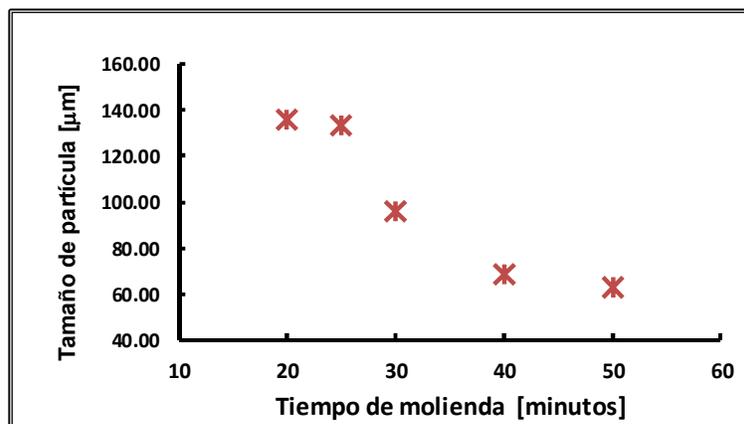


Figura 5.12. Estudio de la reducción de tamaño de la partícula de la mena de Batopilas Chihuahua, bajo molienda en seco en un molino de bolas de 8"x8".

El efecto del tamaño de la partícula en la disolución de la matriz, se muestra en la Figura 5.13, en donde se observa una máxima disolución a partir de los 90 minutos de reacción, para todos los tamaños de partícula estudiados (Figura 5.13 a). La Figura 5.13 b, muestra el porcentaje de disolución de la matriz a los diversos tamaños de partícula, mostrándose un porcentaje de disolución mayor a tamaños de partícula mayores, siendo

este del 14.4 % para las partículas de 150 μm y del 9.9 % para partículas de 70 μm (Figura 5.13). Se observa una disminución lineal en la disolución de la matriz con respecto al tamaño de la partícula, lo que puede ocasionarse por la saturación de la superficie del mineral con el diol; sin embargo se observa un aumento en la disolución de la matriz con partículas pequeñas de 63 μm , las cuales mostraron una disolución del 11.16%, 1.26 % mayor que la disolución observada con el mineral a 70 μm . El aumento en la disolución de las partículas de 63 μm , puede deberse a una mayor exposición de la sílice en el sistema.

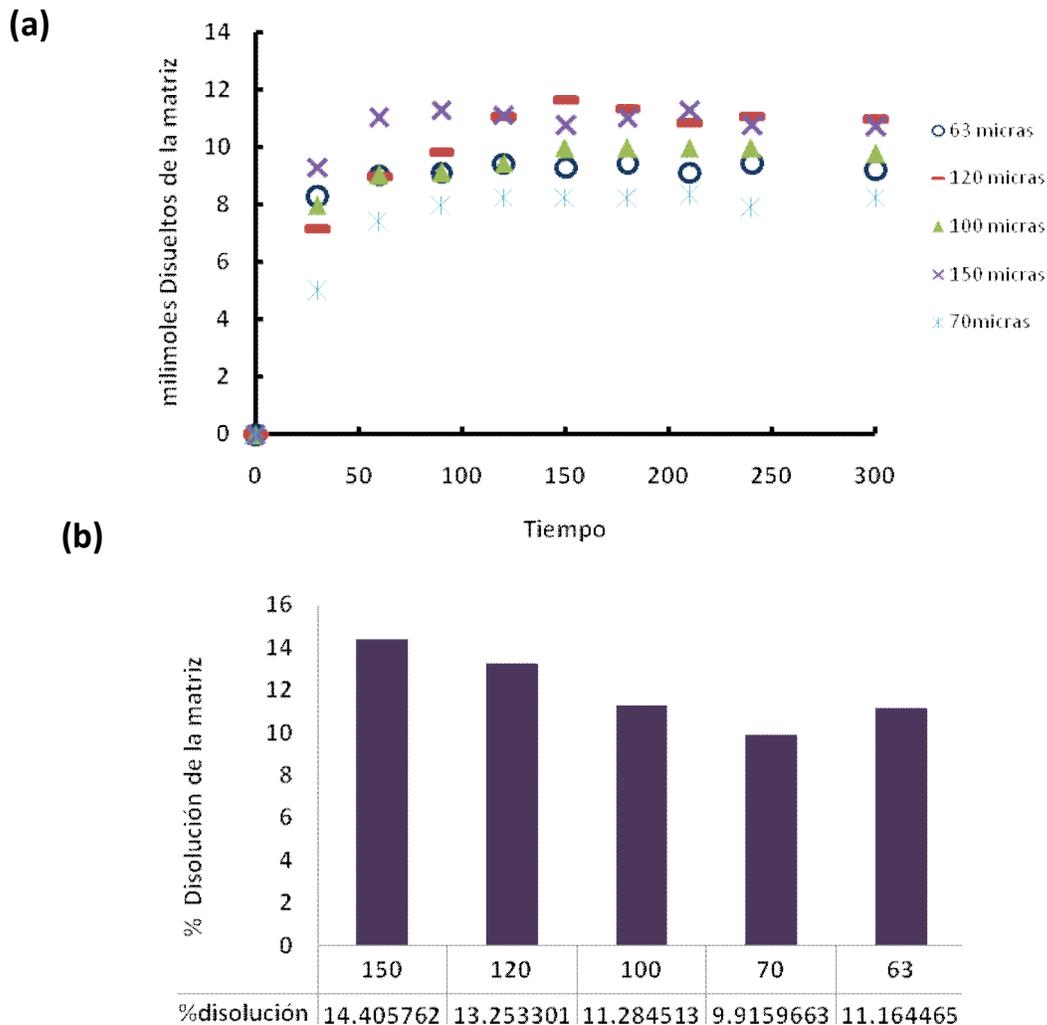


Figura 5.13. Efecto del tamaño de la partícula en la disolución de la matriz.

El valor de la constante de velocidad de la disolución a los diversos tamaños de partícula, se tomó como el valor de la pendiente a los tiempos iniciales de la reacción, mostrando un aumento lineal de esta con el aumento del tamaño de la partícula en el sistema (Figura 5.14) con la excepción del tamaño de 63 μm , lo que sugiere que en forma similar la disolución de la matriz a tamaños iguales e inferiores de las 63 μm , mostrarían un aumento en la velocidad de la disolución de la matriz a medida que el tamaño decrezca, sin embargo este proceso sería poco costeable ya que involucraría procesos de molienda fina que elevan considerablemente el costo de cualquier proceso.

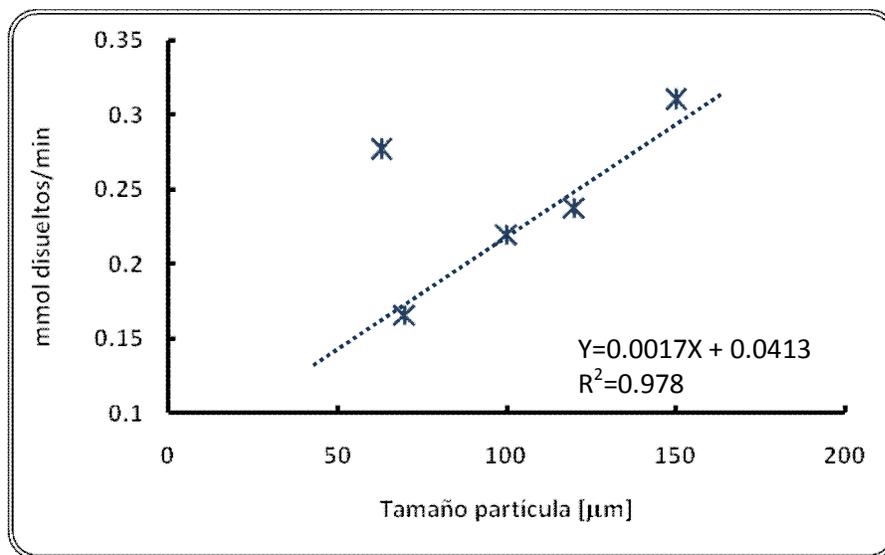


Figura 5.14. Efecto del Tamaño de la partícula en la velocidad de la disolución de la matriz.

La evaluación del contenido metálico en los crudos de reacción a los diferentes tamaños de partícula, se muestra en la Figura 5.15, en donde puede observarse que la extracción de Ag en el sistema con el dietilenglicol, se ve favorecido a bajos tamaños de partícula, observando una extracción del 12 % del contenido de plata del mineral, cuando el tratamiento se da con un tamaño de partícula de 63 μm , siendo la extracción de esta prácticamente nula a tamaños superiores (150 μm del 1%). Sin embargo la extracción del Cu, Fe y Zn es variable dependiendo del tamaño.

Se observó una extracción con el dietilenglicol por debajo del 10 % para el cobre a los tres tamaños de partícula estudiados (63, 100 y 150 μm), mientras que para Fe y Zn, el porcentaje de extracción es moderado de alrededor del 20% y se mantiene constante a los tamaños de 63 y 100 μm . Se observó que a 150 μm , la extracción de Zn en el sistema se ve favorecido, extrayéndose alrededor del 35 % del contenido de Zn del mineral. Estos resultados confirman el efecto extractante del medio de reacción, sin embargo no se observa una extracción significativa del contenido de Au y Ag en el sistema.

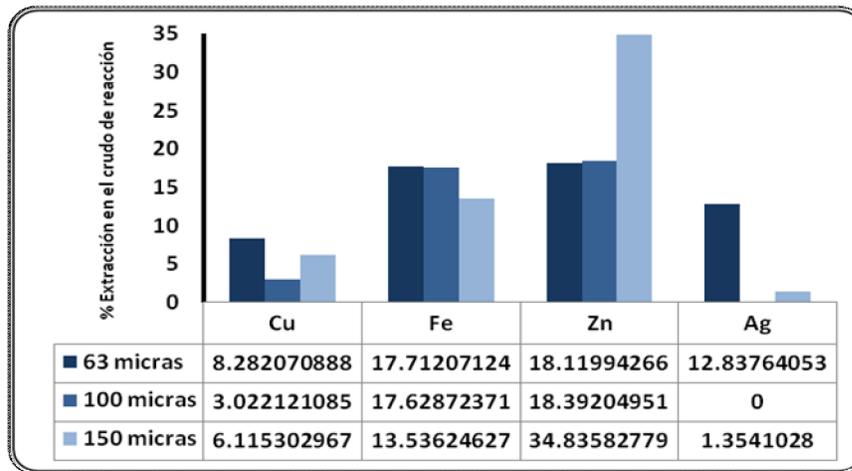
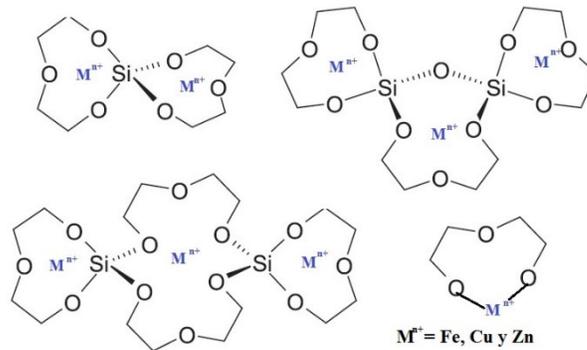


Figura 5.15. % de Extracción del contenido metálico con el dietilenglicol.

El esquema 5.1, muestra el tipo de interacción posible entre los alcóxidos derivados del dietilenglicol, que la reacción produce y los inones metálicos presentes en el mineral.



Esquema 5.1. Posible interacción de los productos de reacción con la composición metálica del mineral.

Estudio de la viabilidad de la cianuración de minerales con oro y plata ocluida.

Dado que el mineral del distrito minero de Batopilas, mostró una composición de plata baja y no exhibió un contenido de oro, se evaluó la factibilidad de la recuperación del oro y plata mediante cianuración con una muestra de jales provenientes de Pinos Altos Cahuisori Chihuahua, con un alto contenido de plata ocluida, el cual presenta una ley de 0.3 gAuTon^{-1} y de 62 gAgTon^{-1} ; el mineral tratado por flotación, muestra una recuperación baja de plata del 17.86%; por lo que se consideró que el tratamiento con el dietilenglicol permitiría la exposición de los metales preciosos y el aumento en la recuperación de estos por cianuración. La composición química del Jal en estudio se resume en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2. 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	0.3	62

La caracterización mineralógica de la muestra mediante SEM-EDS, mostró la presencia de partículas de Ag de tamaño promedio de 10 y 2 μm ocluida en una matriz de SiO_2 , así como la presencia de especies de Mn que desfavorecen la recuperación de la plata. En la Tabla 5.3, se resume la composición mineralógica del mineral en estudio.

Tabla 5.3. Composición mineralógica del Jal proveniente de Pinos Altos, Cahuisori Chihuahua.

Composición Mineralógica			Ganga
Ag	Querargirita (AgCl)	2 μm	Cuarzos SiO_2 [tamaños 58 μm]
Mn	Quenselita [PbMnO_2OH] Psilomelano [$(\text{Ba}, \text{H}_2\text{O})\text{Mn}_5\text{O}_{10}$] Criptomelano [$\text{K}(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{2+})_8\text{O}_{16}$]		Silicatos de Ca, Mg

La Figura 5.16, muestra una microfotografía del mineral en estudio, tomada por SEM, donde se observa la presencia de AgCl ocluida en cuarzo (Figura 5.16 a); la Figura 5.16 b muestra un acercamiento a 3000 aumentos de la partícula de plata ocluida en la matriz de cuarzo, mostrando un tamaño de 1.66 μm , demostrándose la refracteriedad de este mineral por oclusión en matrices silíceas (Figura 5.16 a y b). La Figura 5.16c, muestra la caracterización puntual de la partícula por EDS, exhibiendo una composición de Si, O, Ag y Cl, que corresponden a la SiO_2 y AgCl. La Figura 5.17, se muestra la presencia de especies de Mn, que desfavorecen la recuperación de la plata y su caracterización por EDS.

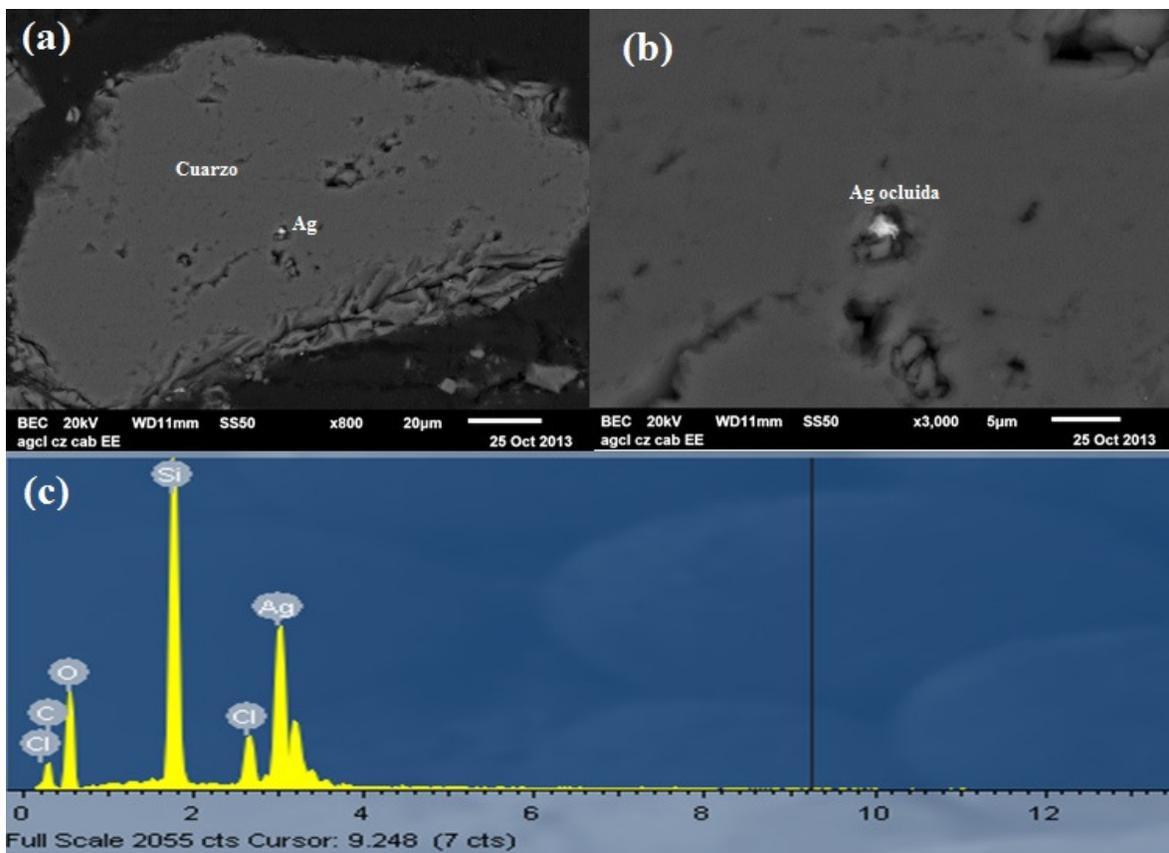


Figura 5.16. Caracterización del Jal de Pinos Altos Cahuisori Chihuahua por SEM-EDS. (a) Partícula de plata ocluida en SiO_2 a 800 aumentos; (b) Partícula de AgCl ocluida en SiO_2 a 3000 aumentos y (c) EDS.

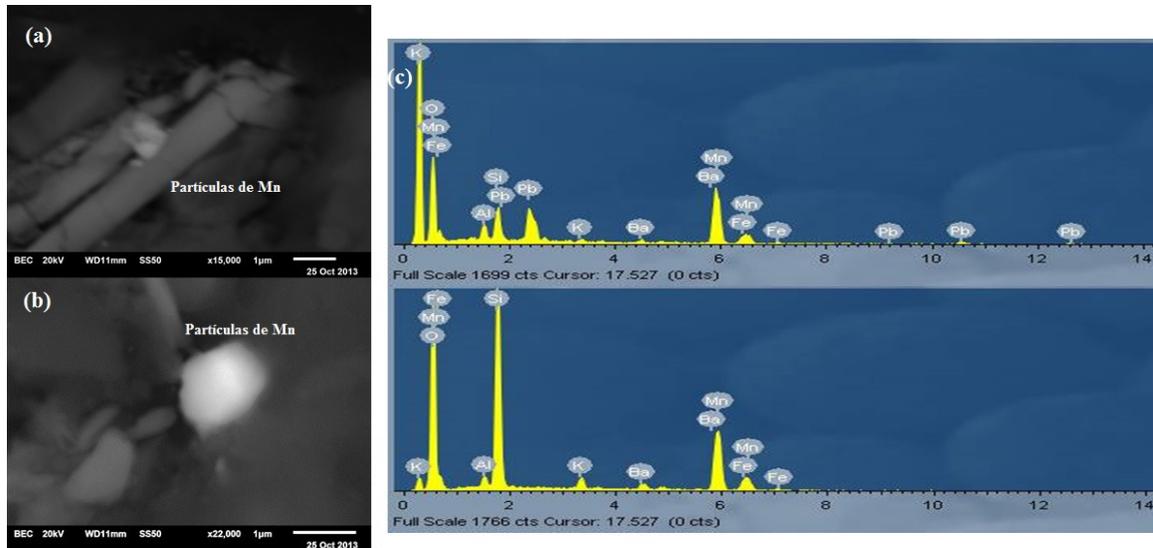


Figura 5.17. Caracterización de especies de Mn por SEM-EDS. (a) Partículas de Quensilita en barras a 15000 aumentos, (b) partícula de Psilomelano-Criptomelano a 22000 aumentos, (c) Caracterización puntual de las partículas de Mn por EDS.

El mineral es procesado a un tamaño de 150 μm por molienda en seco, para ser tratado con el dietilenglicol a 220 $^{\circ}\text{C}$ por 2 h y con un 5% en mol de KOH. Una vez realizado el tratamiento del mineral, este fue cianurado bajo las condiciones estándares con un 42% de sólidos a un pH de 11 ajustado con cal y con el 0.3% de NaCN a 255 rpm por 72 horas. La caracterización del contenido de oro y plata en el mineral sin tratar y tratado, se realizó mediante ensayos por vía seca y se muestran en la Tabla 5.4; en donde puede observarse una mayor concentración de oro y plata en el mineral tratado, lo que implica una mayor exposición de este. Los valores de oro obtenidos en el mineral tratado, aumentaron cuatro veces su valor inicial, mientras que el contenido de plata se mantiene constante.

Tabla 5.4. Caracterización del contenido de oro y plata en el mineral de Pinos Altos Cahuisori Chihuahua, por ensayos en vía seca.

DESCRIPCIÓN MUESTRAS	Leyes gTon^{-1}	
	Au	Ag
Mineral Pinos Altos	0.3	62
Mineral Pinos Altos-Diegh	1.2	63

La Figura 5.18, muestra las leyes de la cabeza y cola de la cianuración del mineral tratado y sin tratar y el aumento del beneficio del oro y la plata en el mineral tratado con respecto al mineral sin tratar. La cianuración del mineral tratado, mostró un aumento en el beneficio del oro y la plata con respecto al mineral sin tratar, observando una extracción del 83 y 90 % del oro y la plata presente en el mineral tratado, mientras que el mineral sin tratar muestra únicamente el 17.6% de extracción para la plata y una nula extracción del contenido de oro en el mineral. Estos resultados, confirma la factibilidad de la extracción de los metales preciosos mediante cianuración, en minerales refractarios una vez tratados con polioles.

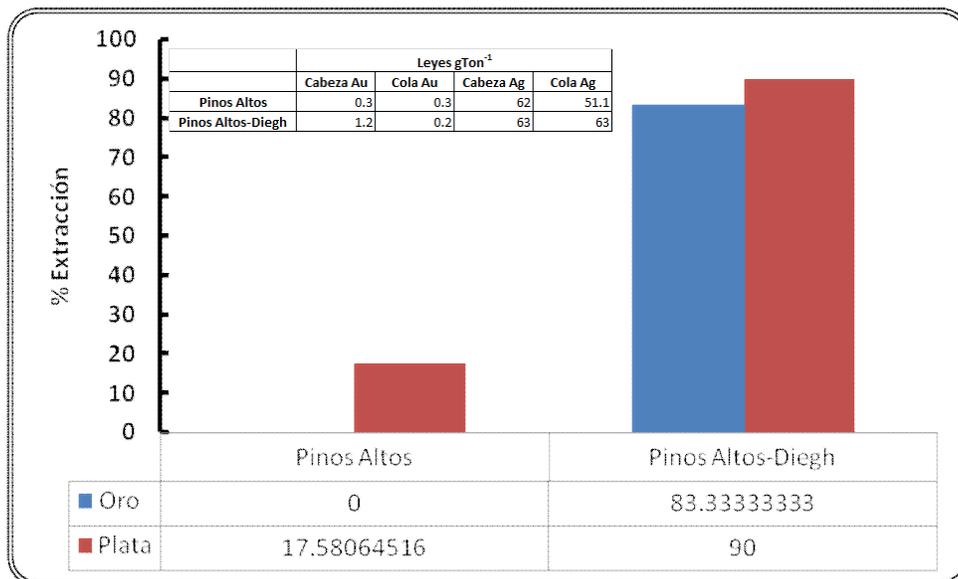


Figura 5.18. Estudio de la Cianuración del Jal de Pinos Altos Cahuisori Chihuahua, tratado con el dietilenglicol y sin tratar.

La caracterización del Jal tratado y sin tratar por SEM, se muestra en la Figura 5.19, en donde se observa en el jal sin tratar (Figura 5.19 a), una partícula de silicato cuya composición representa el 22.07 % atómico de acuerdo al análisis puntual por EDS (Figura 5.19 a'), la morfología de estas partículas son granulosas-fibrosas, las cuales no fueron observadas en el Jal tratado con el dietilenglicol. Las partículas observadas en el mineral sin tratar muestran una alta dispersión de tamaños que van desde los 120.5 - 8 µm. La

Figura 5.19 b y c, muestran las partículas presentes en el mineral tratado con el dietilenglicol, en donde se observan partículas de geles de menor tamaño que van de 67.7-3.2 μm . Las partículas del mineral tratado con el dietilenglicol mostraron una composición de silicio de alrededor del 19 % atómico, determinado a partir del análisis puntual de las partículas por EDS, esta composición, sugiere una disminución de la composición en silicio del 13.9 %, similar al porcentaje de disolución de la matriz determinada por gravimetría.

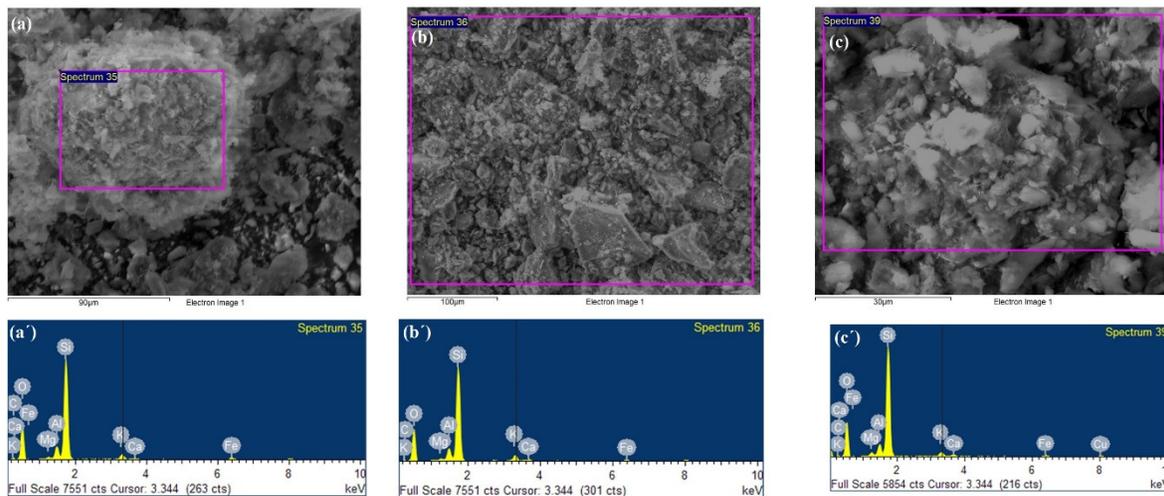


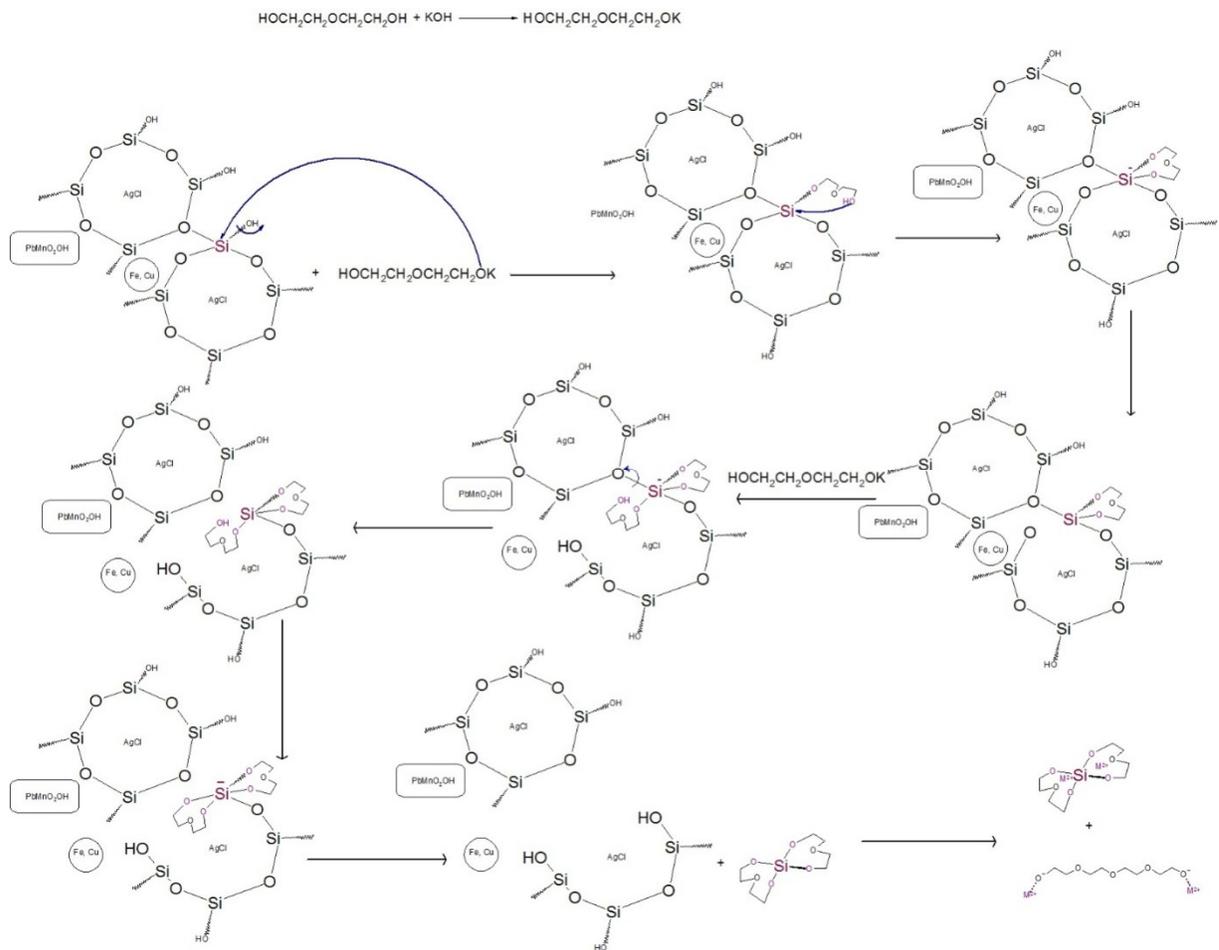
Figura 5.19. (a) SEM del mineral de Pinos Altos sin tratar, (b) y (c) SEM del mineral de Pinos Altos tratado con dietilenglicol.

El análisis de la composición de Cu, Fe y Pb en el mineral tratado y en el crudo de reacción por absorción atómica, mostró la extracción de estos metales, observándose una composición en el mineral tratado de 6.25 y 0.09 mgg^{-1} de Fe y Pb respectivamente, la concentración de cobre en el mineral tratado se observó por debajo del límite de cuantificación de la curva; estos resultados sugieren la extracción de estos metales en un 46.16, 27.27 % para el Fe y el Pb y una extracción cuantitativa para el cobre.

Estos resultados en conjunto con los estudios de la disolución de la matriz sílice del mineral de Batopilas Chihuahua, muestran que el tratamiento con el dietilenglicol permite la disolución parcial de la matriz de sílice, principalmente los silicatos y sílice amorfa

presentes en la muestra y parte de la composición de los metales presentes en el mineral, favoreciéndose la extracción de los metales más duros presentes en el sistema.

El Esquema 5.2, muestra un esquema representativo del proceso de disolución global de la matriz silícea con del dietilenglicol. En este esquema se contempla la formación de intermediarios pentacoordinados propuestos por Laine y col. que favorecen el rompimiento de la red de sílice; en forma similar el ataque sucesivo en la superficie del mineral con el poliol, favorece la pasivación de la superficie y desfavorece la disolución de la red de sílice, dicha pasivación se ve favorecida a altas concentraciones de la base, a diferencia de sistemas como el etilenglicol o el catecol en donde la disolución de la sílice se lleva acabo con concentraciones estequiométricas de KOH o NaOH, permitiendo la obtención de compuestos hipervalentes de silicio[10, 76,78]. La disolución de la matriz silícea en los minerales muestra tanto la reactividad de la sílice como de algunos de los componentes metálicos (Cu, Fe, Zn o Pb), los cuales son parcialmente extraídos con el diol o posiblemente con los alcóxidos de silicio obtenidos en la reacción.



Esquema 5.2. Proceso de disolución de la matriz silícea en minerales refractarios.

Conclusiones Generales

La disolución parcial de la matriz sílicea de minerales de oro y plata ocluida en matrices de sílice, puede realizarse mediante el tratamiento de estas con dietilenglicol a 220° con KOH como catalizador. La concentración óptima de KOH para dicho proceso es al 5% en mol de KOH, así como un tiempo de reacción de 90 minutos. El tamaño de la partículas del mineral muestran un efecto importante en la disolución de la matriz, observándose que la disolución de la sílice se ve favorecida a tamaños mayores (150 μm), mostrándose una disminución lineal en la velocidad de la disolución de la matriz a medida que el tamaño de la partícula disminuye. La mayor disolución de la matriz a tamaños de partícula grandes se favorece por la disolución de la sílice y de parte de la composición metálica del mineral. La extracción de la composición metálica con el dietilenglicol, puede deberse a las interacciones del diol con los metales y a la posible interacción de los metales con los spirosilicatos formados durante la reacción. Altas concentraciones de KOH, favorecen la disolución de la matriz, por la disolución de los componentes metálicos de esta, sin embargo a medida que la concentración de la base aumente en la reacción se favorecen la pasivación de la superficie del mineral por la modificación de esta con el diol, lo cual provoca impedimentos estéricos.

La caracterización del mineral sin tratar y tratado con el dietilenglicol por FTIR, microscopia óptica y SEM-EDS, sugieren la disolución de la fracción de silicatos presentes en el mineral.

La caracterización de la composición de oro y plata en el mineral sin tratar y tratado con dietilenglicol, muestra un aumento en la composición de los metales preciosos en el mineral tratado, lo que sugiere la des-oclusión de estos en la matriz y su mayor disponibilidad. La extracción de los metales preciosos por cianuración, mostro un aumento en la cianuración de la composición del oro y la plata en el mineral tratado, obteniéndose una extracción del 83 y 90 % del oro y la plata presente en el mineral tratado, mientras que el mineral sin tratar solo permite el 17 % de la extracción de la plata presente en el mineral. El tratamiento de menas refractarias de oro y plata por la oclusión de estos en matrices de con dietilenglicol, permite la cianuración de estas menas con recuperaciones de los metales preciosos superiores al 80%.

Referencias

- 1.-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.
- 2.-Aksoy, B. S. and B. Yarar. **Processing of Complex Ores**, Pergamon Press, N.Y, **1989**.
- 3.-Yarar, B. and G. Pine.**Precious metal content of Arizona cinder cones**. Elsevier, Amsterdam, **1989**.
- 4.-Habashi, F. **Kinetics and Mechanism of Gold and Silver Dissolution in Cyanide Solutions** Montana, Department of Metallurgy, Montana College of Mineral Science and Technology, **42,1967**.
- 5.-Habashi F. **Kinetics of Metallurgical**Laval University Bookstore, **1999**.
- 6.-Fink, C. K. and G. L. Putman. *Mining Engineering Transactions* **(1950)**187:952-955.
- 7.- Cathro, K. J. and D. F. A. Koch. *Australasian Inst. Min. Met. Proc.***(1964)**, 210: 111-126.
- 8.- Parga J. R.,Carrillo F. R. *Rev. Metal. Madrid.* **(1996)**32(4): 254-261.
- 9.- Arzola J. M., Castro J., Fuentes L. *Revista Mexicana de Física.* **(2004)**, 50 (S1): 46-48.
- 10.- Salazar Hernández Ma. Mercedes **(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.
- 11.-Gasparrini Claudia. **Gold and Other Precios Metals** Springer-Verlang, 1^{er} edición, Berlin, **1993**.
- 12.-Delgado Ramírez Oscar Iván, Mendoza Prada Alvaro Aléxis **(2006)**,**Activación con molienda mecánica como pretratamiento en la cianuración de minerales refractarios de oro**. Tesis de Ingeniero Metalúrgico. Universidad de Santander. Bucaramanga.
- 13.-Arias Arce Vladimir. **Tecnologías de refinación de los metales preciosos**. Ed. Grezley E. I. R. L. 1^{er} edición, Perú, **1996**.

- 14.-Gallardo Juan V. **Metalurgia del oro y la plata**. Ed. San Marcos, 2^{da} Edición, Perú, **1990**.
- 15.-White L. **Minerals Engineering**, New. York, **1990**.
- 16.-Chen B., Reddy R. G. *Advances in gold and silver processing. Proc. Symp. At GOLDTech 4 SME-AIME*, **(1990): 201-214**.
- 17.-Petruk W. *CIM Bulletin*, **(1989): 37-39**
- 18.-Weir D. R., Berezowsky R. M. G. S. *Proc. Intern. Conf. on Gold. Vol 2: Extractive Metallurgy Gold. SAIMM*. **(1986): 275-285**.
- 19.-Marsden J., House I. **The chemistry of gold extraction**. Ed. Ellis Horwood Series. New York, **1990: 60-71**.
- 20.-Demopoulos G. P., Papangelakis V. G. *CIM Bulletin*, **(1989): 85-91**.
- 21.- Yannopoulos J.C. **Treatment of Refractory Gold Ores (Chapter 5). The Extractive Metallurgy of Gold**. Van Nostrand Reinhold, New York, **1991: 79-110**.
- 22.-Vilcas Baldeon W. A., Mayta Porras A. T. **(2011)Estudio de la interacción del cadmio en los minerales durante el proceso de tostación de concentrados de zinc en la empresa minero metalúrgica Doe Run Perú la Oroya División**. Universidad Nacional del Centro de Perú.
- 23.-Aguayo S., Parga J. R., Sanchez V. M. **Innovación minerometalúrgicas en la recuperación de oro y plata**. Curso técnico, Instituto Tecnológico de Saltillo, **1992**.
- 24.-Shoemaker R. R. **Refractory gold ore processing. Advances in gold and silver processing. Proc. Symp. At GoldTech 4. SME-AIME**. Reno N. V (EE. UU) **(1990):113-118**.
- 25.-Rudolf Van Den Berg. **(2000)Inhibition of the pregrobbing phenomenon in gold ores**. Department of chemical engineering of the Cape Technikon. Tesis para la obtención del grado de Maestría en Ingeniería en Química.
- 26.-Coronado J. H., Encinas M. A., Valenzuela J. L., Valenzuela A., Munive G. T. *Revista de Metalurgia*, **(2012)**, 48(3):165-174.
- 27.-Gaviria C. A. C., González J., Mora H. F. *Dyna*, **(2006)**, 150: 29-37.

- 28.-Yongbing Yang, Shiquian Liu, Bin Xu, Quian Li, Tao Jiang, Peng Lv. *Rare Metal Technology (TMS the minerals, metals & materials society)*.(2015): 55-62.
- 29.-Zho Joe Y., Cabri L. J.*SGS Minerals Technical Bulletin*. (2004), 14: 1-5.
- 30.- Zho Joe, Jago B. Martin Ch. *SGS Minerals Technical Bulletin*. (2004), 3: 1-16.
- 31.- Holder R. *Mineral processing and extractive metallurgy (Trans. Inst Min. Metall C.)* (2012), 121(4):190-198.
- 32.- Van Hille R. P., Dawson E., Edward C., Harrison S. T. L. *Minerals Engineering* (2015), 75:110-115.
- 33.-Ngoma I. E., Ojumu T. V., Harrison S. T. L. *Minerals Engineering* (2015), 75:6-13.
- 34.-Mäkinen J., Bachér J., Kaartinen T., Wahlström M., Salminen J. *Minerals Engineering* (2015), 75: 26-31.
- 35.- Mejía-Restrepo E., Osorno-Bedoya L., Ospina Correa J. D., Márquez-Godoy M. A. *Informador Técnico (Colombia)* (2011), 75: 23-29.
- 36.-Barrie-Johnson D., Du Plessis Ch. A. *Minerals Engineering* (2015), 75: 2-5.
- 37.-Chiacchiarini P., De la Fuente V., Donati E. *IV Coloquio latinoamericano de fractura y fatiga: Jornadas SAM*. (2000): 39-44.
- 38.-Ospina Correa J. D., Osorno Bedoya L., Giraldo Builes J., Mejía Restrepo E., Márquez Godoy M. A. *Informador Técnico (Colombia)* (2011), 75: 53-65.
- 39.- Chong N., Karamanev D. G., Margaritis A. *Biotechnology and bioengineering* (2002), 80(3): 249-357.
- 40.-Brierley J. A. *Microbiology Reviews* (1990), 75: 287-299.
- 41.- Hansford G. S., Miller D. M. *Microbiology Reviews* (1993), 11: 175-182.
- 42.-Rossi Giovanni **Biohydrometallurgy** Ed. McGraw-Hill, Hamburg, 1990.
- 43.-Salinas E., Rivera I., Carrillo F. R., Patiño F., Hernández J. *Rev. Soc. Quím. Mex.* (2004), 48: 315-320.

- 44.- Fleming C. A. *SGS Minerals Services*(2006), 6:1-10.
- 45.-Marchbank A. R., Thomas K- G., Dreisinger D., Fleming Ch. **Gold recovery from refractory carbonaceous ores by pressure oxidation and thiosulfate leaching.** *United States Patent US005536297A.*
- 46.-Thomas K. G., Pieterse H. H. J. H., Williams R. A., Bolland A. W. **Gold recovery using controlled oxygen distribution pressure oxidation.** *United States Patent US005489326A.*
- 47.-Butler, I.S; Harrod, J.F, **Inorganic Chemistry**, 1ª Ed., Benjamin/Cummings Publishing Company, **1989.**
- 48.-Corey, J.Y., Corey, E.R., Gaspar, P.P., **Silicon Chemistry**, 1ª Ed., International Union of Pure and Applied Chemistry, **1988**, pags: 115-120
- 49.-Iler, R.K. **The Chemistry of Silica**,1ª Ed., John Wiley & Sons, Capítulo I-III.**1979**
- 50.- BrinkerC. J., SchererG. W.;**Sol Gel Science**, 1ª edición; Academic Press INC. capítulo 10.**1990.**
- 51.- ArmisteadC. G., TylerA. J., HambletonF. H., Mitchells. A., HockeyJ. A.; *J. Phys. Chem*, **(1969)**, 73, 3947,.
- 52.- PeriJ. B., HensleyA. L.; *J. Phys. Chem*, **(1968)**, 72: 2926,
- 53.- BoehmH. P.; *Angew. Chem.***(1966)**, 78: 617
- 54.- KrysztafkiewiczA., RagerB., JesionowskiT.; *J. of Mat. Science*, **(1997)**, 32: 1333
- 55.- GroppoE., LambertiC., BordigaS., ZecchinaA.; *Chem. Rev.*, **(2005)**, 105: 115
- 56.- VranckenK., VoortP. D., HamersI., VansantE.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.***(1992)**, 88: 3197
- 57.- DenoyelR., TrensP.; *J. Phys. Chem.*, **(1995)**, 99: 3711
- 58.- JentysA., PhamN. H., VinekH.; *Faraday Trans.*, **(1996)**, 92: 3287.
- 59.- SindorfD., MacielG.; *J. Phys. Chem.***(1982)**, 86: 5208
- 60.- HwangS., UnerD., GersteinC.; *J. Phys. Chem.***(1995)**, 99: 3697

- 61.- BermudezV. M.J. *Phys. Chem.*(1971), 75: 3249,
- 62.-MelgunovM., FebelonovV., KlabundeK.; *J. Phys. Chem. B*(2003), 107: 2427
- 63.-SindorfD., MacielG.; *J. Am. Chem. Soc.*(1981), 103: 4263
- 64.-MaherJ., CooperN.; *J. Am. Chem. Soc.*(1980), 102: 606
- 65.-SakaiS., GordonM.; *J. Phys. Chem.*(1988), 92: 7053
- 66.- HairM., HertlW.; *J. Phys. Chem.*(1968), 72: 2372
- 67.- YamagataN., OwadaY., OkazakiS., TanabeK.; *J. Cata.*(1977); 47: 358
- 68.- Rosenheim A., RaibmannB., SchendelG.; *Anorg. Chem.* (1931), 224: 251
- 69.-Willey J. D. *Mar. Chem.*, (1974), 2: 239.
- 70.- Jones M. M., Pytkowicz R. M. *Bull. Soc. R. Sci. Liege*(1973), 42(3-4):118.
- 71.- FlynnJ. J., BoerF. P., *J. Ame. Chem. Soc.*(1969), 91: 5756.
- 72.- BarnumD.*Inorg. Chem.*(1970); 9: 1942
- 73.- HahnF., KeckM., RaymondK.; *Inorg. Chem.* (1995), 34: 1402
- 74.- FryeC.; *J. Ame. Chem. Soc.*(1964), 86: 3170
- 75.- CorriuR., *Pure and Appl. Chem.*(1988), 60: 99
- 76.- BlohowiakK. Y., TreadwellD. R., MullerB. L., HoppeM. L., JouppiS., KansalP., LaineR. M., *Chem. Mater.* (1994), 6: 2177
- 77.- LaineR. M., BlohowiakK. Y., *Nature*(1991), 353 : 642.
- 78.- ChengH., TamakiR., LaineR., BabonneauF., ChujoY., TreadwellD.; *J. Ame. Chem. Soc.*(2000), 122, 10063
- 79.-United States Patent, Patent Number: 5,440,011, Date of Patente: Aug.8, 1995.
- 80.-United States Patent, Patent Number: 5,216 ,155, Date of Patente:Jun.1, 1993.

- 81.-United States Patent, Patent Number: 5,099,052, Date of Patente: Mar.24, 1992.
- 82.- Ono Y., Akiyama M., Suzuki E., *Chem. Mater.*(1993), 5: 442
- 83.- LewisL. N, SchattenmanF. J., JordanT. M., CarnahanJ. C., FlanaganW. P., WroczynskiR. J., LemmonJ. P, AnostarioJ. M, OthonM., *Inorg. Chem.*(2002), 41: 2608
- 84.- KemittT., HendersonW.; *Aust. J. Chem.*(1998); 51: 1031
- 85.- Salazar-Hernández Ma. Mercedes; Leyva-Ramírez Marco Antonio; Gutiérrez J. Alfredo. *Polyhedron*(2009), 28: 4044–4050
- 86.- 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
- 87.-Farmer V. C. *Mineral. Mag.* (1958), 31: 829-845.
- 88.-Gorman-Lewis D., Skanthakumar S., Jensen M. P., Mekki S., Nagy K. L., Soderholm I. *Chemical Geology* (2008), 253: 136-140.
- 89.-Krönert W., Siegert M. *Tonindustrie Zeitung* (1974), 98(8): 59-64.
- 90.-Vazquez-Moreno T., Blanco-Varela Ma. T. *Materiales de construcción* (1981), 182: 31-48.
- 91.-Nimi N., Aikawa N., Shinoda K. *Mineralogical Magazine* (1999), 63(5): 693-701.
- 92.-Martinez J. R. Ruiz F. *Revista Mexicana de Física* (2002), 48(2): 142-149.