



EL SABER DE MIS HIJOS
HARÁ MI GRANDEZA

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA
Y METALURGIA

**REMOCIÓN DE ARSÉNICO DE UN
CONCENTRADO REFRACTARIO DE Au Y Ag,
CON UN TRATAMIENTO ALCALINO DE
Na₂CO₃, PREVIO A LA CIANURACIÓN.**

Tesis

Que para obtener el título de:

INGENIERO QUÍMICO

Presenta

ALEJANDRO RIVERA MONGE.

Hermosillo, Sonora

Agosto 2016

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



“El saber de mis hijos
hará mi grandeza”



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

DEDICATORIAS.

La presente tesis se la dedico a mi familia, que gracias a su apoyo pude concluir mi carrera, y que siempre estuvo ahí ante cualquier situación.

A mi mamá por brindarme su apoyo y confianza. Por hacer de mí una mejor persona a través de sus consejos, enseñanzas y amor.

Gracias por darme una carrera para mi futuro, todo esto te lo debo a ti.

A mis tíos y tías, especialmente a Lorenzo Monge Carrillo y Honora Monge Carrillo, por estar a mi lado apoyándome y aconsejándome siempre.

¡Gracias a ustedes!

AGRADECIMIENTOS.

Agradezco principalmente a Dios por darme las fuerzas para seguir adelante. Y hacerme ver que siempre hay solución ante cada problema sin importar el tamaño que sea.

A mi familia, por darme todo su apoyo y quererme por sobre todas las cosas.

A mis profesores quienes me han enseñado a ser mejor en la vida y a realizarme profesionalmente.

Un agradecimiento especial a mi asesor Alejandro Valenzuela Soto, que me apoyo en todo momento para hacer posible la realización de esta tesis.

A mis amigos, con los cuales compartí gran parte de mi vida durante cuatro años y medio de carrera, en donde vivimos todo tipo de experiencias y demás.

Gracias por estar conmigo.

ÍNDICE DE CONTENIDO

	Pág.
ÍNDICE DE FIGURAS	VIII
ÍNDICE DE TABLAS	X
RESUMEN	XI
1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
1.1. Justificación	3
1.2. Objetivos generales	4
1.3. Objetivos específicos	4
2. ANTECEDENTES	5
2.1. División de la metalurgia	6
2.1.1. Pirometalurgia	6
2.1.2. Hidrometalurgia	6
2.2. Historia de la hidrometalurgia	7
2.3. Mineralogía del Oro	8
2.4. Minerales refractarios de Oro	9
2.5. Caracterización mineralógica de minerales auríferos	9
2.5.1. Difracción de Rayos X	10
2.5.2. Microscopio Electrónico de Barrido	10
2.6. Lixiviación	11
2.6.1. Cianuración de menas de Oro	11
2.6.2. Variables del proceso de cianuración	12
2.6.3. Reacciones químicas	13
2.6.4. Cianuro	14
2.6.5. Lixiviación por agitación	14
2.6.6. Lixiviación por percolación	14
2.6.7. Lixiviación a presión	16

2.6.8.	Oxidación química a presión atmosférica	19
2.6.9.	Oxidación a presión	19
2.7.	Arsenopirita	19
3.	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	22
3.1.	Diseños de experimentos	23
3.2.	Materiales	24
3.3.	Metodología.....	25
3.3.1.	Procedimiento para el tratamiento del concentrado de flotación con Na ₂ CO ₃	25
3.3.2.	Procedimiento de lixiviación a presión del concentrado.....	26
4.	RESULTADOS Y DISCUSIONES	27
4.1.	Análisis químico del concentrado de flotación	28
4.2.	Microscopia electrónica de barrido	28
4.3.	Difracción de rayos X de la muestra de concentrado	29
4.4.	Microscopia electrónica de barrido de la muestra de concentrado después del tratamiento con Na ₂ CO ₃	30
4.5.	Difracción de rayos X de la muestra de concentrado tratado con Na ₂ CO ₃	32
4.6.	Lixiviación del concentrado.....	33
4.7.	Pretratamiento del concentrado con Na ₂ CO ₃	34
4.8.	Resultados obtenidos en la recuperación de oro, de la lixiviación de la muestra de concentrado.....	34
4.9.	Pruebas experimentales de oxidación y lixiviación a presión	36
4.10.	Resultados de la eliminación de As en el pretratamiento y extracciones de Au y Ag del concentrado refractario tratado	36
4.11.	Análisis de resultados con el diseño de experimentos factorial de 2 ³ para la remoción de As	38
4.12.	Análisis gráfico de resultados	39
4.13.	Formulación de la ecuación de predicción para la eliminación de As	42

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	46
5.1. Conclusiones	47
5.2. Recomendaciones	48
6. ANEXOS	49
6.1. Técnica para determinación del Arsénico por Espectrofotometría de Absorción Atómica	50
7. BIBLIOGRAFÍA	53

ÍNDICE DE FIGURAS

Pág.

Figura 1	Microscopio Electrónico de Barrido y sus principales Componentes.....	11
Figura 2	Planta de lixiviación a presión	17
Figura 3	Autoclave.....	18
Figura 4	Arsenopirita.....	20
Figura 5	Diagrama Eh-pH para el sistema Fe-As-S-H ₂ O a 25°C.....	21
Figura 6	Reactor de Acero Inoxidable marca Parr.....	25
Figura 7	Micrografía del concentrado observado con el MEB	29
Figura 8	Difractograma de rayos X con las especies mineralógicas identificadas.....	30
Figura 9	Micrografía del concentrado tratado con Na ₂ CO ₃ observado con el MEB	31
Figura 10	Micrografía del concentrado tratado con Na ₂ CO ₃ observado con el MEB	31
Figura 11	Difractograma de Rayos-X con las especies mineralógicas encontradas en una muestra tratada con Na ₂ CO ₃	32
Figura 12	Lixiviación convencional agitada del concentrado	33
Figura 13	Recuperación de Oro del concentrado: (1) Cianuración convencional, (2) Cianuración a presión sin pretratamiento, (3) Cianuración a presión con pretratamiento.....	35
Figura 14	Extracciones de Au y Ag con respecto a las distintas pruebas realizadas	38

Figura 15	Efectos de los factores, e interacciones sobre la desviación estándar, con un diseño factorial 2^3	40
Figura 16	Diagrama de Pareto, para la eliminación de arsénico con el diseño de experimentos factorial 2^3	42
Figura 17	Comparación de resultados de experimentales y de pérdida	45
Figura 18	Eliminación de arsénico en las distintas extracciones de Au y Ag.....	45

ÍNDICE DE TABLAS

Pág.

Tabla I	Experimentación de un diseño factorial 2^k	23
Tabla II	Condiciones de las variables, altas (+) y bajas (-)	24
Tabla III	Condiciones de operación en la cianuración del concentrado previamente tratado	26
Tabla IV	Resultados del análisis químico del concentrado refractario de flotación de sulfuros.....	28
Tabla V	Porcentaje de As en la muestra de concentrado antes y después del pretratamiento	34
Tabla VI	Promedio de las extracciones de Au, Ag	37
Tabla VII	Matriz de datos experimentales de la eliminación de As	39
Tabla VIII	Parámetros instrumentales para As, por Espectrofotometría de Absorción Atómica.....	51

RESUMEN.

Actualmente la minería en México genera grandes aportaciones económicas, en el 2012 el valor de la producción minera en México fue de 22.2 mmd, representando 1.8 % del PIB [1].

Hay minerales sulfurados que contienen valores de oro y plata, de los cuales su extracción por métodos de cianuración convencionales, no se obtiene buenas recuperaciones, además del alto consumo de cianuro y oxígeno, otorgándole un grado de refractariedad elevado a este mineral, por lo cual es importante la búsqueda de nuevas tecnología, que permita beneficiar este tipo de materiales. Un método es el tratamiento oxidante a presión, se utiliza para destruir los sulfuros y otros consumidores de cianuro y oxígeno presentes en los minerales de sulfuro complejos refractarios de oro y plata, produciendo una partícula porosa que permita la difusión de la solución lixivante a través de los poros, el cual este en contacto con el metal y de esta manera se lleve a cabo la reacción de lixiviación de los metales preciosos, que se encuentran encapsulados. Un punto importante que hay que considerar, es que existen minerales con contenidos altos de arsénico, el cual hay que remover, ya que si el porcentaje de arsénico es de 0.5 a 2.0% se reciben castigos económicos, y con mayores porcentajes simplemente son rechazados por las fundiciones. En este trabajo de investigación se trató un concentrado de flotación de un mineral de Au-Ag con alto contenido de arsénico, dicho concentrado es tratado con Na_2CO_3 , variando la temperatura y presión de oxígeno, para oxidar al concentrado con la finalidad de eliminar parte del Arsénico presente, obteniendo en el proceso de cianuración, mayor recuperaciones de los metales preciosos [2].

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.

1. INTRODUCCIÓN.

Los primeros metales descubiertos y utilizados por la humanidad fueron el oro la plata y el cobre [3]. El oro se encuentra como metal noble o inerte químicamente, puede formar aleación con la plata y recibe el nombre de Electrum, con una relación de 1/5 de plata respecto al oro, trazas de cobre y otros metales, se encuentra en forma natural en la naturaleza, su color varía del amarillo pálido al brillante dependiendo de las proporciones de oro y plata.

Debido al agotamiento de las reservas de minerales de alta ley, se ha incrementado el interés por la recuperación de oro y plata, de los minerales considerados como “refractarios”. La refractariedad de los minerales, se da cuando el oro y la plata, se encuentra encapsulada en sulfuros, principalmente por pirita y arsenopirita, para su liberación se someten a un pretratamiento de oxidación o reducción de la matriz sulfurosa, el cual nos permita crear una partícula porosa, logrando así un contacto más directo de los metales preciosos, con el reactivo de lixiviación [4].

Los minerales refractarios contienen grandes cantidades de sulfuros, y no permiten conseguir valores rentables de recuperación de metales preciosos por el método de cianuración convencional, y son causantes de un consumo excesivo de cianuro y oxígeno. Están formados por combinación no oxigenadas de metales o metaloides con azufre (o bien con As, Sb, Se y Te), podemos encontrar la pirita que es un mineral del grupo de los sulfuros, cuya fórmula química es FeS_2 . Contiene 53.48% de azufre y 46.52% de hierro [5]. La arsenopirita (FeAsS), contiene el 46% de arsénico, 34.3% de hierro y un 19.7% de azufre, tanto la pirita como la arsenopirita, son minerales que se asocian con el oro, y al lixiviar el mineral con cianuro de sodio se obtienen bajas recuperaciones [6].

1.1. Justificación.

A un concentrado refractario se aplicó un pretratamiento para la eliminación de arsénico y la descomposición de los sulfuros, posteriormente se lixivio con cianuro de sodio con la finalidad de obtener mejor recuperación de los metales preciosos.

El problema que se tiene en la cianuración de minerales sulfurados, es que reaccionan con el cianuro causando un excesivo consumo del mismo, o reacciona con el oxígeno de la solución de cianuro, por lo cual reduce la velocidad de disolución de los metales preciosos [7].

La regulación ambiental es cada vez más estricta, está obligando a buscar nuevas tecnologías alternativas para sustituir procesos convencionales, además de buscar que sean más eficientes, así mismo disminuir con esto el impacto ambiental que se genera en el proceso.

En resumen se busca estudiar nuevos métodos para la eliminación del arsénico, y la disminución de la refractariedad, todo esto previo a la cianuración del concentrado, como lo es el pretratamiento alcalino con Na_2CO_3 .

Con dicho reactivo se busca disolver los sulfuros y remover el arsénico, los cuales son uno de varios causantes de la refractariedad del concentrado, obteniendo un concentrado sólido poroso, para poder obtener una mejor difusión del cianuro y del oxígeno, y con esto poder tener mejores recuperaciones de los metales preciosos, en un tiempo menor de cianuración, aplicando la lixiviación a presión.

1.2. Objetivo general.

Establecer una metodología de tratamiento hidrometalúrgico, que sea factible técnicamente eficiente para la recuperación de los metales preciosos y económico, al mismo tiempo también amigable con el medio ambiente.

Este proceso deberá ser más eficaz para la recuperación de los metales preciosos, de un concentrado complejo refractario de sulfuro, en particular arsenopirita y piritita, aplicando un reactivo oxidante, para después aplicar la cianuración bajo condiciones oxidantes a presión y temperatura controlada.

1.3. Objetivos específicos.

- Caracterización del concentrado de flotación de arsenopirita previo a la cianuración convencional.
- Estudio de las siguientes variables: concentración de reactivo, temperatura y presión del oxígeno en el sistema para el tratamiento de oxidación.
- Análisis de los resultados de oro y plata, obtenidos en el proceso de cianuración.
- Determinar las condiciones óptimas de operación para el pretratamiento del concentrado refractario.

2. ANTECEDENTES.

2. ANTECEDENTES.

2.1. División de la metalurgia.

La metalurgia se divide en dos grupos, vía húmeda o por vía seca. A la vía seca se les conoce de forma general como operaciones pirometalúrgicos y a la vía húmeda como operaciones hidrometalúrgicos.

Un aspecto que las distingue, es que la de vía seca se lleva a cabo en altas temperaturas entre productos en estado sólido, líquido o gaseoso. Mientras que las de vía húmeda se caracteriza por llevarse en reacciones en fase acuosa y generalmente a temperatura ambiente.

2.1.1. Pirometalurgia.

Los procesos de Pirometalurgia, comprende varios procesos los cuales como se han mencionado se lleva a muy altas temperaturas, algunos de ellos son:

- **La calcinación.** Es una operación en la que se descompone un compuesto (carbonato, sulfato, hidróxido, etc.), en sus óxidos correspondientes, haciendo uso del calor. La calcinación se realiza sobre algunas menas oxidadas o carbonatadas.
- **Tostación.** Esta es una operación mediante la cual un sulfuro, al reaccionar con el oxígeno del aire, se transforma en un óxido, en un sulfato, en un cloruro, en un óxido aglomerado, etc.
- **Fusión.** La fusión es una operación en la que obtiene, en un horno adecuado, varias fases fundidas como: metal, escoria y mata. En la cual pueden formarse todas o solo algunas de ellas [8].

2.1.2 Hidrometalurgia.

La hidrometalurgia, contempla tres etapas, las cuales se llevan normalmente a temperatura ambiente.

- **Lixiviación.** Consiste en la remoción o extracción de un componente soluble en un sólido mediante un solvente apropiado.

- **Purificación o concentración.** Es una operación que se realiza sobre la disolución obtenida en la etapa anterior de la lixiviación, se hace con el fin de eliminar ciertas impurezas de la disolución antes de que esta sea sometida a la etapa siguiente de precipitación.
- **Precipitación.** La precipitación se aplica para separar el metal valioso de la disolución, en forma elemental o en forma oxidada. Normalmente se realiza por el paso de la corriente eléctrica entre dos electrodos, es decir por electrolisis, un ejemplo es el del cobre. En las disoluciones cianuradas de oro, se utiliza la cementación [8]

2.2. Historia de la hidrometalurgia.

Se tienen referencias que las primeras aplicaciones de la hidrometalurgia, fueron conocidas en el Lejano Oriente. La lixiviación de minerales, como proceso para la producción del cobre precipitado por cementación sobre hierro metálico, fue un proceso de gran importancia [9].

En el siglo VIII, se dio el descubrimiento del “agua regia”, por parte de Jabir Hayyan, como el único solvente líquido el cual era capaz de disolver el oro, fue en este siglo cuando se marcó el inicio de la hidrometalurgia científica actual.

En el siglo XVI, los métodos húmedos empezaron a ser más utilizados, además la lixiviación en pilas se empezó a utilizar en las montañas de Hartz, en Alemania y en España.

Sin embargo, el nacimiento de la Hidrometalurgia moderna, se puede señalar recién a partir de 1887, cuando se inventaron dos procesos de gran relevancia:

- Proceso de cianuración para minerales de oro, desarrollado por John Stewart MacArthur y los hermanos Robert y William Forrest.
- Proceso inventado por Karl Joseph Bayer, para la producción de un precipitado cristalino y puro de $\text{Al}(\text{OH})_3$, mediante la lixiviación alcalina en caliente de minerales de bauxita.

2.3. Mineralogía del Oro.

Existen otras aleaciones del oro con metales del grupo del platino, o con cobre, las cuales resultan bastante raras. Se ha detectado su presencia en una gran diversidad de materiales, como lo son el granito, carbón, caliza, arcilla e incluso en el agua del mar. El oro se encuentra en las redes de muchos minerales de cobre, plomo, plata y platino en pequeñas cantidades, en particular en los sulfuros.

Las menas se pueden clasificar dependiendo de la aleación que tiene el oro con otros elementos. A continuación se enlistan de menor a mayor dificultad de extracción [10]:

- **Oro libre.** Esto es cuando el oro no se encuentra asociado con ningún otro mineral, por lo cual es muy fácil extraerlo por métodos muy sencillos como lo es la gravimetría, amalgamación o cianuración directa.
- **Oro asociado a sulfuros de hierro.** Este caso se da cuando el oro se encuentra diseminado bajo la forma de finas partículas, en las partículas de la pirita o de pirrotina, por lo cual se requiere dar una preconcentración y una calcinación, o destrucción química de los concentrados, seguida de una cianuración.
- **Oro asociado a minerales de arsénico o de antimonio.** Cuando estos minerales se encuentran presentes, hacen a un más difícil el tratamiento para la extracción, y el proceso de concentración, calcinación y cianuración, puede tener rendimientos de extracción demasiado bajos.
- **Oro asociado a minerales de cobre, plomo y cinc.** Algunos minerales de cobre, extraídos a gran escala, dan producciones importantes de oro. El oro sigue al cobre hasta su afino electrolítico, en donde es recuperado en los lodos electrolíticos.
- **Oro en menas refractarias.** Se le denomina mineral refractario, cuando no se logra obtener altos porcentajes de extracción.

2.4. Minerales refractarios de Oro.

Estos minerales refractarios pueden ser concentrados por el proceso de flotación. Frecuentemente los metales preciosos están encapsulados en minerales de sulfuros de hierro, principalmente en pirita y arsenopirita [11].

La naturaleza de la refractariedad puede ser variada, y es consecuencia de diversas causas [12]:

- **Encapsulamiento físico:** Encapsulamiento de partículas submicroscópicas de oro en la matriz de sulfuros, lo que impide el contacto entre el cianuro y el oro. Este tipo de oclusión es común en menas portadoras de sulfuros tales como pirita y arsenopirita.
- **Consumo excesivo de cianuro:** La presencia de sulfuros y compuestos Cianicidas como el Cu, Pb, Fe, entre otros, retardan la reacción durante la cianuración, ya que consumen demasiado cianuro y oxígeno.
- **Limitación de oxígeno:** Ciertos iones entre los que se encuentran el ion ferroso, el ion sulfuro, ion sulfato, entre otros, tienden a consumir el oxígeno cuando están disueltos, lo que limita la cantidad de este elemento, fundamental para el proceso de cianuración.
- **Presencia de materiales carbonosos en el mineral:** Residuos de hidrocarburos pesados, carbón grafitico o amorfo, entre otros, tienen la capacidad de adsorber los complejos solubles de oro y perjudican así la recuperación del metal.

2.5. Caracterización mineralógica de minerales auríferos.

Un proceso muy importante es la caracterización mineralógica, ya que con esta técnica podemos conocer las características de un mineral, con este estudio mineralógico se puede determinar cuál proceso es el más adecuado para el mineral analizado, además de indicarnos el impacto medioambiental potencial de su tratamiento.

2.5.1. Difracción de Rayos X.

La difracción de rayos X es un fenómeno físico, que se da cuando un haz de rayos X, con longitud de onda (λ) bombardea un cristal, los elementos de los átomos que encuentra en su trayectoria difunden los rayos X, en todas las direcciones, vibran con una frecuencia igual a la incidente, absorben parte de la energía [13].

La base del método es que cada sustancia cristalina, tiene su propio espectro de difracción, ya que las posiciones de las líneas dependen de las dimensiones de la celda elemental, y las intensidades del tipo de átomos presentes [13].

2.5.2. Microscopio Electrónico de Barrido (MEB).

El microscopio electrónico de barrido es, un equipo diseñado para que un fino haz de electrones, haga una exploración (barrido) sistemática de la muestra en observación, produciéndose así electrones secundarios, que una vez recogidos por un detector, son empleados como una señal a partir de la cual se obtiene, en la pantalla de un tubo de rayos catódicos, una imagen "tridimensional" aumentada de la superficie de la muestra. La imagen "tridimensional", es en realidad una pseudovisión, ya que la imagen que obtenemos en la pantalla es bidimensional [14].

Los dos componentes principales de un MEB, son la columna de electrones y la consola de control (Figura 2). La columna de electrones, consiste en un cañón de electrones y dos o más lentes electromagnéticas, que influyen en las trayectorias de los electrones, además cuenta con bombas de vacío que producen un vacío de aproximadamente 10^{-4} Pa (aproximadamente 10^{-6} torr, o aproximadamente mil millonésimas partes de una presión atmosférica). La consola de control, se compone de un tubo de rayos catódicos (TRC), pantalla de visualización, botones y un teclado de computadora con el cual se controlan los parámetros de operación [15].



Figura 1. Microscopio Electrónico de Barrido y sus principales componentes.

2.6. Lixiviación.

Proceso metalúrgico utilizado, en el que el metal o mineral de interés, se recuperan por medio de un disolvente selectivo, el cual no disuelve la ganga, obteniendo a si los valores minerales disueltos en forma de una solución [16].

2.6.1. Cianuración de menas de Oro.

La cianuración es un proceso hidrometalúrgico, basado en la utilización de soluciones de cianuro alcalino, como medio químico para lixiviar (disolver) el oro y la plata contenidos en menas auríferas.

Aparte de conocer la naturaleza de los minerales auríferos, es importante identificar la mineralogía de la ganga no metálica, y así poder determinar una cianuración más efectiva.

Para que dicha lixiviación se lleve a cabo, la solución lixivante debe contener tres componentes químicos esenciales, los cuales son:

- El ion cianuro (CN^-).
- El oxígeno disuelto en la solución (O_2).
- El ion hidroxilo (OH^-).

Los dos primeros son los reactantes químicos, que disuelven a los metales preciosos en la forma de complejos, y el último es un componente esencial que le da el carácter alcalino a la solución, permitiendo el accionar químico del ion cianuro en forma más eficiente, menos riesgosa y una operación económica debido a los siguientes aspectos positivos:

- La lixiviación en ambiente alcalino es más selectiva respecto a la ganga.
- Las soluciones alcalinas corroen menos a los materiales de los equipos utilizados (acero, madera, hormigón, etc.) [17].

2.6.2. Variables del proceso de cianuración.

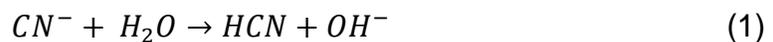
Las principales variables en las que se basa el proceso de cianuración de las menas son varias, las más importantes son:

- La concentración de cianuro.
- El pH o alcalinidad.
- Tiempo de cianuración.
- La temperatura.
- Tamaño de partícula.
- Aireación.

Efectos de las principales variables del proceso de cianuración.

- **Efecto de la alcalinidad.** La solución de cianuro debe mantenerse en un ambiente alcalino durante la lixiviación del oro, por dos razones:

- Prevenir la hidrólisis del cianuro, que no se produzca



- Prevenir la descomposición del cianuro por el CO₂ atmosférico.



En ambos casos se libera HCN, el cual no tiene acción disolvente sobre el oro y la plata. Sin embargo una alta alcalinidad, disminuye la velocidad de disolución en forma lineal en el rango de pH entre 11 y 13. El rango indicado para el pH esta entre 10.5 a 11.5.

- **Efecto del tiempo de cianuración.** Depende de los factores como lo es la composición del mineralógica, tamaño de las partículas de oro, grado de liberación, porosidad de la mena y la temperatura del medio ambiente.
- **Efecto de la temperatura.** Al aumentar la temperaturas aumenta la disolución del oro, pero el contenido de oxígeno en la solución tiende a disminuir. La temperatura en la cual se da una mejor disolución del oro se encuentra alrededor de los 85°C, arriba de esta temperatura el cianuro se descompone.
- **Efecto del tamaño de la partícula.** La molienda se utiliza para liberar o exponer a las partículas de oro, y obtener tamaños adecuados para la lixiviación en soluciones de cianuro alcalino.
- **Efectos de la aireación.** El oxígeno es importante en la disolución del oro, pero hay que tomar en cuenta que las cantidades de oxígeno depende de cuatro factores:

- La altitud (presión barométrica)
- Temperatura de la solución
- Intensidad de agitación
- Fuerza iónica de la solución

2.6.3. Reacciones químicas.

A la ecuación que representa la disolución del oro y la plata, en una solución de cianuro se le denomina ecuación de Elsner, y está dada:

Para el oro:



Para la plata:



La ecuación 1, nos dice que el oxígeno es esencial en la reacción de lixiviación [18].

2.6.4. Cianuro.

El compuesto de cianuro más utilizado en la lixiviación del oro es el NaCN. Se presenta en tambos o contenedores de acero en forma peletizada.

El cianuro se disuelve fácilmente en agua, sin embargo la cantidad que se queda en la solución es dependiente del pH de la misma [19].

2.6.5. Lixiviación por agitación.

La lixiviación por agitación requiere que el mineral esté finamente molido, aumentando el área expuesta. La agitación disminuye el espesor de la capa límite y maximiza el área de la interface gas-líquido. Se utiliza preferentemente para minerales no porosos y especialmente en la disolución de especies que requieren drásticas condiciones de operación. Se aplica a minerales de leyes altas, que justifican la molienda, o bien a concentrados o calcinas de tostación, que por sus menores volúmenes permiten justificar el gasto de una agitación, a cambio de una mayor recuperación y de un menor tiempo de proceso.

La agitación puede realizarse por medios mecánicos o usando con aire (neumático), sistema de air-lift, en reactores conocidos como Tanque Pachuca. En Nchanga, Zambia, se lixivian en Tanque Pachuca los antiguos relaves de flotación, mezclados con relaves frescos, dado que tienen buena ley y se encuentran molidos, recuperando cobre y cobalto. Lo mismo ocurre para el oro, donde se usan pachucas para lixiviar con cianuro el oro remanente en los relaves de la flotación principal de cobre-oro [20].

2.6.6. Lixiviación por percolación.

El proceso de lixiviación con cianuro por percolación se puede llevar a cabo por:

- Lixiviación en vats o batea (vat leaching).
 - Lixiviación en pila (heap leaching).
 - Lixiviación en botaderos (Dump leaching).
- **Lixiviación en vats o batea.** La lixiviación en bateas o tinas (vat) fue utilizado desde inicios del presente siglo para el tratamiento de menas de oro y plata, el cual fue abandonado por los años de 1930. Se le considera como el precursor de la lixiviación en pilas. En sus inicios el proceso fue llevado a cabo en tanques circulares de madera o acero con un diámetro de 3 a 5 veces su altura, el mismo que tenía un falso fondo de madera [21].

Las principales características que deben tener las menas para el tratamiento en bateas son:

- Mena con contenido de oro lixiviable por el cianuro.
- Mena con partículas de oro fino y laminar.
- Mena porosa y permeable.
- Mena libre de material carbonoso.
- Mena relativamente libre de cianicidas.

Las principales etapas de la lixiviación en bateas son:

- Preparación del mineral
 - Preparación de la batea de lixiviación.
 - Aplicación y colección de la solución sin olvidar el control químico.
- **Lixiviación en pila.** En la hidrometalurgia del oro uno de los métodos o procesos que mayor desarrollo ha tenido en estos últimos años es la *lixiviación en pila*, que significa lixiviar menas que han sido minadas trituradas o no trituradas y transportadas a plataformas impermeables para

lixiviación por regado o inmersión y percolación de la solución a través de la mena apilada.

Este sistema permite explotar menas de baja ley al más bajo costo de operación y de mejor control de la contaminación medio ambiental, pero la decisión de elegir este método será adoptada después de un riguroso análisis del comportamiento metalúrgico del mineral, determinando adecuadamente en pruebas de laboratorio y constatada a nivel de planta piloto.

- **Lixiviación en botaderos.** La lixiviación en botaderos consiste en el tratamiento de minerales de bajas leyes, bajo la ley de corte económica para la planta principal, conocidos como estéril mineralizado o marginal. Estos marginales se acumulan normalmente en cañones o quebradas cercanas a la mina. Alcanzan alturas de 100 metros o más y el sustrato basal no siempre es el más adecuado para recoger soluciones, sin embargo se le aplica solución en la parte superior y colectándose en un piscinas de intersección en la roca impermeable [21].

2.6.7. Lixiviación a presión

Una planta de la lixiviación de presión (Figura 2) esencialmente se compone de una bomba de alta presión que fuerza continuamente la mezcla del concentrado o del mineral en una autoclave calentada en una temperatura de 150 – 200°C y operando a alta presión [22]. La mezcla que sale de la autoclave se introduce en unos tanques donde ocurre la extensión repentina así lanzando el vapor de baja presión que se utiliza para precalentar la mezcla de la alimentación y al mismo tiempo disminuir la presión para permitir la filtración a la presión ambiente. En tal sistema la economía del calor es máxima. En la Figura 3 se muestra una autoclave típica [23].

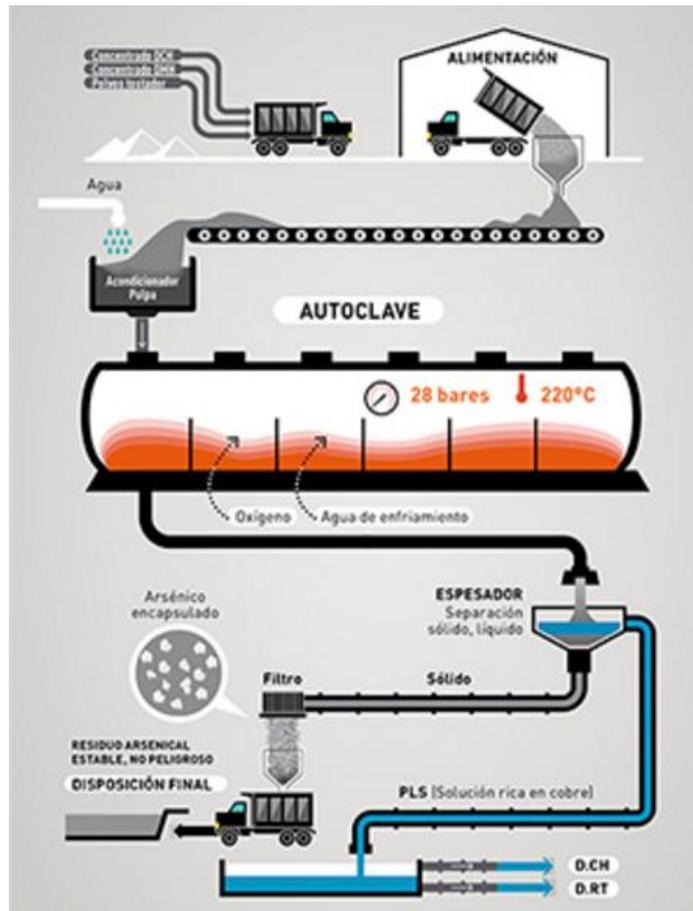


Figura 2. Planta de lixiviación a presión

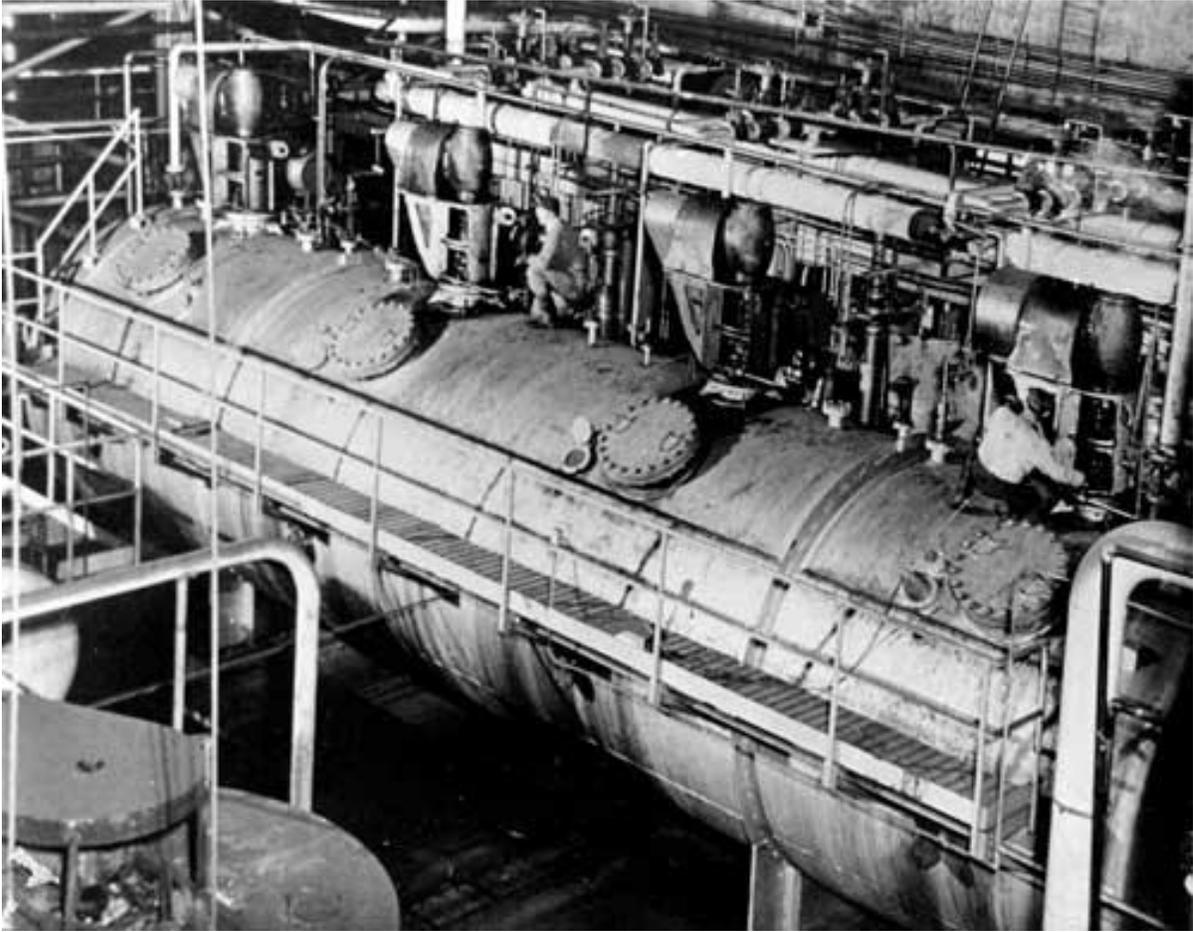


Figura 3. Autoclave

2.6.8. Oxidación química a presión atmosférica.

En el proceso de oxidación química a presión atmosférica, los sulfuros son transformados en sulfatos o azufre elemental. Hay varios oxidantes como lo es el ozono, permanganato, cloro, hipoclorito, oxígeno y ácido nítrico, se han estado usando para la etapa de la pre-oxidación de los minerales refractarios de oro.

Estos oxidantes utilizados para la etapa de pre-oxidación, nos facilitan la disposición, el costo de los reactivos, materiales de construcción, y el comportamiento con el medio ambiente, favorece a la aplicación de estas técnicas, para dar un tratamiento al mineral refractario de oro.

2.6.9. Oxidación a presión.

En este proceso, los sulfuros son completamente oxidados, a sulfatos por lixiviación a presión con oxígeno a altas temperaturas. Los siguientes procesos, entre otros, se han desarrollado:

1. Proceso Sherrit-Gordon: Necesita altas temperaturas o presiones de 1800-2200 kPa [24].
2. Proceso ARSENO, es diferente al primero en que, se utiliza nitrato como catalizador; por esta razón el proceso necesita menores condiciones extremas. (100°C y 700 Kpa) [25].
3. Lixiviación a presión bajo condiciones alcalinas, este se lleva a cabo bajo condiciones ente 100 y 200°C [26].

Estos procesos de pretratamiento han sido exitosos, para metales preciosos refractarios con un tiempo de residencia entre 45-200 min.

2.7. Arsenopirita.

La arsenopirita es el mineral más común que contiene arsénico, es un mineral que existe en todo el mundo, FeAsS , tiene una masa molecular de 162.83, con una composición química teórica del 34.29% de Fe, 46.01% de As, y 19.69% de S. El As y el S en la arsenopirita existen predominantemente, por la unión covalente

entre As y S. La separación del arsénico del azufre, es más difícil que la separación del hierro del grupo del arsénico contenido en azufre. La arsenopirita se presenta como un intercrecimiento de dos o más cristales simples en sus formas minerales, tiene un color blanco plateado y su peso específico es de 6.07. Además es un semiconductor de banda estrecha. Posee energía libre de formación de $-109.6 \text{ kJ mol}^{-1}$.

La oxidación de arsenopirita es muy importante en el procesamiento de minerales y concentrados de oro. Sin embargo, la química de arsenopirita en relación a su disolución, flotación y de la electroquímica, ha recibido poca atención en comparación con los minerales de otros sulfuros, aunque hay una serie de estudios publicados sobre la oxidación de arsenopirita en soluciones ácidas y alcalinas.



Figura 4. Arsenopirita.

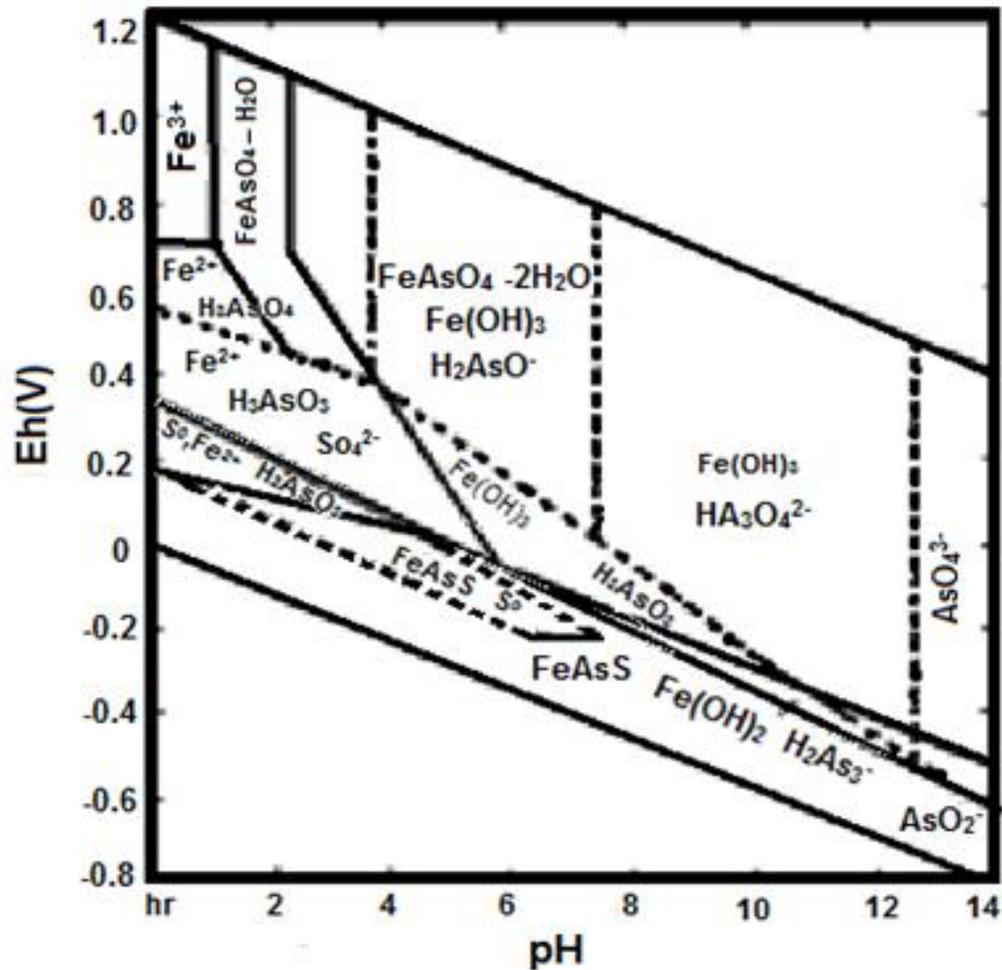


Figura 5. Diagrama Eh-pH para el sistema Fe-As-S y H₂O a 25°C [27].

El Diagrama Eh-pH para el sistema Fe-As-S y H₂O, puede ser usado para determinar la relación teórica del comportamiento termodinámico de la arsenopirita en un sistema acuoso [28]. Se puede observar que la arsenopirita no es estable en valores altos de pH (en el tratamiento se manejan pH desde 10.5-11), sino que se observa la aparición de especies como hidróxido de hierro y el arsénico permanece en la solución acuosa. Estas características de inestabilidad de arsenopirita se aprovechan para realzar la oxidación en medio alcalino.

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

Para la experimentación se utilizó un concentrado sulfuroso de flotación que contiene principalmente arsenopirita y pirita, el cual fue proporcionado por la Minera Williams de Durango.

Al concentrado se le realizó un análisis químico, de oro, plata, arsénico, azufre, entre otros.

3.1. Diseño de experimentos.

La experimentación del pretratamiento oxidante, se llevó a cabo a base de un diseño de experimentos factorial 2^k , con replica, con valores altos y bajos en cada una de las variables a tratar, donde K nos representa el número de factores, en este caso $K=3$.

Tabla I. Experimentación de un diseño factorial 2^k

	FACTORES		
CORRIDAS	A	B	C
1-9	-	-	-
2-10	+	-	-
3-11	-	+	-
4-12	+	+	-
5-13	-	-	+
6-14	+	-	+
7-15	-	+	+
8-16	+	+	+

Tabla II. Condiciones de las variables, altas (+) y bajas (-).

Variable.	Alta (+)	Baja (-)
A = Concentración (Na₂CO₃)	15 g	10 g
B = Temperatura	150°C	100°C
C = Presión O₂	150 psi	80 psi

3.2. Materiales

En el pretratamiento del concentrado, se utilizaron los siguientes reactivos y materiales:

Carbonato de sodio [Na₂CO₃] como sal reductora, Agua [H₂O], oxígeno gaseoso [O₂] esencial para la oxidación, agua, balanza analítica marca Ohaus, Reactor Parr (Serie 4520, 1L), embudos, matraz y papel Whatman No.42, mortero de porcelana para pulverizar el sólido que se obtiene en el filtrado. Posteriormente se realiza la etapa de cianuración, y se analiza por As.

En la etapa de cianuración de las muestras pretratadas se utilizaron los siguientes reactivos y materiales:

Cianuro de Sodio [NaCN], Agua [H₂O], Oxígeno gaseoso [O₂], probeta, balanza analítica marca Ohaus y el NaCN, embudos, matraz y papel Whatman No.42 para filtrar el concentrado cianurado y guardar las soluciones cianuradas en botellas, Se utilizó una autoclave de acero inoxidable con capacidad de un litro, marca Parr, serie 4520, la cual está equipada para controlar la presión interna del reactor, la temperatura por medio de un mecanismo de recirculación de agua, válvula de drenaje inferior y velocidad de agitación durante el tratamiento. La figura 6, muestra la autoclave Parr serie 4520 y accesorios.



Figura 6. Reactor de Acero Inoxidable marca Parr.

3.3. Metodología.

Las pruebas de pretratamiento de oxidación y para la cianuración a presión, se utilizó una autoclave de acero inoxidable. Primero se realizó el pretratamiento al concentrado y posteriormente se lixivió.

3.3.1. Procedimiento para el tratamiento del concentrado de flotación con Na_2CO_3

Para el pretratamiento del concentrado de flotación, se pesa 125 g del concentrado, al igual que el Na_2CO_3 , según el diseño del experimento a realizar

para el pretratamiento, con ayuda de una probeta se mide 570 ml de agua, se agrega el agua en el contenedor del reactor, junto con el concentrado de flotación y el Na_2CO_3 , se coloca el recipiente en el reactor, se programa la presión de oxígeno (80-150 psi) y la temperatura (100-150°C) según sea la prueba a realizar con una velocidad de agitación de 600 rpm, un tiempo de residencia de 2 h. Se filtra la solución con papel Whatman No.42, se deja secar para después pulverizar el concentrado tratado, se analizó por arsénico y posteriormente se cianuro a presión.

3.3.2. Procedimiento de lixiviación a presión del concentrado.

En la etapa de cianuración a presión, se pesa 100 g del concentrado previamente tratado con Na_2CO_3 , se prepara la solución lixivante con 10 g de NaCN en un volumen de 570 ml (17.4 kg/m^3), previamente se agregó NaOH con la finalidad de mantener un pH entre 11. Se agrega el concentrado pretratado y la solución con NaCN en el reactor de 1L, el recipiente se coloca en reactor, con las condiciones de operación para la cianuración, con un tiempo de residencia de 1 h, al finalizar se filtra con papel Whatman No.42, y la solución se analiza por Au y Ag.

Tabla III. Condiciones de operación en la cianuración del concentrado previamente tratado.

NaCN	10 g
Temperatura	60°C
Presión	80 lb/pulg ²
pH	11

4. RESULTADOS Y DISCUSIONES.

4. RESULTADOS Y DISCUSIONES.

4.1. Análisis Químico del Concentrado de Flotación.

En la Tabla IV. Se observa los porcentajes de los elementos presentes en el concentrado, observándose una ley de Au y Ag de 66.8 y 4,973 g respectivamente, un 11.2% de As, 36% S y 39.49% Fe, al igual que otros elementos presentes con un porcentaje más bajo, como lo es la presencia de Cu, Zn, Mn, Pb entre otros.

Tabla IV. Resultados del análisis químico del concentrado refractario de flotación de sulfuros.

ELEMENTO	Au	Ag	As	S	Cu	Zn	Fe	Mn	Pb	Otros
CANTIDAD	66.8	4,973	11.20	36.0	0.14	1.12	39.49	4.20	0.60	7.25
	g/t	g/t	%	%	%	%	%	%	%	%

4.2. Microscopia electrónica de barrido

En la Figura 7 se presenta la micrografía de la muestra de concentrado tomada mediante el microscopio electrónico de barrido. Observamos partículas sólidas y compactas, de tamaños aproximado a las 150 micras (menor a -80 mallas), abundancia de partículas de un tamaño de aproximadamente de 25 micras y partículas menores. Los tamaños de partículas no son homogéneos, son tamaños característicos de un concentrado por el proceso de flotación.

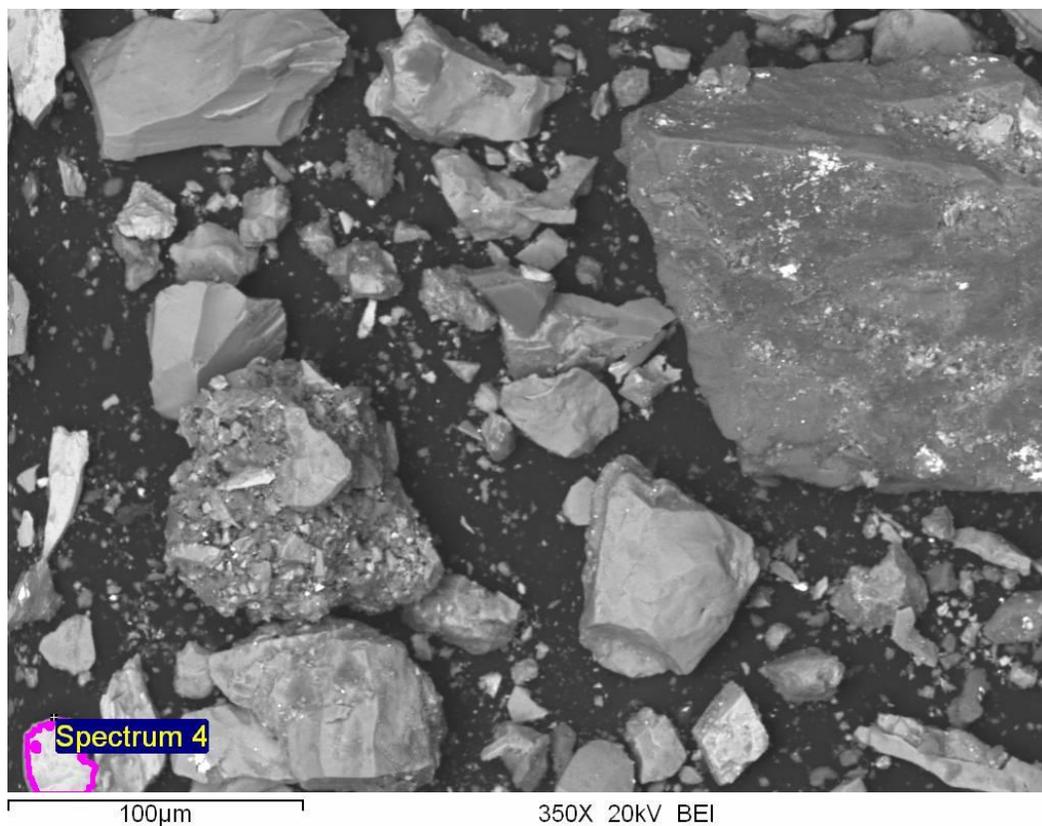


Figura 7. Micrografía del concentrado observado con el MEB.

4.3. Difracción de rayos X de la muestra de concentrado.

La Figura 8 presenta el difractograma correspondiente a la muestra de concentrado. Se encontraron distintas especies mineralógicas, se observó que predomina la presencia de pirita (FeS_2), arsenopirita (FeAsS), esfalerita y otras especies como cobre y plata asociados al arsénico. Tanto el As, Fe y S se encuentran en un alto porcentaje y coinciden con los valores de la Tabla VIII.

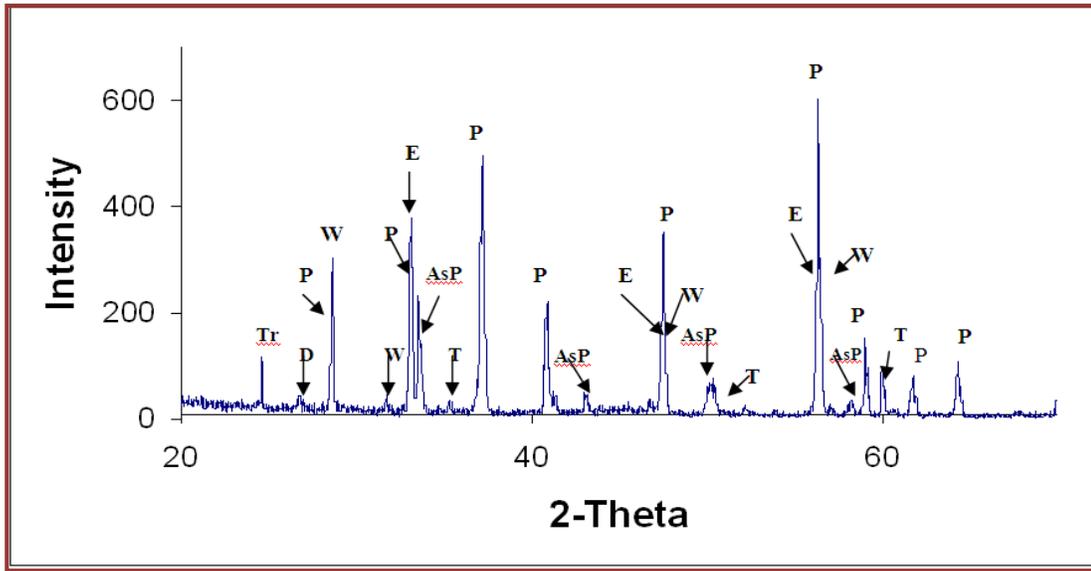


Figura 8. Difractograma de rayos X del concentrado con las especies mineralógicas identificadas: AsP = Arsenopirita (FeAsS); W = Wurtzita (ZnS); E = Esfalerita (ZnS); P=Pirita (FeS_2); T = Tenantita ($(\text{Cu},\text{Fe})_{12}\text{As}_4\text{S}_3$); D = Domeykite- (Cu_3As) y Tr = Trechmannite (AgAsS_2).

4.4. Microscopía electrónica de barrido de la muestra de concentrado después del tratamiento con Na_2CO_3 .

En las Figuras 9 y 10 se presenta dos micrografías del concentrado después de tratarlo con Na_2CO_3 . En la primera se observa una partícula semi porosa de un tamaño aproximado a las 50 micras, con abundancia de partículas de 5 micras y algunas de tamaños de alrededor de 20 micras compactas. En la Figura 10 se observa una partícula aislada semi porosa de aproximadamente 30 micras de largo. Puede observarse en ambas fotografías cómo cambia la superficie de las partículas del concentrado al oxidarse, transformándose en semi porosa.

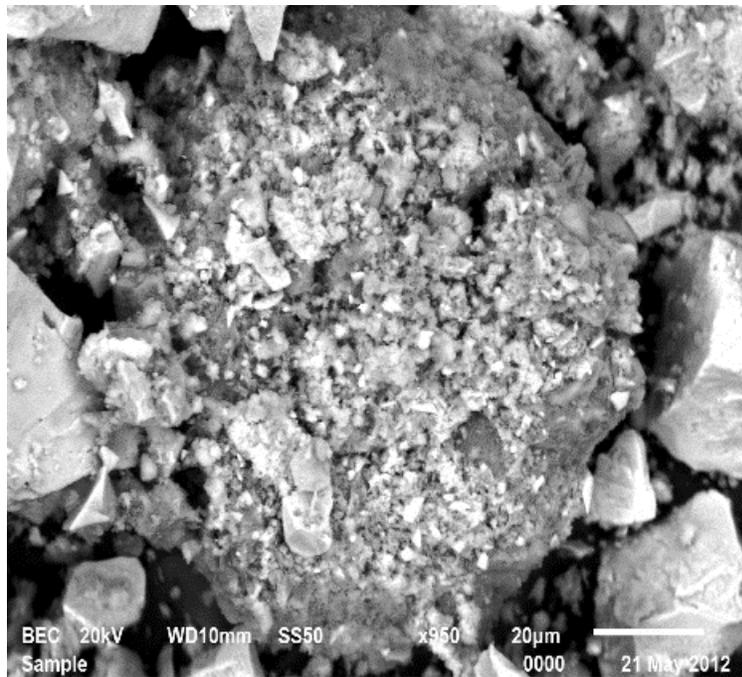


Figura 9. Micrografía del concentrado tratado con Na₂CO₃ observado con el MEB.

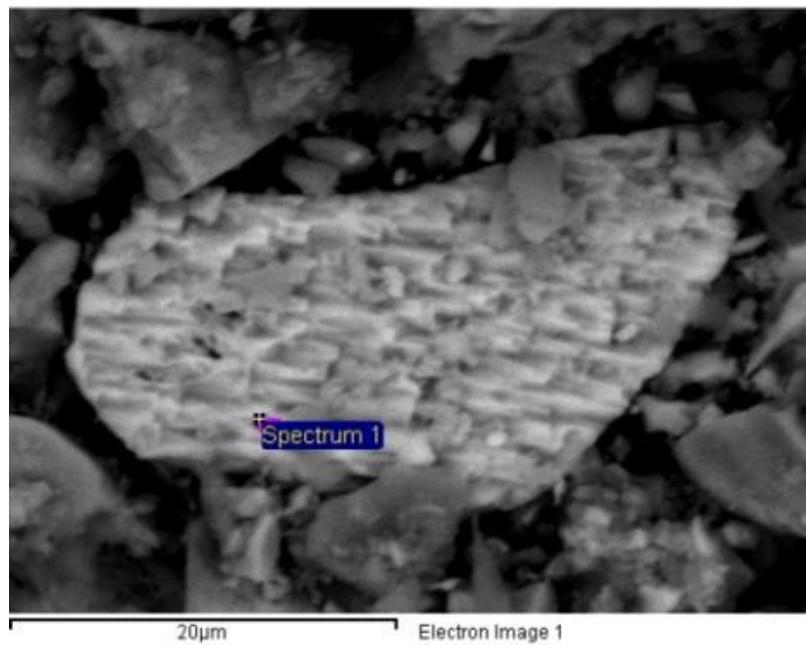


Figura 10. Micrografía del concentrado tratado con Na₂CO₃ observado con el MEB.

4.5. Difracción de rayos X de la muestra de concentrado tratado con Na_2CO_3

La Figura 11 muestra el difractograma correspondiente a la muestra de concentrado después de darle un tratamiento con Na_2CO_3 . Comparando con el difractograma de la muestra de concentrado sin tratar de la Figura 8, notamos que hay disminución de especies que contienen el compuesto arsénico, localizándose únicamente la especie arsenopirita con picos de muy baja intensidad, no encontrándose las especies Tenantita $(\text{Cu,Fe})_{12}\text{As}_4\text{S}_3$ y D=Domeykite- (Cu_3As) . Asimismo, encontramos nuevas especies como sulfato de hierro e hidróxido de hierro. De acuerdo a estos resultados podemos sugerir que la muestra de concentrado sufrió una oxidación parcial, con la eliminación de una parte de arsénico.

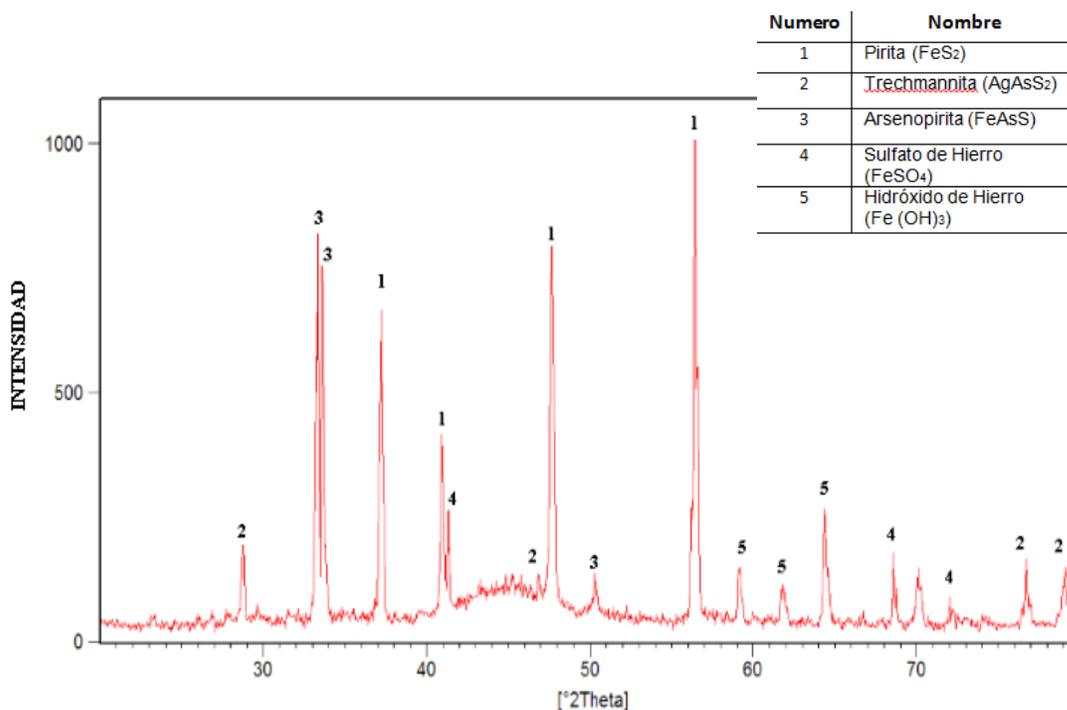


Figura 11. Difractograma de Rayos-X con las especies mineralógicas encontradas en una muestra tratada con Na_2CO_3 : 1 = Pirita (FeS_2); 2 = Trechmannita (AgAsS_2); 3 = Arsenopirita (FeAsS); 4 = Sulfato de Hierro (FeSO_4); 5 = Hidróxido de Hierro ($\text{Fe}(\text{OH})_3$).

4.6. Lixiviación del concentrado.

En la Figura 12 se presenta la recuperación del oro y la plata contra el tiempo de extracción. El objetivo de esta prueba preliminar es ver el comportamiento del concentrado en la extracción de los valores económicos utilizando el proceso de lixiviación con cianuro. Podemos observar que en las primeras 11 horas se alcanza una recuperación máxima de aproximadamente un 5% para el oro y un 28% de la plata, al finalizar las 72 horas no existió un aumento para el oro manteniéndose estable con aproximadamente 6%, y en el caso de la plata a las 72 horas fue una recuperación máxima del 30%. Podemos concluir, que el concentrado tiene un comportamiento de refractario en base a la baja recuperación de los valores antes mencionados, así mismo, no es necesario las 72 horas de lixiviación agitada sino únicamente 11 horas para tener valores representativos.

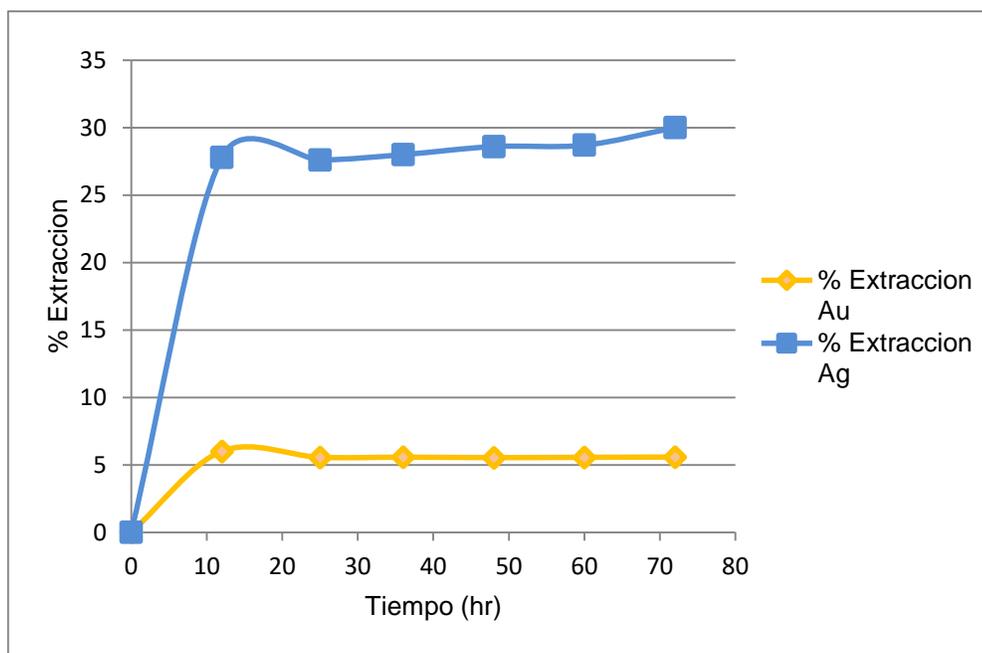


Figura 12. Lixiviación convencional agitada del concentrado. Condiciones: muestra = 100 g, [NaCN] = 0.10%, sólidos = 15%, pH = 11, t = 72, rpm = 750.

4.7 Pretratamiento del concentrado con carbonato de sodio.

En la Tabla V se presentan la comparación de los resultados del análisis químico del arsénico antes y después del tratamiento con carbonato de sodio. Como podemos observar en el concentrado antes del tratamiento se tiene un porcentaje de arsénico de 11.2%, posteriormente se realizó el pretratamiento, se analizó el arsénico dando un promedio de 0.27%. Se realizaron 8 pretratamientos diferentes son su respectivo duplicado y la diferencia fue de $0.27 \pm 0.02\%$. Como podemos observar la eliminación en el líquido fue de 97.58% aproximadamente, con lo podemos concluir que este pretratamiento utilizando el carbonato de sodio es bastante eficiente para la eliminación del arsénico en este concentrado.

Tabla V. Porcentaje de As en la muestra de concentrado antes y después del pretratamiento. Condiciones: muestra 125 g, vol. H₂O = 570 ml, rpm = 600, t = 2 h, [Na₂CO₃] = 10-15 g, T = 100-150°C y P= 80-150 psi.

Concentrado	As%
Antes del pretratamiento	11.20
Después del pretratamiento	0.27

4.8. Resultados obtenidos en la recuperación de oro, de la lixiviación de la muestra de concentrado: 1) cianuración agitada, 2) Cianuración a presión de la muestra sin tratamiento, 3) cianuración a presión con pretratamiento utilizando carbonato de sodio.

En la Figura 13 se presenta la comparación del porcentaje de extracción de oro de tres muestras de concentrado, la primera se realizó una lixiviación convencional a presión y temperatura ambiente, la segunda muestra se lixivio a presión y temperatura utilizando un reactor, la tercera muestra de concentrado también se

realizó a presión y temperatura, pero a diferencia de la segunda muestra el concentrado se le realizó previamente un pretratamiento con el fin de eliminar el arsénico presente.

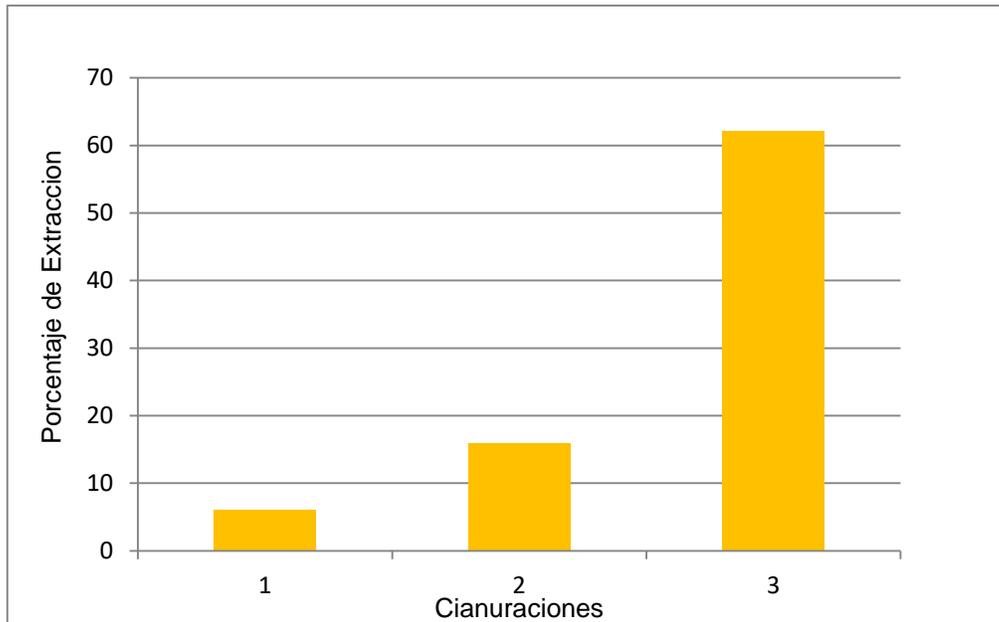


Figura 13. Recuperación de Oro del Concentrado: (1) Cianuración convencional, (2) Cianuración a presión (60°C y 60 lb/pulg²) sin pretratamiento, (3) Cianuración a presión (T = 60°C, P = 60 lb/pulg²) con pretratamiento (Na₂CO₃ = 10-15 g, T = 120°C, P = 120 lb/pulg²), t = 2 h.

Como podemos observar en la gráfica, la recuperación de oro en la lixiviación del concentrado a presión y temperatura ambiente, la máxima recuperación es alrededor del 6% de acuerdo a la Figura 12, en un tiempo de 11 horas. Se observa también que existe un aumento en la recuperación del oro al utilizar la lixiviación a presión, aumentado aproximadamente la recuperación del oro a 30%, es decir 6 veces más. Se presenta también la recuperación de oro del concentrado, que previamente se le realizó un pretratamiento con el fin de eliminar el arsénico presente y oxidar la partícula, recuperando el oro hasta un 62%. Como podemos observar, la lixiviación a presión aumenta el porcentaje de

recuperación de oro del concentrado sin tratamiento, y si a este concentrado le aplicamos un pretratamiento con carbonato de sodio, esta recuperación del oro se incrementa notablemente.

4.9. Pruebas experimentales de oxidación y lixiviación a presión.

Las pruebas de oxidación a presión se determinaron los efectos de las variables de concentración de reactivo, temperatura y presión de oxígeno, en dichas pruebas se mantuvo una velocidad de agitación constante de 600 rpm para evitar los efectos de control transferencia de masa, además todas se llevaron a cabo al 15% de sólidos en peso, después del pretratamiento con Na_2CO_3 , se llevó a cabo el proceso de cianuración.

Los valores estudiados para las variables fueron:

- Cantidad de reactivo [Na_2CO_3]: 10, 15 gr.
- Temperaturas: 100, 150°C.
- Presión de oxígeno: 80, 150 psi.

Las pruebas fueron realizadas en un Reactor, con tiempo de residencia de 2 horas para el pretratamiento y 1 hora para la cianuración, las condiciones de cianuración fueron las siguientes: concentración de NaCN 10 g, temperatura de 60°C, presión 80 psi, y 15% de sólidos en peso para cada prueba, durante 1h.

4.10. Resultados de la eliminación de As en el pretratamiento y extracciones de Au y Ag del concentrado refractario tratado.

Después de dar el tratamiento a las 8 muestras con sus respectivos duplicados del concentrado refractario, se realizó la etapa de cianuración a presión del concentrado previamente tratado con Na_2CO_3 , para después analizar la solución rica en Ag y Au mediante absorción atómica. La determinación de la eliminación de As, se llevó a cabo con 0.5 g del concentrado tratado.

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla VI.

Tabla VI. Promedio de las extracciones de Au, Ag.

Experimento.	Extracción de Au (%)	Extracción de Ag (%)
	Promedio	Promedio
1-9	63	79.6
2-10	53.3	60.95
3-11	68.6	83.5
4-12	72.40	85.75
5-13	60.57	78.5
6-14	84.58	83
7-15	59	60
8-16	61.2	73.95

En la figura 14 se muestra que la mejor extracción de oro que se obtuvo en las distintas experimentaciones corresponde a la corrida 6-14, con una extracción de 84.58, en la cual los valores de las variables utilizadas en el pretratamiento de oxidación fueron las siguientes: A = (+) 15 gr, B = (-) 100°C y C = (+) 150 psi, mientras que la corrida en la cual se obtuvo menor extracción de oro corresponde a la 2 - 10.

En el caso de la plata, se observan que las extracciones de las corrida 4-12 nos representa una extracción de plata de 85.75% siendo esta extracción la más alta, en la cual los valores de las variables utilizadas fueron las siguientes: A = +15 gr, B= +150°C y C= -80 psi, al igual se observa que la corrida 2-10 es la que nos representa una menor extracción de plata.

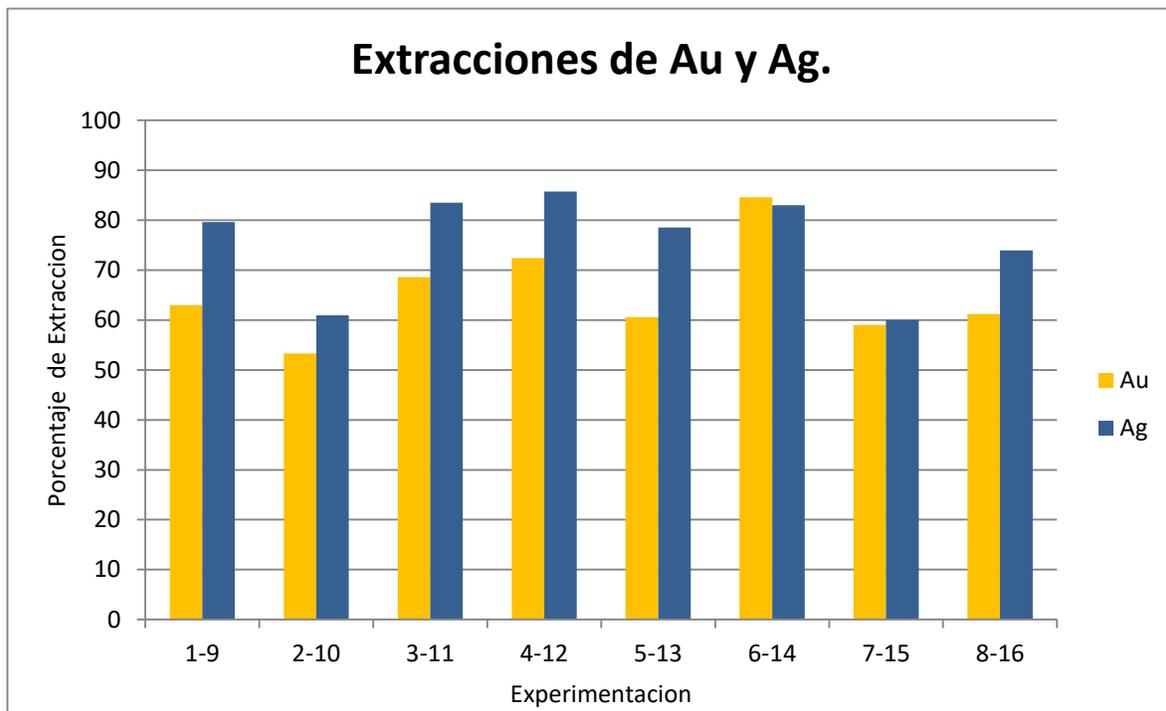


Figura 14. Extracciones de Au y Ag con respecto a las distintas pruebas realizadas.

4.11. Análisis de resultados con el diseño de experimentos factorial de 2³, para la remoción de Arsénico.

La tabla VII, muestra la matriz de diseño de experimentos factorial 2³, los resultados individuales, resultados promedios y su desviación estándar. Se puede observar que los porcentajes de eliminación del arsénico, varían de 97.412% hasta 97.529%.

En esta tabla, se aprecian los porcentajes de eliminación de arsénico obtenidos, con valores de desviación estándar pequeños.

Tabla VII. Matriz de datos experimentales de la eliminación de Arsénico.

CORRIDAS	Concentración de Na ₂ CO ₃ gr (A)	Temperatura °C (B)	Presión de oxígeno Psi (C)	Y1 (%)	Y2 (%)	\bar{y} (%)	s
1-9	10	100	80	97.35	97.47	97.41	0.08
2-10	15	100	80	97.40	97.41	97.41	0.01
3- 11	10	150	80	97.60	97.43	97.51	0.11
4- 12	15	150	80	97.55	97.46	97.50	0.06
5- 13	10	100	150	97.47	97.55	97.51	0.05
6- 14	15	100	150	97.396	97.662	97.52	0.19
7- 15	10	150	150	97.56	97.47	97.52	0.06
8- 16	15	150	150	97.61	97.42	97.52	0.13

4.12. Análisis grafico de resultados.

Para poder analizar los factores e interacciones de las variables que fueron analizadas, se llevó acabo la siguiente gráfica la cual ofrece la siguiente información:

En la figura 15, se muestran que los valores más altos de la desviación estándar promedio, son la interacción AC+, AB- y los factores A+, C+ mientras que el resto de las interacciones registra los valores más bajos.

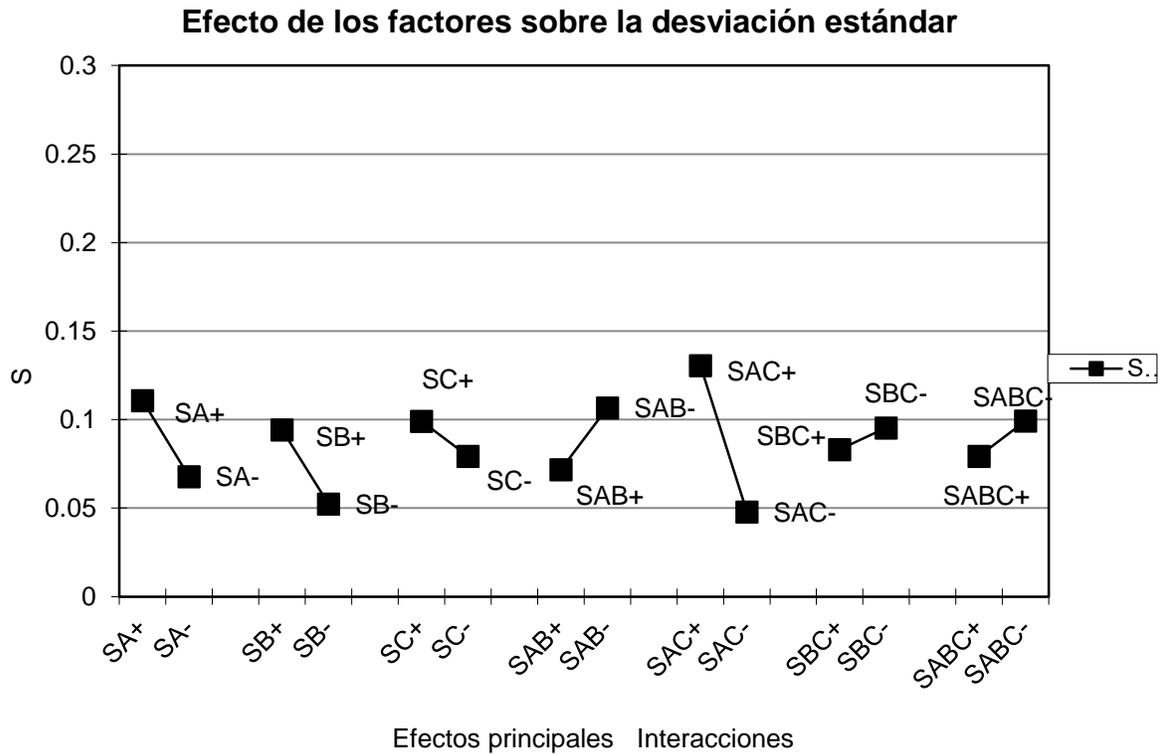


Figura 15. Efectos de los factores, e interacciones sobre la desviación estándar, con un diseño factorial 2^3 . A = concentración de Na_2CO_3 gr, B = temperatura $^{\circ}\text{C}$, C = presión de oxígeno Psi.

En este caso, se observa que el Na_2CO_3 es efectivo para limpiar concentrados sulfurados, de minerales indeseados como sulfuros de hierro y minerales de arsénico, los cuales hacen difícil el proceso de cianuración, ya que estos concentrados reaccionan con el cianuro causando un excesivo consumo de reactivo, oxígeno y una reducción en la velocidad de disolución de los metales preciosos. La presión de oxígeno, en un nivel alto tiene un mayor efecto que en un nivel bajo, en presencia de oxidantes como el oxígeno nos permite un alto grado de oxidación de sulfuros y azufre, por lo que es factible oxidar la arsenopirita a hidróxidos férricos, sulfatos, y arsenito como productos. Tomando en cuenta que el oxígeno disuelto en solución aumenta con la presión, y que es parte esencial en la oxidación de la arsenopirita, por lo tanto el manejar un proceso a presión nos facilita el proceso de la propia reacción, además a medida del avance de la

reacción, sobre la superficie de los sólidos se produce la formación de capas de hidróxido de hierro, lo que disminuye la velocidad de oxidación por el oxígeno, por lo que al alimentar oxígeno a presión aceleramos la difusión de este, hasta el sitio donde va a reaccionar, aunque al aumentar la temperatura de la solución la solubilidad del oxígeno disminuye, además una de las variables importante es la temperatura ya que la velocidad de la mayoría de las reacciones es muy sensible a ella.

Otra manera de visualizar los efectos de cada factor e interacciones, sobre la variable de respuesta, es mediante un diagrama de Pareto, en el cual se grafican los factores e interacciones con respecto a la mitad del efecto $|\Delta/2|$, el cual representa la diferencia entre los promedios para los niveles alto y bajo.

$$\left| \frac{\Delta}{2} \right| = \frac{(\bar{y}_+ - \bar{y}_-)}{2} \quad (5)$$

En la figura 16, se muestra el diagrama de Pareto, es otra manera de visualizar el impacto o efecto de cada variable y sus interacciones, sobre la variable de respuesta, eliminación de arsénico, en el cual se grafican los valores de $\left| \frac{\Delta}{2} \right|$, para destacar la importancia de los factores principales y sus interacciones sobre la variable de respuesta. Esta figura nos muestra que el factor con mayor efecto es la variable A (concentración de Na_2CO_3), seguido por el factor B (temperatura), las interacciones que tienen un impacto significativo son AB y BC en este orden, las interacciones AC, ABC y el factor C mostraron valores pequeños, lo cual significa que no tienen un impacto fuerte, los cuales podrían ser no tomados en cuenta, en la ecuación de predicción, para los análisis de estas pruebas.

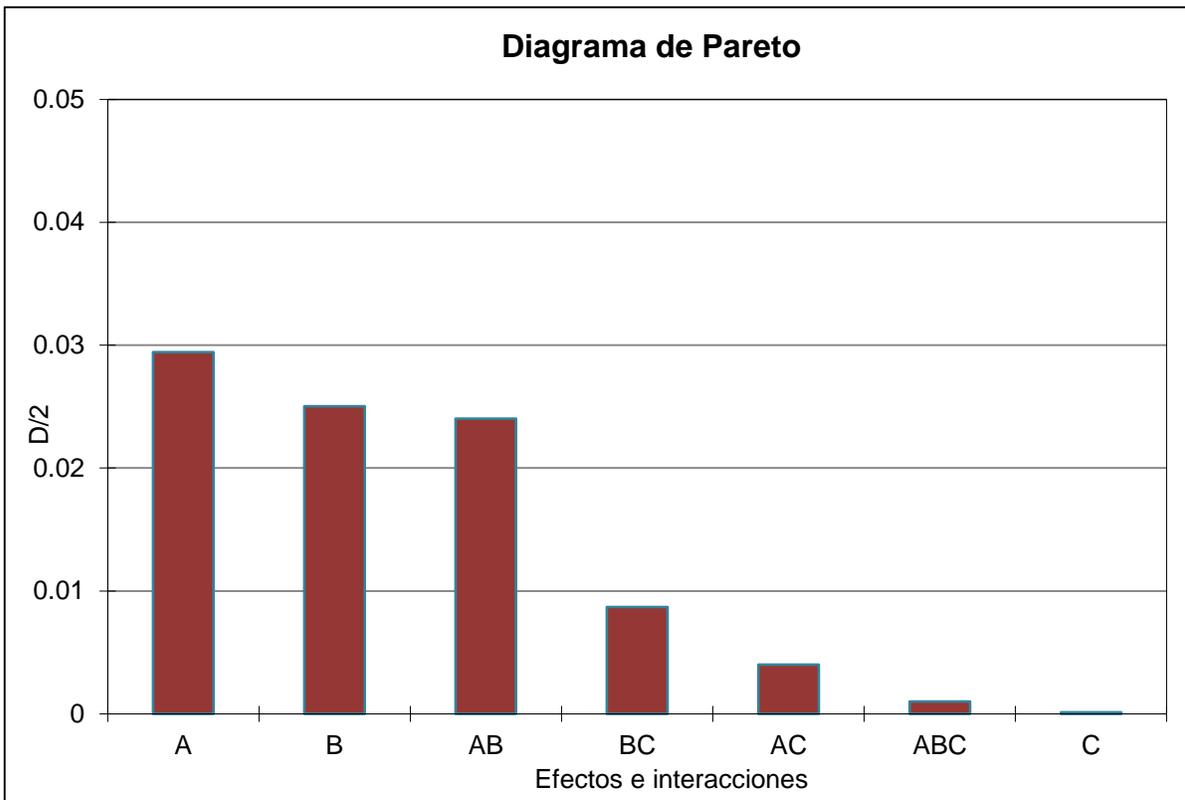


Figura 16. Diagrama de Pareto, para la eliminación de arsénico con el diseño de experimentos factorial 2^3 . A = concentración de Na_2CO_3 gr, B = temperatura $^\circ\text{C}$, C = presión de oxígeno Psi

4.13. Formulación de la ecuación de predicción para la eliminación de Arsénico.

La ecuación de predicción, en la cual se expresa la variable de respuesta (Y), en función de los factores e interacciones significativos; esta se expresa a continuación:

$$Y = \bar{y} + (\Delta_A/2)A + (\Delta_B/2)B + (\Delta_{AB}/2)AB + (\Delta_{BC}/2)BC \quad (6)$$

Donde:

Y= Valor calculado por la correlación.

\bar{y} = Promedio global de las respuestas

A, B, C= Factores

Δ = Diferencia entre los promedios de la respuesta en los niveles bajo y alto de cada factor.

Las variables se codificaron como el siguiente caso:

Se codificara la variable, concentración de Na_2CO_3 en sus dos niveles (10 gr y 15 gr), usando la relación siguiente:

$$X = \frac{2(x - X_{prom})}{x_a - x_b} \quad (7)$$

Donde:

- X = variable codificada
- X_{prom} = promedio entre las dos niveles
- x_a y x_b = nivel alto y nivel bajo,
- x = valor que se desea codificar.

Sustituyendo se tiene para el nivel bajo de 10 gr:

$$X = \frac{2(10 - 12.5)}{15 - 10} = -1 \quad (8)$$

Para el nivel alto de 15 gr:

$$X = \frac{2(15 - 12.5)}{15 - 10} = 1 \quad (9)$$

Con la información anterior, resultó la siguiente ecuación de predicción:

$$Y = \bar{y} + (\Delta_A/2)A + (\Delta_B/2)B + (\Delta_{AB}/2)AB + (\Delta_{BC}/2)BC$$

$$Y = 97.5 + (0.0294)A + (0.0250)B + (0.0240)AB + (0.0086)BC$$

A partir de los resultados del análisis, y el criterio de maximización de la respuesta de eliminación de arsénico, y minimización de la desviación estándar, se determinó que el mejor tratamiento dentro del intervalo de niveles estudiados es A (+), B (-), C (+).

Sustituyendo los factores codificados, en la ecuación de predicción, se obtuvo el estimado de respuesta de eliminación de arsénico, representada por Y:

$$Y = 97.5 + 0.0294 (+1) + 0.0250 (-1) + 0.0240 (+1) + 0.0086(-1)$$

$$Y = 97.47 \%$$

Este valor, es muy similar al valor de la respuesta promedio experimental (97.52), para el tratamiento evaluado, por lo que el modelo es aceptable.

En la figura 17, se observa la comparación de los resultados experimentales, y los valores obtenidos mediante la ecuación de predicción, en la cual, al comparar los resultados de la ecuación de predicción, con respecto a los experimentales, podemos decir que la ecuación de predicción es aceptable.

Mientras que en la figura 18, se compara las eliminaciones de arsénico, y las extracciones de los metales preciosos en las distintas corridas, en dicha figura se puede observar que en la corrida 6, se presenta una mayor eliminación de arsénico de 97.529%, del concentrado de sulfuros, al igual en dicha corrida muestra las extracciones de oro y plata más altas, siendo estas de 84.58% para el oro, y 83% para la plata, mientras que las demás pruebas nos registran eliminaciones de arsénico considerables, pero en ciertos casos las extracciones de los metales preciosos no resultan ser muy favorables.

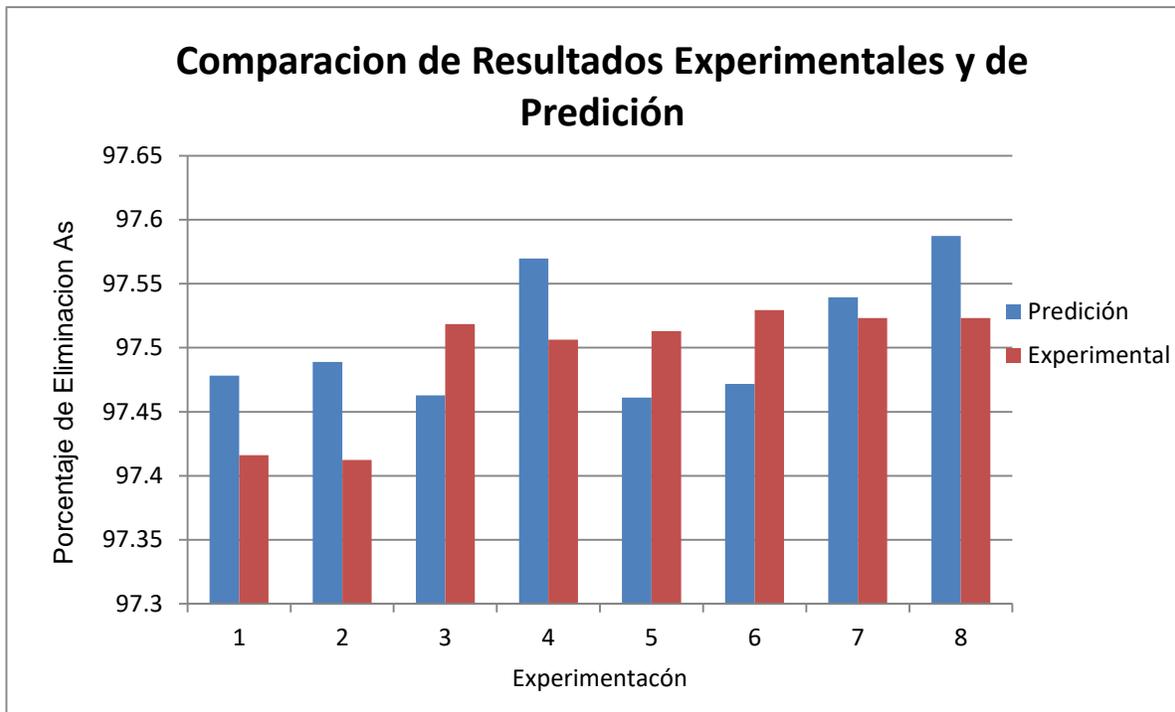


Figura 17. Comparación de resultados de experimentales y de perdición.

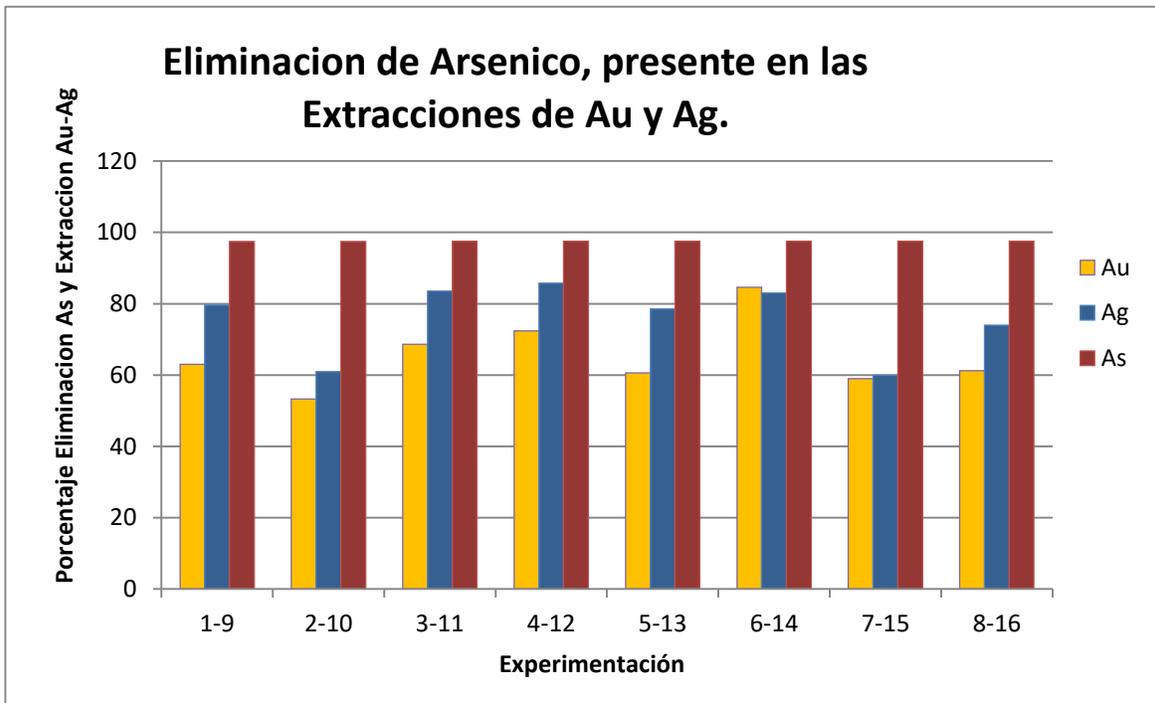


Figura 18. Eliminación de Arsénico, presente en las Extracciones de Au y Ag.

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

5.1 Conclusiones

El concentrado de flotación de la minera William en Durango, contiene una cantidad considerable de oro y plata, el cual se encuentra atrapado en la matriz sulfurosa de piritita y arsenopiritita, siendo este un concentrado refractario de acuerdo a las bajas recuperaciones obtenidas al inicio. Se utiliza un pretratamiento para la eliminación de arsénico y azufre, posteriormente se utiliza la oxidación alcalina a presión y temperaturas moderadas, con la finalidad de oxidar la partícula y obtener la mayor extracción en los metales preciosos, minimizando el tiempo de disolución sin mencionar el valor económico el cual es bastante factible.

En el proceso de eliminación de arsénico, de un concentrado refractario de oro y plata, a partir de soluciones con Na_2CO_3 en un reactor a presión oxidante, se concluye lo siguiente:

- La caracterización fisicoquímica y mineralógica del concentrado de flotación, permiten afirmar que el oro se encuentra asociado en sulfuros de hierro, formados principalmente por las especies de piritita, arsenopiritita o ambas a la vez.
- En la cianuración convencional del concentrado de flotación de sulfuro, con una duración de 72 horas, se obtuvo una baja recuperación de oro, igual al 6%, por lo que es necesario aplicar un pretratamiento previo a la cianuración, para recuperar los metales preciosos.
- Se logró una gran disminución de Arsénico, logrando un incremento en la extracción de los metales preciosos, en el proceso de cianuración a presión.
- La ecuación de predicción, resultante con este diseño factorial es la siguiente:

$$Y = 97.5 + (0.0294)A + (0.0250)B + (0.0240)AB + (0.0086)BC$$

- La correlación con los datos obtenidos experimentalmente está dentro de los rangos aceptables, lo cual nos da un alto grado de confiabilidad al momento de utilizarla para predecir porcentajes de eliminación de arsénico, a diferentes condiciones de operación dentro de los rangos estudiados.
- Es evidente que la concentración de Na_2CO_3 , tuvo un efecto significativo sobre la eliminación de arsénico, del concentrado complejo de sulfuros. Después de 1h de lixiviación, aproximadamente se eliminó 97.41% de arsénico con 10 g de Na_2CO_3 y cuando la concentración de Na_2CO_3 se aumentó a 15 g, la eliminación fue casi un 97.52%
- Se puede inferir que la temperatura de reacción tiene un efecto significativo sobre la eliminación de arsénico, se puede deducir que la velocidad de lixiviación aumenta rápidamente con el incremento de la temperatura.
- Para este diseño factorial 2^3 , la mejor prueba tomando el criterio de maximización de la respuesta, y minimización de la desviación estándar, resultó ser: Concentración de Na_2CO_3 (15 g), temperatura (100°C), y por último una presión de 150 lb/plg², con una reducción de As de 97.53%.
- Este análisis muestra que el Na_2CO_3 , es adecuado para darle un pretratamiento de oxidación a los concentrados de sulfuro, los cuales contiene minerales de arsénico.

5.2 Recomendaciones

Se recomiendan nuevos estudios, donde se utilicen nuevos reactivos o combinación de ellos para pretratamientos, además se propone utilizar valores más bajos de concentraciones, temperatura y presión, para analizar los efectos en la eliminación de arsénico, de los minerales refractarios.

6. ANEXOS.

6. ANEXOS.

6.1. TÉCNICA PARA DETERMINACIÓN DEL ARSÉNICO POR ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA.

Fundamento:

La muestra de roca o mineral con un tamaño de -100 mallas (0.149 mm), se digiere con ácido nítrico y clorato de potasio. Posteriormente es transformado a sulfato de arsénico ($As_2(SO_4)_3$), mediante la digestión con ácido sulfúrico. El arsénico se determina por el método de absorción atómica a una longitud de onda de 193.7 nm, utilizando corrector de fondo para eliminar las interferencias moleculares.

Reactivos:

- Ácido Nítrico concentrado (HNO_3)
- Ácido Sulfúrico concentrado (H_2SO_4)
- Clorato de Potasio ($KClO_3$)

Procedimiento para determinación del Arsénico:

1. Pesar 0.5000 ± 0.0001 g de muestra molida a un tamaño menor de 100 mallas (0.149 mm), y colocarla en un vaso de precipitado de 250 ml.
2. Añadir 10 ml de Ácido Nítrico Concentrado, y colocar el vaso en una parrilla de calentamiento ($135^\circ C$), y calentar suavemente durante 15 minutos, para eliminar los vapores rojizos de óxido de nitrógeno.
3. Añadir con cuidado 100 mg de clorato de potasio, y continuar el calentamiento hasta reducir el volumen a 1 ml. Retirar el vaso de la parrilla, y enfriar a temperatura ambiente.
4. Añadir 2 ml de Ácido sulfúrico concentrado, y calentar nuevamente hasta la aparición de vapores blancos y espesos.

5. Continuar el calentamiento (260°C), hasta reducir el volumen a 0.5 ml.
Retirar el vaso de la parrilla y enfriar a temperatura ambiente.
6. Añadir 40 ml de agua destilada, y calentar a (100°C), suavemente por 30 minutos.
7. Filtrar la muestra a través de papel Whatman No.40, recibiendo el filtrado en un matraz volumétrico de 100 ml. Lavar el filtro de 3 a 4 veces con agua destilada.
8. Diluir la solución a la marca de aforo, con agua destilada y proseguir la determinación del arsénico, a través del método de absorción atómica, utilizando los parámetros instrumentales descritos en la tabla 8.

TABLA VIII. Parámetros instrumentales para Arsénico, por Espectrofotometría de Absorción Atómica.

PARAMETRO INSTRUMENTAL	ARSÉNICO
Fuente de Radiación	Lámpara de Descarga sin Electrodo
Longitud de Onda (λ)	193.7 nm
Abertura Espectral (SLIT)	0.7 nm
Tipo de Flama	Aire-C ₂ H ₂
Rango Lineal	20 ppm
Corrector de Fondo	Si
Matriz	H ₂ SO ₄ 1% CuSO ₄ 0.1%

Cálculos:

$$\% As = \frac{(Vi)(L)}{(W)(F)} \times 100$$

Donde:

Vi = Volumen de afore inicial [ml].

L= Lectura [mg/ml].

W= Peso de la muestra [g].

F= Factor de 1×10^6 para convertir g a mg.

Balance de masa en el proceso de lixiviación

Ejemplo de Balance realizado para calcular el porcentaje de Extracción de Oro:

$$18.80 \frac{g}{Ton} * \frac{1 Ton}{1 \times 10^6 g} * 125 g = 0.00835 g = \mathbf{8.35 mg}$$

120.70 g ----- 8.35 mg

100 g ----- **6.917 mg**

$$11.6 \frac{mg}{l} * 0.570 l = \mathbf{6.612 mg}$$

$$\% \text{ Extracción} = \frac{6.612 mg}{8.35 mg} * 100 = \mathbf{80\%}$$

7. BIBLIOGRAFÍA.

7. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] Juan Pablo Góngora Pérez, Evolución reciente de la minería en México, Comercio Exterior, Vol. 663, Núm. 4, Julio y Agosto de 2013.
- [2] Lauri RUSANEN, Jari AROMAA, Olof FORSEN. Pressure oxidation of pyrite-arsenopyrite refractory gold concentrate. Received April 15, 2012; reviewed; accepted June 15, 2012.
- [3]. Esteban M. Dominic. Hidrometalurgia: Fundamentos Procesos y Aplicaciones. Edición 1° Edición, Agosto 2001.
- [4] Ballester, A.; Verdeja, L; Sancho, J. Metalurgia Extractiva Vol.1 Fundamentos. Ed. Synthesis, Espuma. 2000.
- [5] Moreno Ramón, Ibáñez Asensio, Sara Gisbert, Juan Manuel. Sulfuros. Universidad politécnica de Valencia. 2011.
- [6] Otero, M.A.; Pividal, A.J, "Geología" Ediciones del laberinto, S.L. 2ª edición, 1999.
- [7] Ing. Nataniel G. Procesamiento de menas refractarias de oro. Pág. 10-20. 2011.
- [8] Ballester, A.; Verdeja, L; Sancho, J. Metalurgia Extractiva Vol.1 Fundamentos. Ed. Synthesis, Espuma. 2000.
- [9]. Esteban M. Dominic. Hidrometalurgia: Fundamentos Procesos y Aplicaciones. Edición 1° Edición, Agosto 2001.
- [10] Ballester, A.; Verdeja, L; Sancho, J. Metalurgia Extractiva Vol.2. Procesos de obtención. Ed. Synthesis, Espuma. 2000.
- [11] Nieves, I; Carranza, F. Refractory gold-bearing ores: a review of treatment methods and recent advances in biotechnological techniques. 1994.

- [12] Baylon, A. Chávez. S. Medina. R. 2000. Obtención de metales preciosos a partir de residuos sólidos de minerales o relaves, Marzo, 2010.
- [13] Rouessac, F. Y Rouessac. A. 2000. Métodos y Técnicas Instrumentales Modernas- Análisis químico, Mc. Graw Hill. Espada, Madrid. Pp. 229, 230.
- [14] D. Verhoeven John. Fundamentos de Metalurgia Física. 1º Edición. Ed. Limusa. 1978.
- [15] J.L. Ojeda. Métodos de Microscopia Electrónica de Barrido en Biología Universidad de Cantabria. Pág. 25-26. 1997.
- [16] López Aburto V. M. Apuntes de procesos de concentración de minerales pág. 317. 2016.
- [17] Ing. Nataniel G. Procesamiento de minerales con oro y plata. Pág. 9-23. 2011.
- [18] Félix Badilla Elías. Lixiviación de minerales de oro y plata, óxidos y sulfuros con soluciones de cianuro de sodio y Bio-D Leachent. (1990).
- [19] Verdeja, L.F., Ballester A. Metalurgia Extractiva Vol.II Procesos de obtención. Editorial Síntesis. Pág. 412. 2006.
- [20] Hidrometalurgia I. Métodos de lixiviación. Universidad Católica del Norte. Pág. 37-58. 2015.
- [21] Ing. Nataniel G. Procesamiento Hidrometalúrgico del oro. Pág. 40-60. 2011.
- [22] Extractive Québec, Sainte Foy, Québec City, Canada 2003. Distributed by Laval University Bookstore
- [23] Fathi Habashi - Department of Mining, Metallurgical, and Materials Engineering Laval University, Quebec City, Canada. 2005.
- [24] Kontopoulos, A. And Stefanikis, M., Process selection for the Olympias refractory gold concentrate. In; M.C Jha and S.D. Hill (Eds.), Precious Metals'89. TMS (1988). Pp. 179-209.

[25] Still, H.A., Process for treating complex ores, U.S. Pat., 951,741. 1960.

[26] Bhakta., P., Langhans, J. and Lei, P.V Alkaline oxidative leaching of gold-bearing arsenopyrite ore. Pap Presented at SME Annu. Meet (1989).

[27]Naoto Takeno. Atlas of Eh-pH diagrams. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology. May 2005.

[28] Tao et al, 1994.