



"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE INGENIERÍA

POSGRADO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA

ESTUDIO DE LA OXIDACIÓN/CIANURACIÓN DE UN CONCENTRADO SULFUROSO PARA LA EXTRACCIÓN DE ORO

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA

PRESENTA:

ANA MARÍA ESPINOZA MARTÍNEZ

DIRECTOR: DR. JESÚS LEOBARDO VALENZUELA GARCÍA

Hermosillo, Sonora

Junio, 2019

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

UNIVERSIDAD DE SONORA

APROBACION DEL JURADO

de la tesis presentada por:

LM. Ana Maria Espinoza Martinez

Esta tesis ha sido revisada por cada uno de los miembros del Jurado y por mayoría de votos la han encontrado satisfactoria.

13/06/19
Fecha


Dr. Jesús Leobardo Valenzuela García.
Presidente


13/06/19
Fecha


Dr. Agustín Gómez Álvarez.
Secretario

13/06/19
Fecha


Dra. Filtrida Adriana Mejía Zamudio.
Vocal

13/06/19
Fecha


Dr. José Refugio Parga Torres.
Sinodal Externo



"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE INGENIERÍA

Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia

AUTORIZACION DEL EXAMEN DE GRADO

Junio 10 2019.

Por la presente se hace constar que la estudiante: **ANA MARIA ESPINOZA MARTÍNEZ**, ha cumplido satisfactoriamente con los requisitos académicos correspondientes para la realización del Examen de grado del programa de Maestría en Ciencias de la Ingeniería.

DR. ABRAHAM ROGELIO MARTIN GARCÍA

COORDINADOR

POSGRADO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA: INGENIERÍA QUÍMICA



"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"

POSGRADO EN
CIENCIAS DE
LA INGENIERÍA:
INGENIERÍA QUÍMICA

RESUMEN

La minería a través de los años ha estado presente en el desarrollo de México, ya que ha sido fuente de la expansión regional y también ha servido como soporte de la economía en diversas épocas. Por ejemplo, desde hace cinco siglos México se ha mantenido como líder en la producción de plata a nivel mundial.

La Industria Minero-Metalúrgica se desarrolla en forma acelerada, gracias a las tecnologías limpias que son cada vez más diversificadas y acondicionadas a los procesos tradicionales. Muchos depósitos minerales sulfurados de oro y plata, que contienen pirita, calcopirita, arsenopirita, entre otros, son considerados económicamente no factibles por las bajas recuperaciones en el proceso de cianuración convencional y por el alto consumo de cianuro de sodio. La causa más común de la refractariedad es la oclusión o diseminación de partículas finas submicroscópicas de oro ($<1\mu\text{m}$) encapsuladas (en el interior) en los minerales de sulfuros, como pirita (FeS_2), arsenopirita (FeAsS), y el cuarzo (SiO_2), que son matrices insolubles y difíciles de penetrar en la cianuración convencional, por lo que un método eficaz de tratamiento de estos minerales debe implicar la ruptura de los cristales que encapsulan los metales preciosos y con esto obtener la liberación del oro y la plata.

El presente estudio se realizó un comparativo entre la *oxidación a presión en medio alcalino* y *tostación oxidativa con temperatura*, para establecer cual pretratamiento provee una mayor recuperación de oro y plata.

Los resultados obtenidos demuestran que la tecnología más viable para este concentrado fue la de usar como pretratamiento la oxidación química donde se obtuvo como extracción de oro un 92% y para la plata 76%. También, lo más importante es que no se genera dióxido de azufre.

ABSTRACT

Mining over the years has been present in the development of Mexico since it has been a source of regional expansion and has also served as a support for the economy at various times. For example, for five centuries Mexico has remained a leader in the production of silver worldwide.

The Mining and Metallurgical Industry is developed in an accelerated way, thanks to clean technologies that are increasingly diversified and conditioned to traditional processes. Many gold and silver sulphided mineral deposits, containing Pyrite, Chalcopryrite, Arsenopyrite, among others, are considered economically unfeasible due to the low recoveries in the conventional cyanidation process and the high consumption of sodium cyanide. The most common cause of refractoriness is the occlusion or dissemination of fine submicroscopic gold particles ($<1\mu\text{m}$), encapsulated (inside) in sulphide minerals, such as Pyrite (FeS_2), Arsenopyrite (FeAsS), and Quartz (SiO_2), which are insoluble matrices and difficult to penetrate into conventional cyanidation, an effective method of treating these minerals must involve the breaking of the crystals that encapsulate the precious metals and thereby obtain the release of gold and silver.

The present study will make a comparison between the oxidation under pressure in alkaline medium and oxidative roasting with temperature, to establish which pretreatment provides a greater recovery of gold and silver.

The results obtained show that the most viable technology for this concentrate was to use as a pretreatment chemical oxidation where 92 % was obtained as gold extraction and 76% for silver. Also, the most important thing is that no sulfur dioxide is generated.

DEDICATORIA

Dedico primeramente este trabajo a Dios por darme el don de la vida y todas las Bendiciones que me ha dado.

A mis Padres Jesús Angel y Ana María, por ser ejemplo de amor, esfuerzo, perseverancia y dedicación.

A mis hermanos, esposo e hija, que son parte de este logro por su apoyo y cariño incondicional.

¡Con todo mi amor para Ustedes!

Ana María Espinoza Martínez

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN	V
ABSTRACT	V
LISTA DE FIGURAS.....	XI
LISTA DE TABLAS	XIV
CAPÍTULO 1	1
INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
1.1. Introducción	1
1.2. Justificación	6
1.3. Objetivo General	6
1.4. Objetivos Específicos.....	6
CAPÍTULO 2.....	7
ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS.....	7
2.1. Depósitos Minerales	7
2.1.1. Oro con Sulfuros.....	8
2.1.2. Minerales Ricos en Plata	8
2.1.3. Sulfuro de Hierro	9
2.1.4. Sulfuro de Arsénico	10

2.2. Minerales Refractarios	14
2.3. Minerales Oxidados	15
2.4. Lixiviación con Cianuro de Sodio.....	15
2.4.1. Extracción Convencional de Oro	16
2.4.2. Cianuración.....	16
2.4.3. Química de las Soluciones de Cianuro.....	17
2.4.4. Consideraciones del proceso.....	21
2.5. Concentrados por flotación	25
2.6. Pretratamientos Oxidativos	26
2.6.1. Oxidación Pirometalúrgica – Tostación	29
2.6.2. Oxidación Hidrometalúrgica – Oxidación Química.....	34
2.7. Investigaciones Recientes en Pretratamientos Oxidantes a Minerales Refractarios...	38
 CAPÍTULO 3.....	 42
 MATERIALES Y MÉTODOS	 42
3.1. Materiales y Equipos.....	42
3.1.1. Materiales	42
3.1.2. Reactivos	42
3.1.3. Equipos.....	42
3.2. Metodología.....	43
3.2.1. Preparación del concentrado	43
3.2.2. Caracterización del concentrado.....	43
3.2.3. Pretratamientos Oxidativos	46

CAPÍTULO 4.....	52
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	52
4.1. Caracterización.....	52
4.2. Lixiviación de concentrados sin pretratamiento	61
4.3. Lixiviación del concentrado tostado	62
4.4 Lixiviación del concentrado producto de la oxidación química	64
4.5. Resultados de la Lixiviación Convencional	65
4.6. Cinéticas de Extracción para Oro.....	67
4.7. Cinéticas de Extracción para Plata.....	72
CAPÍTULO 5.....	77
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	77
5.1. Conclusiones.....	77
5.2. Recomendaciones	78
CAPÍTULO 6.....	79
BIBLIOGRAFÍA	79
ANEXOS	82
Anexo A: Preparación de muestras de rocas y minerales (Gómez-Álvarez, 2004).....	82
Anexo B: Determinación de Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn por espectrofotometría de absorción atómica (Gómez-Álvarez, 2004).....	86

Anexo C: Determinación gravimétrica de oro y plata por vía seca (ensaye al fuego) (Gómez-Álvarez, 2004).	93
Anexo D: Cianuro libre por volumetría (Nava et al., 2007).	96
Anexo E: Determinación de Cianuro Libre (Gil, 2018)	98
Anexo F: Participación en XXVII Congreso Internacional de Metalurgia Extractiva, en Zacatecas, Zacatecas.	98

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ubicación geográfica de la mina Bacis S.A. de C.V.	4
Figura 2. Diagrama del proceso de planta de mina Bacis S.A. de C.V.	5
Figura 2. Diagrama del proceso de planta de mina Bacis S.A. de C.V.	5
Figura 3. Representación esquemática de los tipos de asociaciones de oro con minerales sulfuro. (Marsden & House, 2006).	11
Figura 4. Eh-pH diagrama para el Fe-S-As-H ₂ O (25°C) (Marsden & House, 2006).	13
Figura 5. Especiación de cianuro y cianuro de hidrógeno en solución acuosa en función del pH. (Marsden & House, 2006).	20
Figura 6. Diagrama de Eh – pH para el sistema CN – H ₂ O a 25° C. (Marsden & House, 2006).	21
Figura 7. Opciones de procesos generales para el pretratamiento de oxidación de sulfuros.	27
Figura 8. Diagrama de estabilidad de fases para el sistema Fe-S-O a 600°C	31
Figura 9. Causas de la refractariedad dentro de residuos de lixiviación de calcina: hipotética y observada. (Marsden & House, 2006).	33
Figura 10. Esquema del pretratamiento de oxidación a presión (Hinojosa, 2002).	35
Figura 11. Reducción de la muestra del concentrado.	44
Figura 12. Mufla Thermolyne	46
Figura 13. Tostación	47
Figura 14. Reactor Parr de titanio con capacidad de 1 L.	48
Figura 15. Oxidación Química en medio alcalino.	49
Figura 16. Lixiviación con cianuro de sodio.	50
Figura 17. Proceso de Lixiviación Convencional con Cianuro de sodio, a temperatura ambiente.	51
Figura 18. Difractograma del concentrado sin pretratamiento con tamaño de partícula de 104 µm	54

Figura 19. Difractograma del concentrado tostado con tamaño de partícula de 104 μm , a una temperatura de 550°C.	55
Figura 20. Difractograma del concentrado sin pretratamiento con tamaño de partícula de 74 μm	57
Figura 21. Difractograma del concentrado tostado con tamaño de partícula de 74 μm , a una temperatura de 550°C.	58
Figura 22. Difractograma del concentrado sin pretratamiento con tamaño de partícula de 61 μm	59
Figura 23. Difractograma del concentrado tostado con tamaño de partícula de 61 μm , a una temperatura de 550°C.	60
Figura 24. Extracción de oro (%) del concentrado sin pretratamiento con tamaños de partícula de 104 y 74 μm	61
Figura 25. Extracción de plata (%) del concentrado sin pretratamiento con tamaños de partícula de 104 y 74 μm	62
Figura 26. Extracción de oro (%) del concentrado tostado con tamaños de partícula de 74 y 104 μm	63
Figura 27. Extracción de plata (%) del concentrado tostado con tamaños de partícula de 74 y 104 μm	63
Figura 29. Extracción de plata (%) del concentrado producto de oxidación química, con tamaños de partícula de 74 y 61 μm	65
Figura 30. Resumen de las extracciones de oro (%) de acuerdo a las condiciones propuestas.	66
Figura 31. Resumen de las extracciones de plata (%) de acuerdo a las condiciones propuestas.	66
Figura 32. Extracción de oro en concentrado sin pretratamiento para tamaños de partícula de 74 y 104 μm	67
Figura 33. Extracción de oro en concentrado tostado para tamaños de partícula de 74 y 104 μm	68
Figura 34. Extracción de oro en concentrado oxidado a presión con diferente tamaño de partícula 61 y 74 μm	69
Figura 35. Extracción de oro en concentrado oxidado a presión, con presiones de oxígeno de 73, 110 y 145 psi.	70

Figura 36. Extracción de oro en concentrado oxidado a presión, con temperaturas de 80°C, 120°C y 150°C.....	70
Figura 37. Extracción de oro respecto al tiempo para los diferentes casos de estudio.	71
Figura 38. Extracción de plata en concentrado sin pretratamiento para diámetros de partícula de 74 y 104 μm	72
Figura 39. Extracción de plata en concentrados tostados para diámetros de partícula de 74 y 104 μm	73
Figura 40. Extracción de plata en concentrados oxidados a presión para diámetros de partícula de 74 y 61 μm	74
Figura 41. Extracción de plata en concentrados oxidados a presión, con presiones de 73, 110 y 145 psi.....	75
Figura 42. Extracción de plata en concentrados oxidados a presión, con temperaturas de 80°C, 120°C y 150°C.	75
Figura 43. Extracción de plata respecto al tiempo para los diferentes casos de estudio	756

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades de los compuestos de cianuro simples. (Marsden, J. & House, C. 2006).	18
Tabla 2. Resumen de los procesos de pretratamiento oxidativo.	28
Tabla 3. Caracterización del concentrado.	52

AGRADECIMIENTO

Agradezco a mis padres, hermanos, esposo e hija por su apoyo incondicional hoy y siempre.

De igual manera a mi director de tesis Dr. Jesús Leobardo Valenzuela García; a mis sinodales: Dr. Agustín Gómez Álvarez, Dra. Flérida Adriana Mejía Zamudio, Dr. José Refugio Parga Torres, por contribuir con su buena disposición y sabiduría para el desarrollo de este proyecto de investigación.

A mis maestros y compañeros, ya que con su ayuda me fue posible adquirir las herramientas necesarias para el desarrollo de este trabajo.

A mina Bacis S.A. de C.V. por proporcionar la materia prima para la realización de este proyecto.

Mi agradecimiento al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), al Departamento de Posgrado en Ciencias de la Ingeniería: Ingeniería Química de la Universidad de Sonora por brindarme el apoyo necesario para la culminación de mi tesis.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1. Introducción

En México la Industria Minero-Metalúrgica es fuente de riqueza, y de importancia dentro del contexto socioeconómico. Dicha actividad se desarrolla en forma acelerada, gracias a las tecnologías limpias que son cada vez más diversificadas y acondicionadas a los procesos tradicionales.

Muchos depósitos minerales sulfurados de oro y plata, que contienen pirita, pirrotita, calcopirita, arsenopirita, entre otros, son considerados económicamente no factibles por las bajas recuperaciones en el proceso de cianuración convencional y, por el alto consumo de cianuro de sodio. La causa más común de la refractariedad es la oclusión o diseminación de partículas finas submicroscópicas de oro ($<1\mu\text{m}$), encapsuladas (en el interior) en los minerales de sulfuros, como pirita (FeS_2), arsenopirita (FeAsS), y el cuarzo (SiO_2), que son matrices insolubles y difíciles de penetrar en la cianuración convencional (Valenzuela *et al.*, 2013).

Los minerales comúnmente llamados "refractarios", literalmente significa "difícil de tratar". Este es un término engañoso porque todos los minerales de oro exhiben algunas propiedades refractarias, y ningún proceso de tratamiento alcanza la recuperación del 100% de oro. Cada mineral tiene una composición única de minerales en diferentes asociaciones texturales y por lo tanto un grado individual de refractariedad que debe ser considerado para lograr la extracción óptima de oro (Marsden & House, 2006).

Los minerales refractarios de oro y plata contienen metales preciosos encerrados en una matriz de piritita y/o arsenopiritita. Tales minerales no son susceptibles de cianuración. Para liberar el oro y plata de la matriz de sulfuro y hacer que sea accesible a la cianuración, es una práctica común el someterlos a una preoxidación, para mejorar la recuperación de los metales preciosos. Aunque son efectivas, estas técnicas resultan en la producción de grandes cantidades de sustancias peligrosas para el medio ambiente, como SO_2 o H_2SO_4 , que pueden causar dificultades en el cumplimiento de las normativas sobre contaminación ambiental (Parga et al., 2007).

En comparación con otros métodos de lixiviación para recuperación de metales preciosos, la cianuración sigue siendo el método predominante para la extracción oro y plata de minerales. Sin embargo, la cianuración no es adecuada para los minerales refractarios; por lo tanto, de acuerdo con la caracterización del mineral, se utilizan una variedad de tratamientos previos para aumentar la eficiencia de la disolución. Los métodos más utilizados para incrementar la eficiencia en la cianuración convencional aplicados en minerales de sulfuro son la bio-oxidación, la oxidación a presión y tostación. La mayoría de las veces, la cianuración de estos minerales requiere largos periodos de lixiviación y, desafortunadamente con bajas recuperaciones de oro (Saba et al., 2011).

La tostación de minerales y concentrados refractarios de oro, antes de la lixiviación con cianuro, es un método alternativo que se ha empleado durante décadas. El principal objetivo de la tostación es liberar el oro íntimamente asociado a los minerales sulfurados y telurados, para aumentar la extracción del oro durante la lixiviación con cianuro de sodio. Esto se realiza oxidando los sulfuros a óxidos o sulfatos, o reduciendo los silicatos y óxidos a un estado metálico crudo, con el propósito de cambiar los compuestos metálicos insolubles en otros que sean solubles en el agente lixivante; así como para volatilizar ciertas impurezas solubles que pudieran contaminar la solución rica. También es útil para volver porosos los compuestos metálicos, y hacerlos de esta forma más fácilmente accesibles al disolvente de la lixiviación (Coronado et al., 2012).

La oxidación a presión se aplica a minerales o concentrados de minerales de oro altamente refractarios, consiguiéndose aumentos del rendimiento de extracción de oro en la etapa de lixiviación de hasta el 99.5%. Este proceso se realiza en autoclaves, tanto en medio ácido como alcalino; como consecuencia de la misma se produce la oxidación completa de la matriz pirítica, arsenopirítica y carbonatos; y se libera el oro de las mismas, con tiempos de residencia comprendidos entre 1 y 3 horas, el cual se recupera en un proceso posterior de lixiviación con cianuro de sodio (Valenzuela *et al.*, 2013)

Después de revisar la literatura, está claro que de las plantas de tratamiento de oro refractarias instaladas durante los últimos 25 años, la oxidación a presión ha sido la más popular. Este proceso, que se utiliza en muchas plantas comerciales de todo el mundo, implica la recuperación de los metales preciosos mediante un tratamiento previo por oxidación seguido de la cianuración tradicional. Debe recordarse que la tecnología de oxidación a presión no se usa para lixiviar el oro y la plata, sino solo para hacerla accesible al cianuro en el mineral huésped (Parga *et al.*, 2007).

La mina Bacís en particular localizada en Santa María de Otáez, Durango, produce un concentrado de pirita rico en plata y oro. Durante la operación de la mina, se han realizado esfuerzos para reducir los costos y aumentar la producción a través de desarrollos de procesos mejorados. En la actualidad, la cianuración ha superado a todos los procesos de lixiviación anteriores, particularmente la cloración, debido a su capacidad para tratar de manera efectiva y económica minerales que contienen entre 1 a 3 g de oro/tonelada (Parga *et al.*, 2007) (Figura 1).



Figura 1. Ubicación geográfica de la mina Bacis S.A. de C.V.

La materia prima utilizada en el presente trabajo proviene de la mina Bacis S.A. de C.V., en la cual se trabaja con minerales refractarios de oro y plata, que son procesados por un sistema de flotación dando por resultado un concentrado sulfuroso.

En la Figura 2, se muestra el diagrama del proceso de la planta para recuperación de oro y plata.

1.2. Justificación

El tratamiento de los depósitos de sulfuros ha sido de gran interés en los últimos años, debido al agotamiento continuo de minerales oxidados de oro y plata.

Muchos de estos minerales son altamente refractarios y no pueden ser satisfactoriamente tratados por cianuración convencional, constituyendo un serio problema debido a los elevados consumos de cianuro y las recuperaciones limitadas, lo que conduce a investigar nuevos esquemas de pretratamiento que logren disminuir el consumo de cianuro y lograr así un incremento en la recuperación de oro y plata.

1.3. Objetivo General

Evaluar un proceso metalúrgico que sea eficaz para la extracción de oro y plata de concentrados sulfurosos tratados con una tostación parcial o de oxidación química.

1.4. Objetivos Específicos

- Caracterizar el concentrado para conocer la composición química y los tipos de especies mineralógicas de sulfuros, mediante técnicas como: DRX, EAA, Ensaye al fuego.
- Realizar una tostación oxidativa, y también agregando peróxido de hidrógeno.
- Realizar una oxidación química del mineral concentrado en medio alcalino.
- Lixiviar con NaCN el material previamente oxidado, variando presión con oxígeno, temperatura, tamaño de partícula y evaluar el % extracción de Au y Ag.

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

2.1. Depósitos Minerales

Las características de un yacimiento y sus conjuntos minerales determinan el método de extracción, los requisitos del proceso de extracción y, en particular, el rendimiento de todos los procesos químicos involucrados en la extracción de oro. En consecuencia, se requiere una buena comprensión de la mineralogía de un mineral para diseñar u operar un proceso de extracción de oro para una eficiencia óptima (Marsden & House, 2006).

La mineralogía de oro en cada depósito de mineral es única, debido a las variaciones en los aspectos:

- Mineralogía de ocurrencia del oro.
- Distribución del tamaño de partícula de oro.
- Tipo mineral de ganga huésped.
- Distribución del tamaño de partícula del mineral de ganga huésped.
- Asociaciones y alteraciones mineralógicas.
- Variaciones de lo anterior dentro de un depósito o con el tiempo.

2.1.1. Oro con Sulfuros

El oro puede ocurrir como inclusiones de soluciones sólidas ultrafinas ("invisibles") dentro de estructuras de granos minerales de sulfuro. Por ejemplo, el contenido de oro dentro de las estructuras minerales de sulfuro se puede encontrar de la siguiente manera:

Arsenopirita: < 0.2 a 15,200 g/t

Pirita: < 0.2 a 132 g/t

Tetraedrita: < 0.2 a 72 g/t

Calcopirita: < 0.2 a 7.7 g/t

Tales ocurrencias son importantes, por ejemplo, en un mineral que contiene 1% en peso de arsenopirita y una ley de mineral de oro de 10 g / t, todo el oro podría estar presente en una solución sólida (es decir, invisible) dentro de la arsenopirita. En este caso, la arsenopirita solo necesitaría tener un contenido promedio de oro de 1,000 g/t, mucho más que el límite superior del rango indicado, y las concentraciones en este rango (es decir, 250 a 1,500 g/t) se encuentran comúnmente en la práctica. Por lo tanto, la ocurrencia de oro en una solución sólida en los minerales de sulfuro (especialmente arsenopirita, pirita y pirrotita) es de gran importancia en muchos sistemas de oro refractario (Marsden & House, 2006).

2.1.2. Minerales Ricos en Plata

Aunque el oro está casi siempre asociado a la plata, cuando la ley de la plata es mayor (>10 g/t) y/o el oro está presente como electrum, el procesamiento necesitará ser modificado. La mayor reactividad de la plata afecta particularmente el comportamiento del oro en flotación, lixiviación y/o procesos de recuperación.

La plata tiene un valor de aproximadamente una centésima del oro, pero tiende a presentarse en leyes superiores y, por lo tanto, puede ser una fuente importante de ingresos para la operación del proceso. El inconveniente es que el mayor volumen o masa del producto recuperado podrá reducir la recuperación del oro (p.e. en circuitos CIP y/o proceso Merrill Crowe) si el diseño del circuito del oro no ha tenido en cuenta adecuadamente la mineralización de la plata.

El electrum fácilmente pierde su brillo en presencia de iones de sulfuro para formar una capa de sulfuro de plata de 1 μm o 2 μm de espesor; este puede limitar el acceso de la solución de cianuro, de este modo, disminuye la cinética de disolución y potencialmente reduce la extracción de oro y plata.

El diagrama Eh-pH para la plata en los sistemas de sulfuro muestra la inestabilidad de la plata bajo condiciones ligeramente oxidantes (>0.7 V) en pH neutro mediante la formación de Ag_2SO_4 , y en soluciones reductoras ligeramente ácidas durante la formación de argentita (Ag_2S). En condiciones alcalinas, Ag_2O y AgO son termodinámicamente estables (Marsden & House, 2006).

2.1.3. Sulfuro de Hierro

En esta clase de minerales, el oro no se libera en una matriz de sulfuro de hierro, o el comportamiento del sulfuro(s) de hierro afecta la selección del proceso o condiciones de operación. Los minerales de sulfuro de hierro más importantes son los siguientes:

- Pirita (FeS_2)
- Marcasita (FeS_2)
- Pirrotita (Fe_{1-x}S), donde $x = 0.0$ a 0.2
- Pirita

La pirita, el mineral sulfuro más frecuentemente asociado al oro, es muy común en el mundo, y está presente en yacimientos de sulfuro.

La pirita es un mineral muy estable en soluciones acuosas y su alto potencial estándar de reducción no ocasiona reactividad bajo las condiciones ligeramente oxidadas típicas de la lixiviación con cianuro. En consecuencia, las inclusiones de oro fino en la pirita requieren condiciones de molienda más extremas y fuertes condiciones oxidantes para liberar el oro. El oro puede presentarse en soluciones sólidas, es decir, invisibles, dentro de los granos de pirita en concentraciones de < 0.2 a 132 ppm. Por otro lado, cuando el oro es relativamente grueso y accesible a las soluciones de lixiviación con cianuro, esta no-reatividad es una ventaja a medida que el consumo de reactivos no se incrementa por una reacción secundaria con pirita. Por consiguiente, la pirita usualmente es sólo un problema en el procesamiento si este afecta la liberación del oro; rara vez es un cianocida significativo (consumidor de cianuro). La lixiviación de los granos de oro fino contenido dentro de la pirita es una gran dificultad en el tratamiento del mineral de oro y esta es una fuente importante de oro refractario (Marsden & House, 2006).

2.1.4. Sulfuro de Arsénico

Se puede considerar un mineral en esta clase si el oro está asociado a un sulfuro de arsénico o si los minerales de arsénico afectan el proceso de selección o condiciones de operación.

La arsenopirita es un común huésped sulfuro para el oro, el segundo después de la pirita. Se han encontrado concentraciones de oro de hasta 15,200 g/t en una muestra de arsenopirita; también se ha establecido una fuerte relación entre el oro y el contenido de arsénico de la pirita. Las asociaciones de oro son parecidas a aquellos ensamblajes de pirita-oro (Figura 3). La arsenopirita es ligeramente menos dura, aunque más frágil que la pirita, lo cual da como resultado una molienda preferencial y un tamaño más fino del producto que la pirita. Esto puede llevar a recuperaciones por flotación más altas de la pirita por encima de la arsenopirita.

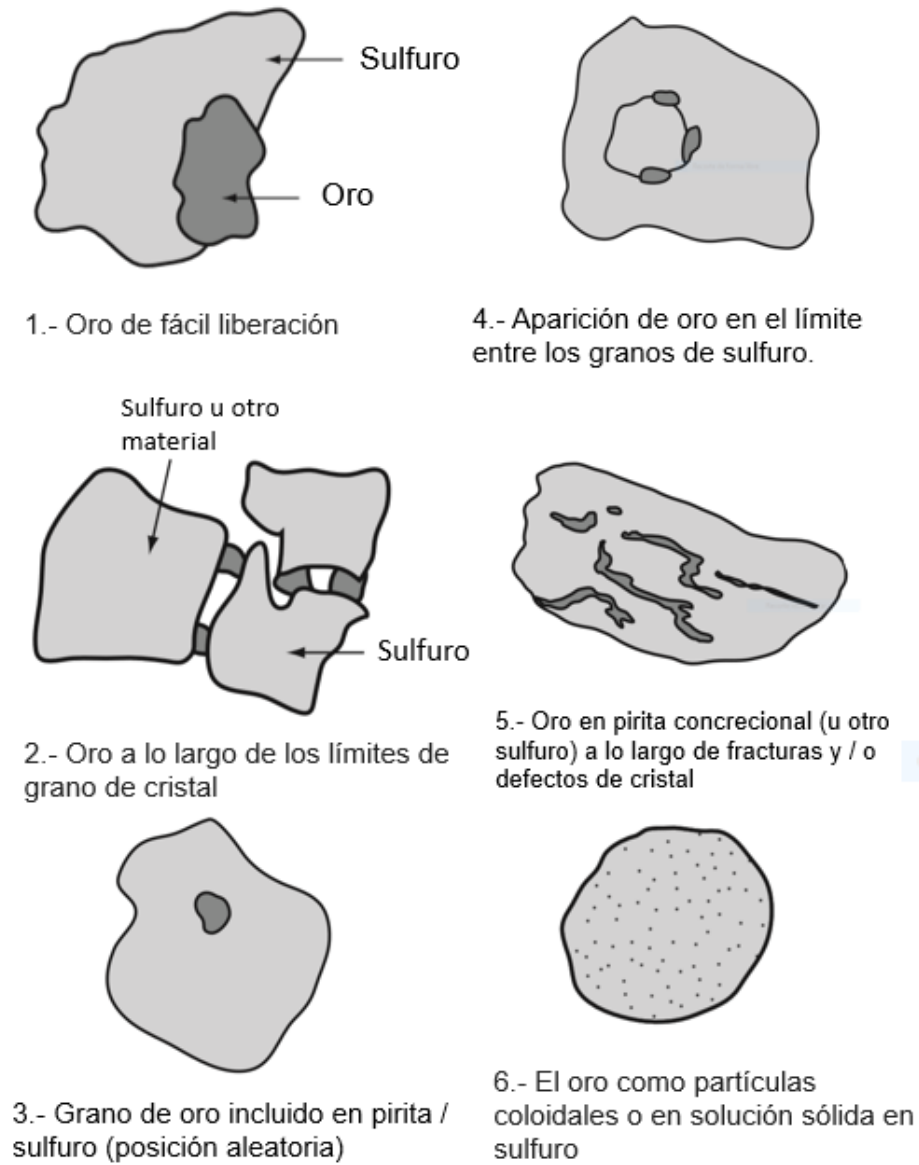


Figura 3. Representación esquemática de los tipos de asociaciones de oro con minerales sulfuro. (Marsden & House, 2006).

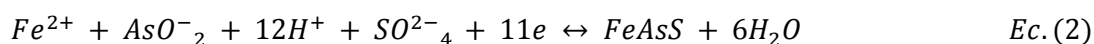
En los minerales del arsénico formados a altas temperaturas, el oro puede incorporarse a la arsenopirita tanto en soluciones sólidas o en las caras crecientes del cristal. En el proceso de enfriamiento, el contenido de oro deforma la estructura. La concentración de la solución sólida de oro puede ser mucho mayor en la arsenopirita que en la pirita, debido a su mejor encaje en el espaciamiento atómico, química del cristal y a la similar temperatura de formación del oro. Cuando los sulfuros están sujetos a un evento térmico (proceso geológico o pirometalúrgico), el oro puede migrar a las superficies y fracturas de grano, de este modo, se incrementa la liberación. Esta se encuentra asociada al cambio de los semiconductores de tipo N al tipo P, tanto para la pirita como para la arsenopirita (Marsden & House, 2006).

La arsenopirita tiene una importancia económica considerable cuando se lleva la mayor parte del oro en el mineral. La oxidación de arsenopirita es de importancia práctica y teórica en el procesamiento de minerales y concentrados de oro. Sin embargo, la química de arsenopirita en relación con su disolución, flotación y de la electroquímica, ha recibido poca atención en comparación con los minerales de otros sulfuros.

El diagrama Eh-pH para la arsenopirita (Figura 4) indica que la arsenopirita es menos estable que la pirita por aproximadamente 0.3 V, y que el mineral es termodinámicamente inestable en el agua. La cinética de la oxidación en el agua es lenta, y la arsenopirita es más fácil de oxidar que la pirita, un factor que se explora en el tratamiento hidrometalúrgico de algunos minerales arsenicales de oro. En las soluciones ácidas, la estequiometría de la oxidación de la arsenopirita es la siguiente: (Marsden & House, 2006)



Y en soluciones menos ácidas y alcalinas:



Las especies As (III) formadas pueden oxidarse adicionalmente a As (V), dependiendo de las condiciones de la solución:

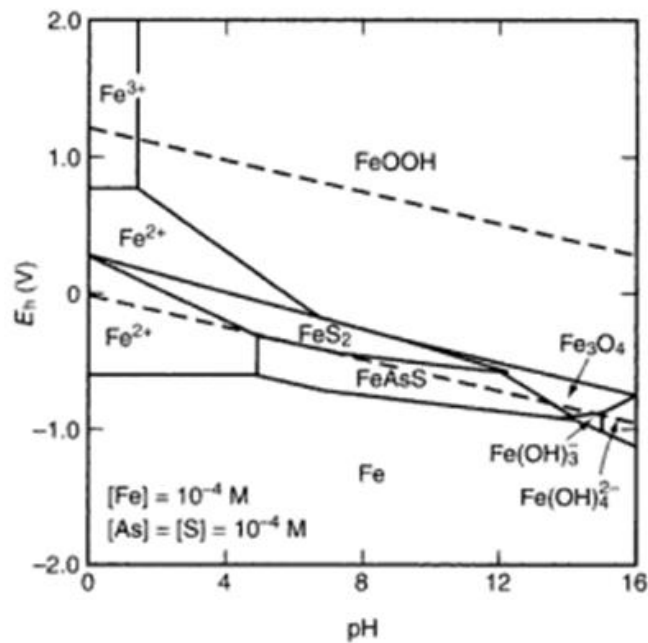
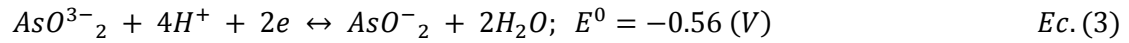


Figura 4. Eh-pH diagrama para el Fe-S-As-H₂O (25°C) (Marsden & House, 2006).

2.2. Minerales Refractarios

Una cantidad significativa de oro puede estar íntimamente asociada con sulfuros y/o arseniuros, por lo cual recibe el nombre de mineral refractario. La mayoría de las veces, la cianuración de estos minerales requiere largos periodos de lixiviación y, desafortunadamente, bajas recuperaciones de oro. Los concentrados refractarios de oro también son sometidos a tratamientos pirotécnicos de tostación, calcinación y fusión para lograr la oxidación y reducción de sus componentes, acarreando problemas de baja recuperación, prolongados periodos de tratamiento, contaminación al medio ambiente, alto consumo de reactivos, alto costo operativo, entre otros (Arias *et al.*, 2005).

Existen muchos yacimientos de oro y plata, los cuales no se han explotado debido a que estos se encuentran asociados y encapsulados en matrices de sulfuros de hierro y arsénico, dando su carácter refractario a los reactivos convencionales como el NaCN (Corcuera, 2005).

Muchos de los minerales de oro y plata son refractarios a los procesos convencionales de extracción, lo cual hace difícil su recuperación. Una situación bastante común que da la refractariedad de tales minerales es la distribución del oro y plata en sulfuros de hierro, formados principalmente por las especies de pirita, arsenopirita o ambas a la vez. Para liberar los metales preciosos contenidos en este tipo de minerales, es necesario realizar un tratamiento previo de oxidación de la matriz sulfurosa que permita el contacto directo de los metales con el reactivo de lixiviación (Ballester *et al.*, 2000).

El oro puede ser recuperado a través de cianuración directa, si existe como partículas liberadas (libres) o expuestas. Pero el oro dentro de la solución sólida o como inclusiones en sulfuros, no responde satisfactoriamente a la cianuración convencional o a cualquier otro lixivante alternativo, incluso después de una molienda ultrafina. Por lo tanto, la recuperación de oro de los minerales de pirita y arsenopirita requieren ataque

para el desglose de la estructura cristalina de los minerales de matriz, lo que se puede obtener para la oxidación en medio alcalino, seguida por una cianuración convencional (Valenzuela et al, 2013).

2.3. Minerales Oxidados

En un mineral oxidado, el material ha sido oxidado o erosionado, posiblemente en un área que es atípica de los yacimientos sulfuros primarios, y para los cuales se requiere algún tipo de procesamiento especial.

La oxidación y otros procesos de alteración hidrotermal llevan a la descomposición de la estructura de la roca, lo que causa un aumento en la permeabilidad. Esto usualmente permite que se obtengan altas extracciones mediante la lixiviación en pilas de una mineral directo de mina; aunque, el tamaño de las partículas de minerales puede ser muy grueso (Marsden & House, 2006).

2.4. Lixiviación con Cianuro de Sodio

En el contexto de la extracción de oro, la lixiviación es la disolución de un metal o mineral en un líquido. La reacción de mayor preocupación es la disolución del oro en una solución acuosa, que requiere tanto un complejo como un oxidante para lograr tasas de lixiviación aceptables. Solo un número limitado de ligandos forma complejos de estabilidad suficiente para su uso en procesos de extracción de oro. El cianuro se usa universalmente debido a su costo relativamente bajo, su gran efectividad para la disolución del oro (y plata) y su selectividad para el oro y la plata sobre otros metales. Además, a pesar de algunas preocupaciones sobre la toxicidad del cianuro, se puede aplicar con poco riesgo para la salud y el medio ambiente. El oxidante más comúnmente usado en la lixiviación con cianuro es el oxígeno, suministrado desde el aire, que contribuye al atractivo del proceso (Marsden & House, 2006).

2.4.1. Extracción Convencional de Oro

Se trata de la disolución del metal valioso, en este caso valores de oro o de plata, para formar parte de la solución en iones auro o argento cianuro, siendo la operación más utilizada actualmente y más económica para la extracción de metales preciosos y se ha mantenido con pocas modificaciones desde su patente e implementación comercial a fines del siglo XIX (Habashi, 1999).

A pesar de los problemas ambientales que presenta el uso del cianuro y de la gran cantidad de investigaciones sobre otros procesos de disolución menos contaminantes, actualmente se sigue utilizando ampliamente debido a su bajo costo y a su simplicidad. El análisis químico es fundamental para el control y seguimiento del proceso de obtención del oro y la plata por cianuración. Por un lado, desde el punto de vista de operación de la planta de cianuración (consumo de reactivos y eficiencia del proceso) y, por otro lado, desde el punto de vista ambiental: toxicología y daños al medio ambiente. A pesar de su importancia fundamental, el análisis de cianuro es una fuente de preocupación y confusión, tanto para los metalurgistas como para los que establecen las normas ambientales y verifican su cumplimiento (Ballester et al., 2000).

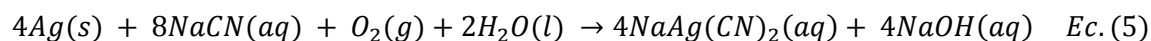
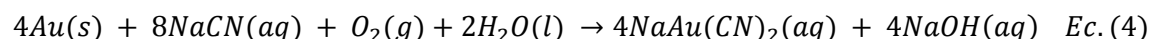
La Lixiviación es la operación en la que tiene lugar la disolución del metal valioso en fase acuosa. El que sea ácido, básico o neutro depende del carácter del reactivo químico utilizado (Ballester et al., 2000). Para que un mineral de oro y plata sea susceptible de ser lixiviado, debe reunir ciertas características en cuanto a porosidad y permeabilidad que permitan que el proceso de lixiviación sea factible (Millar, 1997).

2.4.2. Cianuración

La cianuración sigue siendo el método dominante para extraer oro y plata de los minerales. Sin embargo, la cianuración no es adecuada para minerales refractarios; por lo tanto, de acuerdo con la caracterización del mineral, se utilizan diversos tratamientos previos para aumentar la eficacia de la disolución. Los métodos utilizados para aumentar la eficiencia de la cianuración convencional a los minerales sulfurosos es la

biooxidación, la oxidación a presión y tostación. En los casos en que los minerales de oro se presentan en forma de partículas finas dentro de la matriz de minerales de ganga, la molienda ultrafina a 10 μm también es aplicable como método de pretratamiento (Saba, 2011).

El proceso de cianuración para la recuperación de metales preciosos tuvo su inicio en 1844 cuando Elsner postula que para disolver oro y plata de un mineral utilizando una solución de cianuro es necesaria la presencia de oxígeno en la solución lixivante. Debido a los excelentes resultados que se obtuvieron el proceso de cianuración para recuperar oro y plata, en 1900 comienza a reemplazar los procesos que usan cloro o tiosulfato de sodio (Valenzuela, 1999). Las reacciones químicas en el proceso de cianuración son las siguientes:



2.4.3. Química de las Soluciones de Cianuro

Las sales de cianuro simples, como el cianuro de sodio, potasio y calcio se disuelven e ionizan en agua para formar su respectivo catión metálico e iones de cianuro libre, como sigue: (Marsden & House, 2006).



La solubilidad y el contenido relativo de cianuro de las diferentes sales de cianuro se presentan en la Tabla 1. Las tres sales se han utilizado eficazmente a escala comercial como fuentes de cianuro para la lixiviación. El cianuro de sodio y potasio son más fácilmente solubles que el cianuro de calcio y generalmente están disponibles en forma

más pura, lo que tiene ventajas para el manejo y distribución del reactivo en sistemas de lixiviación.

Tabla 1. Propiedades de los compuestos de cianuro simples
(Marsden & House, 2006).

Compuesto	Cianuro disponible (%)	Solubilidad en agua a 25°C (g/100 cc)
NaCN	53.1	48
KCN	40.0	50
Ca (CN) ₂	56.2	Se descompone

El cianuro de sodio líquido (es decir, en solución acuosa), está ampliamente disponible en algunas regiones del mundo, evita la necesidad de disolver el reactivo en el sitio, lo que reduce los requisitos del proceso. Por lo tanto, la elección del tipo de cianuro depende del método de aplicación, costo y disponibilidad. Los iones de cianuro se hidrolizan en agua para formar cianuro de hidrógeno molecular (HCN) e iones hidroxilo (OH⁻), con un aumento correspondiente en el pH:



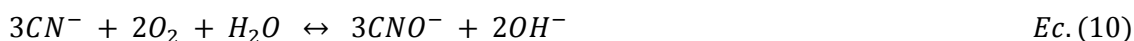
El cianuro de hidrógeno es un ácido débil, que de manera incompleta se disocia en agua de la siguiente manera:



Donde K_a (25 ° C) = 6.2×10^{-10} y el pK_a = 9.31

La Figura 5 muestra el alcance de esta reacción de disociación en equilibrio en función de pH. Con un pH aproximado de 9.3, la mitad del cianuro total existe como cianuro de hidrógeno y la mitad como iones de cianuro libres. A pH 10.2 > 90% del cianuro total está presente como cianuro libre (CN^-), mientras que a pH 8.4 > 90% existe como cianuro de hidrógeno. Esto es importante porque el cianuro de hidrógeno tiene una presión de vapor relativamente alta (100 kPa a 26° C) y, por lo tanto, se volatiliza fácilmente en la superficie del líquido en condiciones ambientales, causando una pérdida de cianuro de la solución (Marsden & House, 2006).

La velocidad de volatilización depende de la concentración de cianuro de hidrógeno (una función de la concentración total de cianuro y el pH); la superficie y profundidad del líquido; temperatura; y los fenómenos de transporte asociados a la mezcla. Como resultado, la mayoría de los sistemas de lixiviación con cianuro funcionan a un pH que minimiza la pérdida de cianuro (generalmente por arriba del pH 10), aunque los efectos adversos pueden ser causados por un pH excesivamente alto. Tanto el cianuro de hidrógeno como el cianuro libre se pueden oxidar a cianato en presencia de oxígeno y en condiciones de oxidación adecuadas, como se ilustra en el diagrama de Eh-pH para el sistema $\text{CN-H}_2\text{O}$, que se muestra en la Figura 6. Las reacciones importantes son las siguientes:



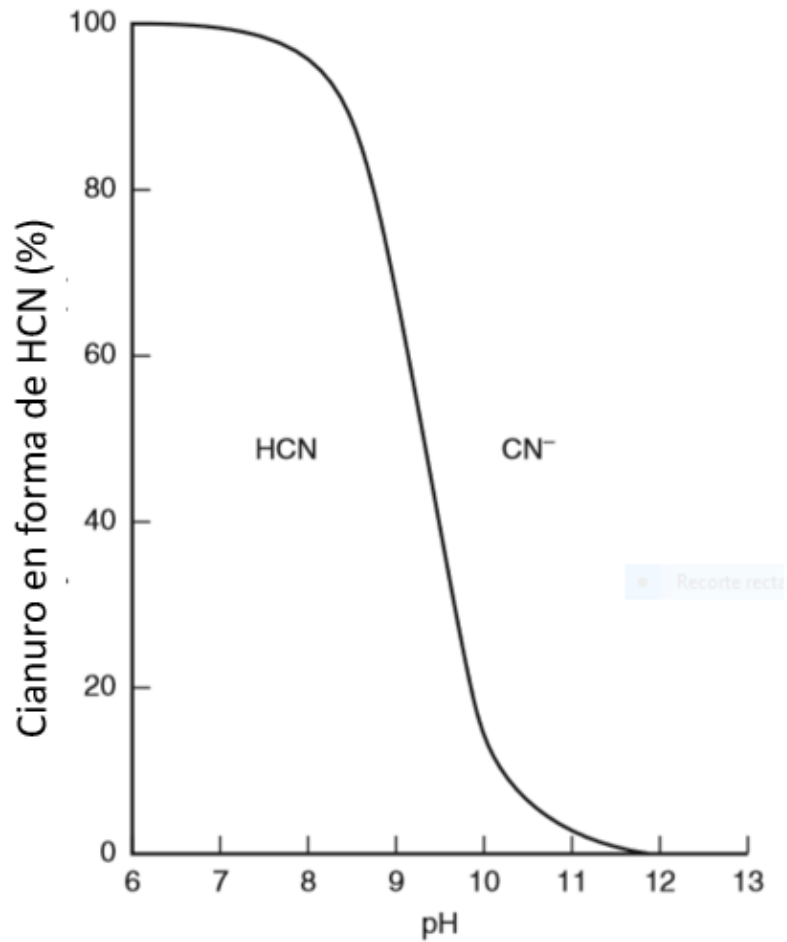


Figura 5. Especiación de cianuro y cianuro de hidrógeno en solución acuosa en función del pH. (Marsden & House, 2006).

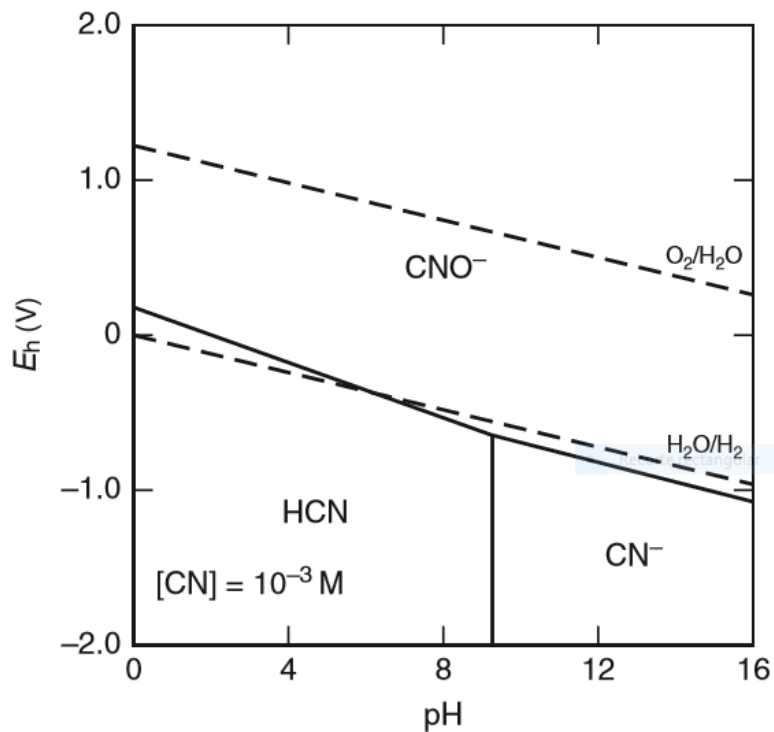


Figura 6. Diagrama de Eh – pH para el sistema CN – H₂O a 25° C. (Marsden & House, 2006).

2.4.4. Consideraciones del proceso

Hay varios métodos disponibles para la lixiviación con cianuro de materiales que contienen oro, los cuales se resumen a continuación, en orden de importancia comercial decreciente: (Marsden & House, 2006).

1. Lixiviación por agitación
2. Lixiviación en pilas
3. Lixiviación intensiva por cianuración
4. Lixiviación en cubas
5. Lixiviación in situ

La elección entre estos métodos depende de principalmente de: la relación entre el tamaño de las partículas y la recuperación, el capital y los costos operativos, y la tasa de disolución en cada caso. Algunas veces, otros factores, como la recuperación de otros metales de valor (es decir, plata, metales del grupo del platino), consideraciones ambientales y disponibilidad de financiamiento de capital pueden jugar un papel importante en esta selección. El presente trabajo se realizó con lixiviación por agitación siendo este uno de los más utilizados en la actualidad.

1. Lixiviación por agitación

Comúnmente aplicada a una amplia gama de tipos de minerales, la lixiviación por agitación ha estado en uso por más de 200 años. La lixiviación se realiza típicamente en tanques de acero, y los sólidos se mantienen en suspensión por aire o por agitación mecánica. La agitación del aire en tanques de lixiviación de fondo cónico (tanques de Browns o Pachuca) se practicó ampliamente en los primeros años de cianuración, pero en gran medida fue sustituida por una agitación mecánica más eficiente con menores requerimientos de energía y una mejor eficiencia de mezcla. Los sistemas bien diseñados pueden abordar condiciones de flujo perfectamente mezcladas en un solo reactor, lo que ayuda a optimizar la cinética de reacción y aprovechar al máximo el equipo de lixiviación disponible (Marsden & House, 2006).

i) *Tamaño de partícula*. El material por lixiviar se muele a un tamaño que optimice los costos de recuperación y trituración del oro, generalmente entre 80% <150 μm y 80% <45 μm . En unos pocos casos, el mineral entero se está moliendo a 80% <20 a 25 μm para un procesamiento óptimo, ya sea por pretratamiento oxidativo y/o por lixiviación. La lixiviación por agitación rara vez se aplica al material en tamaños más gruesos que aproximadamente 150 μm porque se vuelve cada vez más difícil mantener los sólidos gruesos en suspensión y las tasas de abrasión aumentan. Cada vez más, se considera que la lixiviación por agitación trata materiales muy finos y, con los avances en equipos de molienda ultrafinos los concentrados se han molido a 80% <7 a 10 μm para liberar oro contenido en matrices de minerales de sulfuro refractarios y no refractarios antes

del procesamiento por lixiviación por agitación y/o pretratamiento oxidativo (Marsden & House, 2006).

ii) *Densidad de pulpa*. La lixiviación generalmente se realiza a densidades de suspensión de entre 25% y 30% de sólidos, dependiendo de la gravedad específica de los sólidos, el tamaño de las partículas y la presencia de minerales que afectan la viscosidad de la suspensión (por ejemplo, arcillas). Los fenómenos de transporte masivo se maximizan a bajas densidades de pulpa; sin embargo, el tiempo de retención de sólidos en un volumen fijo de equipos de lixiviación aumenta a medida que aumenta la densidad. Además, los consumos de reactivos se minimizan al maximizar la densidad de la suspensión, ya que se pueden alcanzar concentraciones óptimas en dosis más bajas, debido al menor volumen de solución por unidad de masa de material (Marsden & House, 2006).

iii) *Modificación del pH*. El álcali, requerido para la modificación del pH de la suspensión y el control, debe agregarse siempre antes de la adición de cianuro para proporcionar alcalinidad protectora, lo que evita la pérdida excesiva de cianuro por hidrólisis. La mayoría de los sistemas de lixiviación funcionan entre pH 10 y 11. Se puede requerir la adición escalonada de álcali en todo el circuito de lixiviación para mantener el pH operativo deseado, particularmente cuando se tratan minerales que contienen materiales que consumen álcalis. El control del pH se logra mediante la medición manual o automática (en línea) en varias etapas del proceso. El hidróxido de calcio (cal apagada, $\text{Ca}(\text{OH})_2$) o hidróxido de sodio se pueden usar para modificar el pH. El hidróxido de calcio (cal apagada) es el más barato de los dos, pero es menos soluble y produce soluciones que son mucho más susceptibles a la precipitación de sal y la formación de incrustaciones. La cal no apagada (CaO) se usa a veces porque es menos costosa que la cal apagada, pero es menos efectiva para la modificación del pH. Para los minerales que no consumen ácidos o no son alcalinos, las concentraciones de hidróxido de calcio de 0.15 a 0.25 g / L se requieren típicamente para lograr el rango de pH deseado para la lixiviación (es decir, pH 10 a 11). Esto

representa consumos típicos de cal de 0.15 a 0.5 kg / T para minerales no ácidos. Es conocido que el hidróxido de sodio es más efectivo que el hidróxido de calcio para disolver una variedad de minerales, particularmente en alcalinidades altas, y es un dispersante altamente efectivo. Esto puede dar lugar a la disolución de los componentes del mineral, como los silicatos, para producir diversas especies de soluciones que posteriormente pueden precipitar en una serie de formas indeseables, que pueden afectar los procesos posteriores, incluida la filtración, la precipitación de oro o la adsorción de carbono. En consecuencia, el hidróxido de calcio es generalmente el método preferido de control de pH en sistemas de lixiviación agitados (Marsden & House, 2006).

iv) *Cianuro*. El cianuro se puede agregar a los sistemas de lixiviación agitados ya sea antes del circuito de lixiviación, es decir, durante la molienda o en la primera etapa de lixiviación. Las adiciones subsiguientes de reactivos pueden realizarse en etapas posteriores de lixiviación para mantener o aumentar las concentraciones de cianuro para maximizar la disolución del oro. En ausencia de minerales que consumen cianuro en el mineral o el concentrado a lixiviar, las concentraciones de cianuro utilizadas en la práctica varían de 0.05 a 0.5 g / L de NaCN, y típicamente entre 0.15 y 0.30 g / L de NaCN. Los consumos típicos de cianuro observados en los sistemas de lixiviación con agitación para los minerales de molienda libre varían de aproximadamente 0.25 a 0.75 kg / T. En los casos en que el material de alimentación contiene cantidades significativas de consumidores de cianuro y/o un alto contenido de plata (es decir, > 20 g / T), se pueden aplicar mayores concentraciones de cianuro, es decir, de 2 a 10 g / L de NaCN. En tales casos, los consumos de cianuro pueden variar de 1 a 2 kg / T, y en algunos casos mucho más, dependiendo de la naturaleza y la cantidad de minerales que consumen cianuro. Las concentraciones de cianuro por lo general se controlan mediante técnicas de valoración manual o, con menor frecuencia, mediante analizadores de cianuro en línea, basados en técnicas de electrodos de valoración, colorimétricas, potenciométricas y específicas de iones (Marsden & House, 2006).

v) *Oxígeno*. Normalmente, el oxígeno se introduce en los sistemas de lixiviación como aire, ya sea en los tanques como el método principal de agitación, o se suministra exclusivamente para la aireación. En cualquier caso, los sistemas de rociado en crudo son generalmente suficientes para proporcionar una dispersión de burbujas satisfactoria y para asegurar que se mantengan las concentraciones adecuadas de oxígeno disuelto. Típicamente, las concentraciones de oxígeno disuelto pueden mantenerse, o incluso ligeramente por encima, de los niveles de saturación calculados con la inyección de aire (es decir, 8.2 mg/L O₂ a nivel del mar a 25 ° C). Las opiniones varían sobre el mejor método para introducir aire en los tanques de lixiviación, que incluye la descarga de aire:

- En la parte inferior del tanque (puntos de adición múltiples o únicos)
- En la parte superior del tanque utilizando sistemas de tubos de aspiración para dispersión
- Abajo del agitador

vi) *Tiempo de residencia*. Los requisitos de tiempo de residencia varían según las características de lixiviación del material tratado y deben determinarse por el trabajo de prueba. Los tiempos de lixiviación aplicados en la práctica varían desde unas pocas horas hasta varios días. La lixiviación se realiza generalmente en 4 a 10 etapas, con el volumen de cada etapa individual y el número de etapas dependiendo de la velocidad de flujo de la suspensión, el tiempo de residencia requerido y la eficiencia del equipo de mezcla utilizado (Marsden & House, 2006).

2.5. Concentrados por flotación

Los concentrados de flotación contienen oro y otros minerales hidrofóbicos producidos por la flotación de minerales primarios o materiales preconcentrados. Comúnmente, los concentrados de flotación del oro tienen un alto contenido de sulfuro y presentan una clase única de material. El oro se presenta tanto como oro libre, el cual por lo general

flota fácilmente o está encapsulado en los sulfuros. Las pulpas de concentrados de flotación de sulfuro tienen características inusuales como ser fuertemente hidrofóbicos y tener propiedades de sedimentación rápida. Esto usualmente ocasiona dificultades en manipulación o posterior tratamiento mediante la concentración gravimétrica o cianuración (Marsden & House, 2006).

2.6. Pretratamientos Oxidativos

Los procesos oxidativos pueden ser como un pretratamiento para los minerales de sulfuro, carbonáceo, telúrico y concentrados para aumentar la extracción de oro mediante técnicas estándar de procesamiento hidrometalúrgico. Estos métodos se aplican cuando el tratamiento directo mediante cianuración da una recuperación baja de oro o no es económico, por una de las siguientes razones:

- El oro está encerrado en minerales de ganga reactivos, a menudo sulfuros, y no puede liberarse adecuadamente ni siquiera por tamaño fino.
- El oro se produce con minerales que consumen cantidades inaceptables de reactivos, por ejemplo, pirrotita, marcasita y arsenopirita.
- El oro se produce con materiales carbonosos que absorben oro durante la lixiviación.
- Cualquier combinación de 1 a 3 (Marsden & House, 2006).

Los métodos disponibles para la oxidación se dividen en dos categorías principales: procesos hidrometalúrgicos y procesos pirometalúrgicos; las diferentes opciones que presentan estos procesos se muestran en la Figura 7 (Hinojosa, 2002).

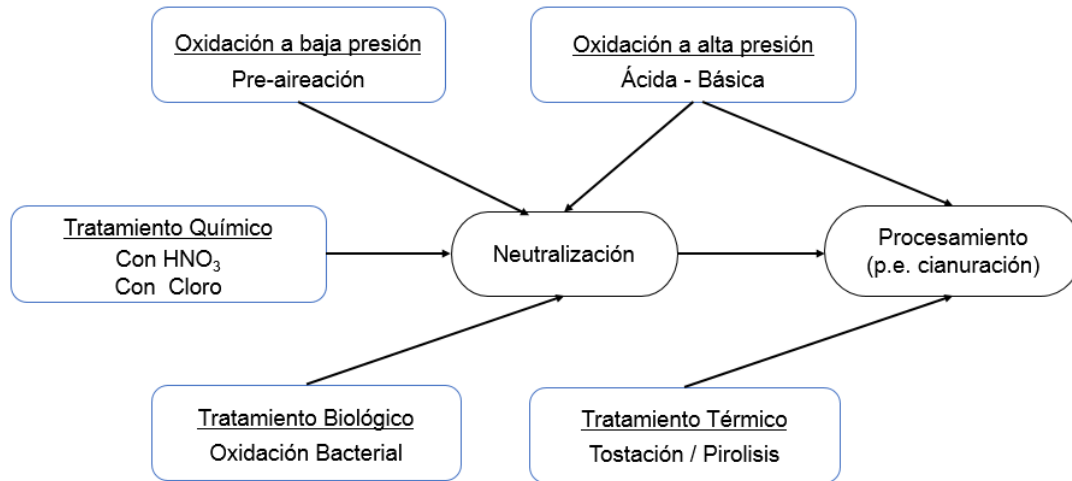


Figura 7. Opciones de procesos generales para el pretratamiento de oxidación de sulfuros (Hinojosa, 2002).

Hay opciones pirometalúrgicas e hidrometalúrgicas (Tabla 2) para la oxidación de sulfuro de hierro-arsénico. Los numerosos estudios sobre el tratamiento de minerales de oro de sulfuro de arsénico se han llevado a cabo en todo el mundo, que han llevado al establecimiento industrial y la aplicación de la oxidación por tostación, a la lixiviación a presión, y los procesos de oxidación bacteriana. Estos procesos tienen sus ventajas y desventajas individuales. Casi todos los procesos hidrometalúrgicos y pirometalúrgicos, para la recuperación de oro utilizan el proceso de cianuración, como medio de disolución de oro de los residuos, después de los procesos de pretratamiento anterior, resultando en mayores costos para el proceso global, y asociados a las nuevas políticas y normativas del medio ambiente (Valenzuela et al., 1999).

Tabla 2. Resumen de los procesos de pretratamiento oxidativo (Valenzuela et al., 1999).

Tipo de Proceso	Método de oxidación	Estado de desarrollo de tecnología	Tipo de menas tratadas
Pirometalúrgico	Tostación	Probado comercialmente	Menas refractarias de sulfuros, arsenicales
	Baja presión de oxígeno (pre - aereación)	Probado comercialmente	Menas ligeramente refractarias de sulfuros reactivos (pirrotita y marcasita)
	Alta presión de oxígeno Medio Ácido	Probado comercialmente	Menas refractarias de sulfuros y arsenicales bajo (carbonato) alta (sulfuros)
Hidrometalúrgico	Alta presión de oxígeno Medio Básico	Probado comercialmente	Menas refractarias de sulfuros y arsenicales alta (carbonato) baja (sulfuros)
	Ácido Nítrico	Probado a escala planta piloto	Concentrados de plata
	Clorinación	Probado comercialmente	Menas carbonosas telururos, baja (sulfuros)
Biológico	Biológico	Probado comercialmente	Menas refractarias de sulfuros y arsenicales

Los métodos disponibles para oxidación caen en tres categorías principales:

- Oxidación Pirometalúrgica – Tostación
- Oxidación Hidrometalúrgica – Oxidación Química
 - i) Pre - aereación a presión atmosférica
 - ii) Oxidación ácida a alta presión
 - iii) Oxidación alcalina a alta presión
 - iv) Clorinación
- Oxidación Biológica – Bacteriana.

La oxidación pirometalúrgica por tostación de menas sulfurosas y carbonosas ha sido practicada por décadas en varias partes del mundo y se ha probado con buenos resultados. Sin embargo, debido a regulaciones ambientales se ha incrementado el costo y complejidad de los procesos por tostación. Los métodos hidrometalúrgicos se han desarrollado durante los últimos años, y presentan algunas alternativas a la tostación para muchas menas refractarias y concentrados.

2.6.1. Oxidación Pirometalúrgica – Tostación

La oxidación de sulfuros refractarios y constituyentes carbonáceos de minerales y concentrados se puede lograr por tostación en presencia de un gas oxidante. El objetivo es producir una calcina porosa de óxidos de hierro para facilitar el mejor contacto con soluciones lixiviantes, minimizando al mismo tiempo el consumo de reactivo (Hinojosa, 2002).

El proceso de tostación es un tratamiento de la mena refractaria a temperaturas elevadas en el orden de los 400° a los 750°C, el cual puede realizarse en una o dos etapas, dependiendo del mineral que se esté tratando. Consiste en elevar la temperatura del mineral en condiciones oxidantes o reductoras, a fin de formar lo que se llama una calcina porosa, la cual es más susceptible a dar acceso a la solución de lixiviación a los valores metálicos en posteriores operaciones de extracción (Quiroz, 2010).

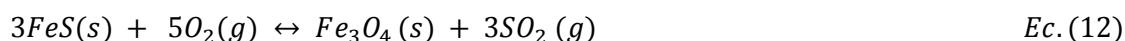
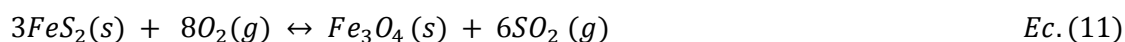
La tostación se puede llevar a cabo en procesos de una sola etapa o dos etapas y la selección dependerán del tipo de mineral. El método de una sola etapa consiste de tostación directa del mineral en atmósfera oxidativa. El proceso de dos etapas emplea una primera etapa en la cual opera bajo condiciones reductoras, creando un producto intermedio poroso, seguido por una segunda etapa de tostación en una atmósfera oxidativa para complementar la oxidación.

Los métodos para manejar los productos tostados son también importantes para maximizar la recuperación del oro, minimizando el consumo de reactivo y en la satisfacción de las regulaciones ambientales.

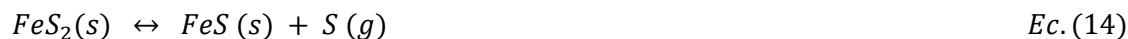
- Química de las reacciones de tostación:

i) Sulfuro de hierro

El diagrama de estabilidad de fases para el sistema Fe-S-O a 600°C (Figura 8), muestra que bajo condiciones oxidativas (bajo contenido de SO₂ en la fase gas), pirita, marcasita y pirrotita son oxidados directamente a magnetita y posteriormente a hematita: (Marsden & House, 2006).



Bajo condiciones reductoras, por ejemplo, un sulfuro (atmósfera rica en SO₂), pirita se descompone a pirrotita y azufre en un proceso de desulfuración:



El azufre emigra a la superficie de la partícula mineral, donde se volatiliza despejando una estructura porosa de pirrotita. El azufre volatilizado es rápidamente oxidado a dióxido de azufre en presencia de oxígeno:



Si se emplea una segunda etapa de tostación, entonces la pirrotita porosa será oxidada secuencialmente a magnetita y hematita, de acuerdo con las ecuaciones anteriores.

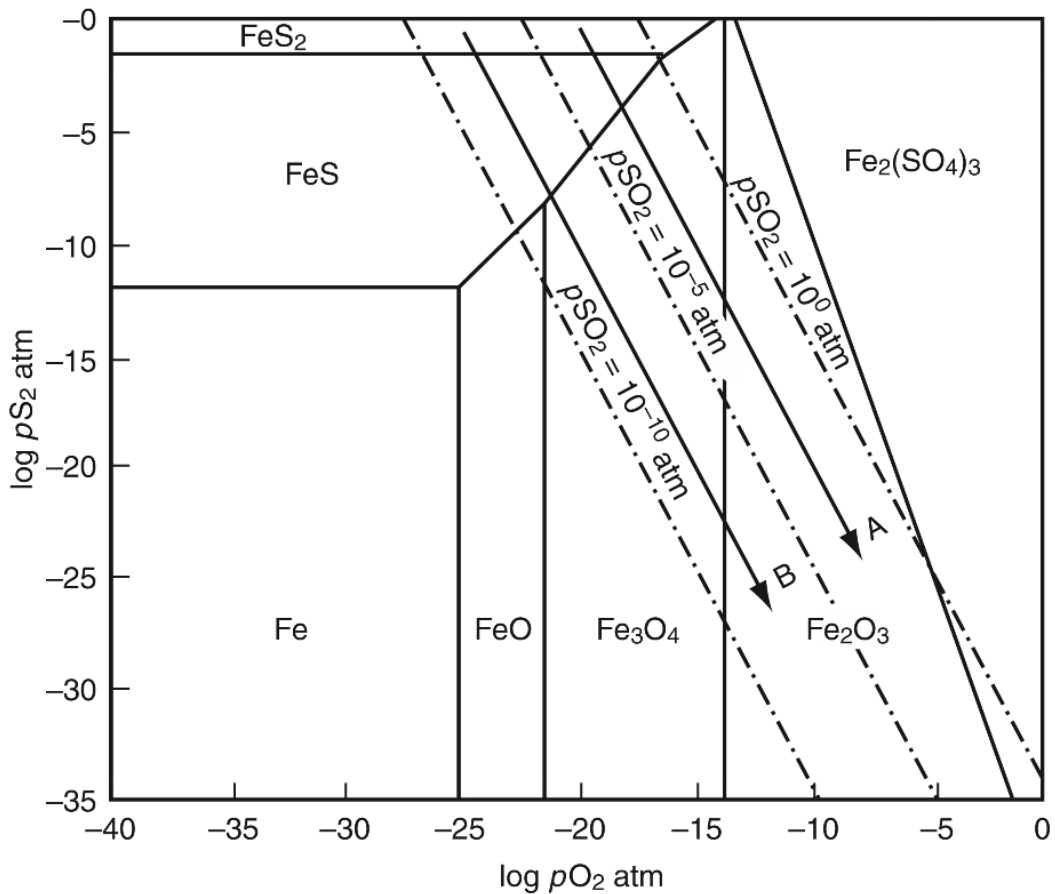


Figura 8. Diagrama de estabilidad de fases para el sistema Fe-S-O a 600°C (Marsden & House, 2006).

- Calcina

Calcina es el nombre que se le da al producto oxidado del mineral de sulfuro tostado. El material calcina producido por la tostación de la pirita y la arsenopirita es principalmente hematítico y poroso. Las pequeñas concentraciones de magnetita también están presentes frecuentemente debido a la oxidación imperfecta (Figura 9).

Durante la tostación, la migración del oro y la coalescencia se producen en cierta medida. También se ha encontrado oro para formar una lámina alrededor de los granos de hematita. Por este motivo, la ocurrencia del oro cambia de forma que puede afectar el procesamiento posterior. Los granos de hematita también pueden formarse por medio de una expansión vigorosa de la pirita original, dejando una estructura con alta porosidad. De forma ideal, el único oro que se deja sin exponer a la lixiviación es aquel cerrado por completo originalmente en silicatos (Marsden & House, 2006).

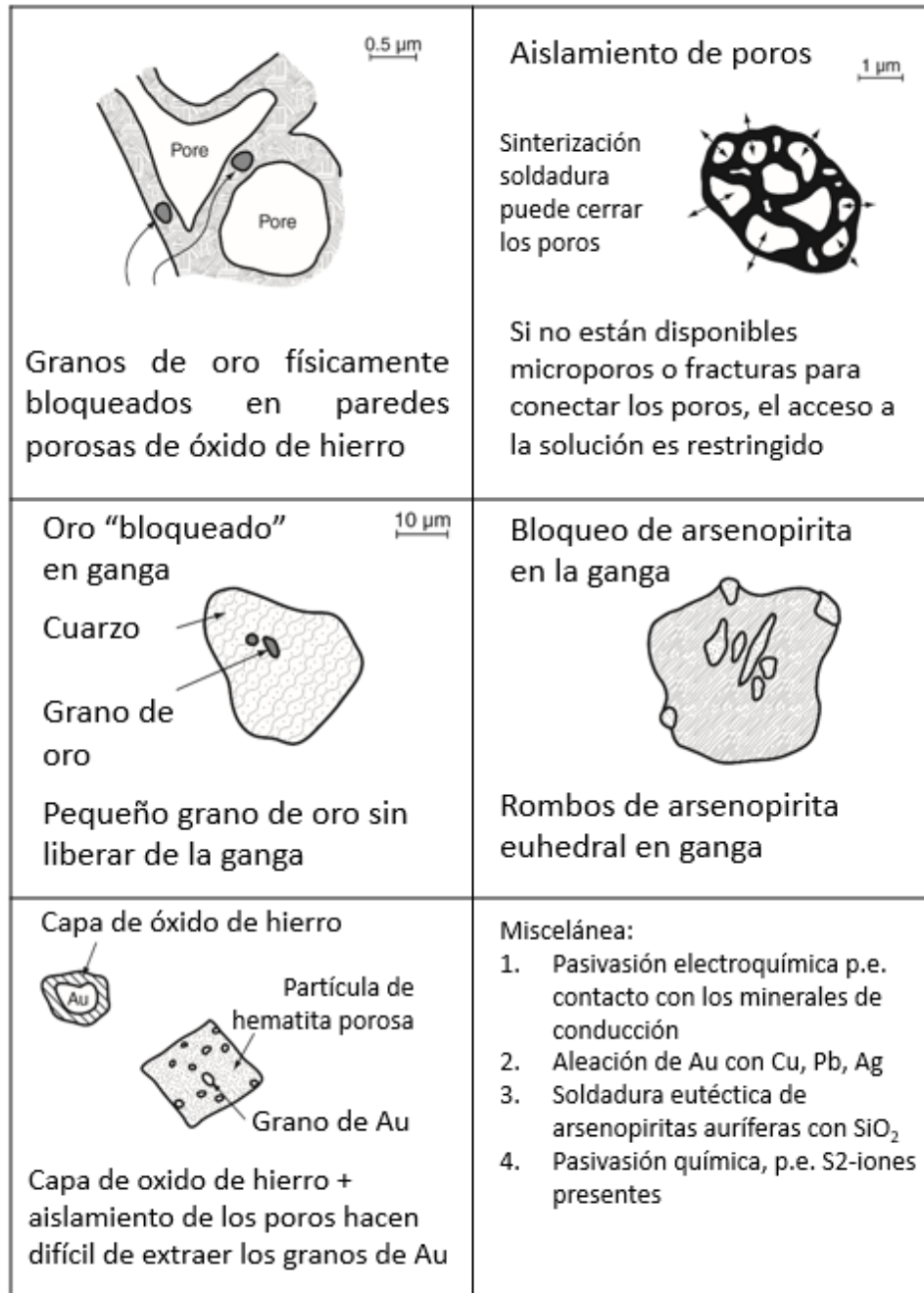


Figura 9. Causas de la refractariedad dentro de residuos de lixiviación de calcina: hipotética y observada. (Marsden & House, 2006).

2.6.2. Oxidación Hidrometalúrgica – Oxidación Química

La oxidación química consiste en utilizar un medio acuoso con diferentes reactivos y/o agentes oxidantes que permitan la producción del material poroso, para un fácil acceso del reactivo lixivante hasta la ubicación de las partículas diseminadas de valores metálicos. Dependiendo del tipo de mena que se esté tratando, de consideraciones económicas, ambientales, entre otras razones, los agentes oxidantes y los medios acuosos pueden tener presentar diferentes condiciones de operación, y por lo general los pretratamientos de oxidación química involucran presiones altas de oxígeno alimentado al reactor y temperaturas altas, para las cuales los reactores deben ser de materiales especiales que soporten estas condiciones (Quiroz, 2010).

Entre las clasificaciones más comunes de oxidación química se encuentran las de alta y baja presión de oxígeno, y de medio ácido o alcalino, cada una con sus ventajas y desventajas, que de nuevo dependen de la mineralogía de la mena a tratar y de las consideraciones al tomar en cuenta el proceso global de recuperación de cada operación minera. Entre otras alternativas de agentes oxidantes se pueden mencionar utilizar gas ozono en lugar de oxígeno para diferentes resultados, y debido a la mineralogía de la mena a tratar pueden producirse iones férricos, que resultan ser beneficiosos al oxidar sulfuros (Quiroz, 2010).

Los tratamientos de oxidación química a baja presión consisten básicamente en pretratamientos de aireado de pulpas, utilizando aire u oxígeno puro que se esparce en tanques agitados para permitir una oxidación adecuada o una pasivación de la superficie de minerales consumidores de cianuro. Entre las consideraciones del proceso se toman en cuenta la disolución del oxígeno gaseoso en las pulpas, así como el grado de agitación para optimizar el transporte de masa de oxígeno. Según el caso se puede subir la temperatura para acelerar la cinética de la oxidación (Quiroz, 2010).

a) Oxidación Ácida – Alta presión de oxígeno

Los minerales sulfurosos pueden ser descompuestos con rapidez en medio ácido, y más rápidamente a temperaturas y presiones elevadas usando oxígeno como principal oxidante. Las especies Fe (III) que se forman, juegan un papel importante en muchas de las reacciones de oxidación. La reacción es realizada en reactores de presión convenientes llamados autoclaves que son capaces de resistir las altas temperaturas y presiones requeridas (Hinojosa, 2002).

En la Figura 10, se muestra un esquema de los pasos que se siguen en este proceso.

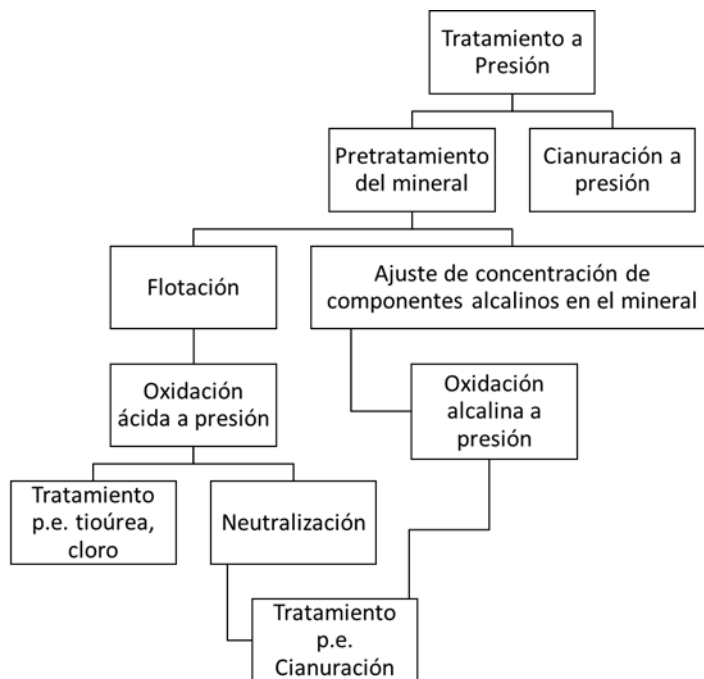


Figura 10. Esquema del pretratamiento de oxidación a presión (Hinojosa, 2002).

b) Oxidación Alcalina – Alta presión de oxígeno

El proceso es aplicable al tratamiento de menas refractarias que contienen grandes cantidades de carbonatos y consumidores de ácido y tienen bajos contenidos de sulfuros y por consiguiente menos convenientes a los procesos de oxidación ácida.

La formación de óxidos/hidróxidos insolubles de metales puede cubrir la superficie de los minerales sulfurosos reduciendo su solubilidad y la magnitud de oxidación de los sulfuros. Este problema se acrecienta con el aumento de los sulfuros, por consiguiente, este tratamiento satisface materiales bajos en azufre.

Los carbonatos, prácticamente no reaccionan en medios neutros o alcalinos, aunque ellos pueden ayudar neutralizando el ácido que se genera por las reacciones de oxidación de los sulfuros. El anhídrido carbónico que se forma en cualquier magnitud reduce la eficacia de oxidación. Una ventaja de la oxidación no-ácida es que, bajo estas condiciones, no se forman jarositas y las recuperaciones del o los elementos valiosos son altas cuando se tratan directamente por cianuración luego de la oxidación.

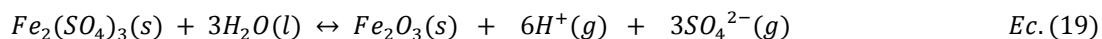
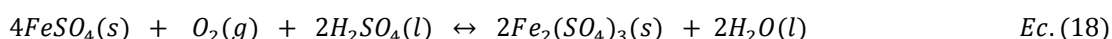
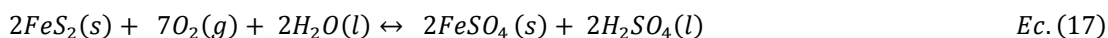
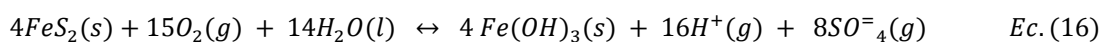
Los factores que afectan la cinética son muy similares a los que afectan la oxidación ácida a presión. Pueden ser necesarias presiones totales más altas para lograr presiones parciales de oxígeno deseadas a partir de menas con altos contenidos de carbonatos que generan grandes volúmenes de anhídrido carbónico que diluye la atmósfera en la autoclave.

Esta técnica también ofrece ventajas y desventajas como las anteriores; entre las primeras se resaltan: es más económico que el proceso ácido a presión, es ideal para menas con más del 10% de CO_3 y menores a 2% de azufre, la neutralización de las soluciones es más rápida y ambientalmente es un tanto más compatible que el proceso ácido; entre las segundas se mencionan: su tratamiento es muy específico a determinados tipos de minerales, no es adecuado para sulfuros con más de 2% de azufre y requiere presiones totales más elevadas (Hinojosa, 2002).

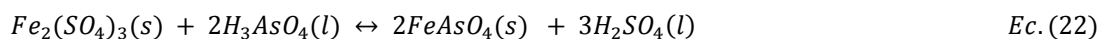
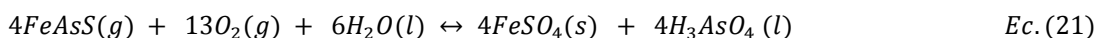
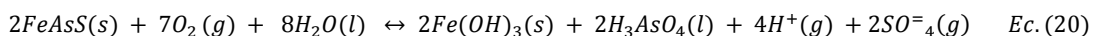
La reacción se lleva a cabo en recipientes adecuados a presión, autoclaves térmicas, las cuales son capaces de soportar alta temperaturas y presiones requeridas.

- Química de las reacciones: (Quiroz, 2010).

i) Pirita



ii) Arsenopirita



c) Oxidación Biológica - Bacteriana

La acción de la bacteria cataliza las reacciones de oxidación del mineral, las principales especies involucradas en la oxidación de los minerales sulfuros, pirita, arsenopirita y calcopirita, son las bacterias thiobacillus ferrooxidans y thiobacillus thiooxidans; estas bacterias proliferan a temperaturas cercanas al ambiente, entre 35° y 45° C (mesófilas). Otros tipos de bacterias que sobreviven a temperaturas un poco más altas también han sido estudiadas y aplicadas con mayor frecuencia para mayores cinéticas

de oxidación, como las especies *Sulfobacillus acidophilus* y *Sulfolobus*, operando de 45° a 65° C y de 65° a 80°C respectivamente (termófilas moderadas y extremas) (Quiroz, 2010).

2.7. Investigaciones Recientes en Pretratamientos Oxidantes a Minerales Refractarios

El estudio mostró que es posible aumentar la extracción de oro de un mineral refractario arsenopirita mediante la aplicación de pretratamientos químicos. Estos pretratamientos aprovechan las características complejas de algunos ácidos carboxílicos con los minerales. Se demostró que la estructura del mineral debe ser alterada, por la formación del complejo con As (III) y As (V), para liberar el encapsulado u oro asociado que está dentro de la matriz mineral. La mayor extracción de oro (70%) se logró mediante el pretratamiento con ácido oxálico, y con ello se liberó una cantidad considerable de arsénico (219 ppm), dejando al mismo tiempo hierro y plomo en el residuo. La preferencia de los iones oxalato hacia el arsénico incrementó su disponibilidad y liberó el oro asociado (Mesa & Lapidus, 2014).

El concentrado presenta una ley de oro de 60 g/t y de plata de 10,200 kg/t, un 36,38 % de hierro y 33,34 % de azufre. El azufre se eliminó hasta un 60 % a una temperatura de tostación inicial de 400 °C, hasta alcanzar un 93 % a una temperatura de 700 °C. Al tostar el concentrado se detectó un incremento en el tamaño de partícula, debido posiblemente a la eliminación del azufre en forma de gas. La lixiviación del concentrado por 24 h, alcanza un porcentaje de recuperación del oro del 34 % y del 40 % para la plata, confirmándose la clasificación de mineral como refractario. A una temperatura de tostación de 600 °C y después de lixiviar con cianuro de sodio se obtiene un porcentaje de recuperación máxima del oro del 50 % y 61 % para la plata. Al aumentar la temperatura a 700 °C, las recuperaciones disminuyen, posiblemente debido a una sinterización de la partícula. Al someter la calcina caliente, a la solución lixivante, existe un aumento de la solución de 2 a 3 °C, resultando en porcentajes de

recuperación de oro y plata muy bajos. El consumo de cal para elevar el pH a las condiciones de lixiviación con cianuro ($\text{pH} > 10$), oscila alrededor de 25 kg/m^3 . El color de la calcina café-chocolate, nos indica que se efectúa una oxidación de los sulfuros a hematita (75-80 %) y magnetita (20-25 %) lo cual favorece a la lixiviación, coincidiendo con lo observado en otros estudios, donde reportan buenas recuperaciones del mineral de oro y plata (Coronado et al., 2012).

Optimización de la disolución simultánea de oro y plata de un mineral refractario de oro a través de la determinación de las etapas de pretratamiento. Basado en los estudios mineralógicos (capa fina y la sección pulida) y el análisis químico en la muestra de mineral, se procedió a diseñar una lixiviación diagnóstica. Los resultados de esta sugieren que los agentes de pretratamiento más eficaces para el oro y la plata son cloruro férrico (FeCl_3) y ácido sulfúrico (H_2SO_4), respectivamente. Las condiciones óptimas para la disolución de oro y plata se determinaron utilizando una técnica de diseño factorial dos. Con reactivos de cloruro férrico y ácido sulfúrico, aumentó la eficacia de la disolución de oro de 55% a 82% y plata de 37% a 82% (Saba et al., 2011).

Desarrolló un nuevo proceso de lixiviación a presión oxidativa alcalina para eliminar el arsénico de los polvos que contienen arsénico y antimonio. Se investigaron el efecto de la concentración de NaOH, la presión parcial de oxígeno, la temperatura, la relación líquido/sólido y el tiempo de reacción en la lixiviación de arsénico, antimonio y plomo. Se encontró que más del 95% de arsénico se lixivió selectivamente usando 40 g/l de NaOH con la presión parcial de oxígeno de 0.5 MPa en una relación líquido/sólido de 10 y $140 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h, mientras que casi el antimonio y el plomo permanecieron en el residuo. La separación completa de arsénico y antimonio puede atribuirse a la transformación oxidativa del arsénico y el antimonio. El arsenito de sodio de baja solubilidad se oxidó completamente a arseniato de sodio altamente soluble, mientras que Sb_2O_3 se transformó en $\text{Sb}_3\text{O}_6(\text{OH})$ insoluble y $\text{NaSb}(\text{OH})$ (Li et al., 2016).

Se encontró que la oxidación con ozono de un mineral de oro y plata alteró favorablemente la estructura del mismo, consiguiendo una disolución de plata del 71 % en un periodo de 48 h, en comparación con el 62 % de disolución obtenido durante el proceso de cianuración convencional sin preoxidación. Por otro lado, la disolución de oro para el mineral preoxidado con ozono fue del 93 % en 48 h de proceso; mientras que la disolución de oro del mineral cianurado sin preoxidación fue del 40 % en 72 h de reacción (Salinas *et al.*, 2004).

Se comparó el comportamiento refractario de un concentrado de oro tratado con dos métodos de pretratamiento: oxidación a presión y molienda fina. Se utilizó concentrado de oro, analizando 50 g/t, con un P_{80} de 131 μm . El concentrado contiene arsenopirita y pirita en la matriz. Una prueba preliminar con cianuro resultó en un 14% de extracción de oro con 4 horas de lixiviación en agitación. Usando una oxidación en autoclave con ácido sulfúrico y presión de oxígeno de 12 bar a 220 ° C de pretratamiento, la extracción de oro con cianuro aumentó a 69% en 4 horas. Cuando el material se trituró en un pulverizador, produciendo un P_{80} de 20 μm y el producto directamente cianurado, la lixiviación agitada dio una extracción de oro del 65% en 4 horas. La oxidación química a más de 190 °C, libera una gran cantidad de oro y produce escorodita estable. La cianuración resulta un 85% de extracción de Au y por otra parte la molienda ultrafina libera todo el oro atrapado y la cianuración resulta casi un 100% de extracción de oro. Pero genera residuos de arsenopirita (Fuentes *et al.*, 2014).

Factibilidad de procesar minerales refractarios de oro, logrando estabilizar el As en escorodita. El mineral se lixivia empleando oxígeno O_2 a alta presión, 7 atm, a 220°C en 3 h (Corcuera, 2015).

Esta oxidación a presión y cianuración simultáneas, en condiciones de presión moderada, ha mostrado una mejora considerable en el porcentaje de extracción de oro en comparación con la lixiviación atmosférica. Bajo cianuración a temperatura ambiente, la disolución de oro fue de alrededor de 38-39%, aumentando a 50-54% bajo cianuración en caliente a 40-80%. Las condiciones óptimas de lixiviación se

determinaron como: $T = 90 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 87.5 \text{ psi}$, $[\text{NaCN}] = 8 \text{ g / L}$, $t = 1 \text{ h}$, $\text{pH} > 11$ y agitación constante. El análisis cinético de los datos de lixiviación muestra que la etapa de control de la velocidad del proceso de oxidación a presión y cianuración es la difusión a través de una capa de producto oxidado (Valenzuela et al., 2012).

Un nuevo método demuestra que la oxidación y disolución de oro y plata en una solución de cianuro alcalino se puede llevar a cabo simultáneamente en la misma autoclave en menos de 90 minutos con una recuperación que supera el 96%. Debido a que en este proceso se utilizan condiciones de operación suaves de $80 \text{ }^\circ\text{C}$ y $0,6 \text{ MPa}$ de oxígeno, ya que las pruebas preliminares de los lotes indicaron que, en condiciones ambientales ($25 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 atm.), La lixiviación con cianuro directa al concentrado a temperatura ambiente dio malas recuperaciones de plata y oro. (Parga et al., 2007).

Se investigó la biooxidación de un mineral de oro refractario con alto contenido de arsénico para determinar la eficiencia de eliminación de arsénico por las bacterias cultivadas y para examinar el efecto del pretratamiento biológico sobre la posterior cianuración del oro. El proceso de pretratamiento de biooxidación se utiliza para oxidar pirita y arsenopirita y liberar el oro encapsulado. El oro liberado puede ser extraído eficientemente por el proceso subsiguiente de cianuración. Los experimentos de biooxidación se realizaron con bacterias cultivadas usando varios tamaños de tanques de agitación. Los resultados de la lixiviación mostraron que más de 96% de extracción de arsénico podría obtenerse de este mineral después de 6 días de biolixiviación con un reactor de tanque continuo agitado (CSTR). La extracción de oro durante el proceso de cianuración se incrementó de 29% a 96% después del pretratamiento biológico. El contenido de arsénico en el producto de biooxidación se redujo a menos del 0,3%. El proceso de transformación de As fue considerado como: $[\text{AsS}]^{2-} \rightarrow \text{As (III)} \rightarrow \text{As (V)}$ durante el pretratamiento biológico (Yang et al., 2014).

CAPÍTULO 3

MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. Materiales y Equipos

3.1.1. Materiales

La muestra de estudio es un concentrado de Pirita Aurífera, proveniente de la mina Bacis, ubicada en el estado de Durango (Figura 1).

3.1.2. Reactivos

Se utilizaron los siguientes reactivos: oxígeno como oxidante en el reactor a presión, óxido de calcio (CaO) como regulador de pH, óxido de magnesio (MgO) para utilizarlo en pruebas de tostación, peróxido de hidrogeno (H_2O_2) como oxidante, cianuro de sodio (NaCN) para lixiviación, nitrato de plata ($AgNO_3$), Ioduro de potasio (KI) y rhodanine ($C_3H_3NOS_2$), para determinación de cianuro libre; borax, litargirio, sílica y carbonato de sodio para análisis de ensaye al fuego y análisis por Espectroscopia de Absorción Atómica.

3.1.3. Equipos

Para la caracterización del concentrado se utilizaron los siguientes equipos: Difracción de Rayos X (DRX), Horno para análisis por Ensayo al Fuego y equipo de Espectroscopia de Absorción Atómica Perkin-Elmer AAnalyst 400.

En las pruebas de pretratamiento por tostación se utilizó una mufla, marca Thermolyne modelo 6000.

Para las pruebas de pretratamiento con oxidación a presión en medio alcalino se utilizó una autoclave de material titanio con capacidad de un litro, marca Parr serie 4520, la cual está equipada para controlar la presión, temperatura y velocidad de agitación durante el tratamiento. Las pruebas de lixiviación convencional se efectuaron en un reactor de vidrio de 0.5 litros. Además, se utilizó agitador, bomba de vacío, medidor de pH y variedad de cristalería.

3.2. Metodología

3.2.1. Preparación del concentrado

Primeramente la muestra del concentrado de mina Bacis, fue homogenizada y reducida utilizando el partidor jones, seguidamente se utilizó el pulverizador de anillos para reducir el tamaño de partícula a 149 μm , y posteriormente se utilizó la tamizadora Ro-Tap para obtener los tamaños de partícula de 104, 74 y 61 μm , y así realizar las pruebas de tostación y oxidación química a alta presión para posteriormente realizar la lixiviación con cianuro de sodio (Figura 11).

3.2.2. Caracterización del concentrado

Para determinar los parámetros óptimos de la recuperación de oro y plata de la muestra representativa, se realizó una caracterización del concentrado y productos obtenidos por diferentes técnicas de análisis.

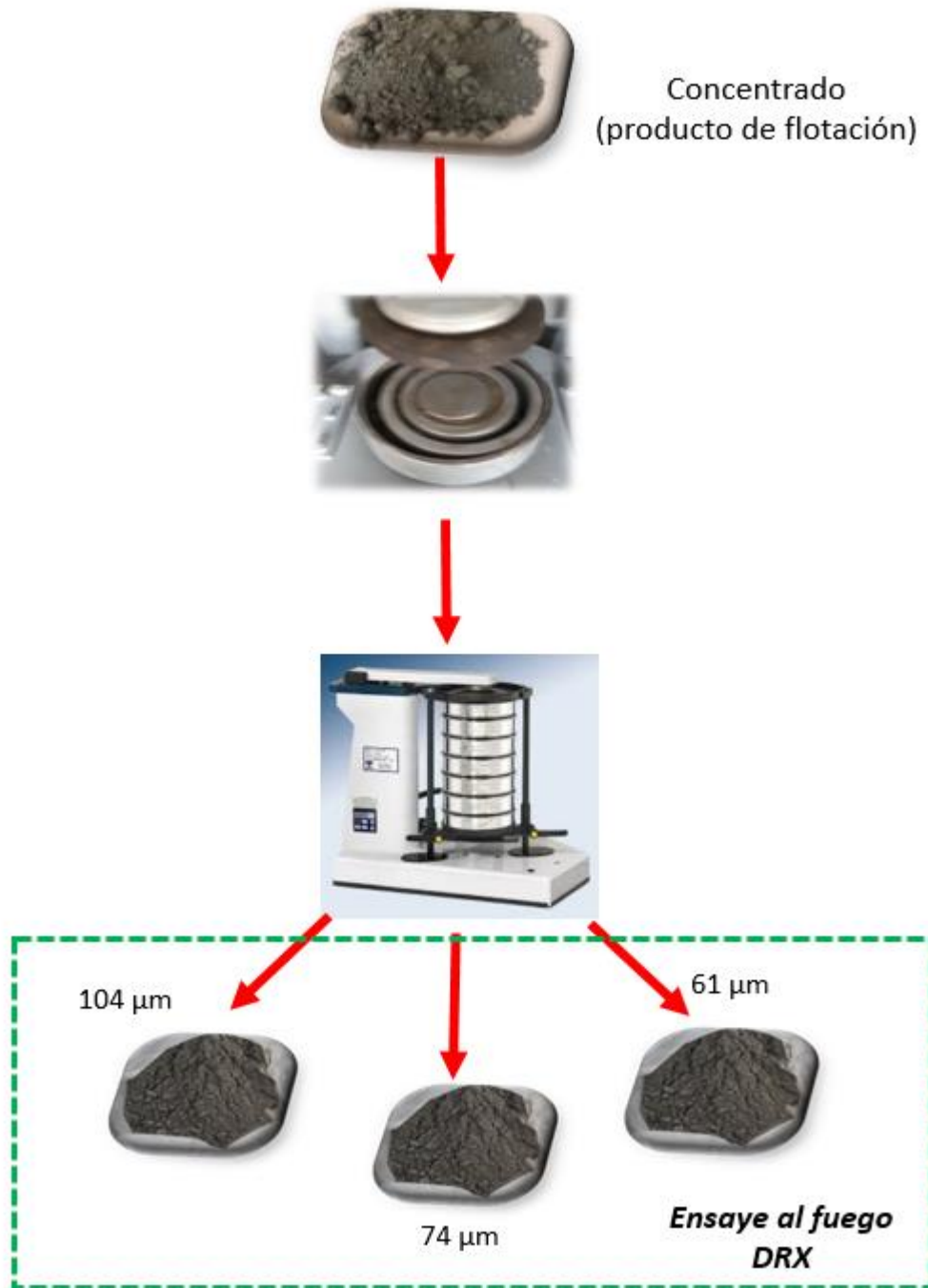


Figura 11. Reducción de la muestra del concentrado.

La caracterización del concentrado proporciona información respecto a su mineralogía y composición química, por lo que se utilizaron las técnicas de Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopia de absorción atómica (AA), y Ensaye al Fuego. A continuación, una descripción breve de cada técnica:

a) Difracción de rayos X (DRX)

La Difracción de Rayos X, es utilizada para conocer las especies minerales principales que contiene el concentrado.

b) Espectroscopia de Absorción Atómica (EAA)

La Espectroscopia de Absorción Atómica se utiliza para conocer el contenido elemental que presenta el concentrado, así como para los valores metálicos en las soluciones ricas de lixiviación.

c) Ensaye al Fuego

El contenido metálico en el concentrado se determina por ensaye al fuego, tanto para determinar la ley, así como contenido de oro y plata de los sólidos antes y después de la lixiviación.

3.2.3 Pretratamientos Oxidativos

a) Tostación

Las corridas experimentales por tostación se realizaron en una mufla (Figura 12), utilizando 150 g del concentrado y considerando las variables de diámetro de partícula de 104, 74, 61 μm ; temperatura de 500, 550 y 600°C, con un tiempo de residencia de 1 hora para cada una de las corridas experimentales (Figura 13); además se realizaron otras corridas adicionando 10 g de óxido de magnesio (MgO).



Figura 12. Mufla Thermolyne

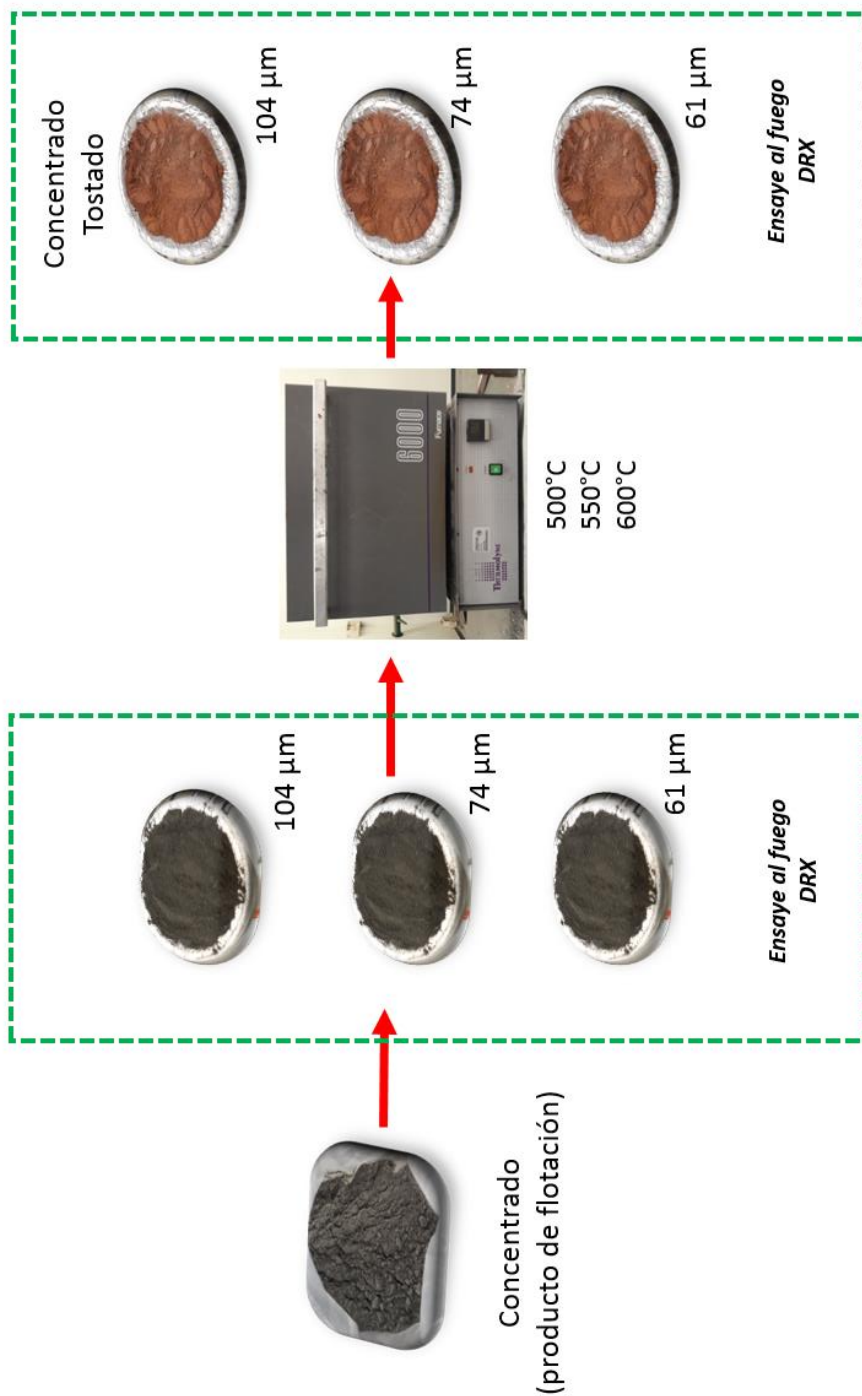


Figura 13. Tostación.

Otra variable del presente estudio fue realizar pruebas del concentrado oxidado por tostación adicionando 50 ml peróxido de hidrógeno (H_2O_2) previo a la lixiviación con cianuro de sodio a temperatura ambiente, con la finalidad oxidar aún más el concentrado.

b) Oxidación química a alta presión en medio alcalino

La metodología experimental utilizada para las pruebas de oxidación química a alta presión de oxígeno en un medio alcalino se realizó en un reactor Parr de titanio con capacidad de 1 L (Figura 14), equipado con sistema de calentamiento y control de temperatura, sistema de inyección de gas (oxígeno) a presión, manómetros, sistema de enfriamiento para control de temperatura, medidores de presión y agitador con tacómetro digital.

Se consideró una pulpa con 20% de sólidos en el recipiente del reactor, con la adición de Cal (CaO) para mantener un pH por arriba de 10.5, para cada uno de los tamaños de partícula de 104, 74, 61 μm ; temperaturas de 80, 120 y 150°C; presión con oxígeno (O_2) a 73, 110 y 145 psi; con velocidad de agitación de 350 rpm y tiempo de residencia de 1 hora (Figura 15).



Figura 14. Reactor Parr de titanio con capacidad de 1 L.

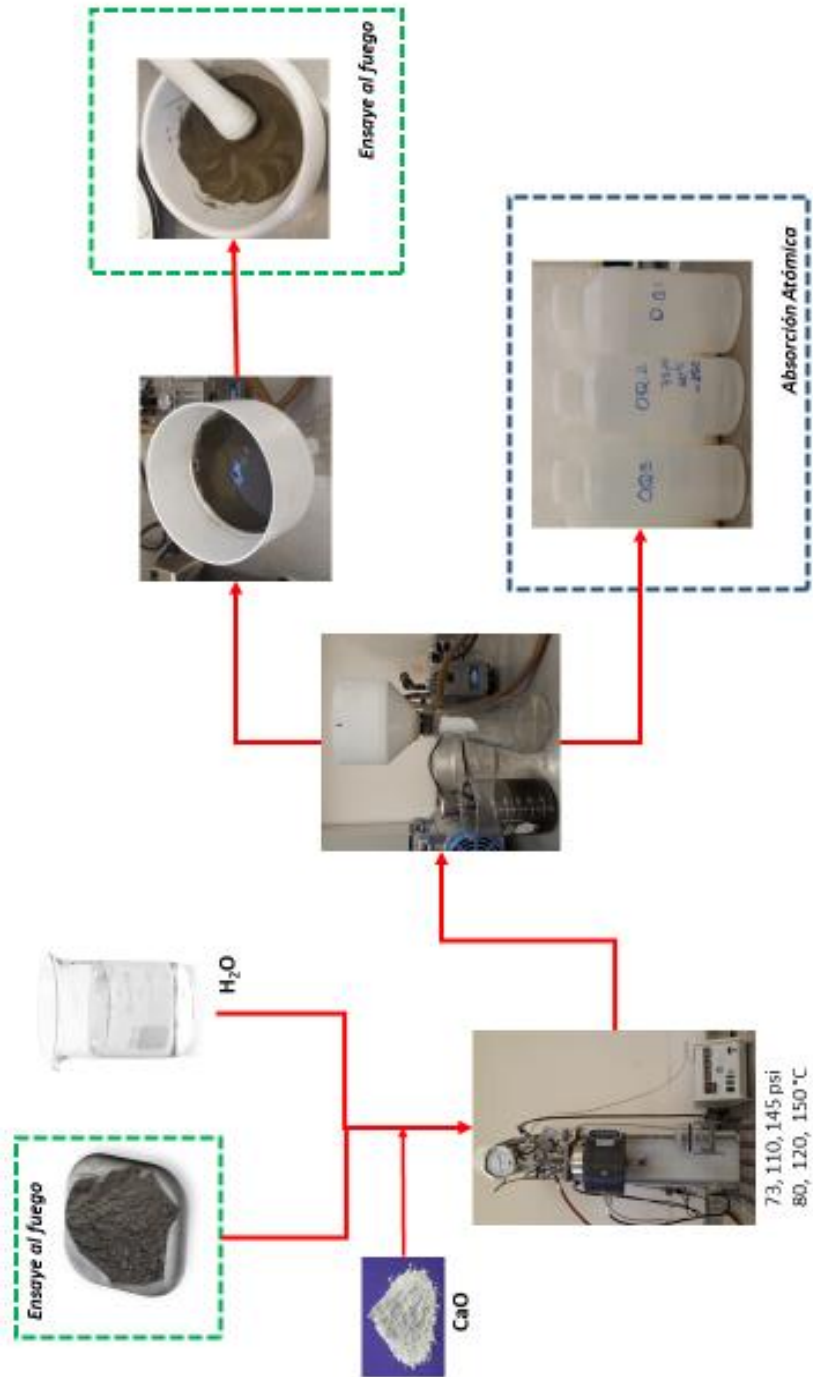


Figura 15. Oxidación Química en medio alcalino.

c) Lixiviación con cianuro de sodio

Las pruebas de lixiviación con cianuro de sodio en condiciones ambientales ($T = 25^{\circ}\text{C}$) se realizaron en un reactor de vidrio de 0.5 L, 20% de sólidos, concentración de cianuro de sodio (NaCN) de 5 g/L, con adición inicial de CaO para mantener $\text{pH} = 11$; esto con la finalidad de evitar la formación de HCN tras la adición del NaCN (Figura 16).

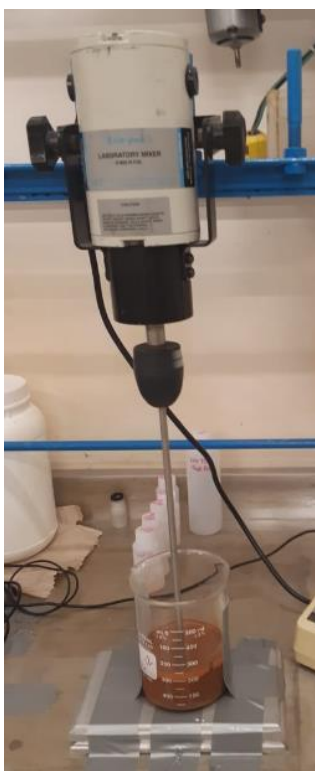


Figura 16. Lixiviación con cianuro de sodio.

Se realizó la colecta de muestra de 25 ml a 1, 2, 4, 8 y 24 horas, cada muestra fue analizada por espectroscopia de absorción atómica, y también se determinó cianuro libre; por otra parte, los residuos sólidos se analizaron por ensaye al fuego para cuantificar los valores de oro y plata (Figura 17).

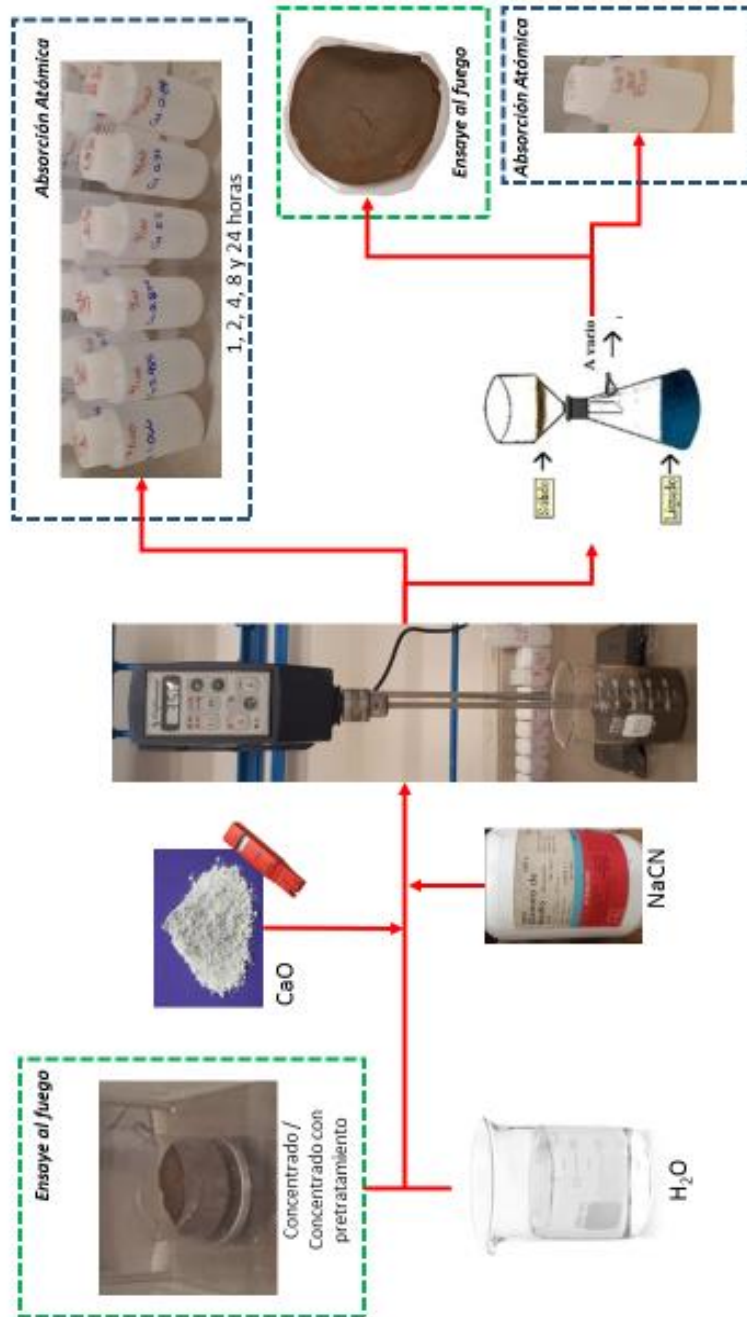


Figura 17. Proceso de Lixiviación Convencional con Cianuro de sodio, a temperatura ambiente.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Caracterización

La caracterización presentó como resultado la presencia de especies mineralógicas como pirita (FeS_2) y cuarzo (SiO_2) principalmente. Respecto a los análisis de Ensaye al fuego y Absorción Atómica en la Tabla 3 se muestran contenidos de oro, plata, así como también cobre, hierro y zinc siendo estos tres últimos considerados cianicidas, ya que la presencia de este últimos representa períodos más largos de recuperación y altos consumos de cianuro en el proceso de lixiviación de oro y plata.

Tabla 3. Caracterización del concentrado.

Au	Ag	Cu	Fe	Zn
g/T	g/T	%	%	%
25.56	5654.33	0.62	20.82	1.54

Respecto a los análisis de DRX se confirmó la existencia de las especies antes mencionadas (pirita y cuarzo) y se muestran a continuación los difractogramas tanto para concentrados sin pretratamiento como para concentrados tostados, en los cuales se comprueba la presencia de hematita como resultado de la oxidación del sulfuro de hierro.

La Figura 18, muestra el difractograma del concentrado sin pretratamiento con tamaño de partícula de 104 μm , donde se puede observar la presencia de pirita y cuarzo, mismo que representa la condición de un mineral refractario, es decir, la existencia de estos minerales que encapsulan los contenidos de oro y plata, los cuales hacen difícil la disolución de estos últimos.

La Figura 19, muestra el difractograma del concentrado tostado a 550°C con tamaño de partícula de 104 μm , donde se puede observar aun la presencia de pirita y cuarzo, además de la presencia de hematita (Fe_2O_3), siendo este un mineral derivado de la pirita que reaccionó en una atmósfera oxidativa, dando como producto su formación y debido a la condición porosa que caracteriza a los minerales oxidados, será más fácil llevar a cabo la lixiviación con cianuro de sodio.

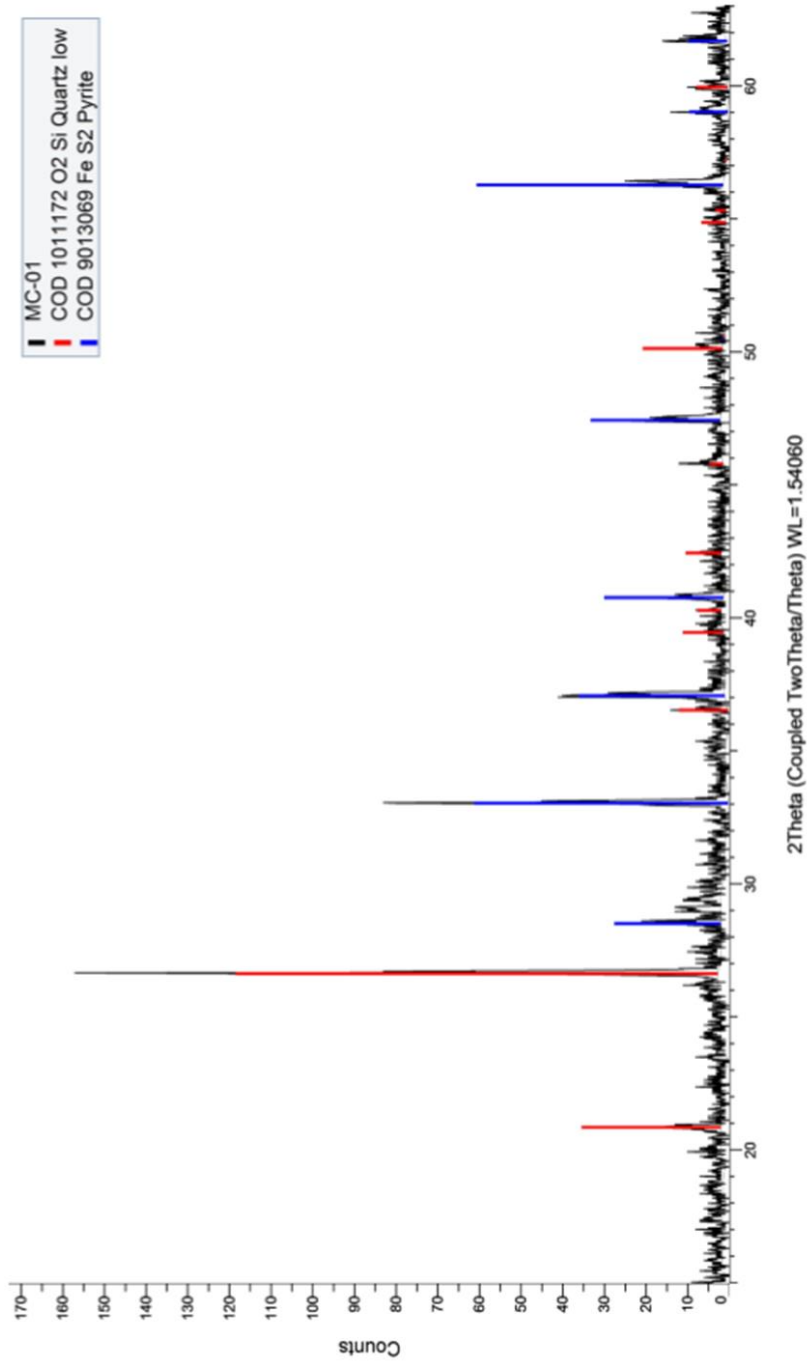


Figura 18. Difractograma del concentrado sin pretratamiento con tamaño de partícula de 104 µm

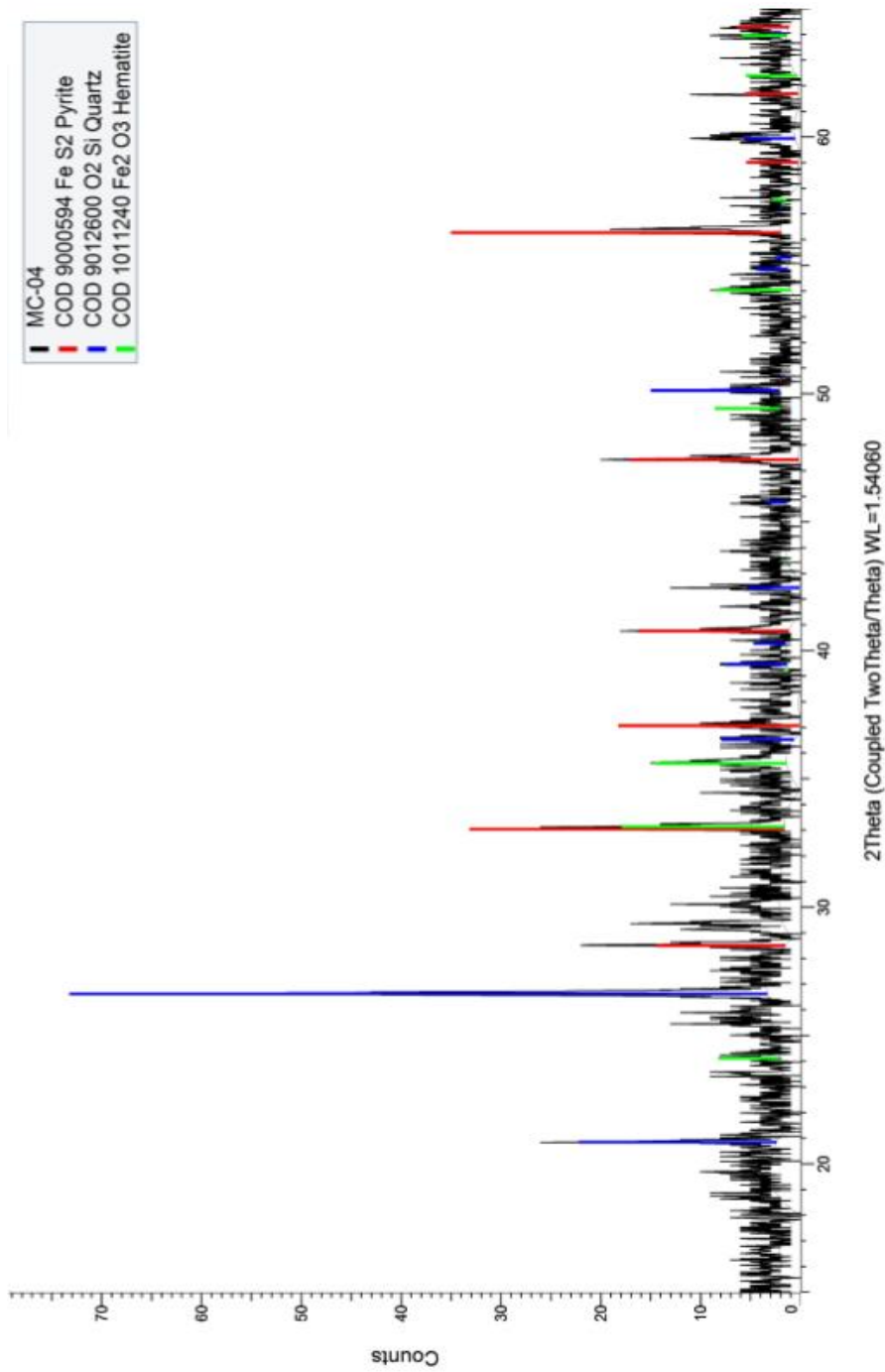


Figura 19. Difractograma del concentrado tostado con tamaño de partícula de 104 μm , a una temperatura de 550°C.

La Figura 20, muestra el difractograma del concentrado sin pretratamiento con tamaño de partícula de 74 μm , donde se puede observar la presencia de pirita y cuarzo, al igual que el difractograma del tamaño de partícula mayor (104 μm).

La Figura 21, muestra el difractograma del concentrado tostado a 550°C con tamaño de partícula de 74 μm , donde se puede observar aun la presencia de pirita y cuarzo, además de la hematita, la cual indica la oxidación del sulfuro presente en la muestra antes de la tostación.

La Figura 22, muestra el difractograma del concentrado sin pretratamiento con tamaño de partícula de 61 μm , donde se observan la presencia de pirita, cuarzo y calcita (CaCO_3) donde esta última solo se presentó en la muestra de menor tamaño de partícula.

La Figura 23, muestra el difractograma del concentrado tostado a 550°C con tamaño de partícula de 61 μm , donde se observan los siguientes minerales: pirita, cuarzo, pirrotita (Fe_7S_8), siendo este último un sulfuro que solo ha reportado en la granulometría más pequeña, además se observa la presencia de hematita, la cual indica que parte de los sulfuros presente en la muestra antes de la tostación se oxidaron con dicho pretratamiento.

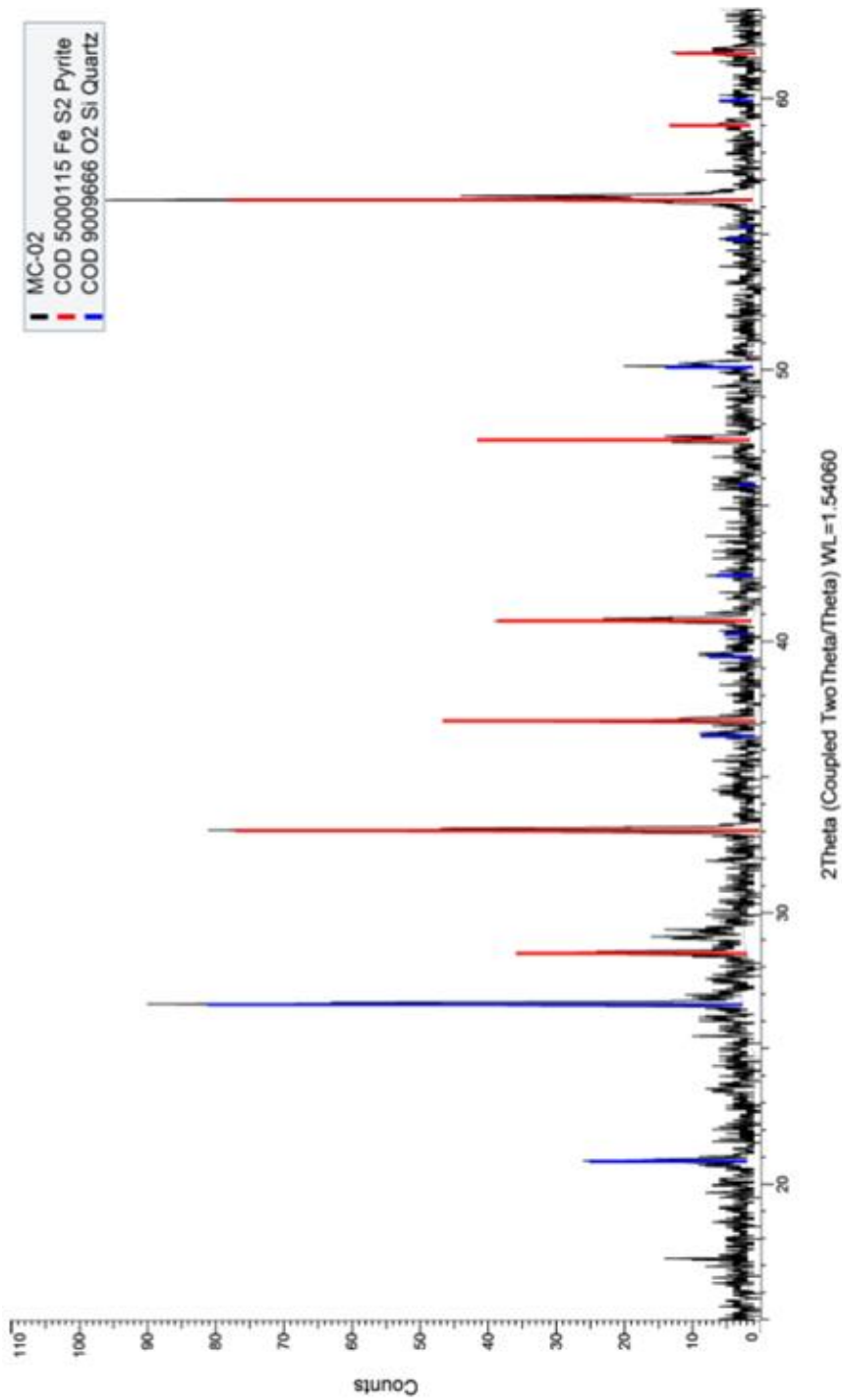


Figura 20. Difractograma del concentrado sin pretratamiento con tamaño de partícula de 74 μm .

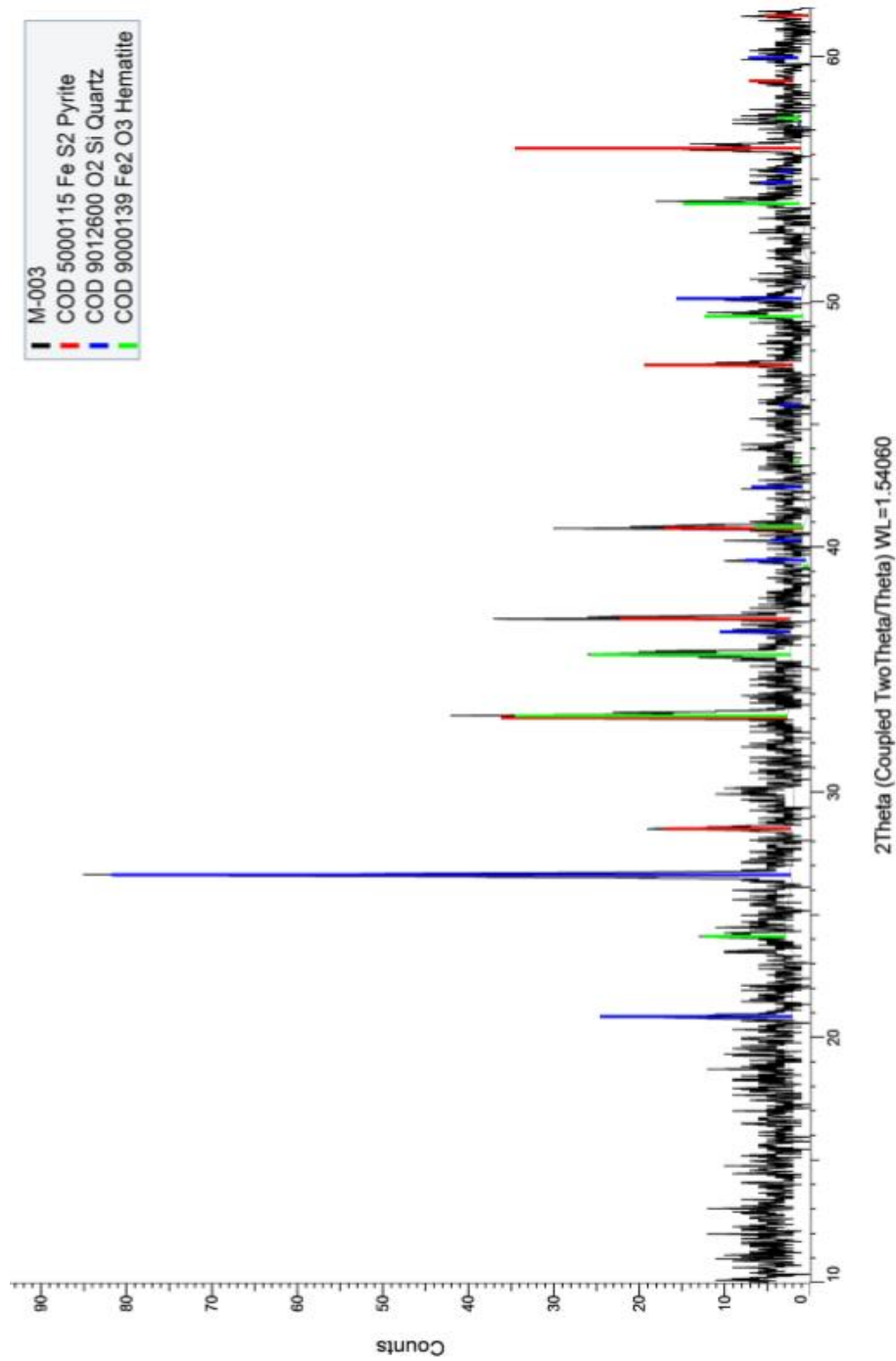


Figura 21. Difractograma del concentrado tostado con tamaño de partícula de 74 µm, a una temperatura de 550°C.

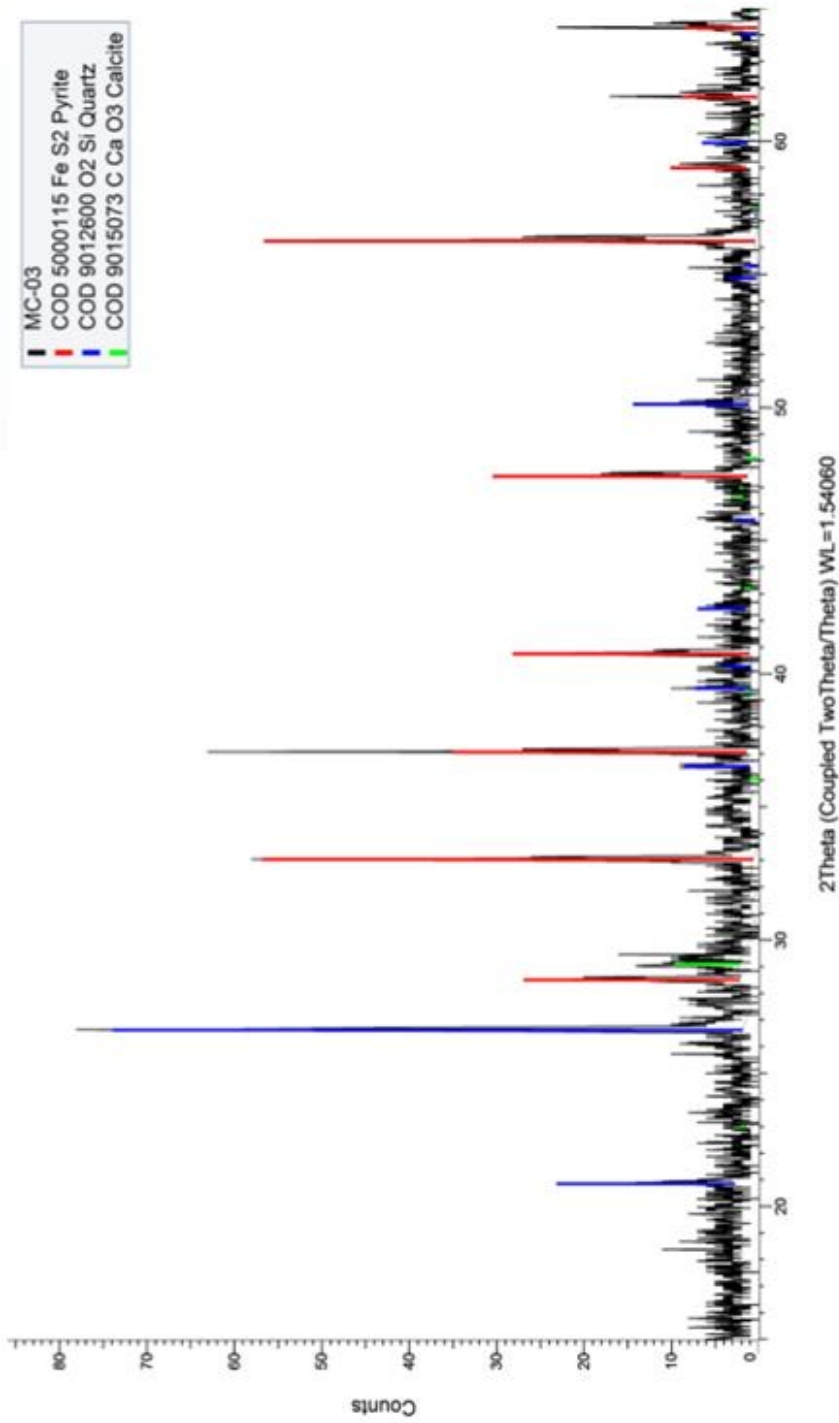


Figura 22. Difractograma del concentrado sin pretratamiento con tamaño de partícula de 61 μm .

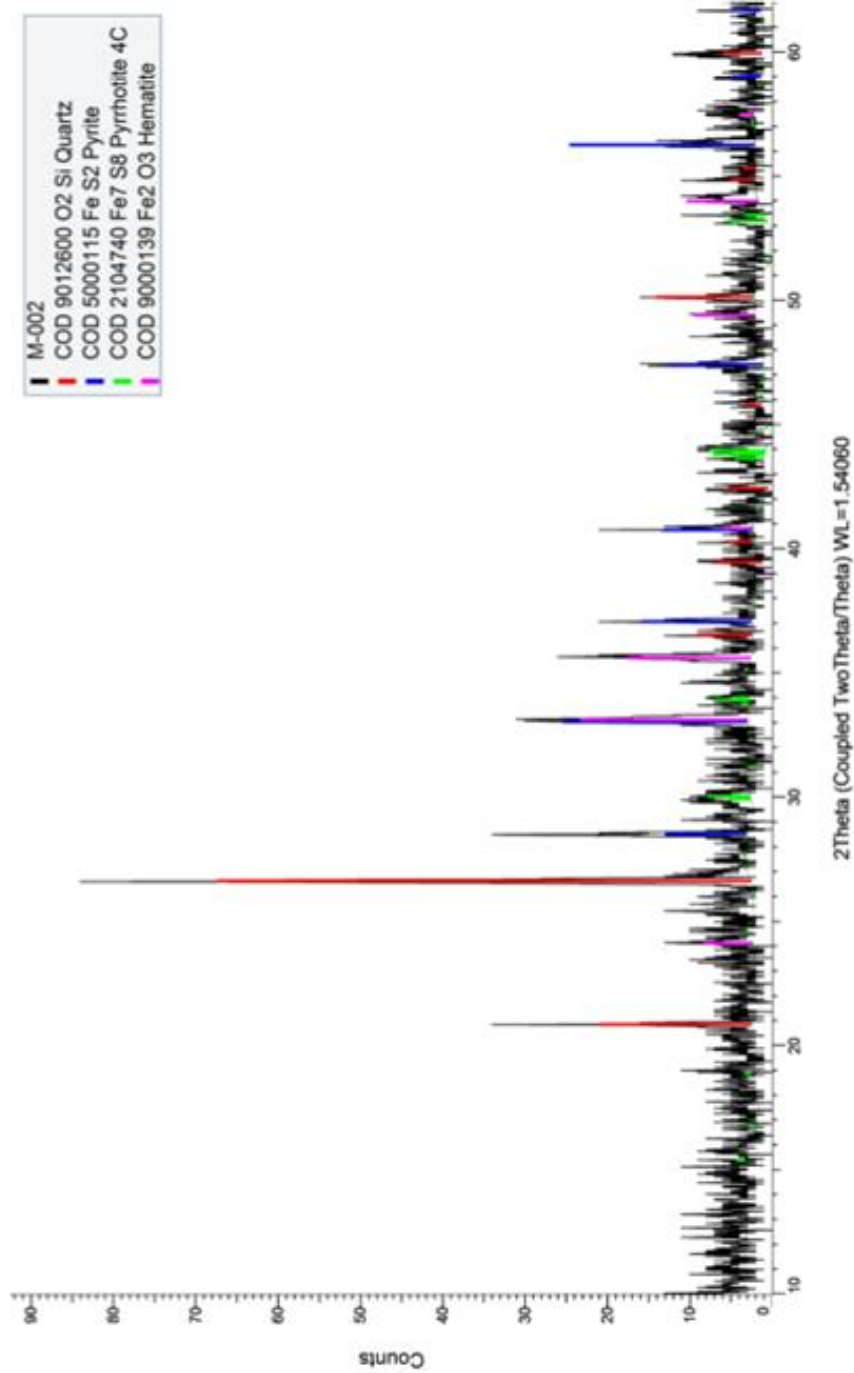


Figura 23. Difractograma del concentrado tostado con tamaño de partícula de 61 μm , a una temperatura de 550°C.

4.2. Lixiviación de concentrados sin pretratamiento

Las pruebas de lixiviación convencional del concentrado sin pretratamiento se realizaron a condiciones ambientales (25°C), velocidad de agitación de 350 rpm, con pulpa de 20% de sólidos, manteniendo pH 11 con adición de CaO, utilizando 5 g/L de NaCN, con tamaño de partícula de 74 y 104 μm , por un periodo de 24 horas.

En las Figuras 24 y 25, se muestran los bajos porcentajes de extracción de oro y plata respectivamente, de los cuales se puede confirmar la refractariedad del concentrado, así como menor extracción en el concentrado con tamaño de partícula más grande (104 μm) debido a que el concentrado tiene menor área de contacto con la solución lixiviante.

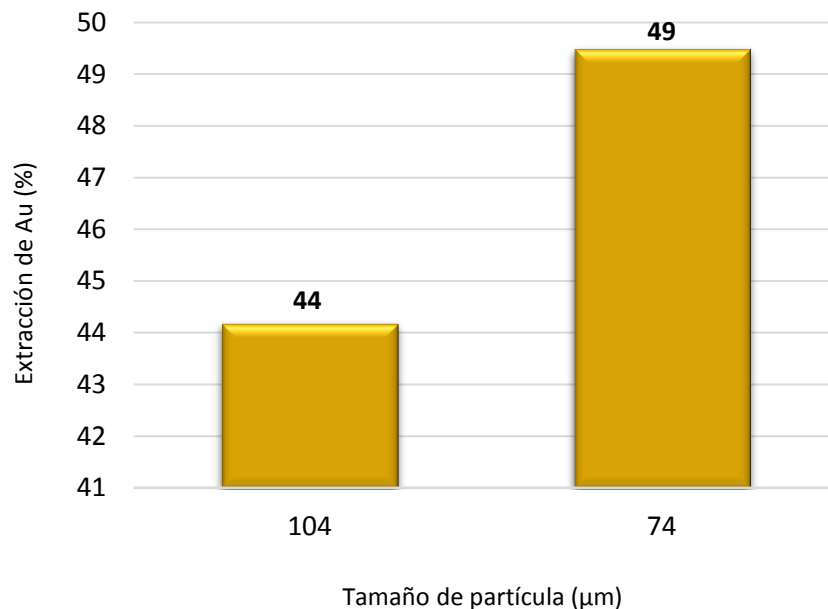


Figura 24. Extracción de oro (%) del concentrado sin pretratamiento con tamaños de partícula de 104 y 74 μm .

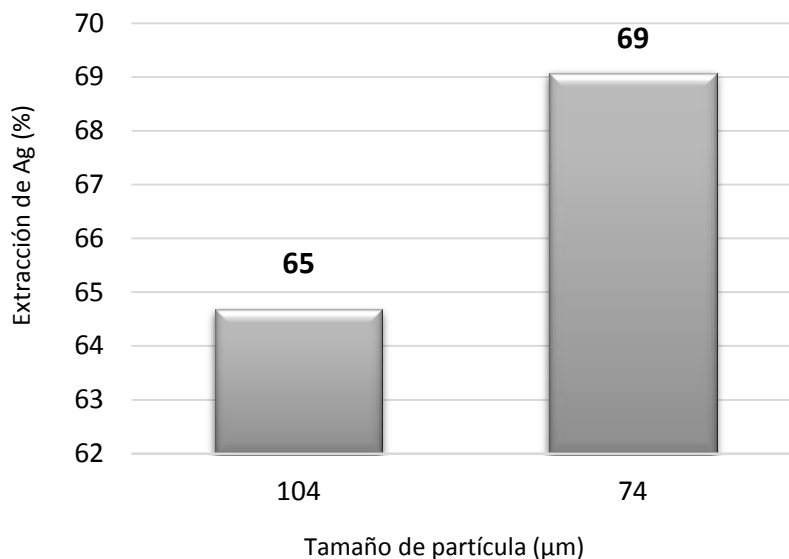


Figura 25. Extracción de plata (%) del concentrado sin pretratamiento con tamaños de partícula de 104 y 74 μm.

4.3. Lixiviación del concentrado tostado

Las pruebas de lixiviación convencional del concentrado tostado (temperatura de 550°C), se realizaron a condiciones ambientales (25°C), velocidad de agitación de 350 rpm, con pulpa de 20% de sólidos, manteniendo pH de 11 con CaO, utilizando 5 g/L de NaCN, con diámetros de partícula de 104 y 74 μm, por un periodo de 24 horas.

En las Figuras 26 y 27, muestran los resultados de extracción de oro y plata respectivamente. Además, se realizó una prueba utilizando peróxido de hidrógeno (H₂O₂) para analizar el efecto que se genera, del cual se puede observar un incremento en la extracción tanto de oro como de plata, debido a la aportación de más oxígeno suministrado por el peróxido de hidrógeno.

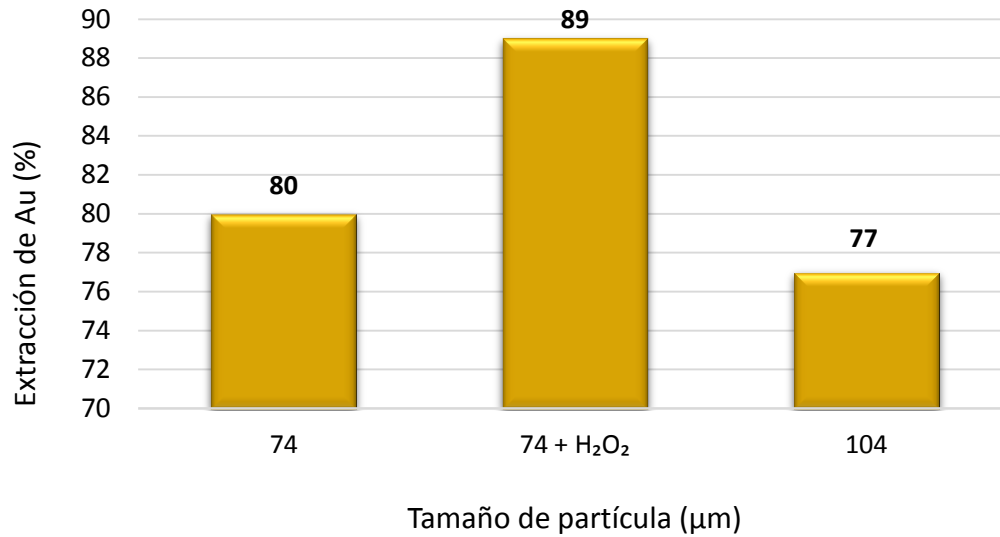


Figura 26. Extracción de oro (%) del concentrado tostado con tamaños de partícula de 74 y 104 μm .

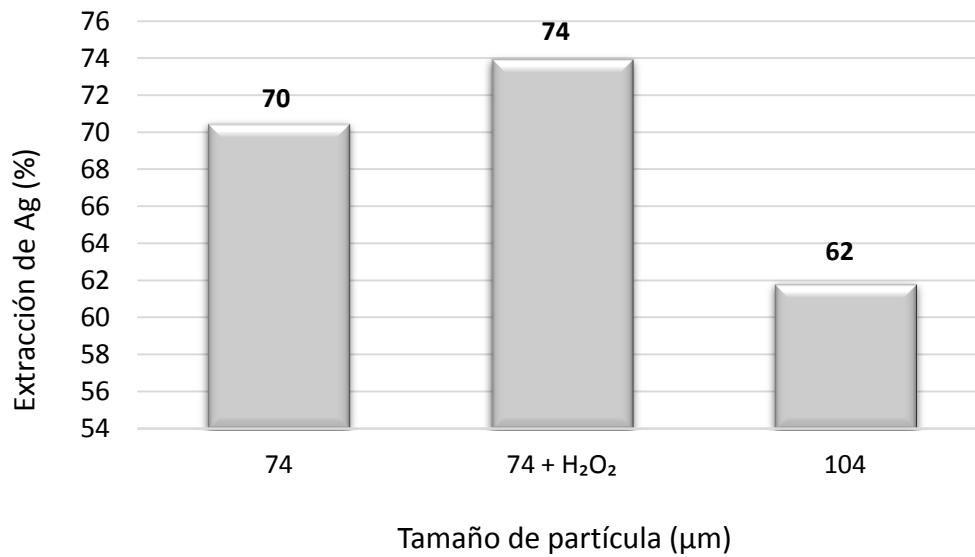


Figura 27. Extracción de plata (%) del concentrado tostado con tamaños de partícula de 74 y 104 μm .

4.4 Lixiviación del concentrado producto de la oxidación química

Las pruebas de lixiviación convencional del concentrado oxidado a presión en medio alcalino se realizaron a condiciones ambientales (temperatura de 25°C), velocidad de agitación de 350 rpm, con pulpa de 20% de sólidos, manteniendo pH 11 con CaO, utilizando 5 g/L de NaCN, con diámetros de partícula de 74 y 61 μm , por un periodo de 24 horas.

En las Figuras 28 y 29 se muestran los resultados de extracción de oro y plata, en la cual se puede apreciar sus diferencias en cuanto a recuperación debido a diferentes condiciones oxidativas que se aplicaron a cada prueba, variando temperatura (80, 120, 150°C) y presión (73, 110 y 145 psi) en cada una de ellas.

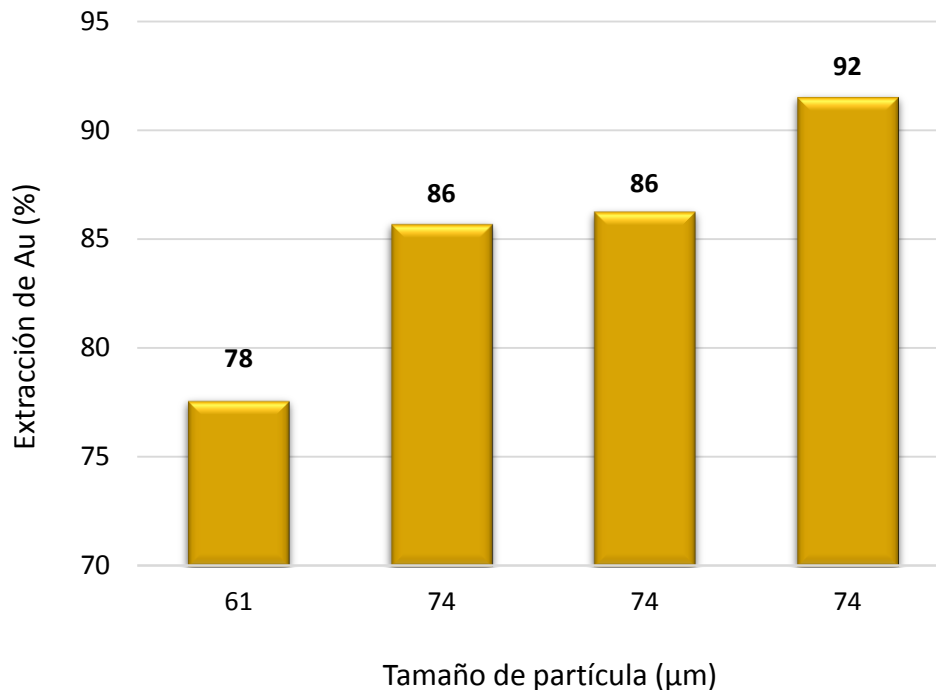


Figura 28. Extracción de oro (%) del concentrado producto de oxidación química, con tamaños de partícula de 74 y 61 μm .

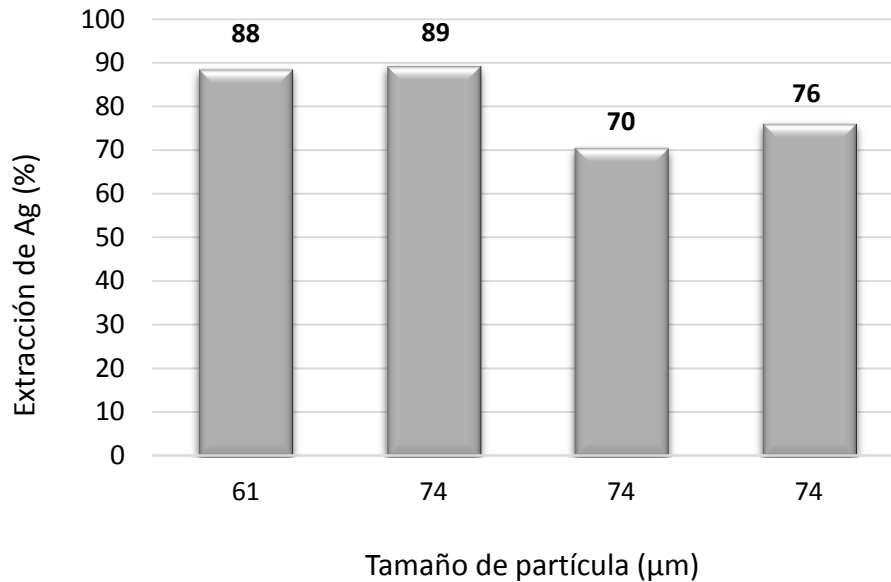


Figura 29. Extracción de plata (%) del concentrado producto de oxidación química, con tamaños de partícula de 74 y 61 μm.

4.5. Resultados de la Lixiviación Convencional

Las lixiviaciones de oro y plata se resumen en las Figuras 30 y 31, determinando las condiciones óptimas para obtener las mejores extracciones de acuerdo con el método utilizado.

Se puede resumir que la oxidación química reportó una pequeña ventaja con 92% sobre el concentrado tostado y el concentrado tostado con H_2O_2 , con 80% y 89% respectivamente, y en lo que refiere a la lixiviación sin pretratamiento sostiene una extracción del 49%, todos estos respecto al oro.

Para el caso de la plata, la oxidación química prevalece con la mayor extracción al igual que el oro con un 76%, el concentrado tostado con H_2O_2 reportó 74%, para la lixiviación de concentrado tostado 70% y finalmente el material sin pretratamiento 60%.

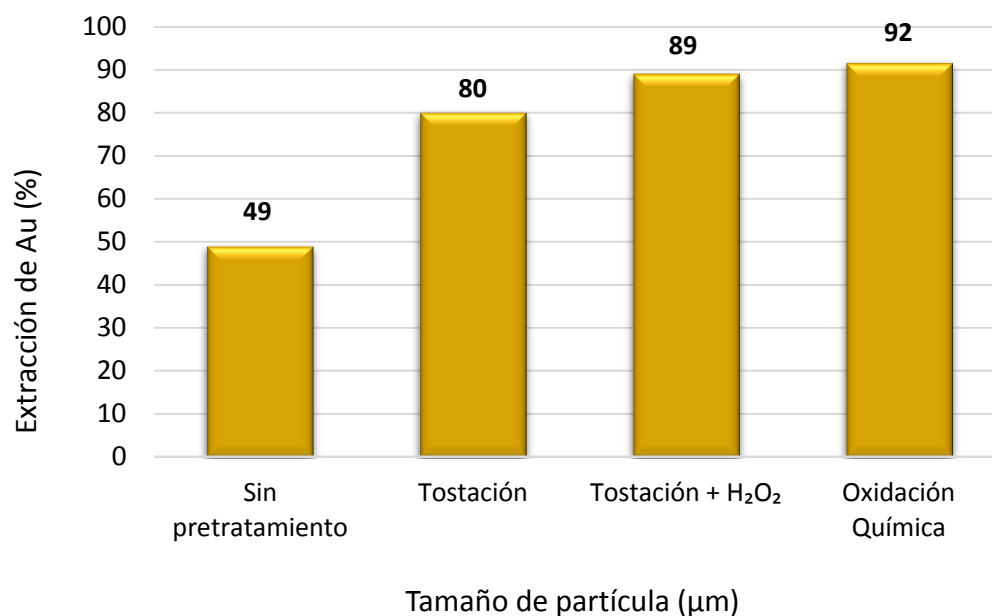


Figura 30. Resumen de las extracciones de oro (%) de acuerdo a las condiciones propuestas.

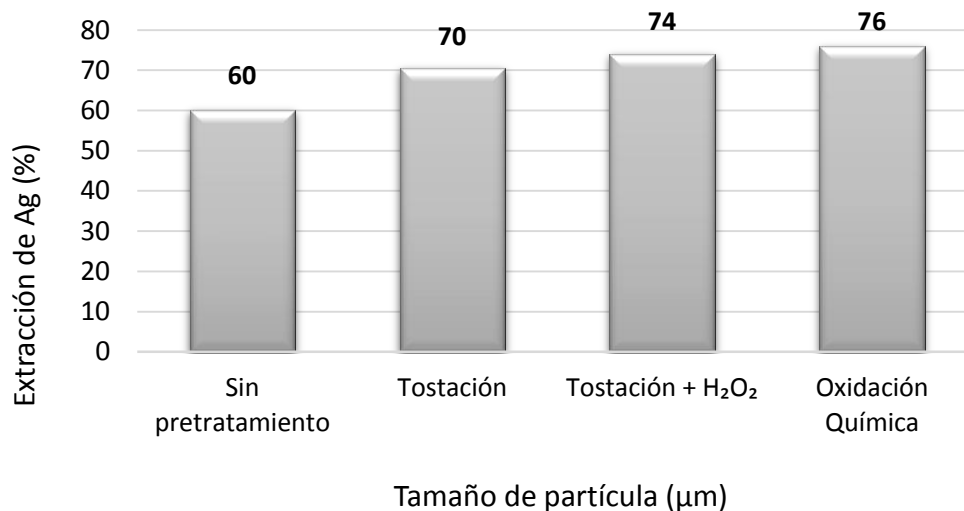


Figura 31. Resumen de las extracciones de plata (%) de acuerdo a las condiciones propuestas.

4.6. Cinéticas de Extracción para Oro

Los resultados de las pruebas cinéticas se presentan a continuación, mostrando los porcentajes de extracción de oro con respecto al tiempo en horas, para todos los casos de estudio.

Las pruebas de lixiviación de oro para concentrados sin pretratamiento muestran una ligera ventaja de extracción en un tamaño de partícula menor, tal es el caso de la prueba con 74 μm obteniendo 48% con respecto a la prueba de 104 μm con 46%, para un período de 24 horas (Figura 32).

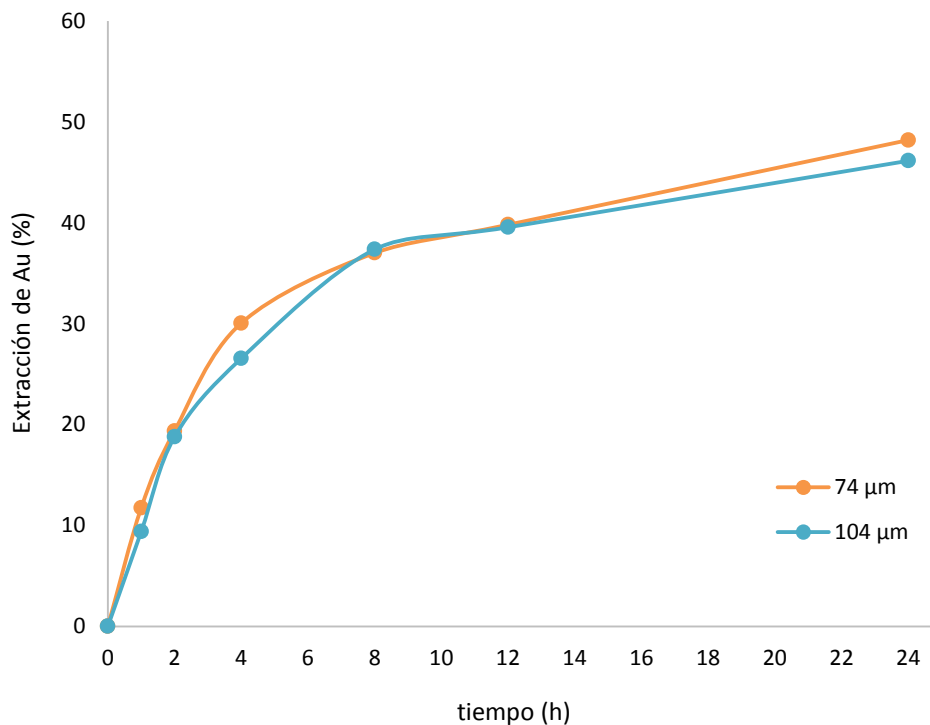


Figura 32. Extracción de oro en concentrado sin pretratamiento para tamaños de partícula de 74 y 104 μm .

Para la extracción de concentrados tostados se realizaron pruebas con tamaño de partícula de 74 μm obteniendo 80% y para 104 μm 46% en un tiempo total de 24 horas. Adicionalmente se realizó una prueba utilizando peróxido de hidrógeno (H_2O_2) de cual se puede observar una mayor extracción respecto a las anteriores con 89% (Figura 33).

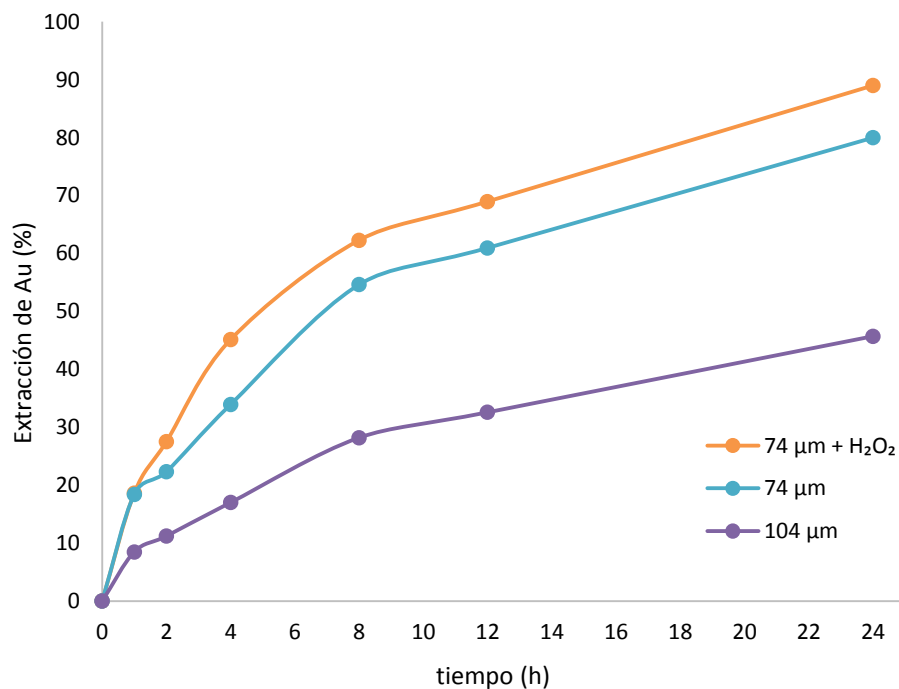


Figura 33. Extracción de oro en concentrado tostado para tamaños de partícula de 74 y 104 μm .

En la Figura 34, se muestra el comportamiento de la extracción de oro en concentrado oxidado a presión con tamaños de partícula de 61 μm y 145 psi y otra prueba con tamaño de partícula de 74 μm y 110 psi, obteniendo 91% y 72% respectivamente y utilizando temperatura de 80°C en ambos casos, de las cuales se observó una diferencia del 19% arriba la prueba con tamaño de partícula menor (61 μm), lo anterior prueba que las presiones de 145 psi, representan un incremento en las extracciones de

oro y esto se confirma con otras lixiviaciones que se realizaron bajo la misma de presión.

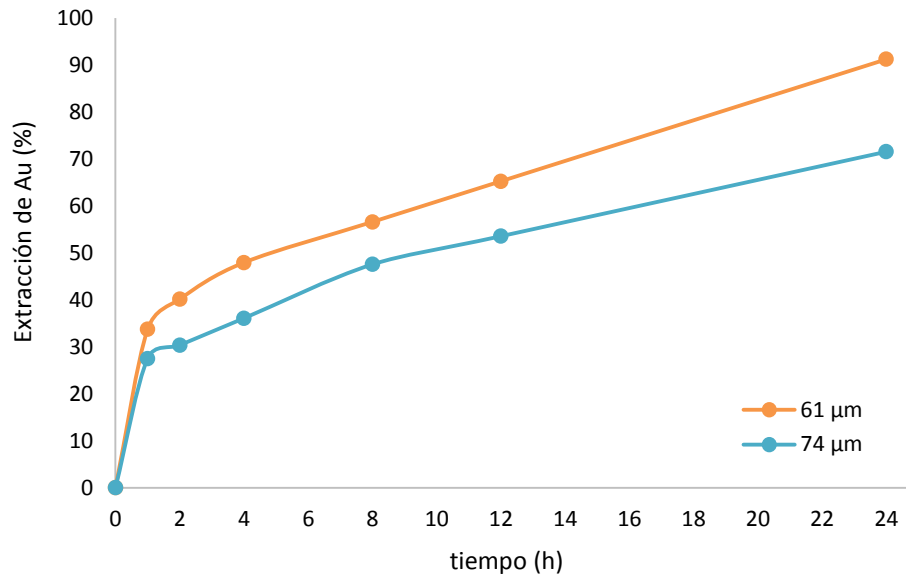


Figura 34. Extracción de oro en concentrado oxidado a presión con diferente tamaño de partícula 61 y 74 µm.

En la Figura 35, se analizó el comportamiento de las lixiviaciones de oro, en referencia a las presiones de oxígeno con las que se trabajó en el pretratamiento oxidativo en autoclave, donde se puede observar que la presión de 145 psi fue la que reportó mejor extracción con un 91%, seguido de las lixiviaciones con concentrados oxidados con presión de oxígeno de 110 psi con 73% y por último la presión de oxígeno de 73 psi con 72% de extracción de oro.

La Figura 36, resume el comportamiento de las lixiviaciones del concentrado oxidado en autoclave respecto a la condición de temperatura, de lo cual podemos observar que a 150°C, se reporta la mayor extracción de oro con un 91% de extracción, seguido de un 82% con temperatura de 120°C y finalmente un 73% de extracción de oro con 73°C de temperatura.

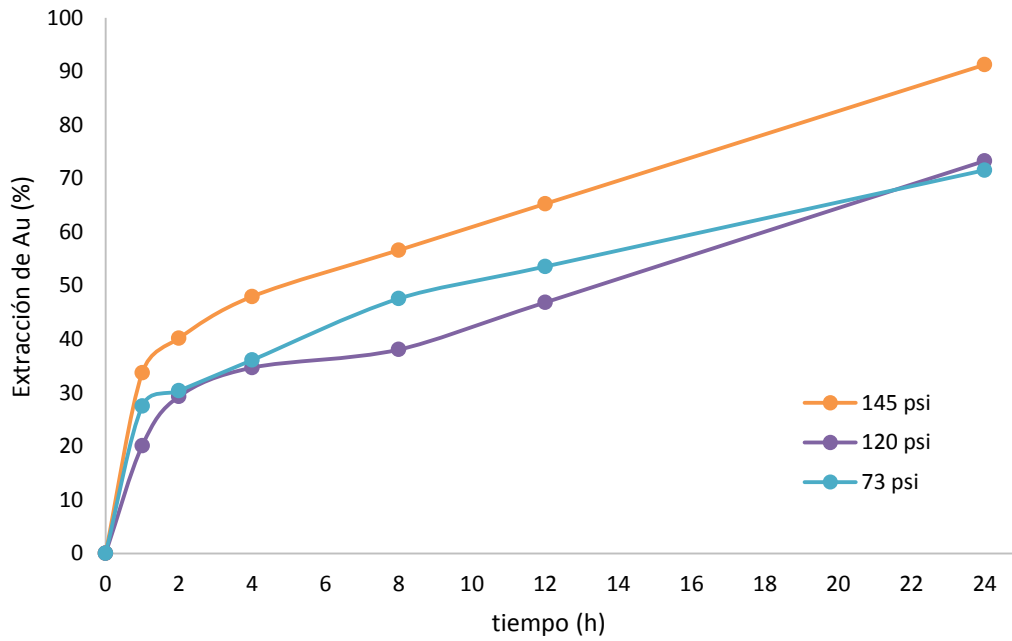


Figura 35. Extracción de oro en concentrado oxidado a presión, con presiones de oxígeno de 73, 110 y 145 psi.

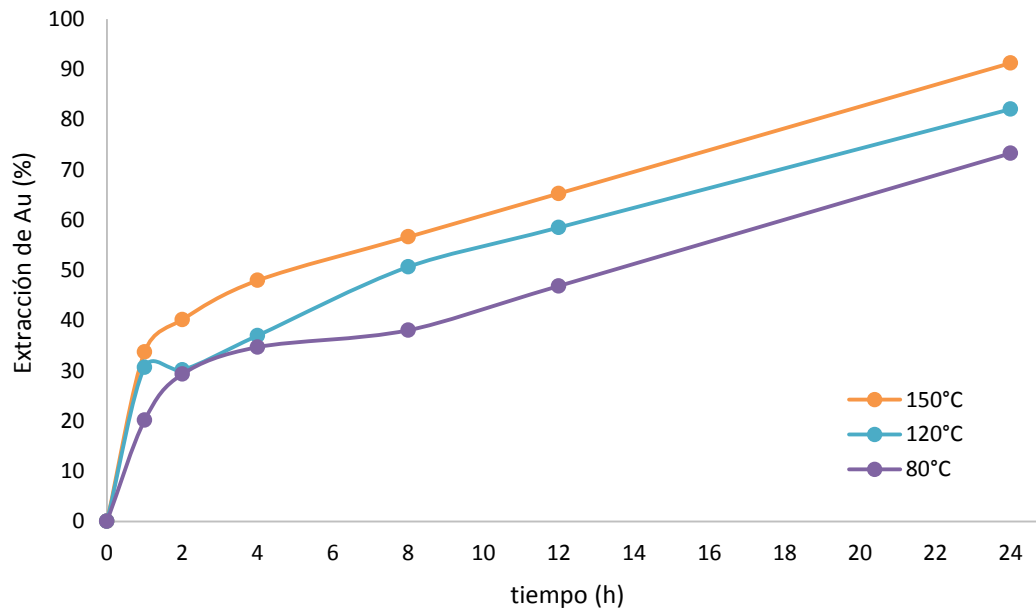


Figura 36. Extracción de oro en concentrado oxidado a presión, con temperaturas de 80°C, 120°C y 150°C.

En la Figura 37, se puede observar el comportamiento de las lixiviaciones de oro a lo largo del tiempo, en el cual, el concentrado producto de la oxidación química reportó la mayor extracción con 91%, aunque por su parte la tostación con adición de peróxido de hidrógeno tuvo un también un buen desempeño con 89%, representando un 2% de diferencia, atribuyendo esto a que el material se oxidó aún más con la inclusión del peróxido de hidrógeno, disminuyendo así su condición de mineral refractario y creando así un material poroso mas susceptible a la solución lixivante. Por su parte el concentrado previamente tostado reportó un 80% de recuperación de oro. Y para el caso del concentrado sin pretratamiento era de esperarse que su extracción fuera considerablemente inferior a las anteriores por su refractariedad inminente con 48% de extracción de oro.

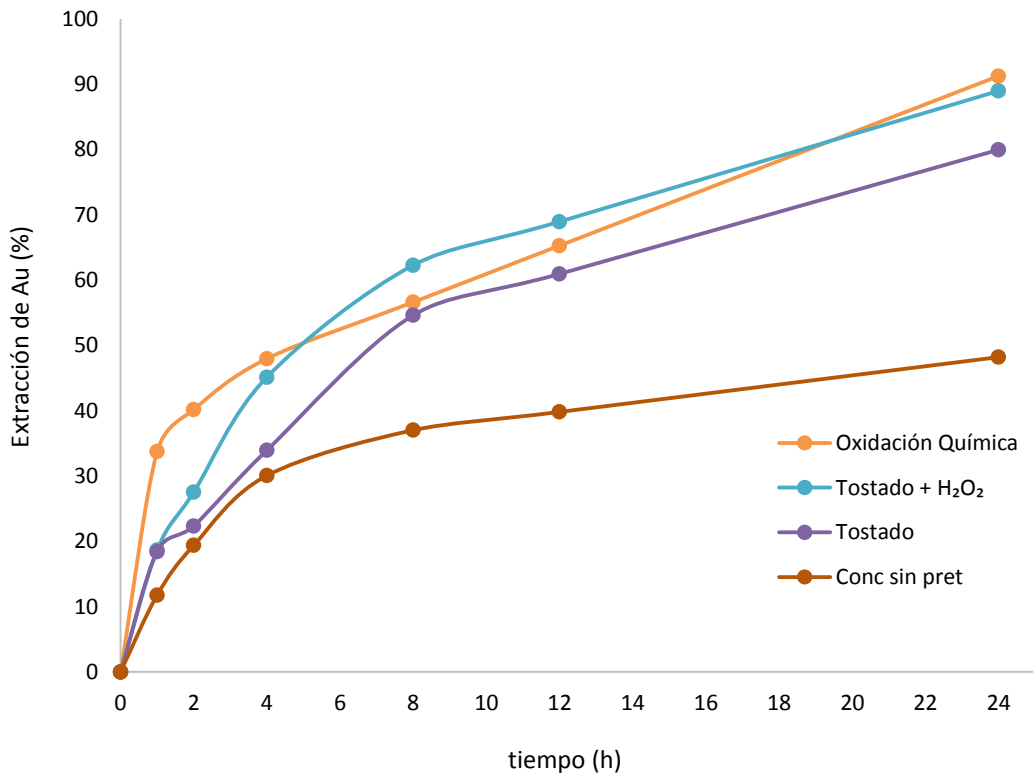


Figura 37. Extracción de oro respecto al tiempo para los diferentes casos de estudio.

4.7. Cinéticas de Extracción para Plata

Al igual que el oro, se realizó las pruebas cinéticas para la plata, los resultados de extracción de plata (%) respecto al tiempo (h) para todos los casos de estudio.

En la Figura 38 se presentan los resultados de las lixiviaciones para la plata de concentrados sin pretratamiento, donde se reporta una mayor extracción en un tamaño de partícula menor, se observó que la prueba con tamaño de partícula de 74 μm obtuvo un 60% de extracción de plata y un 50% para la prueba con tamaño de partícula de 104 μm por un período de 24 horas, siendo ambas muy bajas, pero de acuerdo con su condición de mineral refractario.

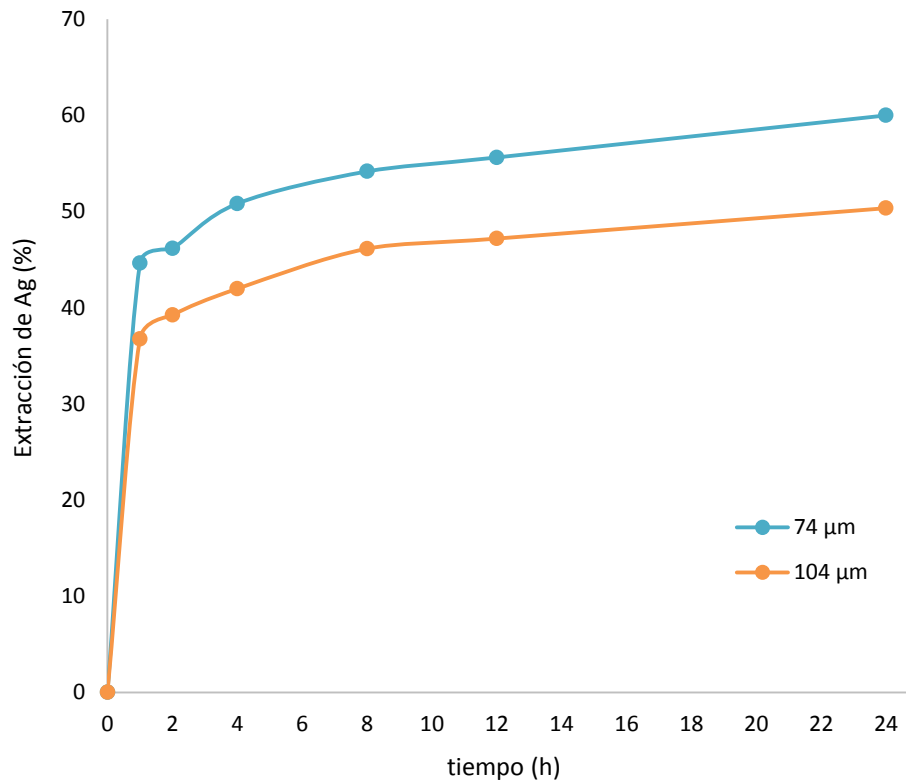


Figura 38. Extracción de plata en concentrado sin pretratamiento para diámetros de partícula de 74 y 104 μm .

La Figura 39 muestra la extracción de la plata en concentrados tostados se realizaron pruebas con tamaño de partícula de 74 y 104 μm en un período de 24 horas, obteniendo 70% y 62% respectivamente. Adicional a estas se realizó una prueba utilizando peróxido de hidrógeno (H_2O_2) de la cual se comprobó un ligero incremento respecto al concentrado tostado de 74 μm con un 74% en la extracción de plata.

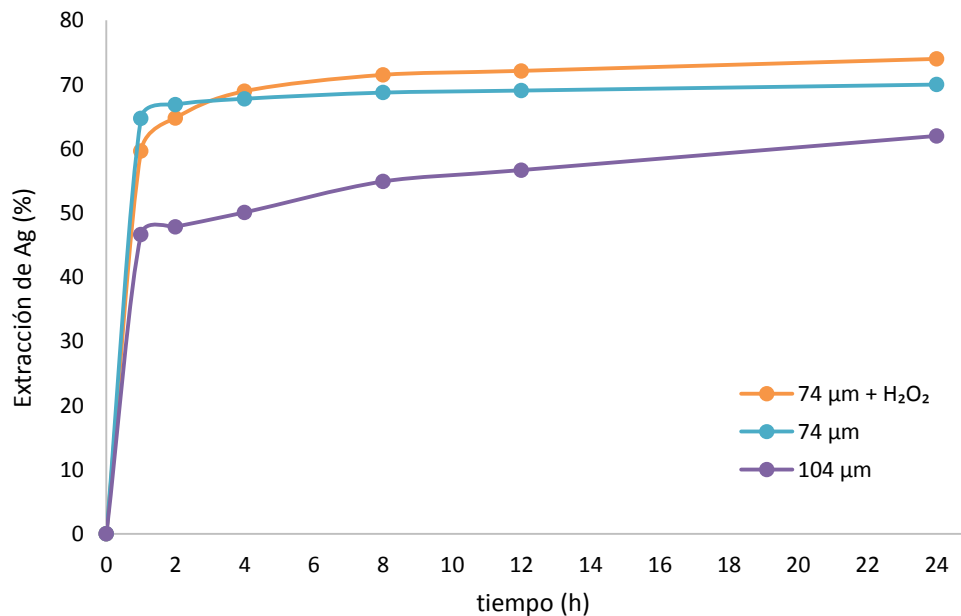


Figura 39. Extracción de plata en concentrados tostados para diámetros de partícula de 74 y 104 μm .

En la Figura 40, se muestra el comportamiento de la extracción de la plata en concentrado oxidado a presión con tamaños de partícula de 61 μm (145 psi y 80°C) y 74 μm (110 psi y 150°C), de las cuales se obtuvo una mayor extracción de plata en la prueba con tamaño de partícula de 61 μm con un 76% respecto a la prueba con tamaño de partícula de 74 μm con un 37%. Lo anterior comprueba que las variables influyeron en los resultados ya que utilizando presión mas bajas y temperaturas mas altas se obtienen mejores extracciones de plata.

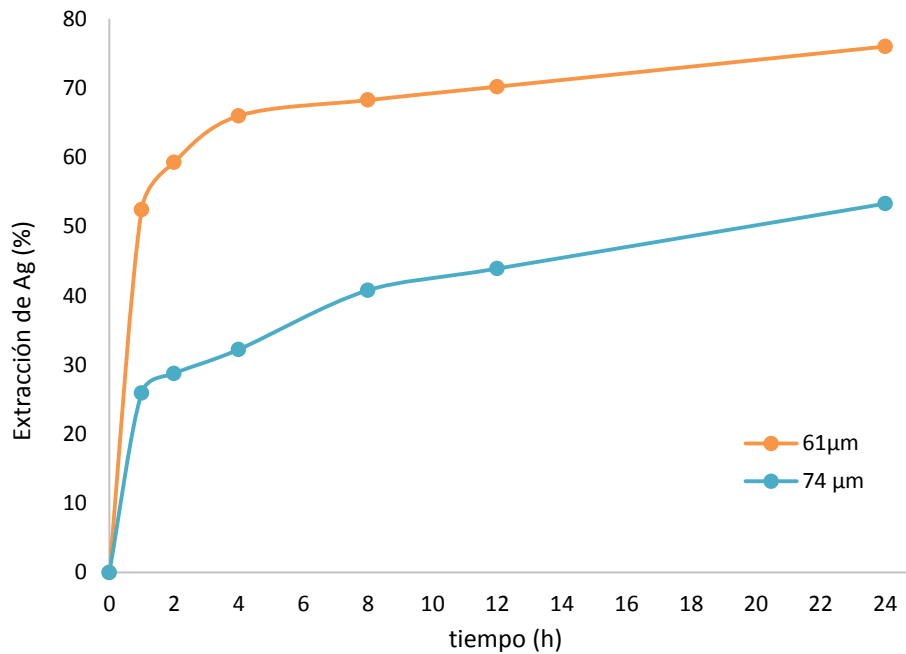


Figura 40. Extracción de plata en concentrados oxidados a presión para diámetros de partícula de 74 y 61 µm.

En la Figura 41, se analizó el comportamiento de las lixiviaciones de plata, en referencia a las presiones de oxígeno con las que se trabajó en el pretratamiento oxidativo en autoclave, donde se puede observar que la presión de 145 psi fue la que reportó mejor extracción con un 76%, seguido de las lixiviaciones con concentrados oxidados con presión de oxígeno de 110 psi con un 60% y por último la presión de oxígeno de 73 psi con un 53%.

La Figura 42, resume el comportamiento de las lixiviaciones del concentrado oxidado en autoclave respecto a la condición de temperatura, de lo cual podemos observar que a 150°C, se reporta la mayor extracción de plata con 76%, cabe mencionar que las primeras horas de la lixiviación es donde se observa una ventaja significativa respecto a las otras dos. De ahí le sigue una extracción de 70% con temperatura de 120°C y 59% para 80°C.

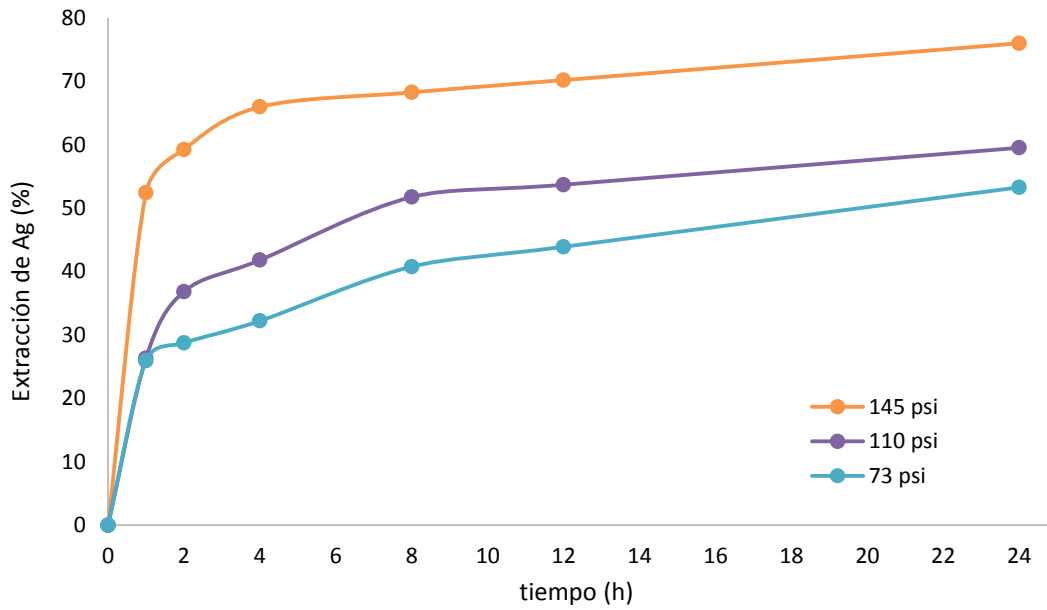


Figura 41. Extracción de plata en concentrados oxidados a presión, con presiones de 73, 110 y 145 psi.

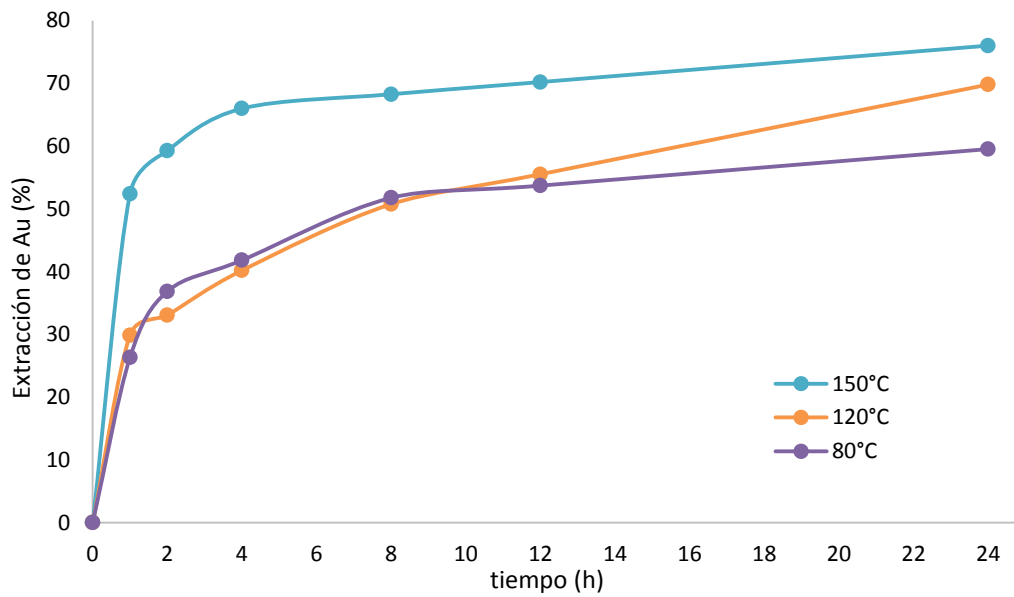


Figura 42. Extracción de plata en concentrados oxidados a presión, con temperaturas de 80°C, 120°C y 150°C.

En la figura 43, podemos observar el comportamiento de las lixiviaciones a lo largo de las 24 h, de lo cual podemos resumir que el concentrado oxidado en autoclave en medio alcalino reportó la mayor extracción de plata con 76% y respecto a los otros tres casos de estudio como son la tostación con adición de peróxido de hidrogeno obtuvo 74% de recuperación, seguido del concentrado tostado con un 70% arriba y para el caso del concentrado sin pretratamiento un 60% más de recuperación de plata, demostrando con ello que la oxidación a presión influye considerablemente en la recuperación de plata, debido a una eficiente oxidación del concentrado la cual permite a la solución cianurada entrar en contacto con la plata.

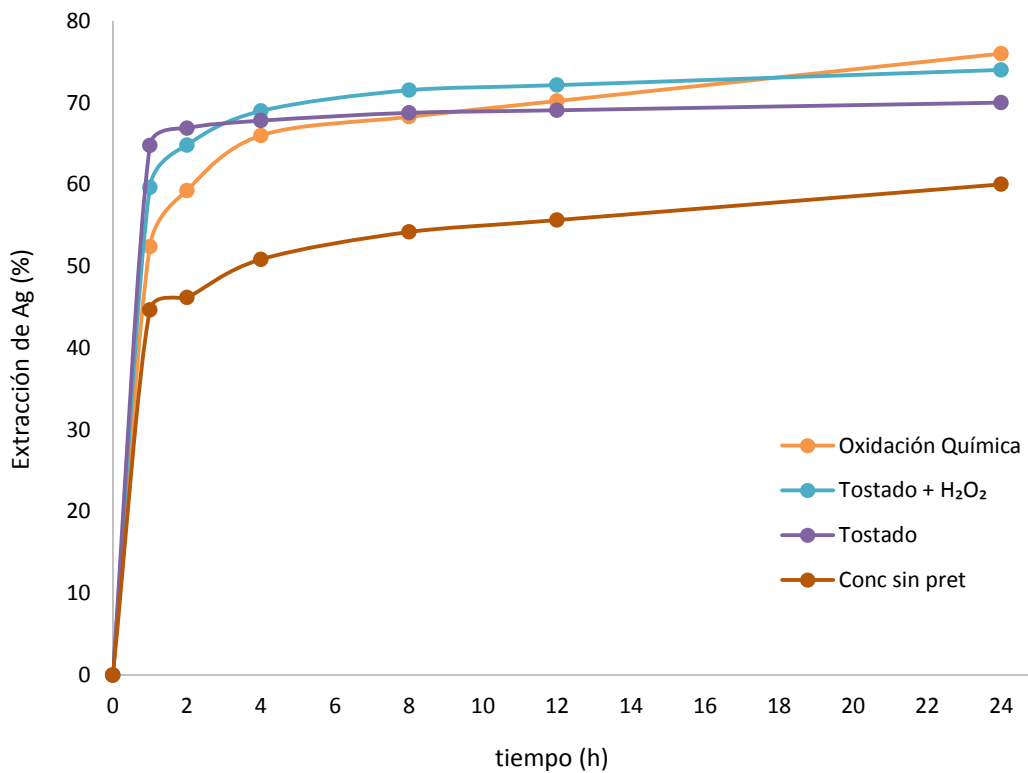


Figura 43. Extracción de plata respecto al tiempo para los diferentes casos de estudio.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1. Conclusiones

- Se confirmó que este mineral es una especie mineralógica refractaria ya que las disoluciones del oro y la plata a condiciones normales fueron muy bajas.
- La caracterización mineralógica determinó que la principal especie de hierro es la pirita y en menor cantidad el cuarzo, referente a la ganga la especie mineralógica es la pirita y cuarzo. Debido a esto la mayor parte de los metales preciosos, están encapsulados en la pirita y en menor cantidad en el cuarzo.
- De los dos métodos oxidativos utilizados para disminuir el encapsulamiento del oro y la plata, el que presentó mejores resultados fue el proceso hidrometalúrgico con oxígeno presurizado en una pulpa alcalina.
- El estudio de la disolución del oro con cianuro, indica que utilizando las mejores condiciones se obtenían recuperaciones del 92% con la oxidación a presión en medio alcalino y referente a la plata del 76%.
- Para el concentrado tratado por el método de tostación más la adición de H_2O_2 , la cianuración a condiciones ambientales obtuvo una recuperación del 89% para el oro y el 74% para la plata.

- Referente al tratamiento previo tostando del concentrado, en la cianuración a condiciones ambientales se obtuvo una recuperación del 80% para el oro y el 70% para la plata.

5.2. Recomendaciones

- Sería interesante utilizar diferentes concentraciones de cianuro de sodio y porcentaje de sólidos, ya que en este trabajo, no se consideraron como condiciones variables.
- Se recomienda para el caso de las oxidaciones a presión trabajar con presiones de 145 psi, ya que las pruebas realizadas demostraron una mayor extracción de oro y plata.
- Respecto a las pruebas por tostación se recomienda utilizar el rango de 550 a 600°C, ya que fueron las que reportaron mejores recuperaciones a diferencia de las de 500°C.
- Estos pretratamientos tanto la tostación como la oxidación a presión pueden aplicarse a otros minerales refractarios, ya que los resultados han estado por arriba del 60% de recuperación.
- En base al presente trabajo, se considera relevante investigar el comportamiento los cianicidas (Cu, Fe, Zn) en la recuperación de oro y plata.

CAPÍTULO 6

BIBLIOGRAFÍA

- Arias V., Coronado R., Puente L., Lovera D. (2005) Refractariedad de concentrados auríferos. Revista del Instituto de Investigación FIGMMG, Vol. 8 No. 16, pp. 5.
- Ballester A., Verdeja L., Sancho J. (2000) Metalurgia Extractiva Vol. I Fundamentos. Ed. Síntesis, España. pp. 27
- Corcuera J. (2015). Aplicación de la Lixiviación a presión a minerales arsenopiríticos que contienen oro para estabilizar el arsénico. PERUMIN 32 Convención Minera.
- Coronado J. H., Encinas M. A., Leyva J. C., Valenzuela J. L., Valenzuela A., Munive G.T. (2012) Tostación de un concentrado refractario de oro y plata. Revista de Metalurgia, 48 (3). pp. 165-174.
- Fuentes G., Garcés A., Romo S. (2014). Pretreatment of a gold refractory concentrate: Pressure oxidation vs fine grinding. Hydrometallurgy 2014, Vol. 1. pp. 515 – 526.
- Gil E. (2018). Determinación de Cianuro Libre.
<https://es.scribd.com/doc/130474401/Determinacion-de-Cianuro-Libre>
- Gómez-Álvarez (2004). Manual de métodos analíticos para rocas y minerales. Universidad de Sonora. pp. 15-185.
- Habashi, F. (1999). A Textbook of Hydrometallurgy (2nd ed.) Sainte-Foy: Metallurgie Extractive Quebec.
- Hinojosa C, Octavio. (2002). Oxidación de Sulfuros: Importante Proceso de Pretratamiento. Rev. Met. UTO [online]. n.23, pp. 31-41. ISSN 2078-5593.

- Li, Y., Liu, Z., Li, Q., Liu, F., & Liu, Z. (2016). Alkaline oxidative pressure leaching of arsenic and antimony bearing dusts. *Hydrometallurgy*, 166, pp. 41-47.
- Marsden, J., & House, C. (2006). *The Chemistry of Gold Extraction*, SME, pp 147-153.
- Mesa S. & Lapidus G. Improved gold extraction from a refractory arsenopyritic ore by Chemical Pretreatments. *HYDROMETALLURGY* 2014, Vol. 1, pp. 573.
- Millar C.F. (1997). Lixiviación en Montones. *Servicios Mineros del Noroeste*, S. A. de C. V., pp.13.
- Nava Alonso F., Elorza Rodríguez E., Uribe Salas A. y Pérez Garibay R. (2007). Análisis químico de cianuro en el proceso de cianuración: revisión de los principales métodos. *Revista de metalurgia* Vol. 43, México. pp. 20-28.
- Parga, J., Valenzuela, J., & Cepeda, F. (2007). Pressure cyanide leaching for precious metals recovery. *JOM*, 59(10), pp. 43-47.
- Quiroz, L.S., (2010). Extracción de oro de un mineral piritoso mediante oxidación y lixiviación simultánea a presión. Tesis de maestría, Posgrado en Ciencias de la Ingeniería; Ingeniería Química, Universidad de Sonora, Hermosillo, Son. Méx.
- Saba M., MohammadYousefi A., Rashchi F. & Moghaddam J. (2011). Diagnostic pre-treatment procedure for simultaneous cyanide leaching of gold and silver from a refractory gold/silver ore. *Minerals Engineering*, 24, pp. 1703.
- Salinas E., Rivera I., Carrillo F., Patiño F., Hernández J. y Hernández L. (2004). Mejora del proceso de cianuración de oro y plata, mediante la preoxidación de minerales sulfurosos con ozono. *Rev. Soc. Quím. Méx.* Vol.48, pp. 315-320.
- Valenzuela A., Parga J. R. & Valenzuela J.L. (2013). Tratamiento oxidante alcalino de un concentrado refractario de oro. *PUBLICIA*. pp. 11-106.

- Valenzuela A., Valenzuela J.L & Parga J. R. (2013). Effect of Pretreatment of Sulfide Refractory Concentrate with Sodium Hypochlorite, Followed by Extraction of Gold by Pressure Cyanidation, on Gold Removal. *Advances in Chemical Engineering and Science*, 3, pp. 171-177.
- Valenzuela J.L., Aguayo, S., Tiburcio, G., Parga, J., Ornelas, J. (1999). *Tecnología Metalúrgica para Recuperación de Oro y Plata*. Hermosillo, Sonora, México: Universidad de Sonora.
- Valenzuela J., Quiroz L., Parga J., Valenzuela P., Guerrero P. (2012). Gold extraction from pyritic ores through simultaneous pressure leaching/oxidation. *Pressure Hydrometallurgy 2012*, 42nd, pp. 63-71
- Yang, H., Song, X., Tong, L., Chen, G., Jin, Z., (2014). Bio oxidation of a high arsenic-bearing refractory gold ore. *Proceeding of the 7h International Symposium on Hydrometallurgy (HYDRO2014)*, Victoria, British Columbia, Canada, June 22-25, 2014, pp. 623-629.

ANEXOS

Anexo A: Preparación de muestras de rocas y minerales (Gómez-Álvarez, 2004)

I. INTRODUCCIÓN.

En la práctica, el análisis químico se efectúa sobre una pequeña muestra tomada de un lote de tamaño considerable. Puesto que la muestra debe ser representativa de la totalidad del lote, debe seleccionarse de tal manera que posea las características de la masa completa. El procedimiento para lograr esto recibe el nombre de muestreo. Una muestra unitaria o representativa (unidad de muestreo) se define como aquella porción que se escoge de tal modo que haya una gran posibilidad de que contenga todas las partículas, de diferentes tamaños, en la misma relación en que se encuentran en el lote del material; es decir, que represente la composición cualitativa y cuantitativa de todo el conjunto. El proceso de muestreo se divide en tres etapas:

- 1) Toma de la muestra.
- 2) Reducción de la muestra.
- 3) Preparación de la muestra para el análisis químico.

Debe tomarse muy en cuenta de que no existe un método uniforme de muestreo que sea aplicable a todos los casos. La técnica óptima dependerá del material que se trate. El criterio principal es el grado de la heterogeneidad del producto.

2. MATERIAL:

- 2.1 Brochas
- 2.2 Bolsas de plástico
- 2.3 Hules de plástico
- 2.4 Espátula
- 2.5 Malla No. 100 (0.149 mm)
- 2.6 Marcadores para rotular.

3. EQUIPO:

- 3.1 Balanza
- 3.2 Partidor de rifles (Partidor Jones)
- 3.3 Pala manual
- 3.4 Quebradora de quijada

- 3.5 Molino de rodillos
- 3.6 Pulverizador de discos
- 3.7 Pulverizador de anillos
- 3.8 Compresor con línea de aire.

4. PROCEDIMIENTO:

Antes de empezar a preparar cualquier muestra se debe limpiar los instrumentos o equipos que se vayan a utilizar (quebradora de quijada, rodillos, mallas, morteros, etc.).

4.1 Para muestras que tengan un tamaño mayor de 3/4 de pulgada y más de 5 kg de peso.

- a) Se pasa todo por la quebradora de quijada en donde sale a un tamaño de partícula de 1/2 ó 1/4 de pulgada (si la muestra está húmeda, se pone a secar en un horno a una temperatura de 90 °C durante 12 horas).
- b) Homogenizar la muestra. Con una pala se mezcla perfectamente y de ahí el total de la muestra se pasa 6 veces de un extremo a otro de la plancha.
- c) Pasar de nuevo al centro y preparar un cono que se separa en 4 partes exactamente iguales (Figura 1).
- d) Se toman dos partes opuestas y se guardan. Las 2 partes restantes se mezclan de nuevo, se prepara otro cono y se prosigue como en b) hasta dejar aproximadamente 5 kg de mineral.
- e) Se cuartea en el Partidor Jones hasta dejar aproximadamente 1 kg (Figura 2).
- f) Pasarla por la quebradora de rodillos para dejarla a un tamaño de -10 mallas.
- g) Se homogeniza y se cuartea hasta dejar 100 g aproximadamente.
- h) Se pasa por el pulverizador de anillos, durante un tiempo de 40 segundos para obtener una muestra con un tamaño menor de 100 mallas.

4.2 Muestras con un peso aproximadamente de 10 Kg o menos y un tamaño menor a 10 mallas.

- a) Se homogenizan en las charolas en una forma giratoria partiendo del exterior hacia el centro.
- b) La operación anterior repetirla 8 veces.
- c) Cortar en el Partidor Jones hasta obtener un kg aproximadamente.
- d) Homogenizar y cuartear en hule hasta obtener 100 gramos de muestra.
- e) Moler a -100 mallas (0.149 mm) en el pulverizador de anillos, y verificar la molienda pasando el producto por la malla No. 100.

5. MANTENIMIENTO DEL EQUIPO Y LA SALA DE MUESTRAS.

- a) Revisar continuamente las condiciones mecánicas de la quebradora de quijada, molino de rodillos, pulverizador de anillos. Si hay alguna falla reportarla al jefe del laboratorio.
- b) Limpiar todo el equipo antes y después de usarse ya sea sopleteándolo con aire y/o con franelas y agua.
- c) Tener las mallas, charolas, etc., siempre limpias y si se encuentra alguna defectuosa reportarla con el jefe del laboratorio.
- d) Engrasar cada 2 semanas todo el equipo o antes dependiendo del uso.
- e) Mantener el área de preparación lo más limpia posible para evitar contaminaciones.

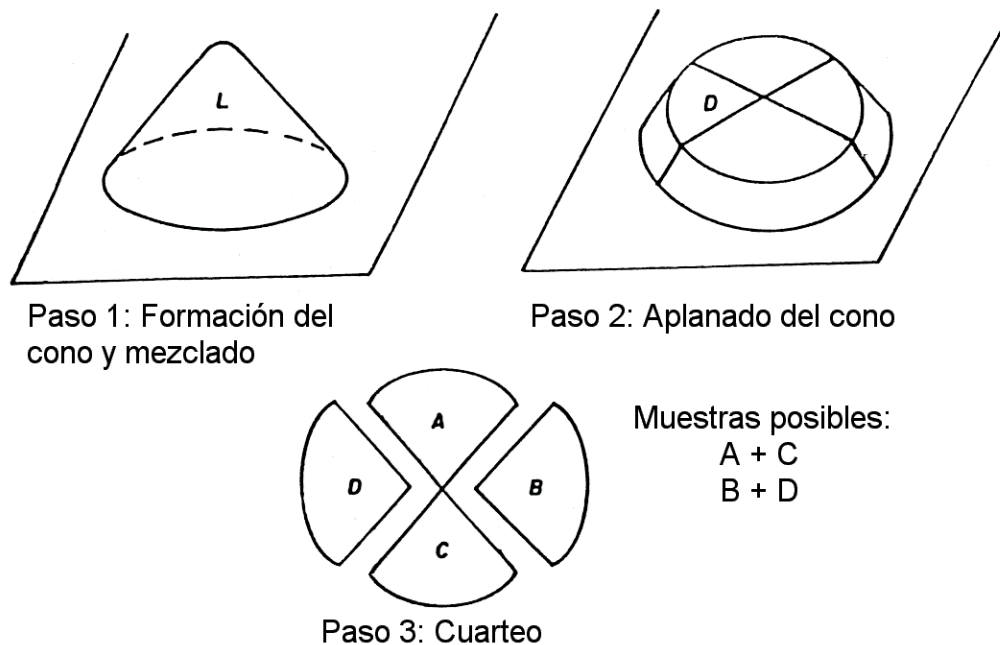


Figura 1.- Método de Muestreo por Coneo y Cuarteo.

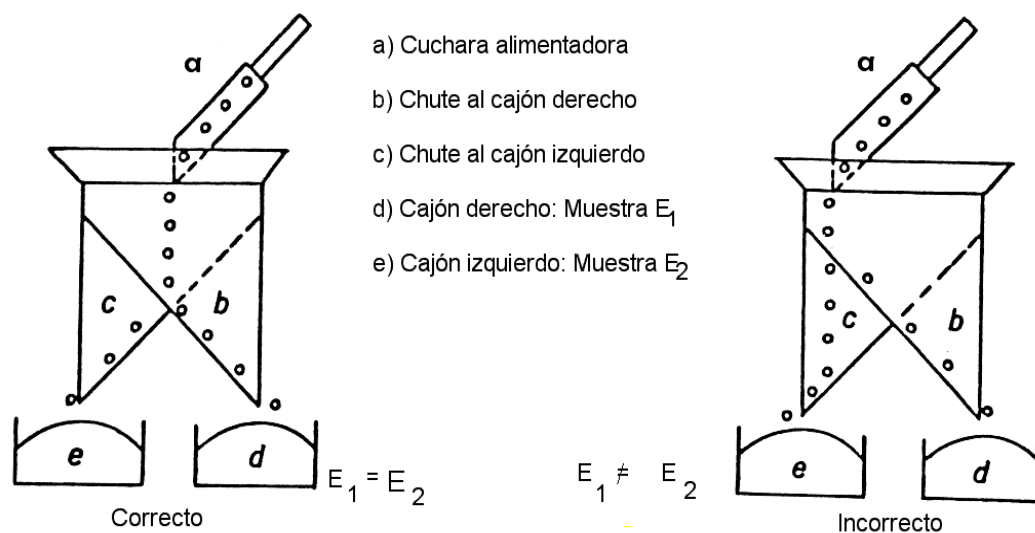


Figura 2.- Partidor de Rifles.

Anexo B: Determinación de Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn por espectrofotometría de absorción atómica (Gómez-Álvarez, 2004).

1. FUNDAMENTO:

La muestra de roca o mineral con un tamaño de partícula de -100 mallas (0.149 mm) se digiere con ácido clorhídrico concentrado cuando presente una matriz rica en carbonatos, y con ácido nítrico y clorato de potasio cuando la matriz contenga sulfuros. Posteriormente, los metales son transformados a nitratos solubles a través de la digestión con ácido nítrico. Después, los metales (cadmio, cobalto, cromo, cobre, hierro, manganeso, níquel, plomo y zinc) son analizados por Espectrofotometría de Absorción Atómica, a una longitud de onda específica por cada elemento. En la determinación de cromo se debe adicionar una solución de cloruro de amonio al 2% para eliminar la interferencia del hierro.

2. MATERIAL:

- 2.1 Vasos de precipitado de 250 ml.
- 2.2 Matraces volumétricos de 100 ml.
- 2.3 Embudos de filtración de 10 cm de diámetro.
- 2.4 Pipetas volumétricas de 1, 5 y 10 ml.
- 2.5 Pizeta de 500 ml.
- 2.6 Papel Whatman No. 40 con un diámetro de 12.5 cm.
- 2.7 Gendarme de plástico.

3. REACTIVOS:

- 3.1 Ácido clorhídrico concentrado (HCl).
- 3.2 Ácido nítrico concentrado (HNO₃).
- 3.3 Clorato de potasio (KClO₃).
- 3.4 Solución madre de cadmio de 1000 mg/l.
- 3.5 Solución madre de cobalto de 1000 mg/l.
- 3.6 Solución madre de cromo de 1000 mg/l.
- 3.7 Solución madre de cobre de 1000 mg/l.
- 3.8 Solución madre de hierro de 1000 mg/l.
- 3.9 Solución madre de manganeso de 1000 mg/l.
- 3.10 Solución madre de níquel de 1000 mg/l.
- 3.11 Solución madre de plomo de 1000 mg/l.
- 3.12 Solución madre de zinc de 1000 mg/l.
- 3.13 Cloruro de amonio al 20%. Pesar 20 g de cloruro de amonio y disolverlo en 100 ml de agua deionizada. Guardar la solución en frasco de plástico.

4. EQUIPO:

- 4.1 Parrilla de calentamiento
- 4.2 Campana de digestión con sistema de extracción de gases.
- 4.3 Equipo de absorción atómica
- 4.4 Lámparas de cátodo hueco para Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn.

5. PROCEDIMIENTO.

5.1 Carbonatos.

5.1.1 Pesar 0.5000 ± 0.0001 g de muestra debidamente molida a -100 mallas (0.149 mm) y colocarla en un vaso de precipitado de 250 ml. (NOTA 1).

5.1.2 Añadir 5 ml de agua deionizada, permitiendo que toda la muestra se humedezca.

5.1.3 Adicione lentamente 20 ml de HCl concentrado y permitir que la efervescencia se lleve a cabo lentamente, evitando que la muestra se proyecte (NOTA 2).

5.1.4 Coloque el vaso de precipitado en la parrilla de calentamiento. Calentar suavemente hasta reducir el volumen a 2 ± 1 ml (NOTA 3).

5.1.5 Recuperar el residuo con 10 ml de HNO₃ concentrado y calentar suavemente hasta reducir a un volumen de 5 ml. Diluir con agua deionizada a un volumen de 50 ml. Calentar suavemente durante 20 minutos. Enfriar a temperatura ambiente.

5.1.6 Filtrar la muestra a través de papel Whatman No. 40 recibiendo la solución en matraz volumétrico de 100 ml (NOTA 4).

5.1.7 Lavar el filtro de 3 a 4 veces con agua deionizada tibia (NOTA 5). Diluir a la marca de aforo con agua deionizada.

5.1.8 Continuar en el apartado 6.

5.2 Sulfuros.

5.2.1 Pesar 0.5000 ± 0.0001 g de muestra debidamente molida a -100 mallas (0.149 mm) y colocarla en un vaso de precipitado de 250 ml (NOTA 1).

5.2.2 Añadir 20 ml de HNO₃ concentrado permitiendo que la muestra se humedezca totalmente con el ácido.

5.2.3 Coloque el vaso sobre la parrilla de calentamiento. Calentar suavemente durante un tiempo de 20 minutos para eliminar los vapores rojizos de óxido de nitrógeno.

5.2.4 Añadir con cuidado, 100 mg de clorato de potasio (KClO₃). Continuar con el calentamiento hasta reducir el volumen a 2 ± 1 ml (NOTA 3). Retirar el vaso de la parrilla y enfriar a temperatura ambiente.

5.2.5 Recuperar el residuo con 10 ml de HNO_3 concentrado y calentar suavemente hasta reducir el volumen a 5 ml. Diluir con agua deionizada hasta un volumen de 50 ml. Calentar suavemente durante 20 minutos. Enfriar a temperatura ambiente.

5.2.6 Filtrar la muestra a través de papel Whatman No. 40, recibiendo la solución en un matraz volumétrico de 100 ml (NOTA 4).

5.2.7 Lavar el filtro de 3 a 4 veces con agua deionizada tibia (NOTA 5). Diluir a la marca de aforo con agua deionizada.

5.2.8 Continúe en el apartado 6.

6. DETERMINACIÓN DE METALES POR EL MÉTODO DE ABSORCIÓN ATÓMICA.

6.1 La determinación de los metales (Cd, Co, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn) se realiza por aspiración directa de la muestra digerida en los apartados 5.1 y 5.2. En el caso de que la muestra se encuentre muy concentrada (alto contenido de estos metales), se realiza una dilución conteniendo al final una concentración de HNO_3 al 5%. En el análisis de cromo, la dilución deberá tener una concentración final de 2% de cloruro de amonio para eliminar la interferencia del hierro. Para determinar los metales de interés, deberán utilizarse los parámetros instrumentales que se describen en el manual de operación del instrumento de absorción atómica (longitud de onda, slit, tipo de flama, rango lineal de trabajo, etc.). En la Tabla 2 se describen los parámetros instrumentales para los metales contemplados en este método.

7. CÁLCULOS:

- 7.1 La concentración del elemento de interés se expresa en partes por millón (ppm):

$$\text{Ppm de X} = \frac{(V_i) (L)}{W}$$

Donde:

X = Elemento a determinar

W = Peso de la muestra en g.

V_i = Volumen de aforo inicial en ml.

L = Lectura directa en $\mu\text{g/ml}$.

- 7.2 La concentración del elemento de interés se expresa en porcentaje (%).

$$\% \text{ de X} = \frac{(V_i) (L)}{(W) (F)} \times 100$$

Donde:

- X = Elemento a determinar.
 W = Peso de la muestra en g.
 Vi = Volumen de afore inicial en ml.
 F = Factor de 1×10^6 para convertir g a μg .
 L = Lectura directa en $\mu\text{g/ml}$.

7.3 Si la muestra requiere dilución:

$$\text{Ppm de X} = \frac{(V_i) (L) (F.D.)}{W}$$

Donde:

- X = Elemento a determinar.
 W = Peso de la muestra en g.
 Vi = Volumen de afore inicial en ml.
 L = Lectura directa en $\mu\text{g/ml}$.

$$F.D. = \frac{\text{Volumen de afore final}}{\text{Volumen de muestra a diluir}}$$

TABLA 2. Parámetros Instrumentales para Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn por Espectrofotometría de Absorción Atómica (*).

Elemento	Longitud de Onda (λ , nm)	Abertura de rendija (Slit, nm)	Tipo de Flama	Rango Lineal de Trabajo (ppm)
Cadmio	228.8	0.7	Aire-Acetileno	2
Cobalto	242.0	0.7	Aire-Acetileno	5
Cromo	357.9	0.7	Aire-Acetileno	2
Cobre	324.8	0.7	Aire-Acetileno	5
Hierro	248.3	0.2	Aire-Acetileno	5
Manganeso	279.5	0.2	Aire-Acetileno	3
Níquel	232.0	0.2	Aire-Acetileno	5
Plomo	283.3	0.7	Aire-Acetileno	20
Zinc	213.9	0.7	Aire-Acetileno	1.0

(*) Fuente: Perkin-Elmer (1982).

NOTAS:

1. El peso de la muestra puede variar según el contenido del elemento de interés que se analiza.
2. Cuando la muestra consiste en un carbonato de plomo (PbCO_3), se digiere de preferencia con ácido nítrico.
3. Si la muestra no se digirió adecuadamente, se vuelve a añadir 10 ml de HCl concentrado en el caso de que la muestra contenga carbonatos, y 10 ml de HNO_3 concentrado para la muestra sulfurosa.
4. El volumen de afore puede variar (100, 200, 250 ml, etc.) lo cual va a depender del contenido del elemento en la muestra que se analiza.
5. Se recomienda lavar con agua tibia cuando la muestra es un carbonato de plomo. El plomo en forma de nitrato de plomo es más soluble en agua caliente. De igual forma, los compuestos de hierro (ferroso y férrico) son más solubles en agua caliente.

Determinar el Cianuro Libre en las soluciones para asegurar la calidad y la información confiable del procesamiento mineral.

ALCANCE

- A. Supervisor de Planta y Laboratorio Metalúrgico, (Coordinar y verificar trabajo acorde con procedimiento y uso de EPP).
- B. Operadores de Planta y Operadores de Laboratorio Metalúrgico (Cumplir: con el procedimiento, con normas de calidad y de seguridad).

REFERENCIAS

Normas de Seguridad:

Antes de realizar cualquier ensayo tener en cuenta lo siguiente:

- Verificar el buen estado de casco, lentes, sordinas, mascarilla para polvo, calzado de seguridad, guantes de nitrilo, recipiente de muestreo.
- Verificar la concentración ppm Cianuro (< 4.7 ppm) en el ambiente y que el pH adecuado (10.5–11.5).
- Verificar la limpieza de pipetas volumétricas, peras, bureta y matraz Erlenmeyer.

Resumen:

Este procedimiento se aplica a las muestras tomadas en estado de pulpa y filtradas posteriormente para obtener la solución limpia (provenientes de los sectores, molienda y lixiviación).

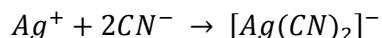
Materiales:**Material Especial Requerido:**

- a. Medidor de pH.
- b. Recipiente de muestreo.
- c. Papel de Filtro
- d. Embudo para filtro.
- e. Pizeta con agua destilada.
- f. Solución del indicador rodamina al 0.02 % en acetona, con gotero o jeringa.
- g. Solución estándar primaria de nitrato de plata (AgNO_3) 0.0204 M (3,46grs/1lts agua destilada).
- h. Matraz Erlenmeyer de 250 ml.
- i. Pipetas volumétricas: 10 ml y 20 ml.
- j. Bureta digital.

REQUERIMIENTOS

La pulpa muestreada será previamente filtrada, en un embudo con filtro de papel para eliminar los sólidos en suspensión y obtener así una solución limpia. Por ello, este método es aplicable para la determinación de cianuro libre en soluciones. Una alícuota (porción de la muestra de solución) es titulada con solución estándar primaria de nitrato de plata usando rodamina como indicador. La rodamina (5-4-dimetilaminobencilideno-rodanina) y la solución estándar primaria de nitrato de plata son normalmente preparadas por el laboratorio.

La titulación está basada en la reacción:



Checar que la muestra no está turbia, En caso de que este sucia es necesario filtrarla cuantas veces sea necesario.

- El procedimiento siguiente muestra los pasos requerido para la medición del contenido de cianuro de las soluciones.

PROCEDIMIENTOS

El operador debe estar familiarizado con el punto final de la titulación y con la cantidad de indicador a ser usado, antes de llevar a cabo la titulación de muestras.

- 1) Tome con una pipeta 20 ml de la solución muestreada y colóquelos en un matraz Erlenmeyer limpio de 250 ml.
- 2) Añada 3 gotas del indicador rodamina (la cantidad de gotas es para que tome una coloración amarilla la solución, siendo preparada a 0.02 g/ 100 ml acetona), la coloración amarilla es el indicativo de la presencia de Cianuro.
- 3) Asegúrese de que frasco con nitrato de plata contenga lo suficiente para la titulación.
- 4) Titule con la solución de nitrato de plata 0.0204 M con la bureta digital (preparado 3.46 g/ 1 litro de agua destilada) hasta el punto final—el primer cambio de la coloración es de amarillo a un color salmón. La titulación debe llevarse a cabo lentamente, revolviendo constantemente.
- 5) Cuando se piense que se logró el punto final anotar el valor del volumen de nitrato de plata consumido y continuar con el goteo hasta que la coloración de la muestra cambie a color salmón. Es indicativo de la saturación de las moléculas de cianuro, por lo que debe parar el goteo.
- 6) Tomar como lectura del consumo el último valor de nitrato de plata (AgNO_3), antes de que la solución vire a color salmón.
- 7) En el registro del operador, anote la cantidad de cianuro determinada en el paso 6—usando las fórmulas dadas abajo— junto con la descripción de la muestra, fecha y hora.

Cálculo del contenido de cianuro en la muestra

Dependiendo de la concentración esperada de cianuro en la solución y de la detección de los límites requeridos, tal vez se requiera tomar una alícuota diferente a 10 ml. La Tabla siguiente, detalla los factores que se aplicarán en el cálculo de las ppm (partes por millón) de cianuro libre (CN).

Anexo C: Determinación gravimétrica de oro y plata por vía seca (ensaye al fuego) (Gómez-Álvarez, 2004).

1. FUNDAMENTO:

El ensaye de oro y plata se basa en la propiedad que tiene el plomo al estado de fusión para colectarlos. La aleación Pb-Ag-Au puede obtenerse por la adición de plomo metálico (ensaye por escoriación) o por la reducción de litargirio (ensaye por fusión). Mediante un proceso de copelación el oro y la plata son separados del plomo que los colectó. Este último es oxidado y absorbido por la copela casi en su totalidad y una parte es volatilizado, quedando un botón de oro y plata. La plata se separa (aparta) por disolución con ácido nítrico diluido dejando el oro para su cuantificación gravimétrica. La plata se calcula por diferencia tomando en cuenta el peso de ambos metales y el peso de muestra empleado para la determinación.

2. MATERIAL:

- 2.1 Crisoles de barro con capacidad de 150 ml.
- 2.2 Crisoles de porcelana con capacidad de 20 ml.
- 2.3 Payonera metálica.
- 2.4 Pinzas para crisoles.
- 2.5 Martillo.
- 2.6 Guantes de asbesto.
- 2.7 Copelas: Preparación: Mezclar una parte de cemento y 3 partes de ceniza de hueso (tamizado a -100 mallas) y agregar agua hasta obtener la consistencia de muñeca.
- 2.8 Espátula de 20 cm de largo.

3. REACTIVOS:

- 3.1 Ácido nítrico concentrado (HNO_3).
- 3.2 Carbonato de sodio (Na_2CO_3).
- 3.3 Bórax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$).
- 3.4 Oxido de plomo (PbO).
- 3.5 Harina.
- 3.6 Nitrato de potasio (KNO_3).
- 3.7 Hidróxido de amonio (NH_4OH) al 4%.
- 3.8 Fundente: Mezclar los siguientes reactivos en las proporciones que se indican hasta obtener una mezcla homogénea:
 - 5.5 Kg de Na_2CO_3 (29.73%)
 - 3.5 Kg de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (18.92 %)

8.5 Kg de PbO (45.95 %)
1.0 Kg de harina (5.40 %).

4. EQUIPO:

- 4.1 Mufla con control de temperatura (1100 ± 10 C).
- 4.2 Parrilla de calentamiento
- 4.3 Balanza semianalítica con precisión de ± 1 mg.
- 4.4 Balanza microanalítica con precisión de ± 1 g.
- 4.5 Campana de digestión con sistema de extracción de gases.

5. PROCEDIMIENTO.

5.1 Pesar 60 g de fundente y colocarlo en el crisol de barro; agregar $5-10 \pm 0.001$ g de muestra con un tamaño de -100 mallas (0.149 mm) (el peso de la muestra depende del contenido de oro y plata). Cuando se trate de sulfuros, agregar de 1 a 3 gramos de KNO_3 según sea el contenido y cuando se trate de un óxido añadir 2 g de harina.

5.2 Mezclar perfectamente con una espátula y cubrir la mezcla con una capa de bórax. Colocar los crisoles en la mufla a una temperatura de 950 °C durante una hora, procurando que el calentamiento no sea muy rápido.

5.3 Sacar el crisol de la mufla, mover y golpear ligeramente para asentar el plomo fundido; vaciar lentamente en una payonera caliente y dejar enfriar.

5.4 Separar la escoria del plomo y martillar el botón hasta eliminar la escoria y obtener un cubo de 1 cm de lado, con un peso entre 20 - 25 g.

5.5 Calentar las copelas en la mufla entre $900 - 950$ °C durante 15 minutos y colocar los plomos en la copela. Cuando los plomos se han descubierto ventilar la mufla, para que se efectúe la oxidación de éste.

5.6 Mantener la temperatura a $850 - 860$ °C durante 30 - 40 minutos hasta que termine la copelación. Cuando esta termine aumentar la temperatura para eliminar completamente el plomo.

5.7 Enfriar lentamente las copelas y ya frías, desprender el botón de oro y plata (Doré); cepillar y laminarlo para pesarlo en la balanza microanalítica (mg Au-Ag).

5.8 Tomar el peso del botón (Au-Ag) y colocarlo en el crisol de porcelana; agregar ácido nítrico (1:7) hasta alcanzar $3/4$ partes del crisol y calentar, sin llegar a la ebullición, hasta disolver la plata.

5.9 Decantar y agregar nuevamente HNO_3 (1:3) calentando durante 15 minutos. Decantar la solución y lavar el oro con agua deionizada caliente. Repetir esta operación mínima 3 veces.

5.10 Lavar el oro con NH_4OH al 4% y volver a lavar con agua deionizada. Secar el botón en una parrilla de calentamiento y calcinar el oro; enfriar y pesar en la balanza microanalítica. (mg-Au).

6. CÁLCULOS:

Restar el peso del oro al del doré (Ag-Au), ambos en miligramos, y obtener el peso de la plata.

$$\text{Au o Ag g/t} = \frac{A}{B} \times 10^3$$

Donde:

A = Peso del oro o de la plata en miligramos

B = Peso de la muestra en gramos

Anexo D: Cianuro libre por volumetría (Nava et al., 2007).

EQUIPO

- Agitador magnético.
- Bureta o microbureta.

REACTIVOS

- Solución indicadora de yoduro de potasio al 5 %. Disolver 5 g de yoduro de potasio (KI) en 95 ml de agua destilada. Si se prefiere utilizar rodanina como indicador (200 mg/l), disolver en 100 ml de acetona 0,02 g de p-dimetilaminobenzalrodanina.
- Solución estándar de nitrato de plata. Disolver 0,6522 g de nitrato de plata (AgNO₃) en agua y aforar a un litro. Mezclar bien. Guardar en botella oscura y proteger de la luz. Descartar la solución después de un mes.
- Solución de hidróxido de sodio 1 M. Disolver lentamente y con cuidado 4 g de NaOH en agua destilada, esperar a que se enfríe y aforar a 100 ml.

PROCEDIMIENTO

- Verificar que las muestras a las que se va a medir el cianuro estén alcalinas. Si no es el caso, adicionar gotas de la solución de NaOH 1 M hasta tener un pH de 11.
- Verter con una pipeta volumétrica 10 ml de la solución problema en un vaso de precipitado y adicionar unas gotas (tres) del indicador (KI o rodanina).
- Titular con la solución estándar de nitrato de plata hasta cambio de color de transparente incoloro a amarillo claro opaco si está utilizando yoduro de potasio, o hasta vire a amarillo si está utilizando rodanina. Si no utiliza ningún indicador, la solución se volverá ligeramente turbia.
- Registrar el volumen de solución utilizado.
- Repetir el análisis en blanco (utilizando agua destilada como muestra).
- Un ml de la solución de nitrato de plata equivale a 20 mg/l de cianuro cuando se toma una alícuota de 10 ml de la muestra problema.

— Concentración de cianuro (mg/l) = (A – B) x 20

• A = ml de nitrato de plata empleados en titular 10 ml de la muestra problema.

• B = ml de nitrato de plata empleados en titular 10 ml de agua.

— Si se tienen soluciones muy concentradas de cianuro puede prepararse una solución de nitrato de plata 10 veces más concentrada o bien tomar menos volumen de muestra y hacer la corrección necesaria. Para el caso de soluciones diluidas se recomienda, mejor, utilizar el método de electrodo específico que es más preciso para concentraciones bajas.

Anexo E: Determinación de Cianuro Libre (Gil, 2018).

FACTOR PARA EL CÁLCULO DE CIANURO LIBRE

(Volumen de la Muestra de ml-Alícuota)	Factor Alícuota.
10	200
20 (ejemplo)	100 (ejemplo)

Cálculo de la ppm de cianuro en la solución para varias cantidades de muestra:

$$\text{Factor} \times V_{\text{nitrato de plata}} = \text{ppm CN}$$

(Donde $V_{\text{nitrato de plata}}$ es el volumen en ml de nitrato de plata usado en el Paso 5)

Ejemplo:

(El factor de la Tabla 8.3.17.2 para 20 ml de muestra es 100.)

Si una muestra de 10 ml de solución (V_{muestra}) es diluida y requiere 3 ml de solución de nitrato de plata ($V_{\text{nitrato de plata}}$) para alcanzar el punto final, la concentración de cianuro libre será:

100	x	3	=	300
Factor		ml de solución de nitrato de plata usado para titular la muestra		ppm CN

La solución contiene 300 ppm de cianuro libre.

Tomando esta respuesta, usted puede usar un factor de conversión y calcular las ppm de cianuro libre, NaCN.

- 8) Cuando la determinación de cianuro de todas las muestras esté completa, lave el equipo con agua fresca de la pipeta y regréselo a la gaveta de almacenamiento.

Mantenga las soluciones de cianuro de sodio completamente separadas de cualquier ácido. Esto incluye el desecho en el drenaje.

En los laboratorios, usualmente hay drenajes separados para el desecho de estas sustancias.

Si la concentración de cianuro está por encima o por debajo del rango deseado, notifique a la supervisión.

Anexo F: Participación en XXVII Congreso Internacional de Metalurgia Extractiva,
en Zacatecas, Zacatecas.





Universidad Autónoma de Zacatecas
a través de
Unidad Académica de Ciencias de la Tierra y
Unidad Académica de Ingeniería I

Otorga el presente

Reconocimiento

a

A.M. Espinoza Martínez, J.L. Valenzuela García, A. Gómez Álvarez, F.A.
Mejía Zamudio, J. R. Parga Torres

Por presentar el trabajo intitulado:

**“Estudio de la oxidación/cianuración de un concentrado sulfuroso
para la extracción de oro y eliminación de arsénico”**

en el XXVII Congreso Internacional de Metalurgia Extractiva
“Avances en Metalurgia, Materiales y Medio Ambiente”
Celebrado en honor a: Dr. Alejandro Uribe Salas
del 23 al 27 de abril de 2018, en la ciudad de Zacatecas, Zac., México.


Dr. Antonio Guzmán Fernández
Rector de la Universidad Autónoma de Zacatecas


Dr. Juan Antonio González Anaya
Presidente del Comité Organizador XXVII CIME