



"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE INGENIERÍA

POSGRADO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA

PRETRATAMIENTO OXIDATIVO EN MEDIO ÁCIDO DE UN CONCENTRADO REFRACTARIO DE SULFUROS, SEGUIDO DE CIANURACIÓN PARA LA EXTRACCIÓN DE ORO Y PLATA

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA

PRESENTA:

**MARÍA DE LOS ÁNGELES BRACAMONTES
LANDAVAZO**

DIRECTOR: JESÚS LEOBARDO VALENZUELA GARCÍA

Hermosillo, Sonora

Junio 2015

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



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

UNIVERSIDAD DE SONORA

APROBACION DEL JURADO

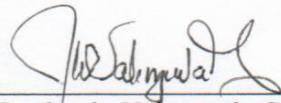
de la tesis presentada por:

MARÍA DE LOS ÁNGELES BRACAMONTES LANDAVAZO

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

10/06/2015

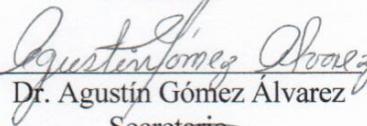
Fecha



Dr. Jesús Leobardo Valenzuela García
Presidente

10/06/2015

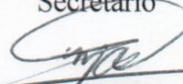
Fecha



Dr. Agustín Gómez Álvarez
Secretario

10/06/2015

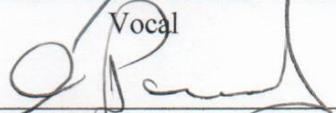
Fecha



Dr. Martín Antonio Encinas Romero
Vocal

10/06/2015

Fecha



Dr. José Refugio Parga Torres
Sinodal Externo



"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"

UNIVERSIDAD DE SONORA

División de Ingeniería

Posgrado en Ciencias de la Ingeniería: Ingeniería Química

AUTORIZACION DEL EXAMEN DE GRADO

Junio 19 de 2015.

Por la presente se hace constar que la estudiante: **MARIA DE LOS ANGELES BRACAMONTES LANDAVAZO**, 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. JESUS FERNANDO HINOJOSA PALAFOX
COORDINADOR
POSGRADO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA

RESUMEN

Esta investigación presenta el estudio del pretratamiento oxidativo en medio ácido y la lixiviación con cianuro tanto convencional como a presión, esto con el fin de optimizar la extracción de oro y plata en minerales de matriz sulfurosa. La materia prima utilizada fue un concentrado proveniente de “Minas de Oro Nacional” ubicada en Mulatos, Municipio de Sahuaripa, Sonora, México. La caracterización del concentrado, se realizó por medio de Espectroscopia de Absorción Atómica, Microscopia Electrónica de Barrido, Energía de Dispersión de Rayos X, Difracción de Rayos X, ensayos al fuego y determinación de azufre, obteniéndose como resultado, que la pirita y el cuarzo se encuentran como principales componentes, manteniendo ocluidos gran porcentaje de oro (557g/ton) y plata (140 g/ton). Una vez caracterizado, el concentrado fue sometido a un pretratamiento en medio ácido, utilizando $Fe_2(SO_4)_3$ y H_2SO_4 como reactivos principales en la oxidación, los parámetros utilizados fueron: 10% sólidos, tamaño de partícula $75\mu m$, $0.5M H_2SO_4$, tiempo de 4h, quedando solo como variable de estudio la concentración de $Fe_2(SO_4)_3$. Posteriormente al material pretratado se le realizó de forma paralela, lixiviación con cianuro convencional y lixiviación con cianuro a presión. Las pruebas de lixiviación oxidativa a presión (usando oxígeno) se realizaron en un reactor Parr de 1 litro, con controlador de temperatura Controller Parr 4848, el intervalo de temperatura utilizada fue de 25-70°C., y 0.48 Mpa (70 psi) de presión de oxígeno, con concentraciones de cianuro de 300 mg/L, dando como resultado extracciones de oro menores al 86% y de plata menores al 20%, los cuales pueden deberse al poco tiempo de residencia en la autoclave. Así también se encontró que el pretratamiento utilizado no es muy selectivo para la plata ya que se obtuvieron extracciones menores al 30% en ambas lixiviaciones; más sin embargo los mejores extracciones resultaron del pretratamiento 2 en el cual se utilizó $0.5M$ de $Fe_2(SO_4)_3$, para la lixiviación convencional donde los resultados de extracción de oro muestran las mejores extracciones con porcentajes mayores al 95% oro.

ABSTRACT

This research presents an acid oxidative pretreatment for pressure and conventional leaching cyanidation, in order to enhance extraction of gold and silver in sulfurous matrix minerals. The raw material used was an ore concentrated from "Minas de Oro National" located in Mulattos Mine, municipality of Sahuaripa, Sonora, Mexico. Characterization of ore concentrate was performed by means of Atomic Spectroscopy, Scanning Electron Microscopy, Energy Dispersion x-ray, x-ray Diffraction, fire assay and determination of sulfur, pyrite and quartz were found as main components, keeping occluded large quantities of gold (557 g/ton) and silver (140 g/ton). Ferric sulphate and sulphuric acid reagents were used to oxidize the concentrate ore in 4 hours pretreatment and, parameters used were: 20% solids, particle size sieve, 0.5 M H_2SO_4 , and $Fe_2(SO_4)_3$. After this acid oxidation pretreatment, atmospheric and pressure leaching cyanidation were conducted in a 1 litre reactor. Pressure leaching was performed in a 1 litre reactor equipped with temperature controller, 25-70 °C, and 0.48Mpa (70 psi) of pressure of oxygen and, concentrations of cyanide 300 mg/L, resulting in less than 20% silver and 86% gold extraction, which may be due to short residence in the autoclave. Thus we also found that used pretreatment is not very selective for silver since withdrawals less than 30% in both leaches; however the best extractions were pretreatment 2 which used 0.5M $Fe_2(SO_4)_3$, for conventional leaching showing the best extractions with higher than 95% gold extraction.

DEDICATORIA

Dedico este trabajo a Dios por su sustento y bendiciones cada día, a Él le doy toda la gloria y la honra por otra victoria más en mi vida.

A si también lo dedico a mi esposo e hija por ser mi motor cada día, a mis padres y hermanos Julio y Diego, por su apoyo incondicional.

A todos ustedes gracias por estar en mi vida, los Amo.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN	IV
ABSTRACT	V
LISTA DE FIGURAS.....	IX
LISTA DE TABLAS	XI
AGRADECIMIENTOS.....	XII
CAPÍTULO 1	1
INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
1.1 Introducción	1
1.1.1 La minería en México.....	1
1.1.2 Operación Minera en el Estado de Sonora.....	2
1.2 Objetivo General.....	4
1.3 Objetivos Específicos	5
CAPÍTULO 2.....	6
REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	6
2.1 Lixiviación de oro y plata.....	6
2.1.1 Cianuración	6
2.2 Modelo cinético para la Lixiviación	13
2.3 Minerales refractarios	18
2.4 Tratamientos oxidativos para minerales refractarios.....	19
2.4.1 Tostación.....	20
2.4.2 Oxidación Biológica.....	22
2.4.3 Oxidación química.....	25
2.5 Avances recientes de oxidación-lixiviación para minerales refractarios.....	34
CAPÍTULO 3.....	38
MATERIALES Y MÉTODOS	38

3.1	Material y equipo	38
3.2	Caracterización de la muestra	40
3.3	Etapas del proceso.....	42
3.3.1	Etapa 1: Pretratamiento oxidativo en medio ácido	43
3.3.3	Etapa 2: Cianuración.....	44
CAPÍTULO 4.....		47
RESULTADOS Y DISCUSIÓN		47
4.1	Caracterización del concentrado.....	47
4.2	Oxidación en medio ácido.....	51
4.3	Cianuración convencional.....	58
4.4	Cianuración a presión.....	63
CAPÍTULO 5.....		66
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....		66
5.1	Conclusiones	66
5.2	Recomendaciones.....	67
CAPÍTULO 6.....		68
BIBLIOGRAFÍA		68
ANEXOS		72
Anexo A.	72
Anexo B.	73
Anexo C.	74
Anexo D.	75

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Principales estados productores de oro y plata en México (INEGI, 2014)....	3
Figura 2. Representación de los tipos de lixiviación con agitación (Jara, 2011).....	9
Figura 3. Diagrama de flujo para la lixiviación en montones (Mining & Metallurgy, 2015).....	11
Figura 4. Diagrama de lixiviación in situ tipo gravitacional (izquierda) y forzada (derecha), en ambas se utiliza como lixivante el ácido sulfúrico diluido y como oxidante, aire, férrico o bacterias (Benavente, 2010).....	13
Figura 5. Modelo cinético de núcleo sin reaccionar de tamaño constante (Izquierdo y <i>et al.</i> , 2004).....	14
Figura 6. Partícula en la cual la difusión a través de la capa de producto es la etapa controlante de la cinética (Sohn y Wadsworth, 1986).....	15
Figura 7. Simplificación del mecanismo de bacterias que catalizan las reacciones en la oxidación de sulfuros (Marsden y House, 2006).....	25
Figura 8. Diagrama Eh-pH para el sistema Fe-S-H ₂ O.....	30
Figura 9. Material utilizado en la etapa de oxidación.....	38
Figura 10. Autoclave Parr, utilizada en las pruebas de lixiviación con cianuro a presión.....	39
Figura 11. Material utilizado para las pruebas de cianuración convencional.....	39
Figura 12. Sistema de filtración al vacío y producto obtenido, en cada prueba realizada.....	40
Figura 13. Espectroscopia de absorción atómica, Laboratorio de Metrología, Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia. Universidad de Sonora.....	41
Figura 14. Diagrama de flujo para las etapas de oxidación-cianuración a presión.....	42
Figura 15. Imágenes del proceso de oxidación en medio ácido.....	44
Figura 16. Sistema utilizado para la cianuración convencional en cada prueba.....	46
Figura 17. Autoclave (Parr, 1 L) utilizada en pruebas de cianuración a presión.....	46
Figura 18. Microscopia Electrónica de Barrido y Espectroscopia de Dispersión de Energía de Rayos X del concentrado original.....	48
Figura 19. Equipo de Difracción de Rayos X portátil.....	49

Figura 20. Difracción de Rayos X para el concentrado original, el cual muestra como minerales dominantes a la pirita y cuarzo.....	50
Figura 21. Diseño de pruebas experimentales.....	52
Figura 22. Análisis de la disolución de Fe para cada pretratamiento	53
Figura 23. Análisis de la disolución de Cu para cada pretratamiento.....	53
Figura 24. Microscopia Electrónica de Barrido y Espectroscopía de Dispersión de Energía de Rayos X para el pretratamiento P1	55
Figura 25. Microscopia Electrónica de Barrido y Espectroscopía de Dispersión de Energía de Rayos X para el pretratamiento P2	56
Figura 26. Microscopia Electrónica de Barrido y Espectroscopía de Dispersión de Energía de Rayos X para el pretratamiento P3	57
Figura 27. Extracciones de oro (Au) para cada pretratamiento, empleando la cianuración convencional (20% de sólidos, 300 mg/L de CN ⁻ y tiempo de 12 h)	58
Figura 28. Extracciones de plata (Ag) para cada pretratamiento, empleando la cianuración convencional (20% de sólidos, 300 mg/L de CN ⁻ y un tiempo de 12 h).....	59
Figura 29. Microscopia Electrónica de Barrido y Espectroscopía de Dispersión de Energía de Rayos X para la lixiviación convencional del pretratamiento 2 (Spectrum 2).....	61
Figura 30. Microscopia Electrónica de Barrido y Espectroscopía de Dispersión de Energía de Rayos X para la lixiviación convencional del pretratamiento 2 (Spectrum 4).....	62
Figura 31. Porcentajes de extracción de oro (Au) para cada pretratamiento y lixiviación, (CN ⁻ 300 mg/L, 20% sólidos y tiempo de 1 hora).....	63
Figura 32. Porcentaje de extracción de plata (Ag) para cada pretratamiento y lixiviación (CN ⁻ 300 mg/L, 20% sólidos y tiempo de 1 hora).....	64

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Control cinético para el modelo de núcleo decreciente.....	15
Tabla 2. Pruebas experimentales de medidas de control de velocidad en la reacción fluido-sólido (Marsden y House, 2006).	16
Tabla 3. Datos de la energía de activación para los procesos importantes en la extracción de oro (Marsden y House, 2006).	17
Tabla 4. Parámetros de estudio del pretratamiento oxidativo en medio ácido.....	43
Tabla 5. Condiciones de cianuración convencional.....	45
Tabla 6. Condiciones de cianuración a presión.....	45
Tabla 7. Análisis químico del concentrado por EAA y Ensaye al fuego.	47
Tabla 8. Datos obtenidos por DRX portátil para algunos elementos.	48
Tabla 9. Parámetros utilizados para la etapa 1: Oxidación en medio ácido.....	54
Tabla 10. Porcentajes de azufre para las etapas de oxidación en medio ácido y cianuración.....	65

AGRADECIMIENTOS

Primeramente quiero agradecer a mi Señor Jesús, por sus bendiciones cada día y por darme la oportunidad de seguir superándome, ya que sin su gracia sobre mi nada soy.

Agradezco el apoyo y la comprensión de mi esposo Fabian y mi hermosa princesa Jireh, unas de mis más hermosas bendiciones.

No podría faltar el agradecimiento especial a mi Madre, por su apoyo incondicional, siempre dispuesta a ayudarme y a darme lo mejor de sí.

También se extiende este agradecimiento al programa de becas CONACYT, Minas de oro Nacional y a mi alma mater la Universidad de Sonora por su valioso apoyo para realizar este trabajo.

Así también agradezco grandemente a mi director de tesis Dr. Jesús Leobardo Valenzuela García, por brindarme su apoyo, su tiempo y sobre todo por creer en mí y compartir sus conocimientos conmigo.

A mis sinodales el Dr. Agustín Gómez Álvarez, Dr. Martín Antonio Encinas Romero y asesor externo Dr. José Refugio Parga Torres, les agradezco su valioso apoyo, su tiempo y su confianza.

Agradezco de manera muy especial por contribuir de alguna manera en este proyecto a la Dra. Diana Meza y M. en C. Abraham Mendoza del departamento de geología, al Ing. Juan Jiménez, Kareen Encinas, Sr. Chalupe, Sr. Ramón y a cada uno de mis maestros y compañeros del posgrado en especial a mis compañeros de laboratorio.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 Introducción

1.1.1 La minería en México

El sector minero es de gran relevancia para la historia de México, ya que una de sus más grandes riquezas son la abundancia y la variabilidad de sus minerales.

La minería tiene sus antecedentes desde los tiempos prehispánicos y en la colonia, así como la mitad del siglo XIX y está configurado por tres grandes momentos históricos: El Porfiriato, periodo donde se define en sus componentes principales una nueva fisonomía para las actividades mineras en México; El Movimiento Revolucionario de 1910 y a la constitución de 1917, que establecen las bases jurídicas que hablan de normar la orientación de la minería durante el siglo; La crisis de 1929, que afectó severamente la economía mexicana y puso en evidencia la necesidad de contar con instituciones e instrumentos para llevar adelante una política nacionalista de fomento a esta actividad.

El auge de la minería se registró en los últimos años del siglo XIX y primeros del siglo XX, después de un largo período de estancamiento. En 1907, la crisis económica Norteamericana se extiende hasta México afectando especialmente a la minería. En el año de 1929, la minería continúa siendo una de las industrias más importante del país, generando el 10% del producto interno bruto y constituía la principal industria exportando.

México tiene un importante potencial minero no explotado que constituye su ventaja primordial para el desarrollo de un sector minero competitivo a nivel mundial. El territorio nacional cuenta con ricos depósitos de minerales metálicos: la región argentífera, que comprende parte de los estados de Chihuahua, Durango, Zacatecas, Aguascalientes y Guanajuato; La región con presencia de oro, cobre y molibdeno, abarca los estados de Sonora, Sinaloa y Nayarit; la región rica en plomo, zinc y plata, lo cubren los estados de Chihuahua, Coahuila, Zacatecas, Baja California Sur y San Luis Potosí; y la región con importantes depósitos de fierro se extienden por la Costa del Pacífico, en los estados de Jalisco, Colima, Michoacán, Guerrero, Oaxaca y Durango. Así también cabe destacar a los estados de Coahuila, Puebla, Querétaro y Baja California Sur, pues disponen de importantes depósitos de minerales no metálicos (Muro, 2013).

En la actualidad México se encuentra en el primer lugar en la producción de plata a nivel mundial y se encuentra ubicado entre los diez principales productores de oro. En la Figura 1. Se muestran las estadísticas a noviembre de 2014 de los principales estados productores de oro y plata los cuales son: Sonora (Au 26.7% y Ag 5.9%), Zacatecas (Au 22.2% y Ag 41%), Chihuahua (Au 19.3% y Ag 17.9%), Durango (Au 12.8% y Ag 13.5%), Guerrero (Au 6.8%) y Edo. México (Ag 2%) (INEGI, 2014).

Para ello es necesario llevar a cabo mejoras e innovaciones en los actuales métodos de extracción de metales preciosos para aprovechar mejor los recursos naturales disponibles en nuestro país (Parga y Carrillo, 1996).

1.1.2 Operación Minera en el Estado de Sonora

El Estado de Sonora abarca casi el 10% del territorio nacional, y si tomamos en cuenta que solo el 25% de su extensión ha sido concesionada a la minería, es fácil deducir el enorme potencial minero – económico que le resta.

Sonora cuenta con una gran y variada mineralización y poseedor de una larga historia como estado minero que data de siglos, Sonora es el principal productor de cobre, el único productor de molibdeno, grafito, wollastonita, carbón antracítico, produce el

26.7% del oro del país y es un importante productor de plata, fierro y de minerales no metálicos.

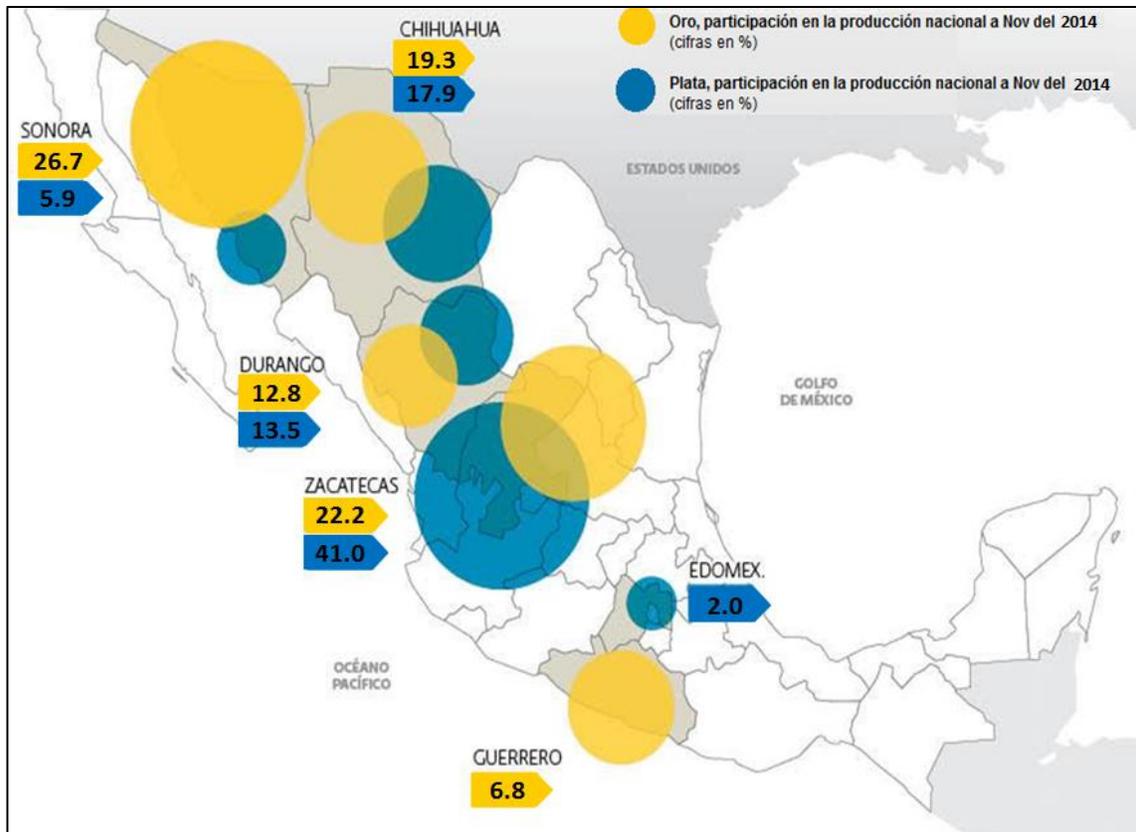


Figura 1. Principales estados productores de oro y plata en México (INEGI, 2014)

La industria minera del Estado en su conjunto, implica a un sector sumamente fuerte y desarrollado, que crece a un ritmo anual promedio del 4% y que en estos tiempos se prepara para recibir nuevas inversiones, pues lejos de alcanzar el punto de saturación, el estado de Sonora ofrece todavía enormes y cuantiosas reservas minerales por descubrirse, razón por las que decenas de empresas exploradoras desarrollan sus proyectos y contribuyen con inversiones hacia la entidad.

Al día de hoy la minería sonorenses se encuentra en el primer lugar en el contexto nacional, con grandes empresas en operación, quedando aún por descubrir grandes riquezas ocultas en nuestro Estado.

En el caso particular de minerales de oro y plata, la mayoría de las minas de oro en Sonora procesan minerales de baja ley que contienen oro diseminado en tamaños de partículas microscópicas, tal y como se trabaja en gran escala en yacimientos tipo carlín. Dicho proceso consiste en apilar grandes montones de mineral, los cuales van desde 100 mil hasta 10 millones de toneladas de material; y lixiviar con una solución de cianuro de sodio que disolverá oro, plata y cualquier otro metal precioso, que después serán recuperados en una planta de recuperación de metales (S.E., 2012).

Ahora bien, buscando mejoras e innovaciones con la finalidad de que nuestro Estado siga siendo el principal productor minero a nivel nacional, en el presente trabajo, se buscó realizar un estudio de minerales refractarios en colaboración con la empresa minera “Minas de Oro Nacional”, ubicada en región de Mulatos Municipio de Sahuaripa, Sonora. En la cual se trabaja con minerales oxidados como materia prima, conteniendo altas leyes de oro. Así también actualmente se han encontrado con la problemática de minerales altos en sílice y sulfuros ocluyendo oro, los cuales son poco rentables debido a sus altos costos en la cianuración y a las bajas recuperaciones que en esta resultan.

Dicha empresa proporcionó, un concentrado refractario de oro, sometido anteriormente a una flotación, la cual tiene como objetivo aumentar la concentración final de oro. Así pues en este estudio se muestran las distintas recuperaciones de oro y plata obtenidas, al someter el concentrado a un proceso que consta de un tratamiento previo de oxidación acida y posteriormente a cianuración tanto convencional como a presión.

1.2 Objetivo General

Estudio de la extracción de oro y plata para un mineral refractario de matriz sulfurosa, en la cual dichos metales se encuentran ocluidos. Debido a esto se realizará un pretratamiento metalúrgico de oxidación en medio ácido y posteriormente se someterá a una cianuración.

1.3 Objetivos Específicos

- Caracterización del concentrado refractario de oro, utilizando varias técnicas con el fin de conocer más a fondo su mineralogía.
- Estudio de los parámetros y variables de la oxidación en medio ácido:
 - Concentración de sulfato férrico
 - Concentración de ácido sulfúrico
 - pH
 - % de sólidos
- Estudio comparativo de cianuración convencional contra cianuración a presión, posterior del pretratamiento oxidativo en medio ácido.
- Análisis de los resultados y determinación de los mejores parámetros para el tratamiento de dicho concentrado empleado en el presente estudio.

CAPÍTULO 2

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

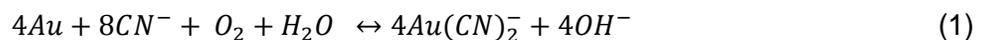
2.1 Lixiviación de oro y plata

2.1.1 Cianuración

El primer trabajo bien documentado fueron los estudios de Scheele sobre la solubilidad del oro en soluciones de cianuro que datan de 1783 en Suecia. La química oro - cianuro se estudió activamente a mediados del siglo XIX en Inglaterra por Faraday, Alemania (Elsner) y Rusia (Elkington y Bagration). Alrededor de 1840, Elkington obtuvo una patente por el uso de soluciones de cianuro de potasio para la galvanoplastia de oro y plata.

Elsner lideró la evaluación del papel del oxígeno en la disolución del oro mediante soluciones de cianuro. La “Ecuación de Elsner”, que describe la extracción del oro del mineral mediante el cianuro, se conoció en 1846 (Logsdon *et al.*, 2001).

El proceso de cianuración es el más ampliamente utilizado para la extracción de oro y plata a partir de sus minerales. Este proceso convencional utiliza oxígeno que se encuentra en el aire como oxidante y al ion CN^- como agente acomplejante. Este método consiste en disolver el oro y la plata fácilmente en una solución acuosa diluida de cianuro de sodio, con relativa facilidad si se mantienen condiciones oxidantes favorables (Salinas *et al.*, 2004).



Las patentes del proceso de cianuración para metales preciosos fueron establecidas por los químicos escoceses John S. McArthur y los hermanos Robert W. y William Forrest en 1887, el cual consiste en el uso de la disolución del cianuro y la

precipitación por medio del zinc. Sin embargo, existían patentes anteriores en los Estados Unidos relacionadas con la lixiviación con cianuro, como lo fueron de Rae en 1869 y la recuperación a partir de soluciones cloradas utilizando carbón vegetal por Davis en 1880.

La primera planta de cianuración a escala comercial comenzó a funcionar en la Mina Crown en Nueva Zelanda en 1889, y hacia 1904 los procesos de cianuración también estaban en marcha en Sudáfrica, Australia, Estados Unidos, México y Francia. Por consiguiente, a comienzos de siglo, el uso del cianuro para extraer oro de mineral de baja ley ya era una tecnología metalúrgica plenamente establecida (Logsdon *et al.*, 2001).

En la actualidad el proceso de la cianuración de oro y plata se ha mantenido como una opción factible para el tratamiento de menas de dichos metales, puesto que el proceso es simple y económico, más sin embargo alguno de sus debilidades, son su lenta velocidad de reacción y la deficiencia de la lixiviación de ciertos minerales conocidos como refractarios.

Se han desarrollado varios métodos disponibles para la lixiviación con cianuro de minerales con valores metálicos de oro, los cuales se nombran en orden decreciente según su importancia comercial (Marsden y House, 2006):

- Lixiviación agitada
- Lixiviación en terreros (Dump leaching) o montones (heap leaching)
- Lixiviación con cianuro intensiva
- Lixiviación en tanques
- Lixiviación in situ

La elección entre estos métodos depende principalmente del tamaño de partícula, recuperación, capital, costos de operación y la velocidad de disolución en cada caso.

Lixiviación agitada. Esta técnica es utilizada desde hace más de 200 años. Dicho proceso requiere que el mineral esté finamente molido, aumentando el área expuesta. La agitación disminuye el espesor de la capa límite y maximiza el área de la interfase

gas-líquido. Se utiliza preferentemente para minerales no porosos o que produzcan gran cantidad de finos y especialmente en la disolución de especies que requieren drásticas condiciones de operación. Se aplica a minerales de leyes altas, que justifican la molienda, o bien a concentrados o calcinas de tostación, que por sus menores volúmenes permiten justificar el gasto de una agitación, a cambio de una mayor recuperación y de un menor tiempo de proceso.

Durante la agitación se logran tres objetivos.

- Dispersar los sólidos en una emulsión formando una suspensión homogénea
- Dispersar burbujas de gas en la solución
- Acelerar velocidades de disolución, incrementando la transferencia de masa

La agitación se realiza por medios mecánicos o usando aire, en reactores conocidos como “tanques Pachuca”. Ver Figura 2.

Las ventajas de la lixiviación por agitación son:

- Se obtienen mayores recuperaciones
- La cinética de disolución es más rápida
- Es posible una gran automatización
- Se minimizan problemas de finos

Como desventajas se encuentran:

- Altos costos de inversión y operación
- Requiere de molienda y separación sólido-líquido

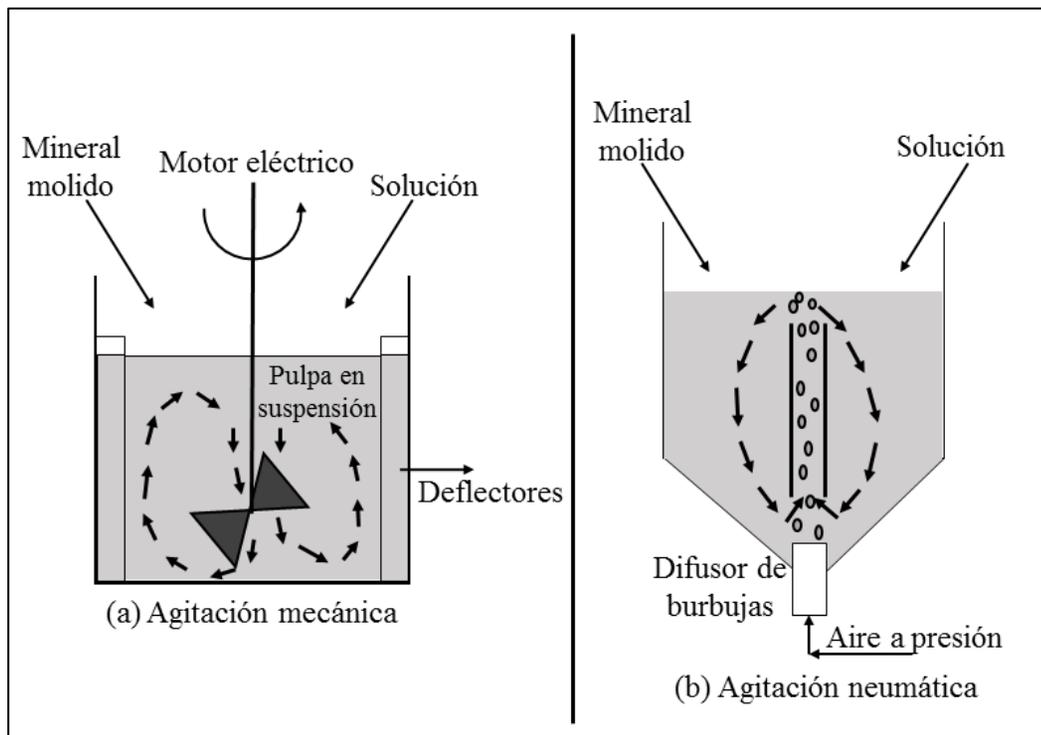


Figura 2. Representación de los tipos de lixiviación con agitación (Jara, 2011)

Lixiviación en terreros o montones. Este proceso se aplicó por primera vez a escala comercial en 1971 en la mina Carlín (Nevada). Dicho proceso implica el apilamiento del mineral en una "pila" con una almohadilla impermeable, regando el mineral durante un período prolongado de tiempo (semanas, meses o años) con una solución química para disolver el metal de interés, y recogiendo la solución enriquecida, ya que se filtra hacia fuera desde la base de la pila. Actualmente es un proceso controlado mediante el cual un mineral complejo o de bajo grado se amontona en ascensores cortos (menos de 10 m en la mayoría de los casos), por lo general aplastado y con frecuencia aglomerado, en un sistema de contención cuidadosamente preparado y con un riego controlado de la solución para extraer la cantidad óptima del metal encontrado en el mineral (generalmente cobre, oro, plata, uranio y níquel). Este proceso de lixiviación en montones revolucionó la producción de oro en los Estados Unidos, Perú y otros países en la década de 1970 y 1980. Este proceso ha demostrado ser un método viable y de bajo costo para las operaciones mineras, en el cual actualmente se conoce como una

tecnología bien establecida y que continúa creciendo, contando así con numerosas ventajas y desventajas como:

Ventajas:

- No es necesaria la separación sólido / líquido después del proceso
- Permite operaciones de tajo abierto
- Sin disposición de relaves y sin decantación a contracorriente
- Bajos costos de capital y de operación
- Rápida instalación
- Equipo y proceso simple
- Rendimiento aceptable
- Se aplica a minerales de baja ley
- Se requieren bajos niveles de energía
- Integración con otras opciones de tratamiento

Desventajas

- Baja recuperación de valores
- falta de eficiencia y control metalúrgico
- Cinética de disolución lenta
- Ocupación de grandes dimensiones
- Tiempos largos de reacción
- Los riesgos de la cama de permeabilidad aumentan conforme progresa el proceso, poniendo en riesgo el medio ambiente que lo rodea

El éxito de cualquier operación de lixiviación en montones se ve afectada por las operaciones unitarias implicadas en el proceso. Lixiviación en montón consiste en la preparación de la alimentación (trituration y aglomeración), diseño del montón y la construcción, la distribución solución y recuperación de metales. Un diagrama de flujo de lixiviación en montón típico se muestra en la Figura 3 (Dhawan *et al.*, 2012).

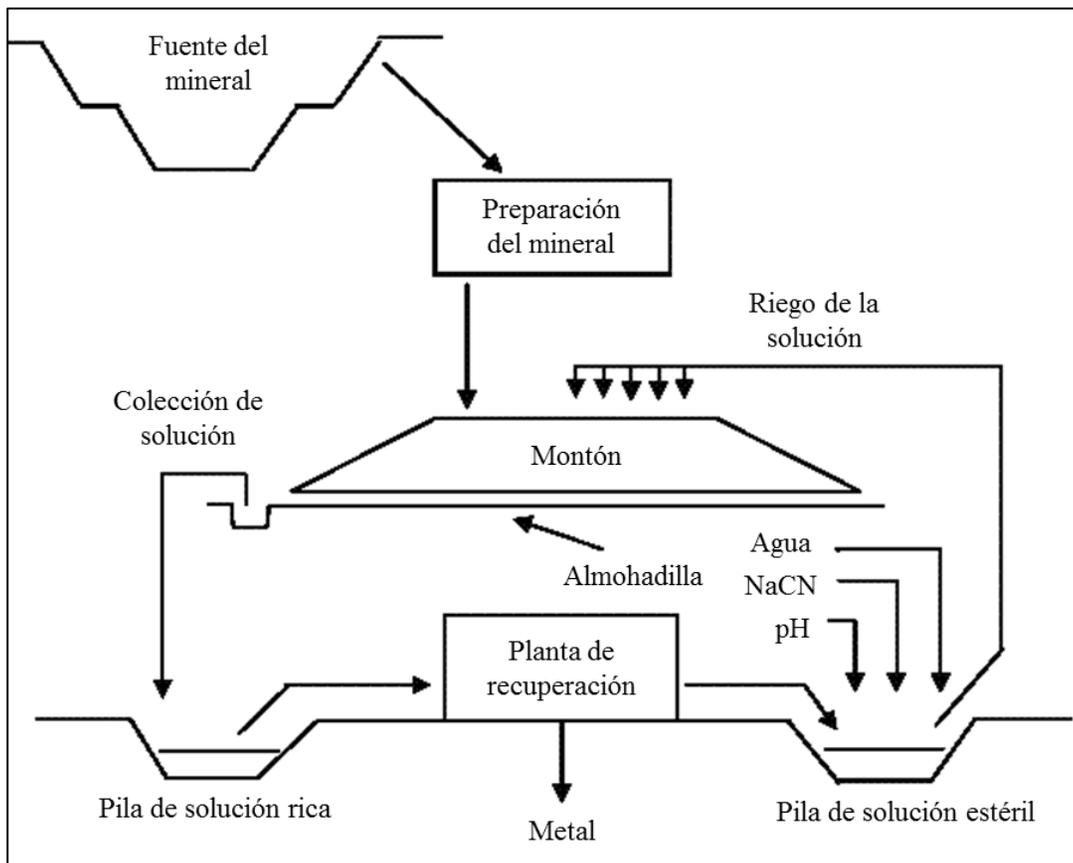


Figura 3. Diagrama de flujo para la lixiviación en montones (Mining & Metallurgy, 2015)

Lixiviación intensiva con cianuro. Utiliza altas concentraciones de reactivos, principalmente cianuro y oxígeno, la temperatura y/o presión a menudo es elevada, a velocidad de la disolución de oro. Esta tecnología es aplicada a los materiales de altas concentraciones, los cuales puedan justificar el costo de tratamiento, ya que no son susceptibles para el tratamiento por cianuración convencional por cualquiera de las siguientes razones:

- El material contiene oro grueso, el cual requiere tiempos de lixiviación inaceptablemente largos en condiciones de cianuración convencional.
- Alguno o todo el oro se encuentre bloqueado en minerales solubles en cianuro (sulfuros), cuya velocidad de disolución se incrementa a altas concentraciones de cianuro y oxígeno.

- El oro se encuentra asociado con otros minerales que interfieren con la práctica estándar de cianuración, por ejemplo, telurio y mercurio.

Se han encontrado diversas ventajas en el uso de cianuración intensiva sobre otros procesos, tales como el uso de la amalgamación de concentrados de flotación. Estas ventajas incluyen disolución más rápida de oro, la reducción de riesgos de seguridad y menos peligro para la salud.

Lixiviación en tanques. Se realiza generalmente en grandes estructuras de madera o de hormigón (pilas), tanques de acero o puede realizarse mediante lixiviación en pilas, donde el montón puede ser inundado. En cualquier caso, el mineral está completamente inmerso en la solución de lixiviación, ya sea durante todo el ciclo de lixiviación o para porciones de la misma. Aportando como ventaja, humedecer de manera eficiente todas las superficies del mineral a ser lixiviación y ayudando al transporte de masa. Las ventajas propuestas son que la canalización de soluciones y el desarrollo de zonas muertas, que pueden ser experimentados durante la lixiviación en tanques. Dicho proceso es poco utilizado, debido al alto costo asociado con el capital de construcción. Sin embargo, el método fue empleado en plomo (Dakota del Sur, Estados Unidos) durante unos 100 años hasta que la operación cerró en el año 2000 (Marsden y House, 2006).

Lixiviación in situ (en el lugar). Consiste en la aplicación de soluciones directamente al mineral que está ubicado sobre el yacimiento, sin someterlo a labores de extracción minera. Debido a sus bajos costos de inversión, se considera una técnica factible para la recuperación de metales desde materiales de muy baja ley, no explotables económicamente por otros métodos. Este tipo de lixiviación se lleva a cabo de manera gravitacional donde el yacimiento a tratar se encuentra cerca de la superficie y sobre el nivel de las aguas subterráneas, o de manera forzada, debido a que el mineral se encuentra por debajo del nivel del agua, ver Figura 4, y en cuyo caso se hace uso de la permeabilidad interna de la roca y de las temperaturas y altas presiones que se generan a varios cientos de metros de profundidad (Benavente, 2010).

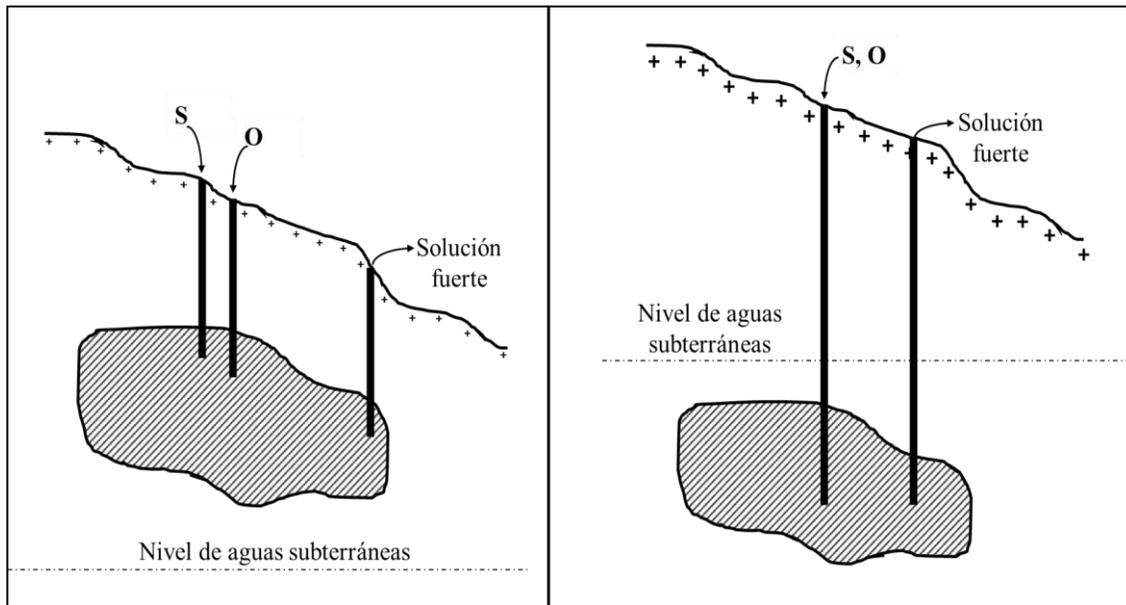


Figura 4. Diagrama de lixiviación in situ tipo gravitacional (izquierda) y forzada (derecha), en ambas se utiliza como lixivante el ácido sulfúrico diluido y como oxidante, aire, férrico o bacterias (Benavente, 2010)

2.2 Modelo cinético para la Lixiviación

Casi sin excepción, los procesos controladores de la cinética en sistemas hidrometalúrgicos, son heterogéneos, es decir que involucran reacciones en interfaces, tal es el caso de la lixiviación donde se pueden encontrar fases sólidas en contacto con reactivos en solución acuosa, además de gases como el oxígeno.

En este tipo de sistemas la geometría de las partículas es muy importante, ya que causan una gran influencia durante el proceso, debido a que las velocidades de reacción se relacionan tanto con la superficie total, como el sitio de reactivos por unidad de área que se encuentran disponibles en la reacción.

En la técnica de lixiviación selectiva de los metales preciosos de minerales y concentrados sulfurados, se puede deducir al modelo de núcleo decreciente (planteado por Yagi y Cunii en 1955), debido a que en la superficie de la partícula sólida con una suposición de geometría esférica, se pone en contacto con la fase acuosa produciendo

primero una reacción química, y después la zona de reacción se desplaza hacia el interior del sólido, en cual se asemeja al encogimiento de un núcleo que contiene material sin reaccionar, dejando a través del material convertido, solo material inerte (producto poroso), como se ilustra en la Figura 5.

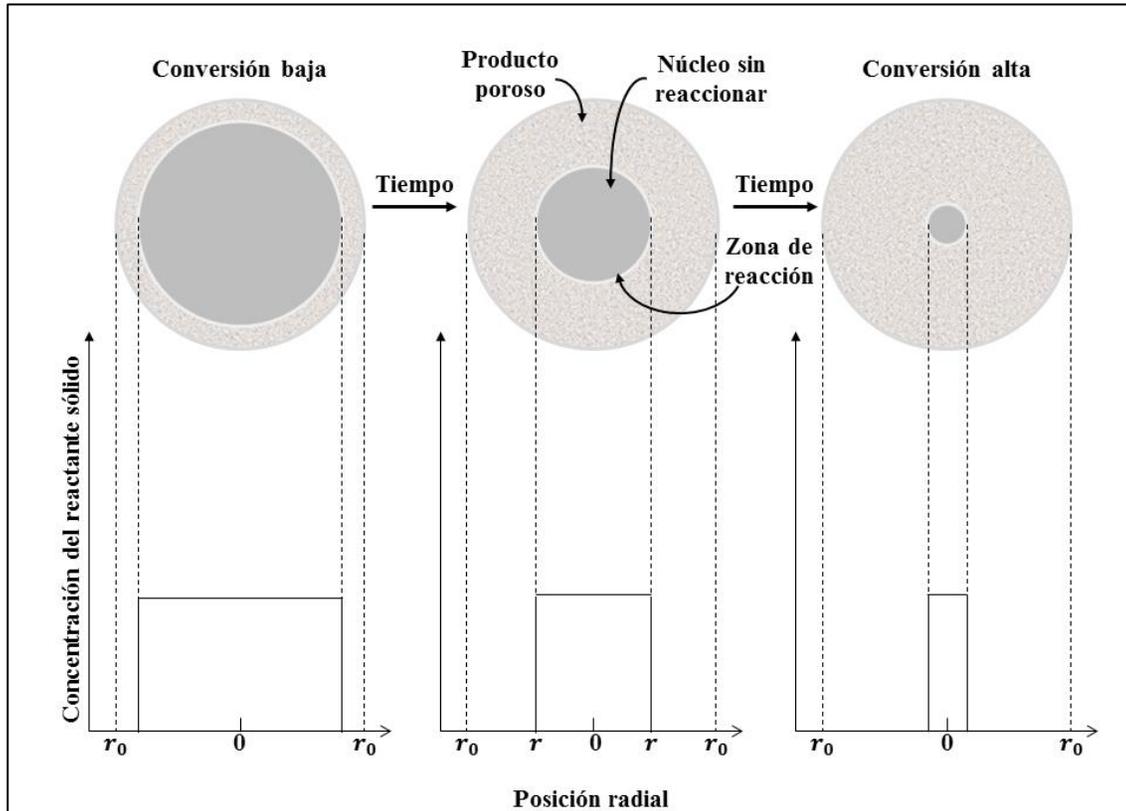


Figura 5. Modelo cinético de núcleo sin reaccionar de tamaño constante (Izquierdo y *et al.*, 2004)

Para este modelo de núcleo decreciente, la reacción cinética general en la cual interviene el área de la superficie, es para el caso de una reacción de primer orden:

$$\frac{dn}{dt} = -ACk_0k' \quad (2)$$

Donde A es el área superficial del sólido, C la concentración de la solución, k' la constante de rapidez y k_0 la concentración de sitios superficiales potencialmente reactivos.

Ahora bien, el modelo de núcleo decreciente se puede presentar por tres cinéticas de control, las cuales son presentadas en la Tabla 1.

Tabla 1. Control cinético para el modelo de núcleo decreciente.

Ecuación	Cinética de Control
$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = kt$	Reacción química
$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = \frac{2VDC}{\sigma r_0^2} t$	Difusión a través de la capa de producto
$\frac{\sigma\delta}{D_s}\alpha + \frac{3\sigma r_0}{2D'} \left[1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{2/3} \right] + \frac{1}{k'_0} [1 - \alpha]^{1/3} = \frac{3CVt}{r_0}$	Control mixto

Tal resultado neto de un núcleo no reaccionado que se reduce, con una capa reaccionada de difusión rodeándolo, tal y como se muestra en la Figura 6. El radio original es r_0 y el radio del núcleo que se encoge es r .

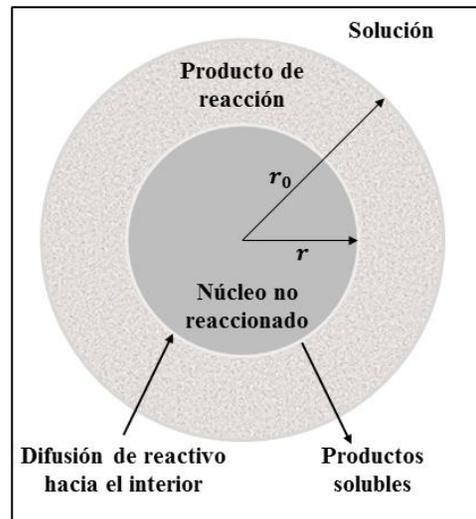


Figura 6. Partícula en la cual la difusión a través de la capa de producto es la etapa controlante de la cinética (Sohn y Wadsworth, 1986)

La constante de velocidad para cualquier reacción debe expresarse en forma de la ecuación de Arrhenius,

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3)$$

Para reacciones químicas controladas, el valor de E_a es grande, típicamente, más alto que 40 kJ/mol, mientras que para las reacciones controladas por transporte de masa la energía de activación es pequeña, entre 5 y 20 kJ/mol (Marsden y House, 2006).

El control del proceso puede determinarse mediante el efecto de las variables, tales como la temperatura y tamaño de partícula, como se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2. Pruebas experimentales de medidas de control de velocidad en la reacción fluido-sólido (Marsden y House, 2006).

Factor	Control por reacción en superficie	Control por difusión	Control por transferencia de masa
Incremento en el flujo de fluido	No afecta	No afecta	Incrementa la velocidad de reacción
Cambio de Temperatura	40-400 kJ/mol	5-20 kJ/mol	5-20 kJ/mol
Cambio del tamaño de partícula	Para sólidos sin poros, la cinética es proporcional al tamaño; para los sólidos que son porosos o los poros se desarrolla durante la reacción, el tamaño no afecta sobre la cinética.	El tiempo de reacción es proporcional al tamaño.	El tiempo de reacción es proporcional al $tamaño^n$, donde $1 < n < 2$

La Tabla 3 muestra los datos de la energía de activación para una serie de reacciones de interés en la hidrometalurgia del oro. También se puede ver que las reacciones de

extracción de oro más importantes, cuentan con un rango de energías de activación que indica el control por transporte de masa.

Tabla 3. Datos de la energía de activación para los procesos importantes en la extracción de oro (Marsden y House, 2006).

Proceso	Energía de activación (kJ/mol)	Etapas limitantes de velocidad
Disolución de oro		
- Atmosférica	2-20	Transferencia de masa de O_2 o CN^-
- Intensiva (alto CN, O_2)	60	Reacción química
Adsorción de oro en carbón	11-16	Control por difusión en la capa de productos
Precipitación con zinc	13-16	Transporte de masa
Oxidación de sulfuro	30-70	Reacción química (baja T) Transferencia de O_2

2.3 Minerales refractarios

Los minerales de oro y plata se clasifican como refractarios cuando una porción significativa de estos metales no se puede extraer eficientemente usando métodos convencionales.

Los depósitos de minerales refractarios se clasifican geoquímicamente como minerales sedimentarios, es decir que tienen oro libre incluido, y minerales hidrotérmicos, en los que el oro está asociado con sulfuros carbonosos y compuestos de sílice. Ambos depósitos se consideran de difícil recuperación. El término refractario define también a los minerales de oro y plata cuya recuperación por el proceso de cianuración convencional es baja (< 60 %) (Parga y Carrillo, 1996).

Este tipo de menas refractarias incluyen minerales que contienen sulfuros metálicos, mencionando algunos ejemplos se encuentran los minerales de sulfuros de hierro (pirita, pirrotita, marcasita), minerales complejos como son los de hierro y arsénico (arsenopirita, calcopirita), en los cuales se pueden encontrar pequeñas partículas encapsuladas de valores metálicos, que no son accesibles por el método de cianuración, o en el caso de los minerales de cobre que consumen cantidades considerables de reactivo lo cual resultan pérdidas económicas para la operación. Otros tipos de menas refractarias incluyen los minerales con materia carbonosa, las cuales afectan de manera importante las extracciones de oro debido a que precipitan los iones de aurocianuro durante la lixiviación (Fraser *et al.*, 1991).

Los concentrados refractarios de oro también son sometidos a tratamientos piroquímicos de tostación, calcinación y fusión para lograr la oxidación y reducción de sus componentes, acarreado problemas de baja recuperación, prolongados periodos de tratamiento, contaminación al medio ambiente, alto consumo de reactivos, alto costo operativo; entre otros.

El conocimiento del uso de otras tecnologías para el tratamiento de los llamados concentrados refractarios nos ayudará a reducir y/o a minimizar dichos problemas (Arias *et al.*, 2005).

Así también, cabe mencionar que otras posibles causas de refractabilidad en los minerales son las siguientes (Petruk, 1989, Marsden y House, 2006):

- Insolubilidad de los minerales auríferos, como teluros, auroestibnitas y maldonitas, así como de compuestos formados durante la tostación reductora de minerales de plomo, antimonio y arsénico.
- Formación de capas de óxido y de compuestos de hierro, plomo, arsénico y antimonio alrededor de las partículas de oro y plata durante algunos procesos de extracción. Estas capas o películas inhiben la disolución de metales preciosos en soluciones de cianuro.
- Descomposición de minerales asociados, tales como pirrotita, covelita y calcocita, en compuestos complejos que consumen cianuro y que disminuyen la acción de disolución del oro por el cianuro al consumir el oxígeno durante la descomposición de dichos metales.
- Presencia de minerales de carbón amorfo o materia carbonácea confiere propiedades de pre-depositación, es decir, el carbón adsorbe el oro disuelto durante la cianuración dificultando la extracción del metal.

2.4 Tratamientos oxidativos para minerales refractarios

Los procesos oxidativos se pueden usar como un pretratamiento para minerales de sulfuros, carbonosos, teluros y concentrados con el objetivo de aumentar la extracción de oro mediante técnicas de procesamiento hidrometalúrgico estándar, por lo general de cianuración. Estos métodos se aplican cuando el tratamiento directo por cianuración da recuperación de oro inaceptablemente baja o no se encuentra económicamente viable, para una de las siguientes razones (Marsden y House, 2006):

- El oro se encuentra ocluido en los minerales de la ganga, particularmente sulfuros, y no puede ser liberado adecuadamente, e incluso utilizando molienda fina.

- El oro se produce con minerales que consumen grandes cantidades de reactivos poco factibles para el proceso. Ejemplo: pirrotita, marcasita y arsenopirita.
- Oro en material carbonáceo, el cual adsorbe el oro durante la lixiviación, produciendo así bajas recuperaciones del metal.
- Cualquier combinación de las tres.

La mayoría de los desarrollos en el tratamiento de minerales de oro y plata refractarios se han dado en procesos de oxidación hidrometalúrgica, básicamente en tres áreas: en la oxidación hidroquímica u oxidación atmosférica en medio ácido o alcalino, en la oxidación biológica o bioquímica y, la que ha tenido mayor futuro, en la oxidación a presión con temperaturas altas, también en medio ácido o alcalino (Parga y Carrillo, 1996).

El pretratamiento oxidativo tiene como objetivo, como la misma palabra lo dice, oxidar a los minerales sulfurosos o telurados en los cuales se encuentren ocultos los metales de interés, así de esa manera preparar el camino dentro del mineral (ya poroso) para que la solución lixivante pueda tomar libremente dichos valores.

2.4.1 Tostación

Este es el proceso más ampliamente utilizado en el tratamiento de minerales refractarios de oro y plata, en el cual al ser sometido el mineral, este hace desprendimiento de azufre, produciendo una calcina porosa que puede tratarse por cianuración (Parga y Carrillo, 1996).

La 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 (Habashi, 1999).

El principal objetivo de la tostación es liberar el oro íntimamente asociado a los minerales sulfurosos y telurados y así aumentar la extracción del oro durante la lixiviación con cianuro. 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 cargada. 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).

Mas sin embargo esta práctica no se considera atractiva debido a la generación de SO₂. La tostación y su posterior recuperación de los metales preciosos es muy sensible a la presencia de contenidos de antimonio y plomo en el concentrado, ya que estos elementos reducen la permeabilidad de la calcina. Además, este proceso genera gases, con contenido de azufre, arsénico, antimonio y mercurio, los cuales contaminan al medio ambiente. Estos gases pueden procesarse para la producción de ácido sulfúrico y trióxido de arsénico; pero dichos procesos y su control resultan bastantes costosos (Parga y Carrillo, 1996).

A pesar de esto, la tostación no se considera una tecnología obsoleta, pues es preferida cuando se trabaja con minerales carbonáceos. Debido a ello, este método se ha estado actualizando para disminuir sus desventajas (Demopoulos y Papangelakis, 1989).

Retomando lo anterior, se resalta que la tostación no solo es utilizada para realizar oxidación, sino que también cumple con cualquiera de los siguientes objetivos (Sohn y Wadsworth, 1986):

- *Tostación oxidante* para quemar el azufre de los sulfuros u óxidos metálicos y reemplazarlos total o parcialmente con oxígeno en la red cristalina.
- La tostación magnetizante efectúa la reducción controlada de hematita a magnetita, permitiendo así la concentración de la mena mediante separación magnética.
- *Tostación sulfatante* para convertir sulfuros y óxidos metálicos en sulfatos, generalmente antes de la lixiviación. Ésta es, en especial, valiosa para las menas de manganeso y uranio.

- *Tostación clorante* para convertir ciertos metales en sus cloruros volátiles.
- *Tostación carburizante* para preparar metales refractarios o calcinados para cloración, como lo es el caso de menas de titanio y circonio.
- *Tostación en presencia de carbonato de sodio* para extraer de sus menas elementos refractarios, tales como cromo, mediante la formación de compuestos solubles lixiviables como el cromato de sodio.
- *Tostación segregante o clorometalización* para aislar partículas metálicas de la roca matriz sobre una superficie reductora. Ésta es particularmente útil para el beneficio de las menas oxidadas de cobre y de cobre-níquel, durante la volatilización de los cloruros con HCl, seguida por la descomposición en estado metálico sobre una superficie carbonácea. Las menas de metales como antimonio, bismuto, cobalto plomo, oro, paladio, plata y estaño, los cuales forman cloruros u oxiclорuros volátiles, pueden responder a la tostación segregante.
- *Tostación volatilizante* para eliminar otros metales con óxidos metálicos tales como As_2O_3 , Sb_2O_3 o ZnO , los cuales pueden condensarse en la parte más fría del tostador. En la preparación de minerales de bismuto a veces se usa una tostación volatilizante a temperaturas cuidadosamente controladas, para eliminar el arsénico y al antimonio como óxidos.
- *Tostación reductora* para convertir óxido a metal dentro de una matriz compleja, previamente a la lixiviación o a la fusión.
- *Tostación con sinterización* o con soplado para modificar las características físicas de la mena o del concentrado. Esto cubre generalmente operaciones de aglomeración y la peletización como en la aglomeración de menas de hierro.

2.4.2 Oxidación Biológica

La oxidación biológica se ha utilizado, sin darse cuenta, a escala comercial desde la década de 1900, en la lixiviación de minerales de cobre de baja ley. No fue sino hasta mediados de la década de 1950 que se conoció el efecto que las bacterias producían en las reacciones de oxidación de minerales (Marsden y House, 2006).

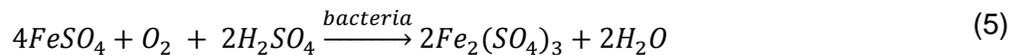
La aplicación de esta técnica al tratamiento de menas refractarias es un concepto relativamente nuevo en comparación con la tostación y la oxidación química, y se está estableciendo rápidamente como una alternativa viable. A través de ensayos comparativos se ha podido demostrar que la bio-oxidación iguala e, incluso, supera a estos procedimientos en términos de recuperación de metal en cianuración y de la economía del proceso (Iglesias *et al.*, 1998).

La acción de la bacteria cataliza las reacciones de oxidación del mineral, las principales especies involucradas en la oxidación de los minerales sulfuros como: pirita, arsenopirita y calcopirita, son las bacterias *Thiobacillus ferrooxidans* y *Thiobacillus thiooxidans*; éstas bacterias producen 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) (Iglesias y Carranza., 1994).

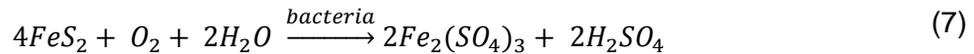
La biolixiviación puede seguir dos mecanismos: el mecanismo de contacto directo, que requiere un íntimo contacto físico entre la bacteria y el mineral a lixiviar, y el de contacto indirecto en el que el sulfuro es oxidado por el ion férrico que la bacteria genera. En el mecanismo de contacto indirecto se pueden distinguir dos fenómenos. Por una parte, el ion Fe (III) oxida al sulfuro metálico, según la ecuación química general:



Donde M es el metal. El Fe (II) y el azufre elemental producido en la Ec. 4 son oxidados por las bacterias a Fe (III) y ácido sulfúrico respectivamente, según:



En el caso particular de la pirita, el ataque se realiza casi exclusivamente, a través de un mecanismo de contacto directo según la Ec. (7):



En general, la biolixiviación presenta grandes ventajas frente a los demás pretratamientos, ya sean piro o hidrometalúrgicos. Se trata de una alternativa con un bajo costo de reactivos y de instalaciones. Se realiza en condiciones de presión atmosférica y temperatura moderada, lo que provoca un abaratamiento adicional en los costos de operación y un menor impacto ambiental. Sin embargo, la biolixiviación de estas menas requiere tiempos de operación del orden de días, para conseguir una extracción de oro, en el posterior proceso de cianuración, del orden del 90 %. Esta cinética tan lenta influye negativamente en los costes de operación. Por este motivo, es deseable mejorar la velocidad del proceso para extender su aplicación a nivel industrial (Iglesias *et al.*, 1998).

En la siguiente figura se muestra el mecanismo generalizado y simplificado para bacterias que catalizan la oxidación de sulfuros. En las cuales se muestran los mecanismos tanto directo como indirecto antes mencionados.

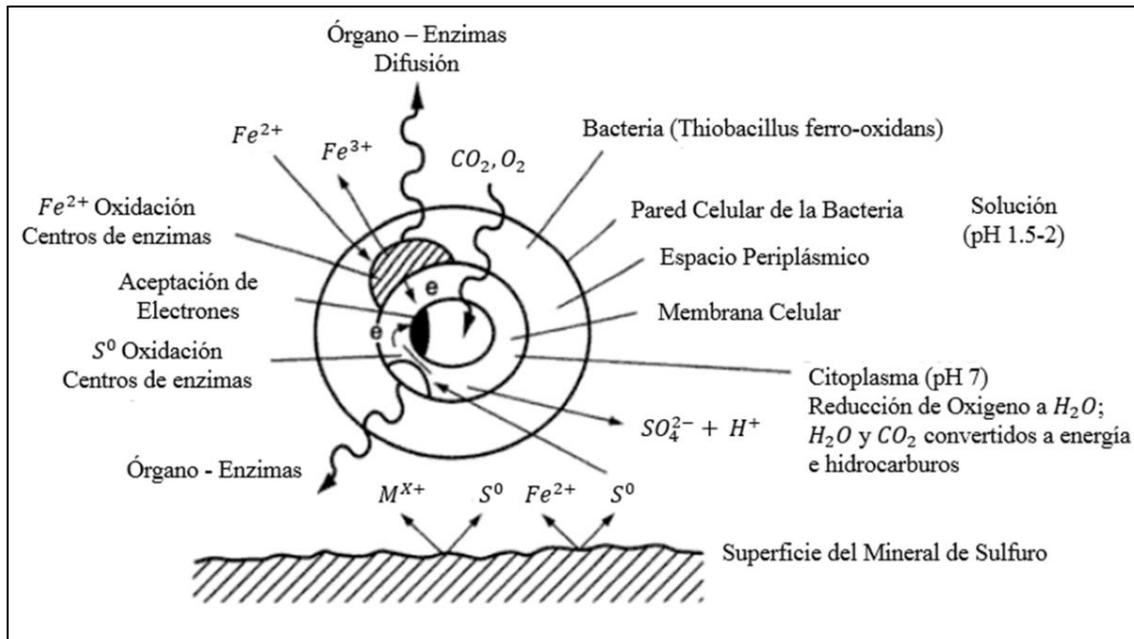


Figura 7. Simplificación del mecanismo de bacterias que catalizan las reacciones en la oxidación de sulfuros (Marsden y House, 2006)

2.4.3 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 (Quiroz *et al.*, 2010).

En la ausencia de un oxidante, la mayoría de los minerales de sulfuro se descomponen muy lentamente en solución acuosa sobre un amplio rango de pH y en condiciones atmosféricas y son estables para todos los fines prácticos. La descomposición se puede llevar a cabo rápidamente al aumentar el potencial oxidante de la solución, la cual se puede lograr mediante la adición de un adecuado oxidante, tal como oxígeno, cloro o ácido nítrico y en caso muy necesario, mediante la elevación de temperatura y/o presión.

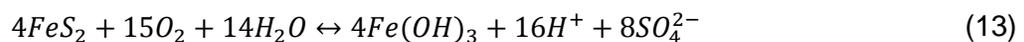
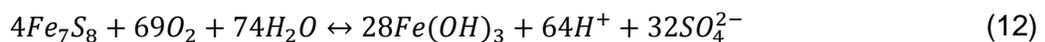
La oxidación a baja presión es una de las alternativas de oxidación más comunes, Se sabe que el oxígeno disuelto en solución bajo condiciones ambientales es capaz de oxidar algunos minerales de sulfuro y puede ser viable debido a su simplicidad y su

bajo costo. Pre-aireación antes de la lixiviación con cianuro puede ser utilizada para oxidar minerales como pirrotita y marcasita (el oro se encuentra de manera superficial), sin embargo este tratamiento no es adecuado para minerales donde el oro se encuentra íntimamente asociado con el mineral.

La reducción de oxígeno a agua puede proceder a través de varios caminos, como:



La Ec. (8), representa la reacción de reducción más importante en la superficie de los minerales de sulfuro y procede lentamente bajo condiciones atmosféricas. La pirita, arsenopirita y calcopirita son relativamente estables y se oxidan a hidróxido de Fe (III) a un pH aproximado de 2:



La oxidación se realiza generalmente en el intervalo de pH 8 a 11, aunque el pH no parece ser crítico. La mayoría de las operaciones que utilizan un paso pre-aireación ajustan el pH cercano al requerido para su posterior cianuración (Marsden y House, 2006).

La oxidación a alta presión se ha convertido en la mejor opción para la oxidación de los minerales refractarios, con muchas ventajas con relación al proceso de tostación. Tanto las menas como los concentrados pueden procesarse por oxidación a presión sin causar contaminación del medio ambiente debido a las emisiones de gases, como

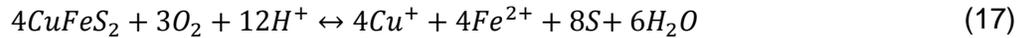
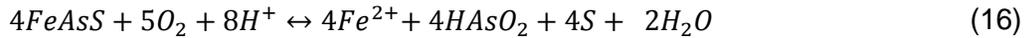
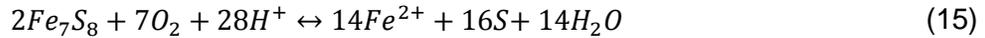
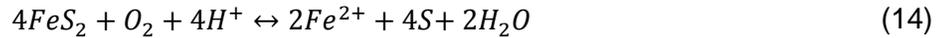
SO₂ y arsénico (Parga y Carrillo, 1996). Esta trabaja a temperaturas entre 170 - 225 °C, presiones totales de 1.1 – 3.2 Mpa y presión parcial de oxígeno de 0.35 – 0.70 Mpa, alcanzando la oxidación completa de los sulfuros y la liberación del oro y la plata en un tiempo de 1 - 3 horas (Weir y Berezowski, 1991).

Comparado con el proceso de tostación, el procedimiento de oxidación a presión se maneja como un pretratamiento a la cianuración, encontrándose las siguientes ventajas: elevados porcentajes de extracción de oro de los concentrados oxidados, altas recuperaciones de oro de los minerales o concentrados, es selectivo con respecto a impurezas tales como antimonio, arsénico, plomo y mercurio, ofrece una gran facilidad de manejo y de tratamiento de las impurezas y por tanto, menor impacto ambiental.

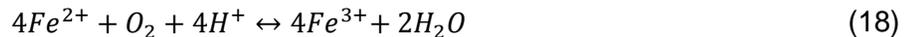
Este procedimiento se puede llevar a cabo tanto en medio alcalino como en medio ácido; sin embargo, este último ha sido el más desarrollado para aplicaciones comerciales. En el proceso alcalino, los contenidos de azufre y arsénico se solubilizan completamente como sales de sulfatos de sodio y arseniatos, mientras el hierro se obtiene como un residuo de hematita. Las ventajas de esta ruta son el empleo de menores temperaturas de oxidación y la aparición de menos problemas de corrosión en las autoclaves. Al parecer, el procedimiento no ha sido atractivo debido a los altos costos del reactivo empleado y subproductos contaminantes (Parga y Carrillo, 1996).

La oxidación ácida a alta presión tiene como principal ventaja su rapidez de descomposición, utilizando el oxígeno como principal oxidante. En las especies de Fe (III) que se forman también juegan un rol muy importante en la oxidación. Este tipo de oxidación es llevada a cabo en recipientes capaces de resistir temperaturas y presiones elevadas, llamados comúnmente autoclaves.

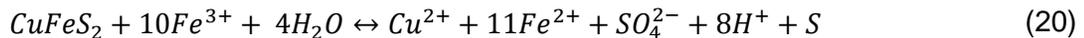
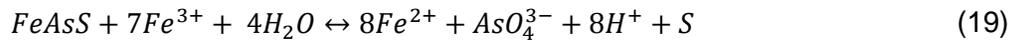
En condiciones fuertemente ácidas (pH por debajo de 2), en temperaturas por encima de 100°C y por debajo de aproximadamente 170°C y en presencia de oxígeno disuelto, las principales reacciones de oxidación para la pirita, pirrotita, arsenopirita, y calcopirita son las siguientes:



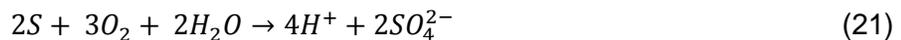
Además, las especies de Fe (II), pueden ser oxidadas a Fe (III) en estas condiciones:



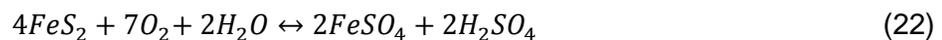
La especie de Fe (III) actúa como un agente fuertemente oxidante, que puede ayudar en la oxidación de sulfuro, como se muestra en el siguiente ejemplo:

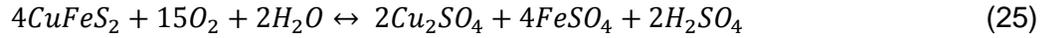
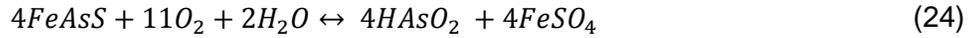
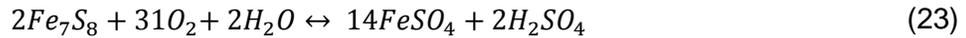


En dichas reacciones de oxidación de sulfuros (Ec. 14 a 20) se obtiene como producto azufre elemental, el cual es conveniente ser eliminado para evitar el recubrimiento de las partículas de sulfuro sin reaccionar y la aglomeración del azufre, ya que estos pueden reducir la eficiencia de la oxidación, disminuir la extracción de oro, y aumentar el consumo de cianuro. Esto se logra mediante la operación a temperaturas por mayores a 170 °C en cuyo punto el azufre se oxida a sulfato de manera irreversible, como se muestra en la Ec. (21):



En la práctica se utilizan temperaturas de 180°C a 225°C para una oxidación total:





Las especies del hierro, arsénico y cobre se oxidan adicionalmente a sus estados de oxidación más altos; es decir, Fe (III), As (V), y Cu (II), respectivamente (Marsden y House, 2006). En la siguiente ecuación se muestra un ejemplo de la oxidación total de la calcopirita, observándose así el estado de oxidación más alto para cobre y hierro.



En la Figura 8 se muestra el diagrama Eh-pH para el sistema $Fe-S-H_2O$, donde se identifican las especies acuosas en función de los rangos de Eh vs pH, los cuales juegan un papel importante en las reacciones del proceso de oxidación a presión en medio ácido.

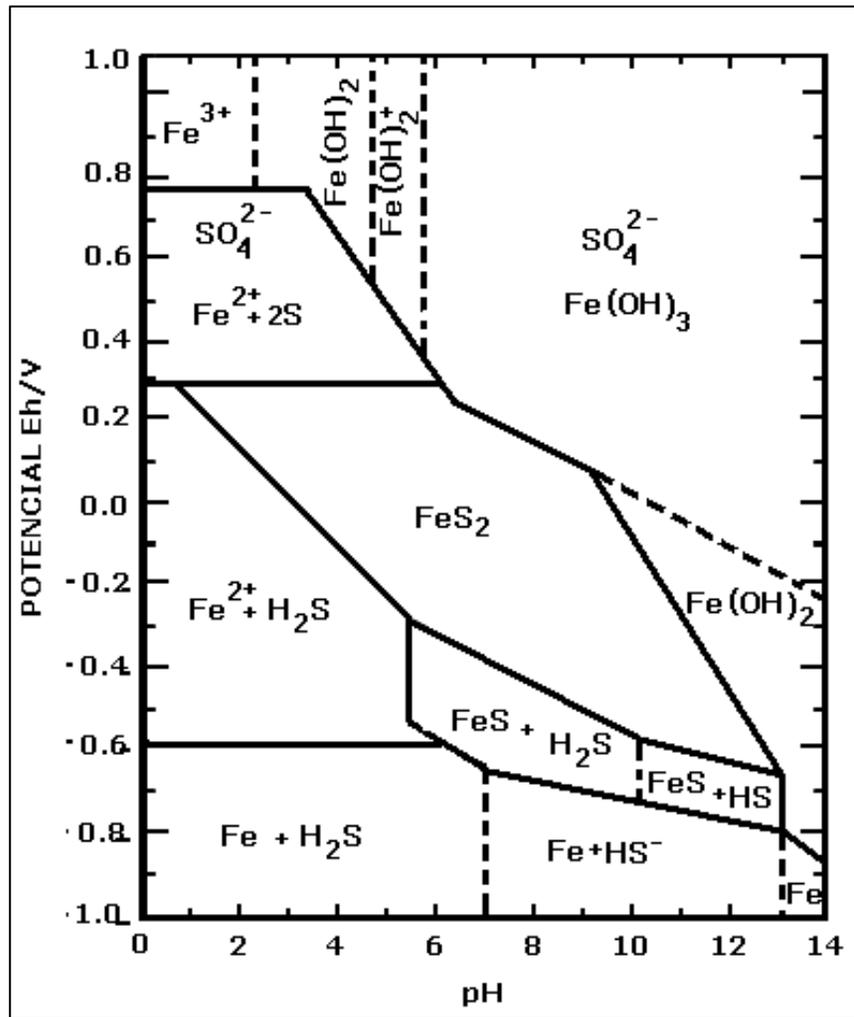
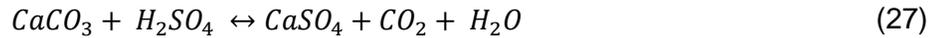


Figura 8. Diagrama Eh-pH para el sistema Fe-S- H_2O

Otro punto importante a mencionar en este procedimiento de oxidación a presión en medio ácido es que la recuperación de plata es muy baja. Al utilizarse este método, la plata se libera inicialmente, aunque en las condiciones de trabajo dominantes, se asocia con la jarosita, formada por hidrólisis y precipitación del ion férrico. Por lo tanto, es necesario un tratamiento posterior (con cal) para liberar la plata de la jarosita (Parga y Carrillo, 1996).

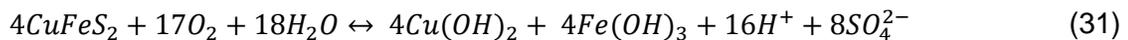
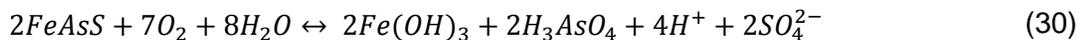
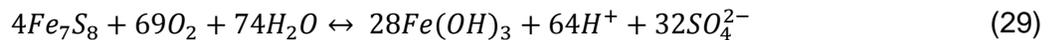
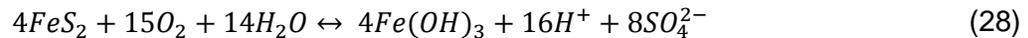
Para minerales de matriz carbonosa (piedra caliza, dolomita) reaccionan con el ácido sulfúrico como sigue:



El dióxido de carbono producido reduce la eficiencia global de la oxidación mediante la reducción de la presión parcial de oxígeno y es beneficioso para descomponer al menos una porción de los minerales de carbonato.

Oxidación alcalina a alta presión, se lleva a cabo en condiciones similares a la oxidación ácida a altas presiones, como lo son las temperaturas y la presión de oxígeno, pero ahora el pH es ajustado a neutro o ligeramente alcalino. El proceso es aplicable al tratamiento de recuperación de minerales que contienen grandes cantidades de carbonatos o aquellos donde el ácido es consumido. La principal diferencia es que no se añade ácido al proceso y cualquier ácido generado se neutraliza rápidamente por carbonatos en la alimentación. Así también algunos de los factores que afectan la eficiencia de la oxidación a presión alcalina son similares a aquellos que afectan a los sistemas de oxidación ácida.

En soluciones neutras y alcalinas y en presencia de oxígeno disuelto los minerales de pirita, pirrotita, arsenopirita, y calcopirita se oxidan de la siguiente manera:



Los óxidos metálicos o hidróxidos insolubles formados en las reacciones pueden precipitarse en la superficie de oro y en los sulfuros, reduciendo tanto la solubilidad y la medida de la oxidación de dichos minerales.

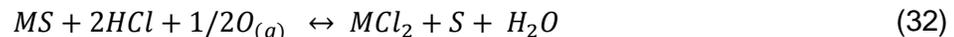
Los carbonatos son esenciales ya que no reaccionan en medios neutros o alcalinos, aunque pueden ayudar a neutralizar el ácido que se genera por reacciones de

oxidación de sulfuro. Cualquier dióxido de carbono que se produce en la reacción reduce la eficiencia de la oxidación de una manera similar a la descrita para los procesos en medio ácido (Marsden y House, 2006).

Otros procedimientos para llevar a cabo la oxidación química es reemplazando al oxígeno como agente oxidante utilizando cloro, ácido nítrico u ozono, donde este último es uno de los estudios más recientes.

La cloración es más utilizada para minerales carbonáceos que para minerales piríticos, ya que estos requieren condiciones de oxidaciones fuertes o severas (Petruk, W., 1989). El procedimiento más efectivo es emplear la cloración con una pre-oxidación utilizando Na_2CO_3 (*soda ash*) para prevenir la pre-adsorción - deposición del oro, por pasivación del material carbonáceo y a continuación, oxidar parcialmente la matriz pirítica (Shoemaker, R.S., 1990).

Se han desarrollado nuevos procedimientos en la tecnología de la cloración, especialmente en el diseño de reactores de lixiviación, para elevar la efectividad del método y eliminar la etapa de pre-oxidación. Otro procedimiento es utilizar cloruro-oxígeno, que se basa en una serie de reacciones de lixiviación y precipitación:

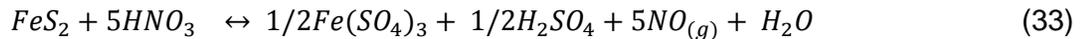


Donde MS son sulfuros metálicos y MCl_2 cloruros de Fe, Cu, Pb, Zn, Ni. A valores de pH bajos (1,4-2), el $FeCl_2$ se oxida y precipita como goethita, regenerándose el HCl . El azufre producido se oxida a H_2SO_4 y posteriormente se trata con $CaCl_2$ para producir $CaSO_4$ y regenerar HCl . La arsenopirita se oxida y produce arseniatos de hierro o de calcio o un complejo de ambos, que son insolubles. Este procedimiento fue diseñado para reducir el impacto ambiental de los residuos; sin embargo, existe el problema del medio altamente corrosivo, como es el HCl , y su continua producción, lo cual requiere su eliminación del circuito.

Oxidación con HNO_3 es esencialmente utilizados para el tratamiento de minerales de sulfuros refractarios como la pirita y arsenopirita, así como de concentrados. Este

método se ha estudiado desde los principios de 1980 y su principal ventaja es que tiene el potencial para proporcionar la cinética más rápida en comparación con las otras rutas de oxidación química antes mencionadas. Los procesos más importantes utilizando el ácido nítrico son Nitrox, Arseno y Redox:

- *Nitrox*: Emplea ácido nítrico para descomponer la piritita y la arsenopiritita en sulfatos:



- El NO producido escapa en la fase gaseosa, reacciona con el oxígeno y produce NO_2 , soluble en agua, regenerándose el ácido nítrico.
- *Arseno*: Es una variante del anterior, ya que se lleva a cabo a 5 atm de presión de oxígeno y temperatura de 80 °C durante 15 minutos. Con este método se genera predominantemente ácido nitroso:



Una variante del método Arseno consiste en trabajar con altas temperaturas (> 180°C) para resolver el problema de la formación de azufre, producido durante el proceso junto con la generación de arsenitas, cuya eliminación constituye un problema. En este proceso Redox, se añade cal para eliminar todos los sulfatos y favorecer la precipitación de arseniatos férricos (Demopoulos y Papangelakis, 1989, Parga y Carrillo 1996).

La mina Shunshine en Idaho (Estados Unidos) ha utilizado la oxidación a presión en ácido nítrico-sulfúrico, desde 1985. Este proceso es principalmente para la recuperación de la plata y el cobre a partir de concentrados refractarios y tiene buen potencial para el tratamiento de minerales auríferos refractarios. Cabe mencionar que ninguno de los otros procesos de oxidación basados en ácido nítrico (Arseno, Nitrox,

Redox) se ha aplicado comercialmente debido a su relativa complejidad y alto costo (Marsden y House, 2006).

Oxidación con Ozono: En los últimos años el uso del ozono como agente oxidante ha tomado un papel muy importante en la disolución de metales debido a su alto poder oxidante ($E^\circ = 2.07 \text{ V}$) y al mínimo impacto al medio ambiente (Roca *et al.*, 2000; Viñals *et al.*, 2001). Permitiendo como consecuencia crear buenas condiciones de oxidación en medio acuoso, haciendo que las reacciones de oxidación se lleven a cabo rápidamente e incluso, rompiendo las interfaces entre los minerales presentes (Salinas *et al.*, 2004).

Según estudios recientes, la oxidación con ozono promete ser un buen propulsor para la oxidación de minerales de oro y plata en matriz sulfurosa, ya que se ha observado en los residuos de lixiviación, que el mineral fue significativamente alterado al pre-oxidarse con ozono, produciendo así un 10.8% más de disolución de plata y un 53% más de disolución de oro, comparado con la cianuración sin pre-tratamiento.

2.5 Avances recientes de oxidación-lixiviación para minerales refractarios

Se estudió por Li y colaboradores (2006) la influencia de la pre-oxidación de pirita en solución alcalina en la recuperación de oro por cianuración, usando un mineral de pirita como sulfuro principal, el cual muestra que sin pre-oxidación el oro lixiviable por el cianuro era de 20%, el cual podía aumentarse hasta 70% bajo condiciones apropiadas de pre-oxidación, mientras se disminuía el consumo de cianuro de 2.5 kg/tonelada a 1.5 kg/tonelada. Se encontró también que la extracción de oro fue principalmente dependiente de la oxidación de los sulfuros.

Varios autores como Salinas y colaboradores (2004), observaron que la oxidación con ozono de un mineral de oro y plata alteró favorablemente la estructura del mismo, consiguiendo una disolución de plata del 70.78 % en un periodo de 48 h, en comparación con el 61.7 % de disolución obtenido durante el proceso de cianuración

convencional sin pre-oxidación. Por otro lado, la disolución de oro para el mineral pre-oxidado con ozono fue del 93 % en 48 h de proceso; mientras que la disolución de oro del mineral cianurado sin pre-oxidación fue del 40 % en 72 h de reacción. Así también Elorza Rodríguez y colaboradores (2006), utilizaron el mismo medio oxidante (ozono) como pretratamiento para minerales refractarios de oro y plata. En dicho estudio utilizaron un reactor agitado conteniendo agua saturada con ozono, durante 15 minutos, para después someter el mineral a una cianuración convencional. Como resultado se observó un incremento en la recuperación de oro, el cual se atribuyó a la modificación de la matriz del mineral (pirita), el cual permitió lixiviar con facilidad los metales presentes. Y concluyeron que dependiendo del tamaño y la mineralogía de oro y especies de plata, el pretratamiento con ozono puede ser considerado como una opción viable para el pretratamiento de minerales refractarios de oro y plata.

El método de biolixiviación utilizando *Acidithiobacillus ferrooxidans* para la oxidación de la pirita, es estudiada por Gleisner y colaboradores (2006), donde realizaron pruebas en batch y sugieren que la oxidación de la pirita se lleva a cabo por el mecanismo indirecto, es decir, la bacteria oxida al Fe^{2+} en presencia de oxígeno a Fe^{3+} , el cual posteriormente oxida a la pirita. A pH altos se incrementa la precipitación de óxidos sobre la superficie de la pirita, reduciendo el potencial de oxidación.

Parga y colaboradores (2007), estudiaron el proceso de lixiviación a presión con cianuro para recuperación de metales preciosos de un concentrado proveniente de la mina de Bacís en Durango, México. En las pruebas realizadas se obtuvieron recuperaciones de oro mayores al 96% en tiempos de 90 minutos, a condiciones de operación de 0.6 MPa de presión de oxígeno y 80°C de temperatura.

Así también en el año 2007, Pardave y Beltrán, Llevaron a cabo el estudio de lixiviación de un mineral aurífero concentrado utilizando como medio lixivante una pulpa formada por ácido sulfúrico concentrado y sales oxidantes como cloruro de sodio y nitrato de sodio. La adición de sales a la pulpa ácida tiene por finalidad producir cloro y agua regia in situ, lixivante enérgico para recuperar elementos nobles de concentrados o minerales auríferos. Los resultados obtenidos en la investigación mostraron que es posible lixiviar oro de mineral aurífero por el proceso de lixiviación con sales oxidantes

en medio ácido. Sin embargo los porcentajes de disolución alcanzados no superan el 20%, esto debido a la formación de jarosita fase mineralógica que actúa de forma negativa en el proceso de lixiviación.

Saba y colaboradores (2011), estudiaron la optimización de la disolución simultánea de oro y plata a partir de un mineral de oro refractario a través de la determinación de las etapas de pretratamiento. Con base en los estudios mineralógicos y el análisis químico de la muestra de mineral, un procedimiento de "diagnóstico de lixiviación" fue diseñado. Los resultados del estudio sobre la lixiviación sugieren que los agentes de pretratamiento más efectivo para el oro y la plata en medio ácido es utilizando cloruro férrico y ácido sulfúrico, respectivamente. Pretratamientos con ácido sulfúrico y de cloruro férrico aumentaron la eficiencia de la disolución de oro y la plata de 54,7% a 82% y la plata de 37,4% a 81,6%.

En el 2012, Valenzuela y colaboradores presentaron el estudio de la oxidación a presión como pretratamiento hidrometalúrgico en menas refractarias sulfurosas, en el cual se realizó la oxidación a presión en medio alcalino y lixiviación simultánea con cianuro de sodio a un mineral piritoso proveniente de la mina Mulatos, localizada en el municipio de Sahuaripa, Sonora, México. Como resultados se observó un aumento en los porcentajes de extracción de oro, en comparación de pruebas llevadas a condiciones normales. Las condiciones más adecuadas que se determinaron son: $T = 90^{\circ}\text{C}$, $P = 87.5 \text{ psi}$, $[\text{NaCN}] = 8 \text{ g/L}$, $t = 1 \text{ hora}$, $\text{pH} > 11$ y agitación constante. El análisis cinético de los datos obtenidos de la experimentación demostró que el proceso controlante de la lixiviación oxidante a presión se ajustó a un modelo de núcleo decreciente de control mixto.

Coronado y colaboradores (2012), aplicaron el método de tostación como pretratamiento para un concentrado refractario de oro y plata. Primeramente se lixivió el concentrado con cianuro de sodio, obteniéndose extracciones de 34 % para oro y 40 % para plata. Después el concentrado se sometió a una tostación para oxidarlo haciéndolo más susceptible a la cianuración, y extraer más eficientemente el oro y la plata. Los mejores resultados, aunque no del todo satisfactorios (50 % oro y 61 %

plata), se obtuvieron mediante tostación del concentrado durante 4 h a temperaturas de 600 °C, seguido de una cianuración de 20 h.

En esta investigación realizada por Ghobeiti y colaboradores de la universidad de Tehran, Tehran en Irán (2013), se llevó a cabo la oxidación y lixiviación de un concentrado de oro en matriz sulfurosa utilizando una solución de cloruro-hipoclorito. Se estudiaron parámetros como la concentración de hipoclorito de calcio, pH inicial y concentración de cloruro de sodio para la recuperación de oro. Alrededor del 82% de oro fue extraído de 200 g/L de concentrado después de 2 h utilizando 200 g/L de Ca (OCl) 2, 200 g/L NaCl a pH inicial de 11, velocidad de agitación de 600 rpm y la temperatura de 25° C.

Parga y colaboradores (2014), describen una nueva tecnología de oxidación a presión / cianuración para la disolución de oro y plata, así como la recuperación de los metales preciosos mediante el proceso electroquímico de electrocoagulación (EC). El nuevo método demuestra que la oxidación y la disolución de oro y plata en solución de cianuro alcalino pueden llevarse a cabo simultáneamente en el mismo reactor en menos de 90 minutos con una recuperación que supera 96%. Entonces, la solución rica con valores de oro y plata se envía para la recuperación de metales preciosos mediante el uso de una técnica electroquímica (EC), la cual no requiere altas concentraciones de plata y oro en soluciones de cianuro.

CAPÍTULO 3

MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 Material y equipo

Se utilizó como materia prima un concentrado de oro refractario proveniente de la mina “Minas de Oro Nacional” ubicada en Mulatos, Municipio de Sahuaripa Sonora, México, el cual se le trató previamente en medio ácido y posteriormente se sometió a una lixiviación con cianuro.

La etapa de oxidación en medio ácido se llevó a cabo en un reactor (Vaso de precipitado de 1 L), utilizando rotores y agitadores, controlador de pH, agua corriente, así como también los reactivos de sulfato férrico y ácido sulfúrico. Ver Figura 9.



Figura 9. Material utilizado en la etapa de oxidación

Las pruebas de lixiviación con cianuro a presión se realizaron en una autoclave de acero inoxidable con capacidad de 1 litro, marca Parr, el cual se encuentra equipado con regulador de temperatura, válvulas de control para entrada y salida de gas (O_2) y agitación. Como se muestra en la Figura 10.



Figura 10. Autoclave Parr, utilizada en las pruebas de lixiviación con cianuro a presión

Para las pruebas de lixiviación convencional, se utilizó el mismo equipo que la etapa de oxidación: reactor (vaso de precipitado de 1 L), rotores, agitadores, controlador de pH, agua corriente, solo que aquí se utilizaron reactivos como: cianuro de sodio, cal viva (cal comercial) e hidróxido de sodio, los cuales se muestran en la Figura 11.



Figura 11. Material utilizado para las pruebas de cianuración convencional

Para la filtración y lavados del producto en cada etapa se utilizó una bomba de vacío, embudo Buchner, matraz Kitasato, como se muestra en la Figura 12, papel filtro Whatman N° 40-41, pizeta con agua corriente y caliente.



Figura 12. Sistema de filtración al vacío y producto obtenido, en cada prueba realizada

3.2 Caracterización de la muestra

La caracterización se llevó a cabo de la siguiente manera:

Como primer paso, la muestra original fue homogenizada y pasada por la malla 200 siendo este su tamaño original, ya que proviene de un proceso anterior de flotación. Una vez homogenizado, se tomó una muestra representativa para analizarse en los siguientes equipos:

- **Espectroscopia de Absorción atómica (EAA):** Se utilizó para el análisis químico con el fin de conocer el contenido de los metales como hierro y cobre en las muestras sólidas, así también para el contenido de elementos de valor después de cada etapa del proceso.



Figura 13. Espectroscopia de absorción atómica, Laboratorio de Metrología, Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia. Universidad de Sonora

- **Difracción de rayos X (DRX):** Fue utilizada para conocer las especies minerales principales que contiene la muestra antes y después del pretratamiento de oxidación en medio ácido y cianuración.
- **Microscopia electrónica de barrido y Espectroscopía de Dispersión de Energía de Rayos X (MEB-EDE):** La prueba de microscopía electrónica de barrido fue utilizada para brindar una visión de la superficie de las partículas del concentrado antes y después de cada etapa. En cuanto a la prueba de espectroscopía de dispersión de energía se usó para el contenido elemental puntual de las muestras.
- **Ensayo al fuego:** Se utilizó para conocer la concentración de oro y plata en el concentrado.
- **Análisis gravimétrico de azufre:** Esta prueba se realizó con el fin de conocer la cantidad de azufre disponible en cada etapa del presente estudio.

3.3 Etapas del proceso

En dicho estudio se llevó a cabo en dos etapas, como ya se ha mencionado anteriormente, estas consistieron en un pretratamiento del concentrado y posteriormente cianuración a presión y de manera paralela a esta, la cianuración convencional.

Para la realización del presente estudio se estableció un diagrama de flujo, en el cual se mostrará con mayor facilidad los pasos a seguir, cabe mencionar que el diagrama muestra la etapa de pretratamiento y cianuración a presión solamente, ver Figura 14, en cuanto al caso de la cianuración convencional sería el diagrama de igual manera solo que de usar autoclave, se utiliza otro reactor.

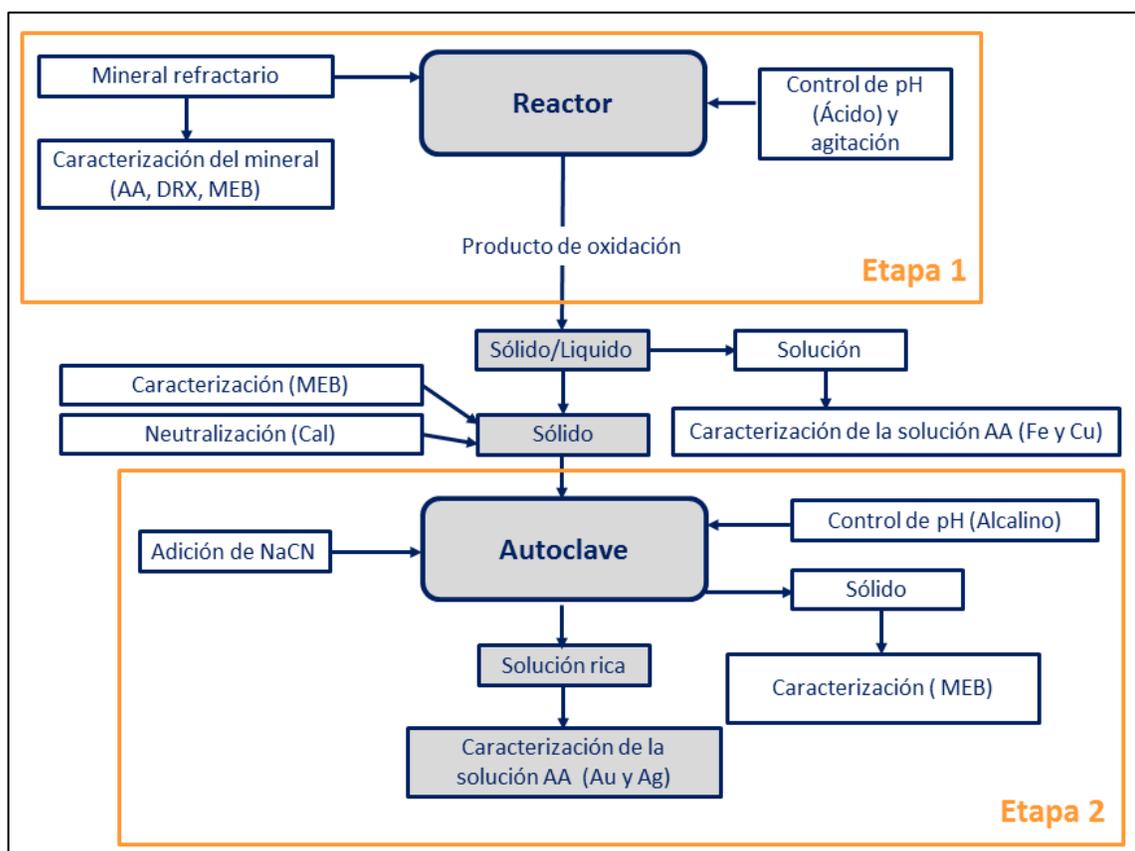


Figura 14. Diagrama de flujo para las etapas de oxidación-cianuración a presión

3.3.1 Etapa 1: Pretratamiento oxidativo en medio ácido

El pretratamiento se llevó a cabo a temperatura ambiente, presión atmosférica y una concentración constante de ácido sulfúrico de 0.5M, siendo variable la concentración de sulfato férrico, en la Tabla 4 se muestra cada uno de los parámetros utilizados en esta etapa.

Para esta etapa, primeramente se realizó la solución de H_2SO_4 y concentraciones variables de $Fe_2(SO_4)_3$, inmediatamente se adiciono el concentrado, formando una pulpa al 10% de sólidos y se analizó el pH, esto con la finalidad de mantener el $pH < 2$, para evitar la producción de jarositas. Se sometió a agitación continua con una velocidad de 150 rpm para disminuir efectos de transporte de masa. El tiempo para cada prueba realizada fue de cuatro horas, donde a cada hora se analizó el pH y se tomó una alícuota de 10 ml para su análisis. A todas las alícuotas tomadas en cada una de las pruebas se le cuantificaron los valores de Cu, Fe, Au y Ag por la técnica de espectroscopia de absorción atómica.

Una vez terminadas las cuatro horas, se detiene la agitación y la pulpa se pasa al proceso de filtración a vacío, con la finalidad de separar solido-líquido y lavar el material con agua corriente caliente para eliminar remanentes de la oxidación. Después se deja secar a temperatura ambiente y posteriormente se pasa por una pequeña molienda, quedando listo para la segunda etapa (cianuración). Para algunos casos se analizaron por MEB y DRX los productos sólidos finales de oxidación. En la Figura 15 se muestra de manera general los pasos descritos de esta primera etapa.

Tabla 4. Parámetros de estudio del pretratamiento oxidativo en medio ácido.

Parámetro	Valor
Concentración de $Fe_2(SO_4)_3$ (M)	0.1, 0.5, 0.8
Tamaño de partícula (# malla)	-200
Agitación (rpm)	150
Tiempo de residencia (h)	4
% Sólidos	10

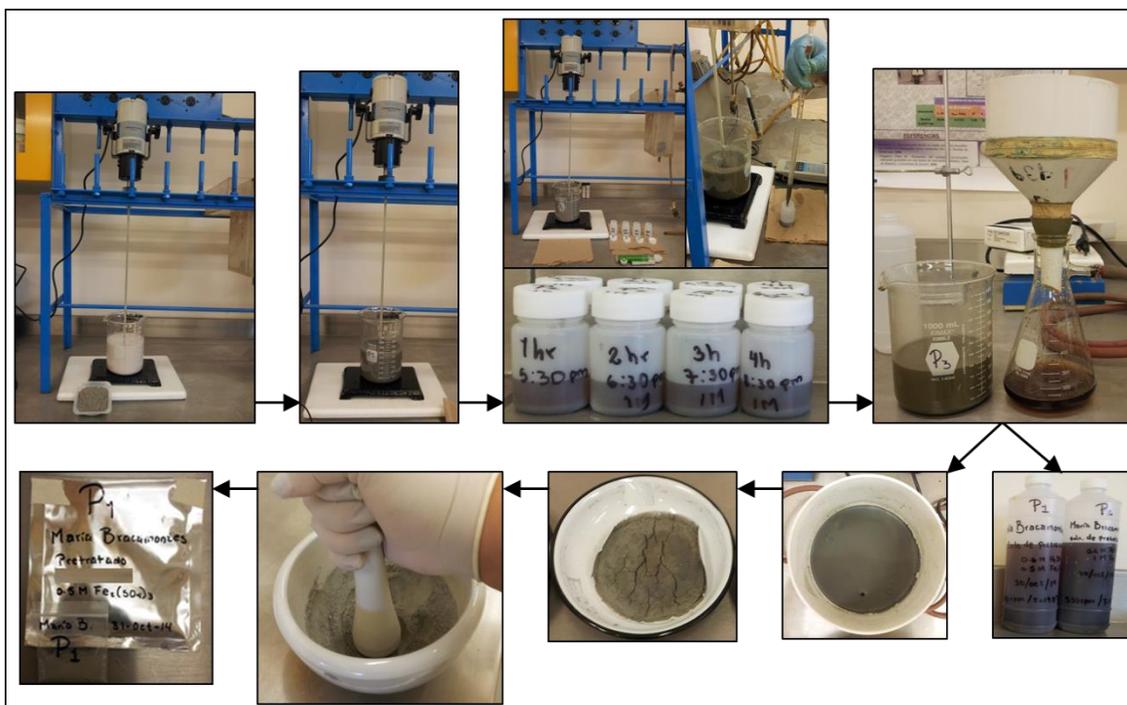


Figura 15. Imágenes del proceso de oxidación en medio ácido

3.3.3 Etapa 2: Cianuración

Cianuración convencional. Esta lixiviación se realizó en un reactor (vaso de precipitado de 1L) manteniendo constante la agitación, concentración de cianuro de sodio y tamaños de partícula, como se muestra en la Figura 16. Tales parámetros de estudio se muestran en la Tabla 5. Para realizar esta etapa de cianuración, como primer paso se realizó el ajuste del $\text{pH} > 11$ del concentrado oxidado, ya que anteriormente fue tratado a pH de 0-1.5. Al mineral se le adicionó cal comercial (10% en peso referente al mineral), para posteriormente adicionarle la solución de cianuro de sodio con una concentración de 300 mg/L. Esto con el fin asegurar de que no se encuentre la formación de HCN en nuestra etapa de cianuración. Cada prueba se mantuvo por un tiempo de 12 horas en las cuales se tomaron muestras cada hora. A las muestras extraídas a diferentes tiempos, se les realizó un análisis químico con el fin de conocer la cinética de extracción de oro y plata.

Al concluirse el tiempo, la pulpa sobrante en el reactor es filtrada, lavada, secada y molida de igual manera que como se trató anteriormente en la etapa de oxidación. Una vez molido el producto sólido de la cianuración, se tomó muestra representativa en algunos casos para analizarse por las técnicas de MEB y DRX.

Cianuración a presión. Se realizó en paralelo con la cianuración convencional y de igual manera, el mineral sometido a esta etapa se le ajustó el $\text{pH} > 11$, como se explicó anteriormente en la cianuración convencional. En esta lixiviación se utilizó la autoclave Parr, con capacidad de un litro, ver Figura 17. Los parámetros de estudio para esta etapa se muestran en la tabla 6. Cada prueba realizada se llevó en un tiempo de 60 minutos y con una agitación constante de 600 rpm, esto con el propósito evitar los efectos de transferencia de masa. Cabe mencionar que en esta etapa se dificulta la extracción de muestra a cada cierto tiempo en la autoclave, es por ello que solo se analizó el producto final lixiviado. La preparación del producto final y el análisis de resultados se llevaron a cabo de igual manera que la lixiviación convencional.

Tabla 5. Condiciones de cianuración convencional.

Parámetro	Valor
Presión de O_2 (MPa)	Atmosférica
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Ambiente
Concentración de $[\text{CN}^-]$ mg/L	300
Tamaño de partícula (# malla)	-200
Agitación (rpm)	300
Tiempo (h)	12

Tabla 6. Condiciones de cianuración a presión.

Parámetro	Valor
Presión de O_2 (MPa)	0.48
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	25, 50, 70
Concentración de $[\text{CN}^-]$ mg/L	300
Tamaño de partícula (# malla)	-200
Agitación (rpm)	600
Tiempo (h)	1



Figura 16. Sistema utilizado para la cianuración convencional en cada prueba



Figura 17. Autoclave (Parr, 1 L) utilizada en pruebas de cianuración a presión

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Caracterización del concentrado

En la caracterización del concentrado se encontró como principales componentes a la pirita (FeS_2) y al óxido de silicio, así como también una cantidad notable de cobre y otras especies elementales, las cuales son mostradas puntualmente en la Tabla 7. Por la técnica de ensaye al fuego se indicó que la muestra contiene una gran cantidad de oro y un poco menos de plata, los cuales son mostrados de igual manera en la tabla antes citada.

En cuanto a los análisis realizados por Microscopia Electrónica de Barrido y Espectroscopía de Dispersión de Energía de Rayos X (MEB-EDE), se demostró efectivamente la presencia de FeS_2 y SiO_2 principalmente, los cuales se pueden observar en la Figura 18.

Tabla 7. Análisis químico del concentrado por EAA y Ensaye al fuego.

% en peso				g/ton	
Fe	Cu	As	Zn	Au	Ag
34.2	0.056	0.082	0.0027	557	140

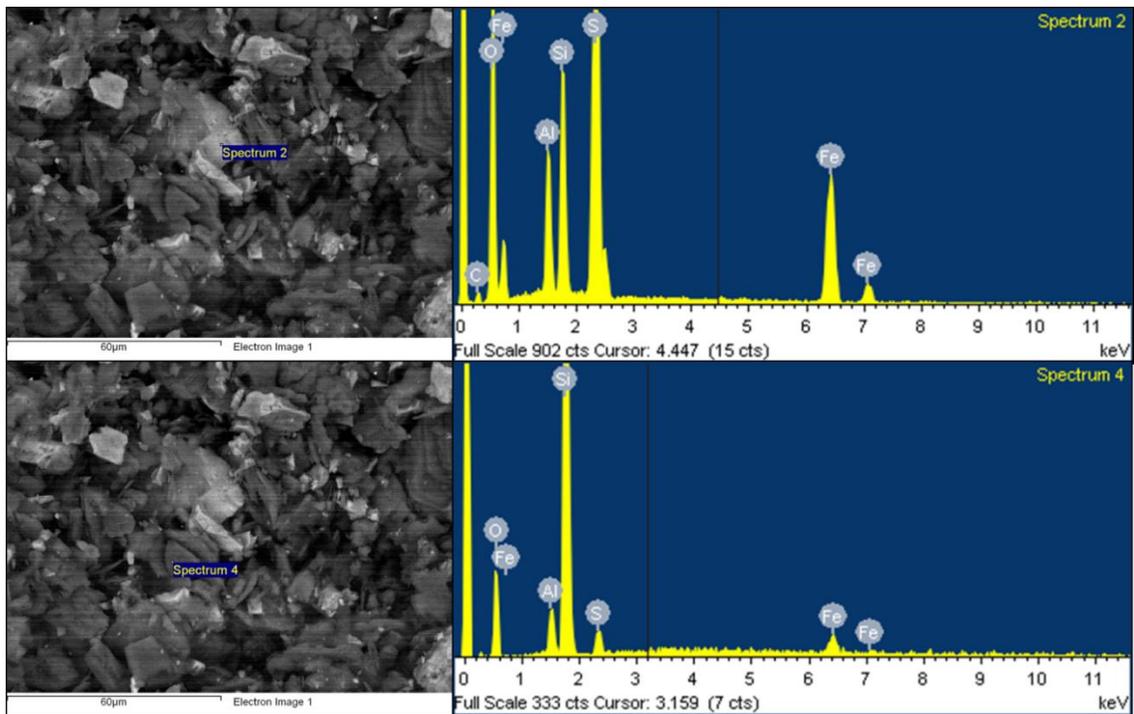


Figura 18. Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopía de Dispersión de Energía de Rayos X del concentrado original

El concentrado también fue analizado por DRX portátil, Thermo scientific, Niton FXL (ver Figura 19), del departamento de Geología de la universidad de Sonora, con el fin de corroborar los resultados analíticos obtenidos por absorción atómica, los datos obtenidos se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8. Datos obtenidos por DRX portátil para algunos elementos.

% en peso				g/ton	
Fe	Cu	As	Zn	Au	Ag
20.61	0.088	0.06	0.0035	543	---



Figura 19. Equipo de Difracción de Rayos X portátil

Cabe señalar que para esta técnica de Rayos X, hablando de manera general, consiste en colocar la muestra en una pequeña ventana, donde esta “escanea” la superficie del mineral, arrojando tres lecturas para cada elemento de interés, como se puede observar con facilidad en la figura 19. Los resultados obtenidos efectivamente son similares a los analizados por absorción atómica y ensaye al fuego, lo cual nos aporta una mayor confiabilidad de los resultados.

En la técnica por Difracción de Rayos X (DRX), también se confirmó la presencia de pirita y cuarzo los cuales se muestran en la Figura 20. En dicha figura se muestra que la pirita en el concentrado es de forma cúbica y cuarzo se encuentra de manera hexagonal.

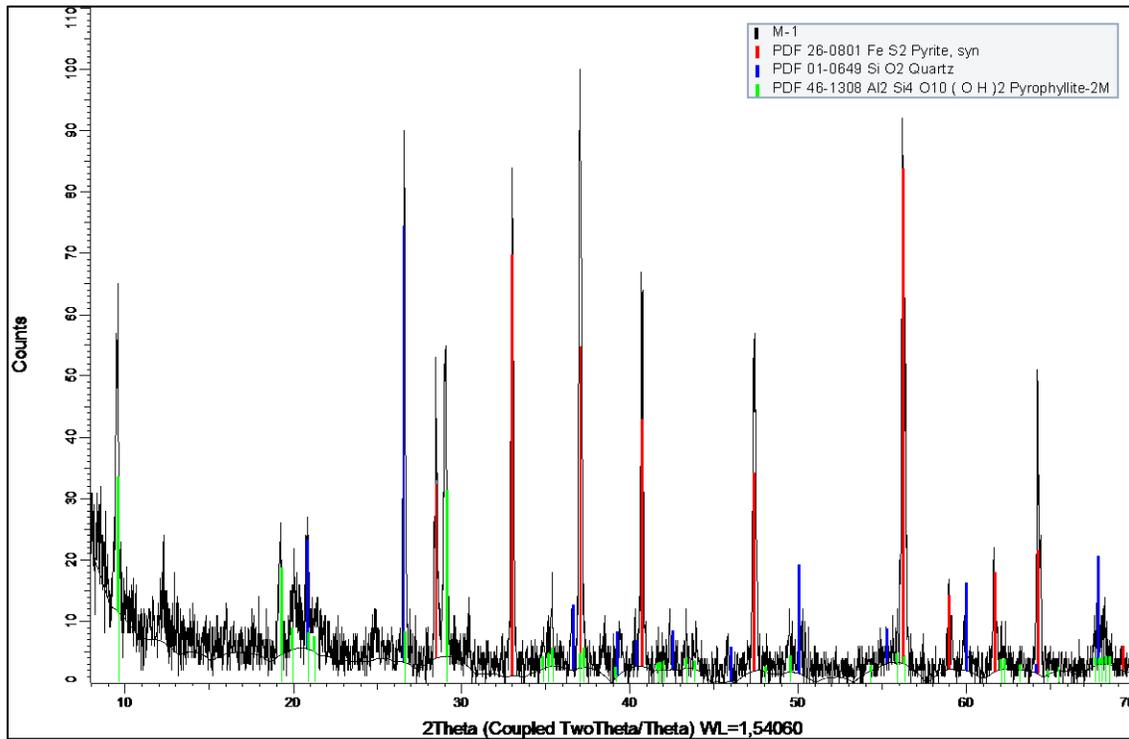


Figura 20. Difracción de Rayos X para el concentrado original, el cual muestra como minerales dominantes a la pirita y cuarzo

Se analizó también el porcentaje de azufre de nuestro concentrado, por medio de la técnica llamada “*Determinación Gravimétrica de azufre total en minerales sulfurados*”, en la cual se realizó de la siguiente manera: Inicialmente se llevó a cabo una oxidación por vía húmeda utilizando H_2NO_3 concentrado y $KClO_3$ para oxidar el azufre a sulfato. Posteriormente el ion sulfato en disolución se determina por precipitación de cloruro de bario en una disolución caliente, débilmente acidificada con ácido clorhídrico. La reacción química es la siguiente:



En dicha reacción, el sulfato de bario se presenta físicamente como un precipitado blanco, el cual se digiere y se filtra en caliente, se lava, se calcina y se pesa como sulfato de bario.

Los cálculos realizados se determinaron de la siguiente manera:

$$\%S = \frac{(\text{Factor gravimétrico})(\text{Peso del calcinado en gramos}) \times 100}{\text{Peso de la muestra en gramos}} \quad (37)$$

Donde el factor gravimétrico utilizado es de 0.1374, (Gómez, 2002). Los resultados obtenidos de azufre para el concentrado fueron de aproximadamente 31%, el cual se ha indicado como predominante en el concentrado.

4.2 Oxidación en medio ácido

En esta etapa se realizaron pruebas variando la concentración de sulfato férrico, donde en total son solo tres pruebas de pretratamiento a realizar. Ahora bien para poder llevar posteriormente cada prueba a la etapa de cianuración donde se encuentran más variables de estudio, se tuvieron que repetir cada prueba de pretratamiento cuatro veces, el diseño experimental se muestra en el diagrama mostrado en la Figura 21.

Una vez terminadas las pruebas de oxidación, se analizó el hierro y cobre, con la finalidad de determinar la disolución de cada uno en dicha etapa. Se observó en los resultados de hierro que para mayores concentraciones de sulfato férrico la solución se saturó y el hierro comenzó a precipitarse, tales resultados se pueden observar en la Figura 22.

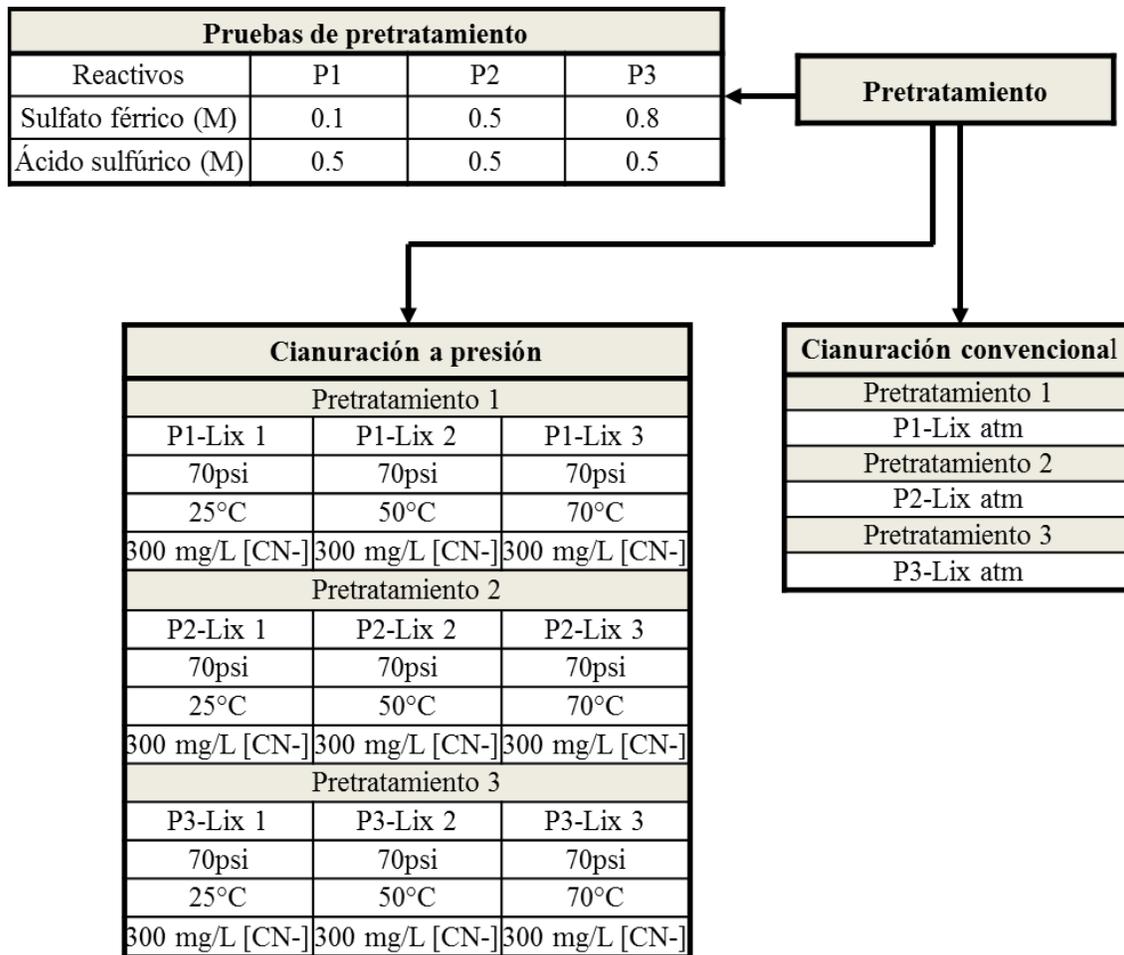


Figura 21. Diseño de pruebas experimentales

Los análisis de cobre para cada una de las pruebas, se observó que conforme pasaba el tiempo, la extracción de este seguía aumentando significativamente, así también se podría asumir que al aumentar el sulfato férrico en la solución, la disolución de cobre fue en aumento. Esto se puede deber a que conforme más concentración de $Fe_2(SO_4)_3$ más generación de ácido genera la reacción, obteniendo mayor potencial de oxidación y aumentando la dilución de cobre en solución. En la Figura 23 se muestran los resultados de la disolución de cobre para cada pretratamiento, los cuales fueron analizados por espectroscopia de absorción atómica.

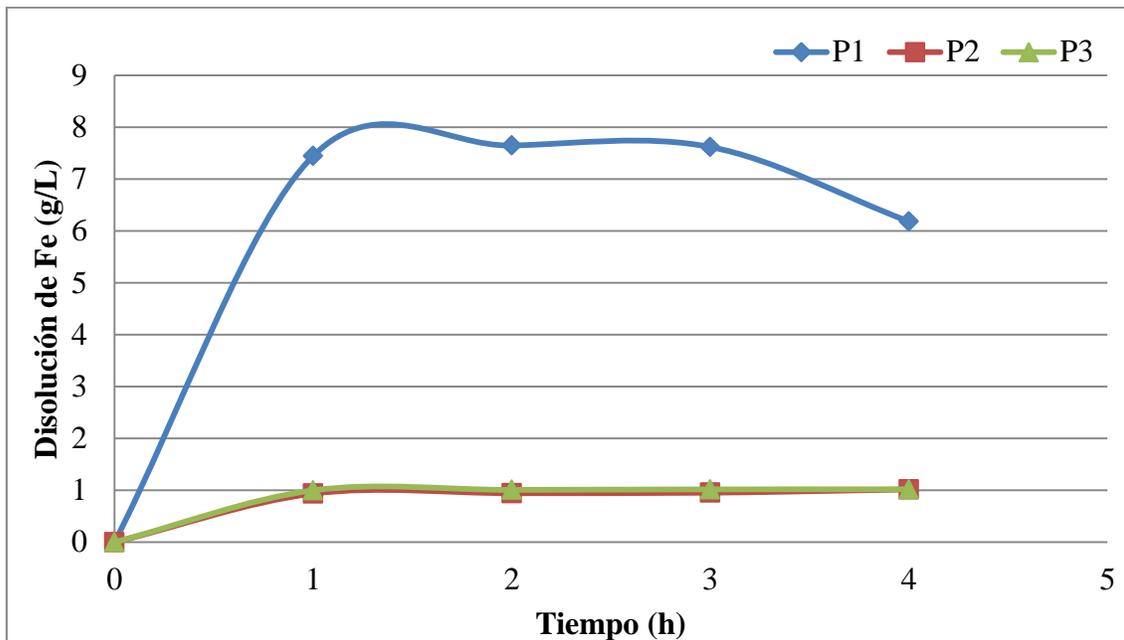


Figura 22. Análisis de la disolución de Fe para cada pretratamiento

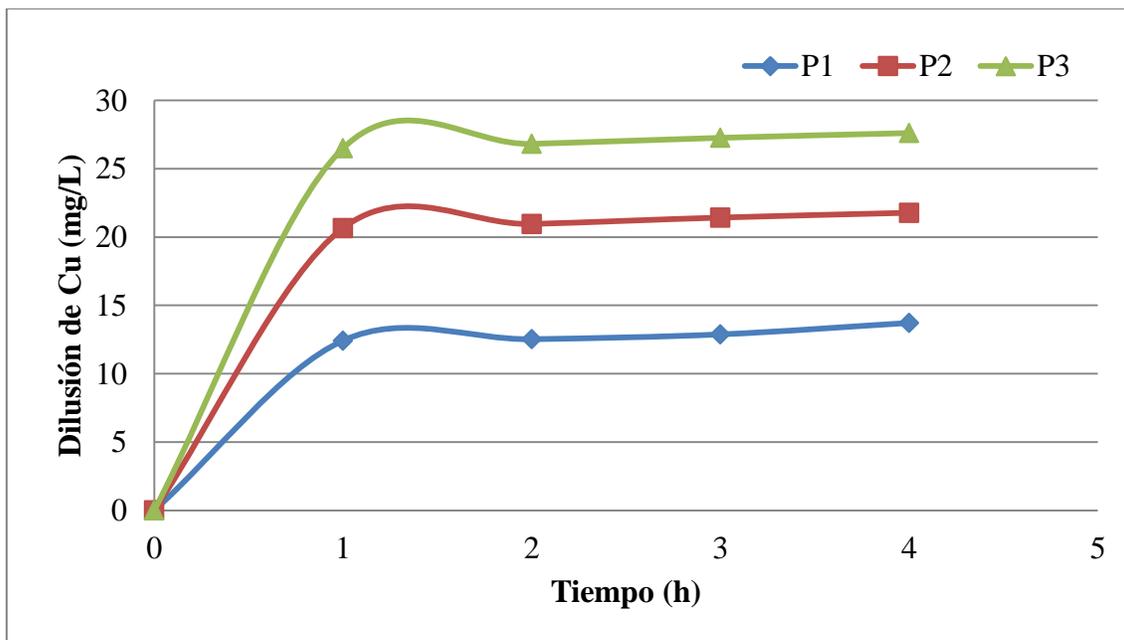


Figura 23. Análisis de la disolución de Cu para cada pretratamiento

En los análisis de Microscopía Electrónica de Barrido se observaron superficies porosas en el concentrado ya pretratado, así como también valores puntuales de

oxígeno, azufre, hierro y silicio como predominantes en los resultados obtenidos por Dispersión de Energía de Rayos X. En las Figuras 24, 25 y 26 son mostradas las imágenes de dichas pruebas para cada pretratamiento. En la Tabla 9 se muestran los parámetros utilizados en cada pretratamiento.

Tabla 9. Parámetros utilizados para la etapa 1: Oxidación en medio ácido.

Parámetros	Pretratamientos		
	P1	P2	P3
$Fe_2(SO_4)_3$ (M)	0.1	0.5	0.8
H_2SO_4 (M)	0.5	0.5	0.5
Presión	Atm.	Atm.	Atm.
Temperatura (°C)	Amb.	Amb.	Amb.
% Sólidos	10	10	10
Tamaño (mallas)	-200	-200	-200
Agitación (rpm)	300	300	300

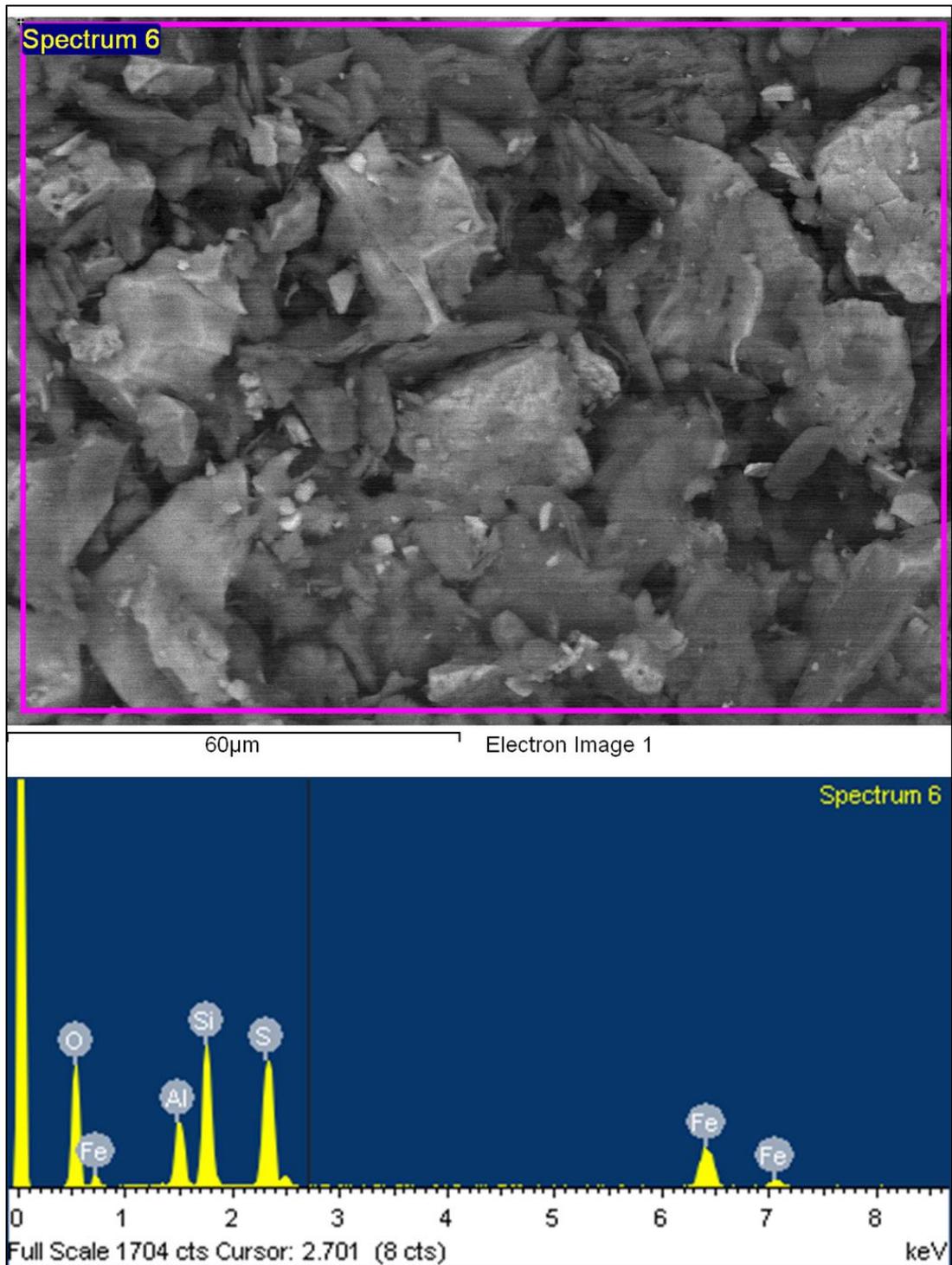


Figura 24. Microscopia Electrónica de Barrido y Espectroscopía de Dispersión de Energía de Rayos X para el pretratamiento P1

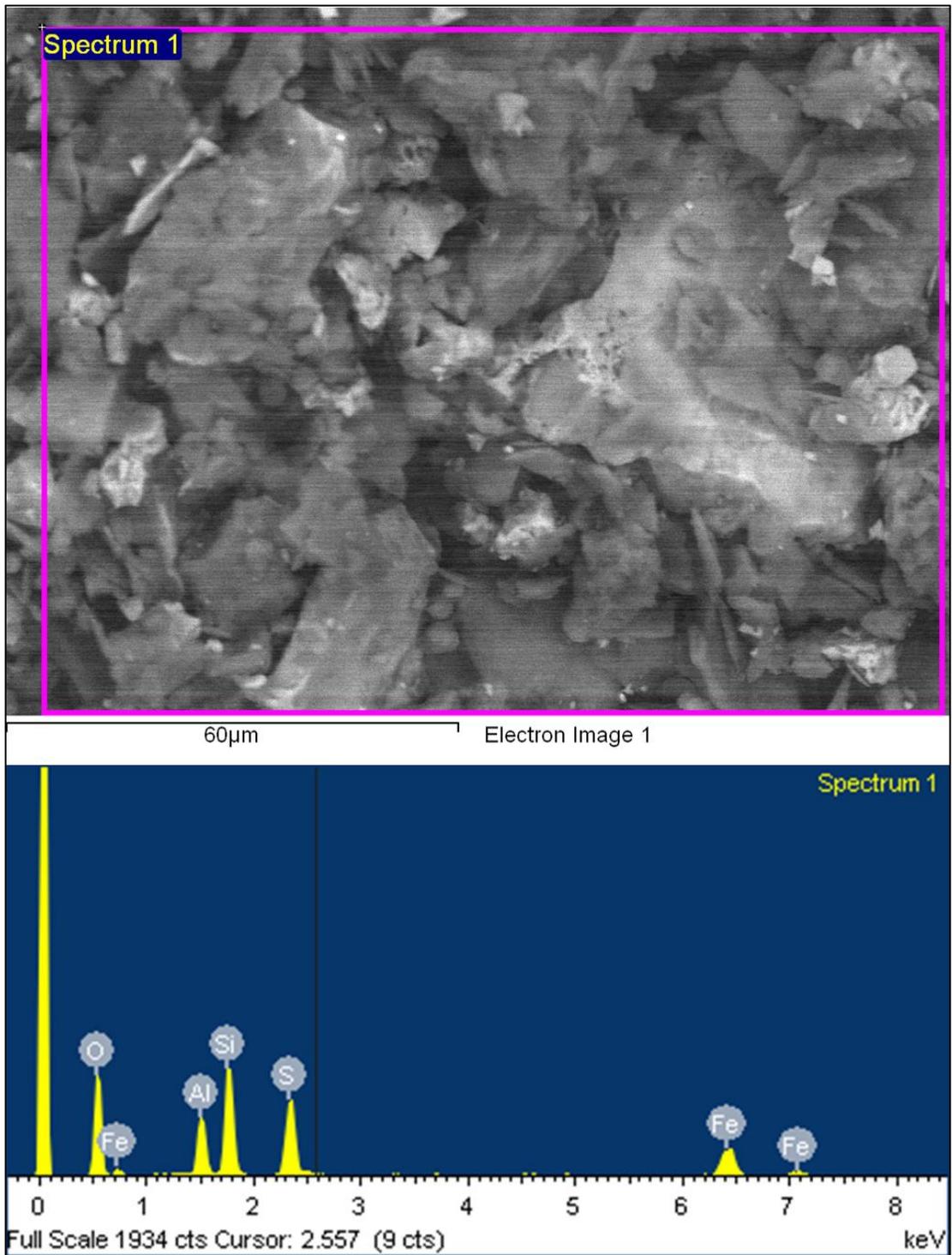


Figura 25. Microscopia Electrónica de Barrido y Espectroscopía de Dispersión de Energía de Rayos X para el pretratamiento P2

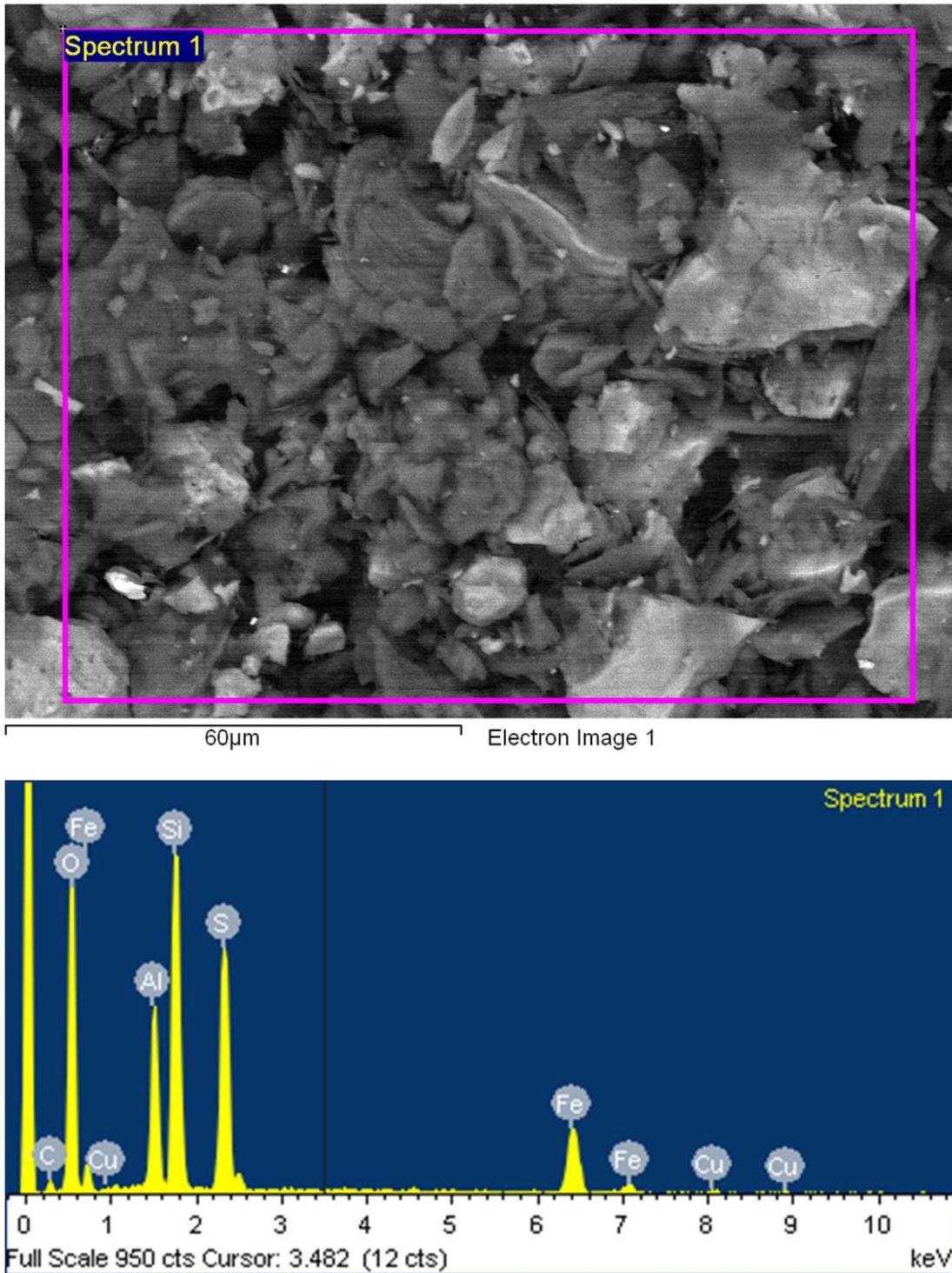


Figura 26. Microscopia Electrónica de Barrido y Espectroscopía de Dispersión de Energía de Rayos X para el pretratamiento P3

4.3 Cianuración convencional

Una vez obtenido el pretratamiento del concentrado, se ajustó el pH con cal comercial y se continuó con las pruebas de lixiviación convencional, las cuales se llevaron a cabo a condiciones ambientales, obteniendo resultados favorables en los tres tipos de pretratamiento para la extracción de oro. En cuanto a la plata se obtuvieron recuperaciones bajas.

En la Figura 27 se muestran los resultados de la extracción de oro utilizando lixiviación convencional, en las siguientes condiciones: 20% de sólidos, 300 mg/L NaCN, 300 rpm, pH mayor a 11 y un tiempo de 12 horas. Se pueden observar recuperaciones mayores al 95%. Lo cual indica que el pretratamiento realizado anteriormente al concentrado fue eficaz al elevar el potencial de oxidación, dejando libre los valores de oro.

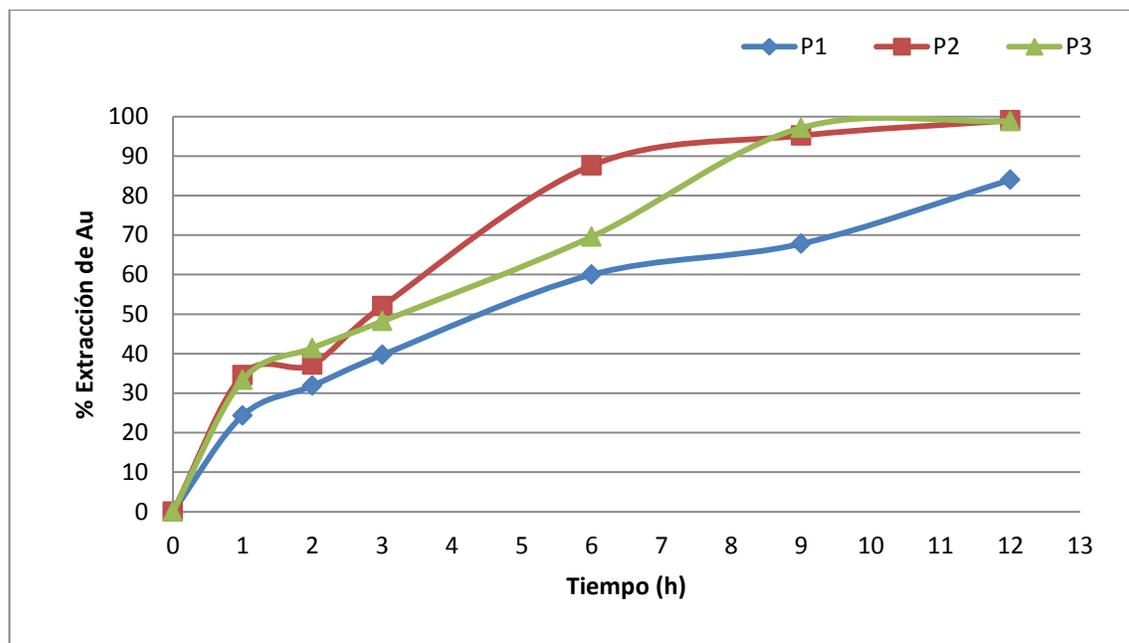


Figura 27. Extracciones de oro (Au) para cada pretratamiento, empleando la cianuración convencional (20% de sólidos, 300 mg/L de CN^- y tiempo de 12 h)

En cuanto a la plata, se observó un aumento conforme pasaba el tiempo, pero aun así se obtuvieron notoriamente bajas recuperaciones, en donde a pesar de que el

concentrado contaba con más valores de oro que de plata, si se obtuvieron extracciones menores al 30%, las cuales son mostradas en la Figura 28.

Sin embargo, en cuanto a la literatura ya citada, se dice que la recuperación de plata por el procedimiento de oxidación en medio ácido es muy baja ya que con este método, la plata se libera inicialmente, aunque en las condiciones de trabajo imperantes, se asocia con la jarosita, formada por hidrólisis y precipitación del ion férrico. Por lo tanto, es necesario un tratamiento posterior (con cal) para liberar la plata de la jarosita.

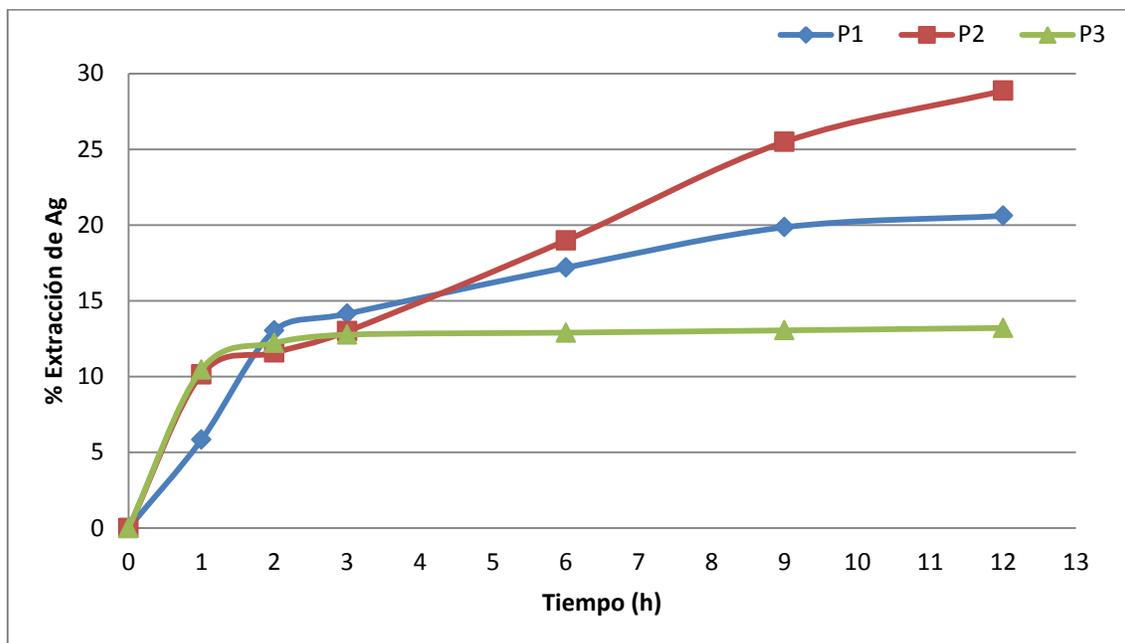


Figura 28. Extracciones de plata (Ag) para cada pretratamiento, empleando la cianuración convencional (20% de sólidos, 300 mg/L de CN^- y un tiempo de 12 h)

En las Figuras 27 y 28 referentes a las extracciones de oro y plata para cada pretratamiento, se observa que la oxidación en medio ácido más adecuada para el concentrado en ambos casos es el P2 (relación 1:1, es decir 0.5M de $Fe_2(SO_4)_3$ y 0.5M H_2SO_4).

En las siguientes Figuras 29 y 30, se muestran las imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopía de Dispersión de Energía de Rayos X de la

lixiviación convencional para P2, en la cual se mostraron los mejores resultados de extracción de oro y plata.

En Espectroscopía de Dispersión de Energía de Rayos X se puede observar el oxígeno y azufre, lo cual indica la formación de sulfatos en el pretratamiento, así también se muestran el silicio, calcio y carbón, los cuales son fases más estables que necesitan de otro tipo de tratamientos para ser oxidados. La aparición de fierro y azufre en esta última etapa, se debe a la formación de sulfatos de fierro y cobre, reducción del fierro y azufre elemental los cuales se formaron en la etapa de oxidación en medio ácido.

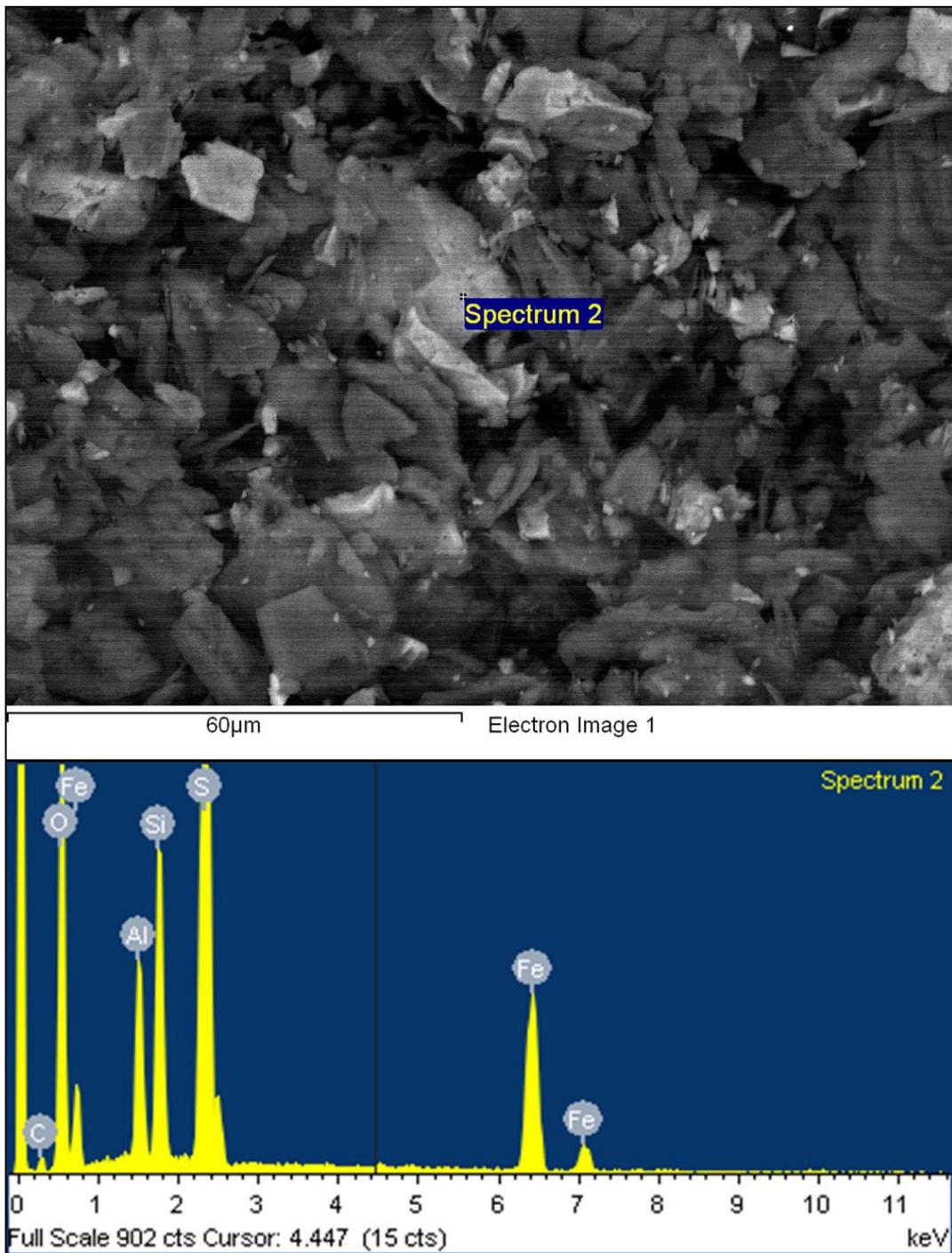


Figura 29. Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopía de Dispersión de Energía de Rayos X para la lixiviación convencional del pretratamiento 2 (Spectrum 2)

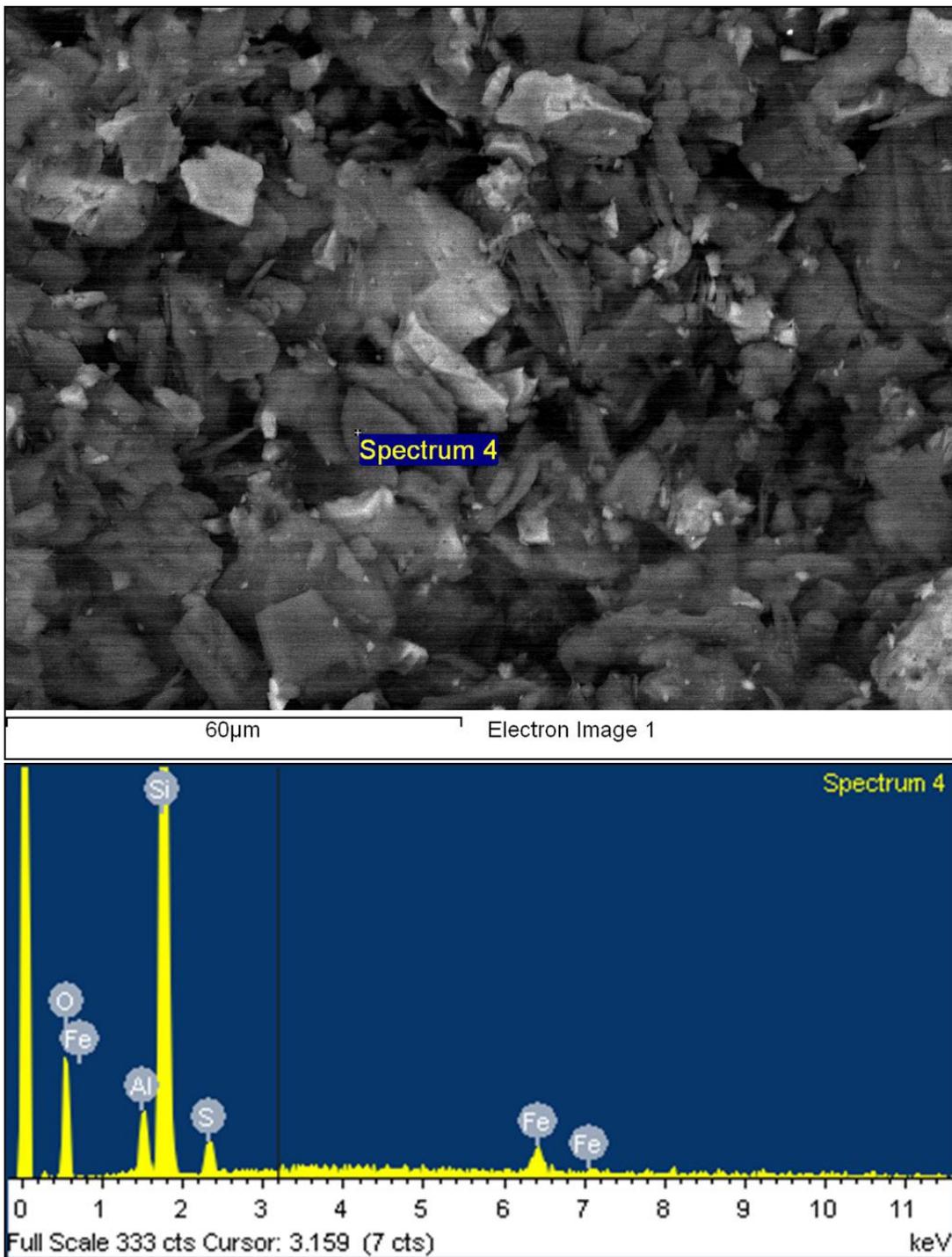


Figura 30. Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopía de Dispersión de Energía de Rayos X para la lixiviación convencional del pretratamiento 2 (Spectrum 4)

4.4 Cianuración a presión

En la cianuración a presión se realizaron pruebas con variación de temperatura (25°C, 50°C y 70°C) para cada uno de los pretratamientos realizados. El diseño experimental de estas pruebas se mostró anteriormente en la Figura 20. Todas las pruebas realizadas se mantuvieron por un tiempo de 60 minutos, con una presión de oxígeno constante de 0.48Mpa (70 psi), concentración de CN^- de 300 mg/L, 20% de sólidos y una velocidad de agitación de 600 rpm. En dichas pruebas no se obtuvieron resultados muy satisfactorios ya que los valores de extracción de oro se encuentran entre el 69-86% y de plata menor al 20%.

En las Figuras 31 y 32, se observa las extracciones de oro para cada lixiviación las cuales se determinan así: Lix 1 (25°C), Lix 2 (50°C) y Lix 3 (70°C).

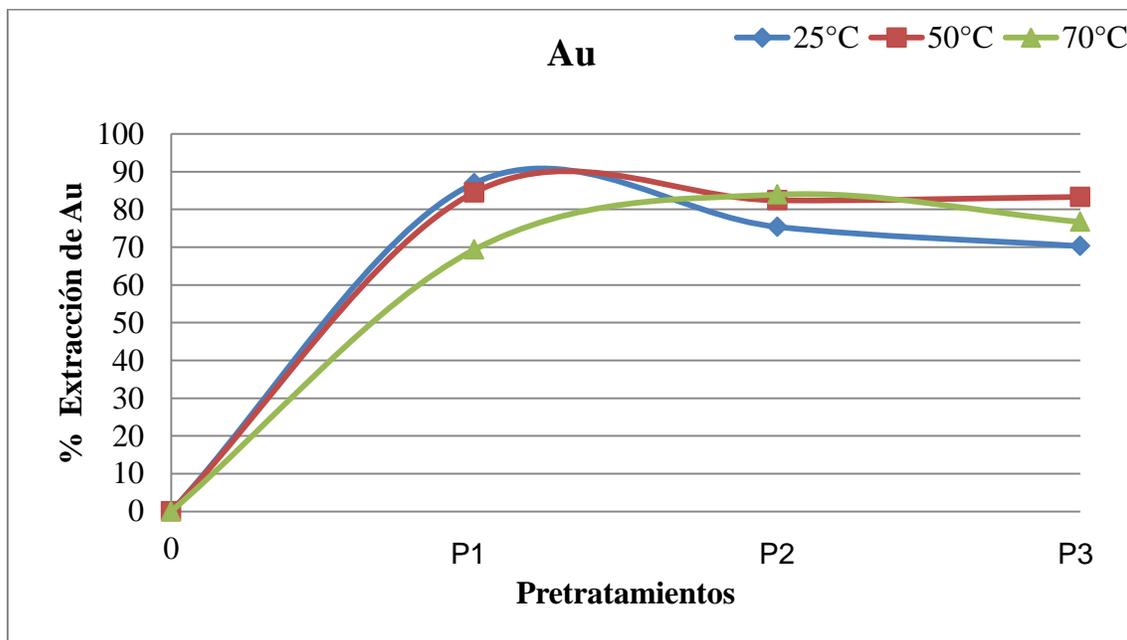


Figura 31. Porcentajes de extracción de oro (Au) para cada pretratamiento y lixiviación, (CN^- 300 mg/L, 20% sólidos y tiempo de 1 hora)

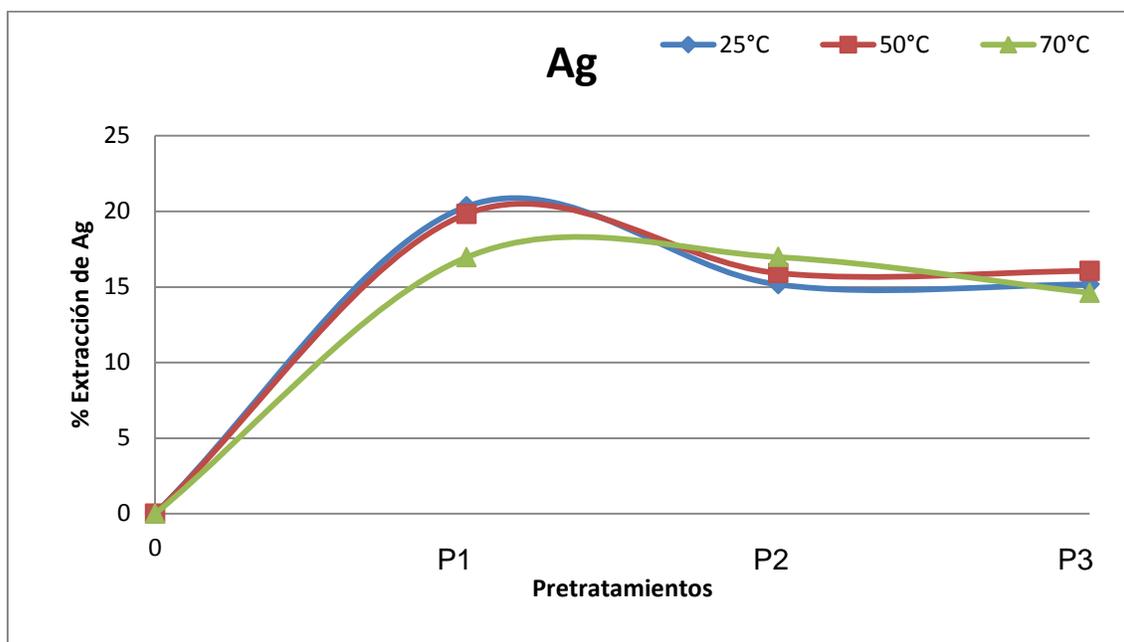


Figura 32. Porcentaje de extracción de plata (Ag) para cada pretratamiento y lixiviación (CN⁻ 300 mg/L, 20% sólidos y tiempo de 1 hora)

En las figuras anteriores se puede ver que para cada pretratamiento no hay una gran diferencia en cuanto a los resultados de extracción, ya que los porcentajes de extracción se encuentran en diferencias de décimas, más sin embargo se puede decir que las mejores extracciones para ambos metales oro y plata, se presentó en LIX 2, la cual se realizó a 50°C, 300 mg/L de CN⁻, 20% sólidos, 70 psi (0.48 Mpa), 600 rpm y a un tiempo de 1 hora.

Por último se realizaron análisis de azufre, de la misma manera que como se analizó el concentrado original. Para este estudio fueron seleccionadas algunas pruebas con el objetivo de conocer la variación de azufre en cada etapa, las muestras analizadas con esta técnica no mostraron un gran cambio en cuanto al contenido de azufre de una etapa a otra, y esto debido a que el azufre se encuentra presente en todas las reacciones de este proceso, el cual se puede encontrar como sulfuro, sulfato o azufre elemental, los resultados de porcentaje de azufre total en cada muestra se encuentran en la siguiente Tabla.

Todos los resultados se encontraron entre el rango del 30% tal como resultó en el análisis del concentrado.

Tabla 10. Porcentajes de azufre para las etapas de oxidación en medio ácido y cianuración.

Muestra	% S
P1	33.13
P2	32.85
P3	33.57
P1 - Lix 1 atm	36.03
P2 - Lix 2 atm	32.86
P1 Lix 2	32.81
P2 Lix 2	31.46
P3 Lix 2	30.84

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones

El Concentrado proveniente de Mulatos, Sonora, contiene una cantidad considerable de oro (557 g/ton) y plata (140 g/ton), así como también contenidos de Cu de 0.056% y Fe de 34.20%, además de porcentajes muy pequeños de Zn de 0.0027% y As de 0.0082%.

El análisis mineralógico nos confirma que tanto el oro como la plata se encuentran asociado a pirita y cuarzo.

De acuerdo al análisis químico, se determinó que la muestra analizada tiene gran contenido de metales cianicidas como cobre, con valor de 0.056%, la cual no puede ser tratada de manera convencional, abriendo paso para el estudio del pretratamiento oxidativo.

El pretratamiento dos (P2) donde se utilizó 0.5 H_2SO_4 y 0.5 $Fe_2(SO_4)_3$, resultó ser el mejor en cuanto a la extracción de oro y plata, en la lixiviación convencional (20% sólidos, 300 mg/L CN^- , agitación de 300 rpm). Reportándose extracciones mayores al 95% de oro y menores al 30% de plata, en un tiempo de 12 horas.

En la oxidación a presión, se obtuvieron porcentajes de extracción relativamente bajos para oro (<86%) y plata (<20%), para todo los pretratamientos, lo cual los indica que algunos parámetros de estudio no fueron suficientes, ej. Tiempo de residencia en la autoclave.

Las recuperaciones de plata para ambas lixiviaciones fueron muy bajas, debido a que el pretratamiento no es muy selectivo a este metal, ya que la plata se libera inicialmente, aunque en las condiciones de trabajo imperantes, se asocia con la jarosita, formada por hidrólisis y precipitación del ion férrico, disminuyendo así su recuperación.

5.2 Recomendaciones

Para el siguiente estudio se recomienda realizar una molienda, realizando así una liberación más fina de las partículas las cuales permitan mayores porcentajes de extracción en oro y plata.

Así también, hacer más estudios de otros parámetros de interés para la etapa de pretratamiento como: incrementar los tiempos de pretratamiento, agitación y el porcentaje de sólidos.

Variar la concentración de cianuro y porcentajes de sólidos en la etapa de cianuración, para la obtención de mejores resultados.

Comparar la lixiviación a altas presiones, variando el tiempo de residencia en la autoclave.

Hacer el estudio cinético y ajuste de un modelo de cada una de las etapas (pretratamiento-cianuración convencional-cianuración a presión), con el fin de determinar la fase controlante en cada una de ellas.

CAPÍTULO 6

BIBLIOGRAFÍA

- Arias, V., Coronado, R., Puente, L., Lovera, D. (2005). Refractoriedad de concentrados auríferos, *Revista del Instituto de Investigación FIGMMG*, pp. 5-14.
- Benavente, O. (2010). *Hidrometalurgia* (pp.37-58). Universidad Católica del Norte, Antofagasta, Chile.
- Coronado, J.H., Encinas, M.A., Leyva, J.C., Valenzuela, J.L., Valenzuela, A., Tiburcio, G. (2012). Tostación de un concentrado refractario de oro y plata, *Revista de Metalurgia*, vol.48, pp.165-174.
- Demopoulos, G.P., Papangelakis, V.G. (1989). Recent advances in refractory gold processing. *CIM Bulletin*, Nov., pp.85-91.
- Dhawan N., Safarzadeh, M. S., Miller, J. D., Rajamani, R. K., Moats, M. S. (2012). Insights into heap leach technology. *SME Annual Meeting*, pp.12-119.
- Elorza, E., Nava, F., Jara, J., Lara, C. (2006). Treatment of pyritic matrix gold–silver refractory ores by ozonization–cyanidation. *Minerals Engineering*, vol.19, pp.59-61.
- Fraser, K.S., Walton, R.H., Wells, J.A. (1991). Processing of refractory gold ores. *Minerals Engineering*, vol. 4, pp. 1029-1041.
- Ghobeiti, M., Rashchi, F., Raygan, S. (2012). Simultaneous sulfide oxidation and gold leaching of a refractory gold concentrate by chloride–hypochlorite solution. *Minerals Engineering*, vol. 50-51, pp.140-142.

- Gleisner, M., Herbert, R., Frogner, P.C. (2006). Pyrite oxidation by *Acidithiobacillus ferrooxidans* at various concentrations of dissolved oxygen. *Chemical Geology*, vol. 225, pp. 16-29.
- Gómez, A. (2002). *Manual de laboratorio de análisis de minerales* (pp. 45-51). Hermosillo, Sonora. México. Universidad de Sonora.
- Habashi, F. (1986). *Principles of Extractive Metallurgy*. New York, USA: Gordon & Breach.
- Iglesia, N., Carranza, F., (1994). Refractory gold-bearing ores: a review of treatment methods and recent advances in biotechnological techniques. *Hydrometallurgy*, vol. 34, pp. 383-395.
- Instituto Nacional de Estadística y Geografía. (2014). Obtenido de *www.inegi.org.mx*.
- Izquierdo, J.F., Cunill, F., Tejero, J., Iborra, M., Fité, C. (2004). *Cinética de las reacciones químicas* (pp. 79), Edición de la universidad de Barcelona.
- Jara, J., (2011). *Lixiviación de oro y plata de un concentrado de Mina Bacis a condiciones normales y en reactor a presión*. Tesis de licenciatura en Ingeniería Química, Universidad de Sonora, Hermosillo, Son. Méx.
- Li, J., Dabrowski, B., Miller, J.D., Acar, S., Dietrich, M., LeVier, K.M., Wan, R.Y. (2006). The influence of pyrite pre-oxidation on gold recovery by cyanidation. *Minerals Engineering*, vol.19, pp.883-895.
- Location and climatic considerations in gold heap leaching*. (s.f.). Obtenido de Mining & Metallurgy: <http://www.miningandmetallurgy.com>
- Logsdon, M., Hagelstein, K., Mudder, T.I. (2001). *El manejo del cianuro para la extracción de oro* (pp. 7-11). Consejo internacional de metales y medio ambiente. Ottawa, Ontario, Canadá.

- Marsden, J.O., House, C.I. (2006). *The Chemistry of Gold Extraction* (pp. 147-177). Littleton, Colorado, USA: SME.
- Muro, E. (2013). *La minería mexicana, su evolución, retos y perspectivas*. Obtenido del instituto de investigaciones jurídicas, UNAM.
<http://juridicas.unam.mx/sisjur/dercompa/pdf/2-103s.pdf>
- Pardave, W., Beltrán, A. (2007). Lixiviación de mineral aurífero de vetas Santander, con sales oxidantes en medio ácido. *Scietia et Technica, Año XIII, Universidad Tecnológica de Pereira*, pp. 855-860.
- Parga, J.R., Carrillo, F.R. (1996). Avances en los métodos de recuperación de oro y plata de minerales refractarios. *Revista de Metalurgia*, pp.254-261.
- Parga, J.R., Valenzuela, J.L., Cepeda, F. (2007). Pressure cyanide leaching for precious metals recovery. *JOM*, pp.43-47.
- Parga, J.R., Valenzuela, J.L., Díaz, J.A. (2012). *New technology for recovery of gold and silver by pressure cyanidation leaching and electrocoagulation*. (pp. 71-94), Intechopen: www.intechopen.com
- Petruk, W. (1989). Recent progress in mineralogical investigations related to gold recovery. *CIM Bulletin*, 82, No. 931, pp. 37-39.
- 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.
- Roca, A., Cruells, M., Viñals, J. (2000). Aplicaciones del ozono en los sistemas hidrometalúrgicos. *Memoria del X congreso internacional de metalurgia extractiva*.
- Saba, M., Yousefi, A.M., Rashchi, F., Moghaddam, F. (2011). Diagnostic pre-treatment procedure for simultaneous cyanide leaching of gold and silver from a refractory gold/silver ore. *Minerals Engineering, vol. 24*, pp. 1703–1709.

Salinas E., Rivera, I., Carrillo, F.R., Patiño, F., Hernández, J., Hernández, L.E. (2004). Mejora del proceso de cianuración de oro y plata, mediante preoxidación de minerales sulfurosos con ozono. *Rev. Soc. Quím.*, pp. 315-320.

Secretaría y Economía. (2012). Obtenido de www.economia.gob.mx

Shoemaker, R. (1990). Refractory Gold Ore Processing. *Advances in Gold and Silver Processing. SME-AIME, Reno, Nevada, USA*, pp. 113-118.

Sonh, H.Y., Wadsworth, M.E. (1986). Cinética de los procesos de la metalurgia extractiva (pp.167-194). México: Editorial Trillas.

Valenzuela, J.L., Quiroz, L.S., Parga, J.R., Valenzuela, P.J., Guerrero, P. (2012). *Gold Extraction From Pyrite Ores Through Simultaneous Pressure Leaching/Oxidation*. Québec, Canadá: 42nd Annual Hydrometallurgy Meeting, CIM, pp. 63-72.

Viñals, J., Cruells, M., Roca, A. (2001). Métodos no contaminantes de obtención de metales por vía húmeda. *Universidad de Barcelona España, Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia*, pp.83.

Weir, D., Berezowski, M. (1991). Refractory Gold: The Role of Pressure Oxidation. *Extractive Metallurgy of Gold. SAIMM*, pp. 275.285.

ANEXOS

Anexo A. Análisis de Fe y Cu para la etapa 1 (Oxidación en medio ácido).

Pretratamiento	Tiempo	Lectura Fe (mg/L)	Alícuotas	Fe*(mg/L)	Fe*(g/L)	Cu (mg/L)	Alícuotas	Cu*(mg/L)
P1	1h	7445.250	74.453	7445.250	7.445	12.42	0.1242	12.42
P1	2h	7574.250	75.743	7648.703	7.649	12.4	0.124	12.5242
P1	3h	7470.250	74.703	7620.445	7.620	12.63	0.1263	12.8782
P1	4h	5959.350	59.594	6184.248	6.184	13.34	0.1334	13.7145
P2	1h	937.250	9.373	937.250	0.937	20.65	0.2065	20.65
P2	2h	936.500	9.365	945.873	0.946	20.75	0.2075	20.9565
P2	3h	936.000	9.360	954.738	0.955	21.01	0.2101	21.424
P2	4h	990.000	9.900	1018.098	1.018	21.15	0.2115	21.7741
P3	1h	999.500	9.995	999.500	1.000	26.49	0.2649	26.49
P3	2h	998.500	9.985	1008.495	1.008	26.55	0.2655	26.8149
P3	3h	998.250	9.983	1018.230	1.018	26.73	0.2673	27.2604
P3	4h	989.750	9.898	1019.713	1.020	26.81	0.2681	27.6077

Anexo B. Análisis de cianuración convencional para la extracción de oro y plata.

Pretratamiento	Tiempo (h)	Au (mg/L)	Alícuotas	Au*(mg/L)	%Au	Ag (mg/L)	Alícuotas	Ag*(mg/L)	%Ag
P1 - Lix 1 (atm)	1	22.6	0.226	22.6	24.3447	1.359	0.01359	1.359	5.8243
	2	29.35	0.2935	29.576	31.8592	3.026	0.03026	3.03959	13.0268
	3	36.3	0.363	36.8195	39.6619	3.257	0.03257	3.30085	14.1465
	6	54.8	0.548	55.6825	59.9811	3.935	0.03935	4.01142	17.1918
	9	61.5	0.615	62.9305	67.7887	4.518	0.04518	4.63377	19.8590
	12	75.9	0.759	77.9455	83.9628	4.648	0.04648	4.80895	20.6098
P2 - Lix 2 (atm)	1	32.1	0.321	32.1	34.5781	2.367	0.02367	2.367	10.1443
	2	34.25	0.3425	34.571	37.2399	2.678	0.02678	2.70167	11.5786
	3	47.6	0.476	48.2635	51.9894	2.98	0.0298	3.03045	12.9876
	6	80.2	0.802	81.3395	87.6189	4.349	0.04349	4.42925	18.9825
	9	86.4	0.864	88.3415	95.1614	5.824	0.05824	5.94774	25.4903
	12	89.1	0.891	91.9055	99.0005	6.554	0.06554	6.73598	28.8685
P3 - Lix 3 (atm)	1	30.95	0.3095	30.95	33.3393	2.44	0.0244	2.44	10.4571
	2	38.15	0.3815	38.4595	41.4285	2.825	0.02825	2.8494	12.2117
	3	44.05	0.4405	44.741	48.1950	2.926	0.02926	2.97865	12.7656
	6	63.45	0.6345	64.5815	69.5671	2.928	0.02928	3.00991	12.8996
	9	88.4	0.884	90.166	97.1268	2.934	0.02934	3.04519	13.0508
	12	89.1	0.891	91.75	98.8330	2.942	0.02942	3.08253	13.2108

Anexo C. Análisis de cianuración a presión para la extracción de oro y plata.

Pretratamiento	Tiempo (h)	Au (mg/L)	%Au	Ag (mg/L)	%Ag
P1 - Lix 1	1	80.70	86.9300	4.742	20.3229
P2 - Lix 1	1	69.98	75.3824	3.538	15.1629
P3 - Lix 1	1	65.24	70.2765	3.539	15.1671
P1 - Lix 2	1	78.42	84.4740	4.627	19.8300
P2 - Lix 2	1	76.50	82.4057	3.714	15.9171
P3 - Lix 2	1	77.34	83.3106	3.748	16.0629
P1 - Lix 3	1	64.36	69.3285	3.957	16.9586
P2 - Lix 3	1	77.90	83.9138	3.961	16.9757
P3 - Lix 3	1	71.20	76.6966	3.409	14.6100

Anexo D. Determinación de azufre para cada etapa de estudio.

Blanco 1: 0.001

Blanco 2: 0.0018

Muestra	Peso (g)	peso de sulfato (g)	% S
cabeza del concentrado	0.5083	1.1426	30.8845
P1 - Lix 1 atm	0.5053	1.3252	36.0331
P2 - Lix 2 atm	0.5042	1.2060	32.8634
P1 - Lix 2	0.508	1.2130	32.8069
P2 - Lix 2	0.5078	1.1629	31.4642
P3 - Lix 2	0.5048	1.1330	30.8374
P1-2	0.5054	1.2188	33.1334
P2-2	0.5042	1.2056	32.8525
P3-2	0.5012	1.2246	33.5700