



"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE INGENIERÍA

POSGRADO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA

TESIS

**EVALUACIÓN DE UN PRETRATAMIENTO ALCALINO PARA
RECUPERACIÓN DE ORO A PARTIR DE UNA MENA DE
SULFUROS DE HIERRO Y COBRE**

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA

PRESENTA:

I.Q. ESLITH GUADALUPE SUSTAITA MARTINEZ

DIRECTOR:

DR. JESUS LEOBARDO VALENZUELA GARCIA

Hermosillo, Sonora

Julio, 2022

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

OFICIO DE APROBACIÓN DEL JURADO

UNIVERSIDAD DE SONORA

APROBACION DEL JURADO

de la tesis presentada por:

Eslith Guadalupe Sustaita Martinez

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

25/06/2022
Fecha


Dr. Jesús Leobardo Valenzuela García
Presidente

25/06/2022
Fecha


Dr. Martín Antonio Encinas Romero
Secretario

25/06/2022
Fecha


Dr. Agustín Gómez Álvarez
Vocal

25/06/2022
Fecha


Dr. José Refugio Parga Torres
Sinodal Externo

OFICIO DE AUTORIZACIÓN DE EXAMEN DE GRADO



UNIVERSIDAD DE SONORA

División de Ingeniería

Posgrado en Ciencias de la Ingeniería: Ingeniería Química

AUTORIZACIÓN DEL EXAMEN DE GRADO

27 de Junio de 2022.

Por medio de la presente se hace constar que la estudiante **ESLITH GUADALUPE SUSTAITA MARTÍNEZ**, ha cumplido satisfactoriamente con los requisitos académicos correspondientes para la realización del Examen de grado del programa de Maestría en Ciencias de la Ingeniería.

DR. ABRAHAM ROGELIO MARTÍN GARCÍA
COORDINADOR DE POSGRADO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA:
INGENIERÍA QUÍMICA

RESUMEN

Los minerales refractarios representan un reto en el mundo minero-metalúrgico ya que conforme se avanza en la explotación de los yacimientos con óxidos en las superficies, se van quedando disponibles para su explotación los sulfuros primarios y secundarios, siendo aquí el área de oportunidad para la mejora de las tecnologías metalúrgicas ya conocidas y de más estudiadas y registradas en la literatura.

La hidrometalurgia presenta una amplia gama para la concentración y purificación de minerales de baja ley. En el estado Sonora, de los procesos más aplicados es la lixiviación con cianuro en Heap Leach, es aquí donde el estudiar tecnologías aplicadas a los yacimientos con los que se cuentan en el estado un mejor aprovechamiento de las menas con minerales refractarios.

Dicho todo esto, en este trabajo de investigación se sometió la muestra SAS-2 proveniente de la Unidad Minera "Mina Mulatos" de Alamos Gold Inc., a una lixiviación agitada en condiciones ambientales, teniendo una recuperación de 42% para el oro a un tiempo de 24 horas, con una concentración en solución de NaCN de 500ppm.

Posterior a la lixiviación a condiciones ambientales se sometió la muestra SAS-2 a una lixiviación alcalina a presión en un reactor PARR de acero inoxidable modelo T316, con una variación en su temperatura y en la concentración de cianuro en solución a diversos tiempos (10, 20,30, 60 y 90min), arrojando resultados favorables a $t = 90 \text{ min}$, $P = 90 \text{ psi}$, $T = 70^\circ\text{C}$, 500 ppm NaCN obteniendo una extracción de oro del 85%.

DEDICATORIA

A la persona que en vida fue mi mayor fan y nunca perdió la fe en mí, al hombre que me enseñó que la paciencia es una virtud, que en esta vida el día que creamos que sabemos todo y dejemos de soñar, ese día será cuando perdamos la emoción por la misma, el que desde niña me inculcó que podía ser lo que desee siempre y cuando pusiera compromiso y pasión en ello, que un no jamás será permanente, ese hombre que me enseñó que el único arquitecto de mí destino soy yo y nadie más, que me dejó claro que en esta vida la única constante es el cambio y que debo adaptarme a ello, por eso y más esta dedicatoria va con todo mi amor y agradecimiento al cielo, a ti Papá.

Te lo prometí y aquí esta, va por ti.



TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN	V
LISTA DE FIGURAS.....	X
LISTA DE TABLAS	XII
NOMENCLATURA	XIII
CAPÍTULO 1.....	1
INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
Introducción	1
Justificación.....	4
Objetivo General	4
Objetivos Específicos.....	4
CAPÍTULO 2.....	5
ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS.....	5
Metalurgia Extractiva: concepto.....	5
Hidrometalurgia	5
2.3 Modelo cinético para la lixiviación	6
2.3.1 Modelo de núcleo decreciente.....	7

2.4 Pretratamientos oxidativos	12
2.4.1 Tostación	12
2.4.2 Oxidación Química.....	12
2.4.3 Oxidación Bacteriana.....	13
CAPÍTULO 3.....	15
MATERIALES Y MÉTODOS	15
3.1 Equipos	15
3.2 Material.....	16
3.3 Reactivos	16
3.4 Metodología.....	16
3.4.1 Muestreo y análisis granulométrico	16
3.4.2 Caracterización de muestra.....	17
3.4.3 Pruebas de lixiviación a condiciones ambientales	18
3.4.4 Pruebas de lixiviación a presión en reactor PARR	18
3.4.5 Análisis por espectrofotometría de absorción atómica	19
CAPÍTULO 4.....	20
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	20
4.1 Resultados en ICP.....	20
4.2 Resultados de Difracción de Rayos X	20
4.3. Lixiviación de la muestra SAS-2 a condiciones ambientales variando su concentración de NaCN.....	22

4.4. Lixiviación Alcalina a Presión	25
4.4.1 Lixiviación Alcalina a Presión a 300 ppm [CN] –	26
4.4.2 Lixiviación Alcalina a Presión 500 ppm [CN] –	31
4.5. Modelo Cinético para la Lixiviación de Oro	36
4.5.1 Control por Reacción Química en la Superficie	37
4.5.2 Control por Difusión a través de la Capa del Producto	39
4.5.3 Control Mixto	40
4.5.4 Energía de Activación	41
CAPÍTULO 5.....	45
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	45
CAPÍTULO 6.....	46
BIBLIOGRAFÍA	46
ANEXOS.....	48

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema del Modelo de Nucleo Decreciente	7
.....	8
Figura 2. Partícula que reacciona topoquímicamente y en la cual la difusión a través de la capa de productos de reacción es la etapa controlante de la cinética. ⁽¹⁵⁾	8
Figura 3. Proceso para la reducción de tamaño de la muestra SAS-2.....	17
Figura 4. Equipos de caracterización DRX e ICP	17
Figura 5. Proceso para la lixiviación a condiciones ambientales de la muestra SAS-2	18
Figura 6. Proceso para la lixiviación oxidativa alcalina de la muestra SAS-2.....	19
Figura 7. Equipo de Absorción Atómica Perkin Elmer AAnalyst 400.....	19
Figura 8. Resultado de Difracción de Rayos X para la muestra SAS-2. El espectro muestra presencia de cuarzo, pirita, SiO ₂ y FeS ₂ , respectivamente.	21
Figura 9. Gráfica de lixiviación a condiciones ambientales, con una duración de 48 h y una solución de 300 ppm [CN] –.....	22
Figura 10. Gráfica de lixiviación a condiciones ambientales, con una duración de 30 h y una solución de 500 ppm [CN] –.....	24
Figura 11. Gráfica de lixiviación a presión para Au, con una duración de 90 min y una solución de 300 ppm [CN] –.....	26
Figura 12. Gráfica de lixiviación a presión para Ag, con una duración de 90 min y una solución de 300 ppm [CN] –.....	28
Figura 13. Gráfica de lixiviación a presión para Cu, con una duración de 90 min y una solución de 300 ppm [CN] –.....	29
.....	30
Figura 14. Gráfica de lixiviación a presión para Fe, con una duración de 90 min y una solución de 300 ppm [CN] –.....	30
Figura 15. Gráfica de lixiviación a presión para Au, con una duración de 90 min y una solución de 500 ppm [CN] –.....	31
Figura 16. Gráfica de lixiviación a presión para Ag, con una duración de 90 min y una solución de 500 ppm [CN] –.....	33

Figura 17. Gráfica de lixiviación a presión para Cu, con una duración de 90 min y una solución de 500 ppm [CN] –.....	34
Figura 18. Gráfica de la fracción reaccionada en función del tiempo a diferentes temperaturas y 500ppm [CN–].....	37
Figura 19. Grafica de la fracción reaccionada (α) de la lixiviación de oro para el modelo por control de reacción química en la superficie en función del tiempo, a diferentes temperaturas.....	38
Figura 20. Grafica de la fracción reaccionada (α) de la lixiviación de oro para el modelo por control por difusión a través de la capa del producto en función del tiempo, a diferentes Temperaturas.	39
Figura 21. Grafica de la fracción reaccionada (α) de la lixiviación de oro para el modelo por control mixto en función del tiempo, a diferentes temperaturas.	40
Figura 22. Grafica para determinar la energía de activación Ea mediante la ecuación de Arrhenius a partir de los resultados de kr obtenido con el modelo por control de reacción química en la superficie.....	41
Figura 23. Grafica para determinar la energía de activación Ea mediante la ecuación de Arrhenius a partir de los resultados de kd obtenido con el modelo por control de difusión en la capa del producto.	42
.....	43
Figura 24. Grafica para determinar la energía de activación Ea mediante la ecuación de Arrhenius a partir de los resultados de km obtenido con el modelo por control mixto..	43
Figura 25. Graficas comparativas para el % Extracción de Au entre el mineral pretratado con NaOH y el mineral sin pretratamiento.	49
Figura 26. Gráfica comparativa para el % Extracción de Au del mineral SAS-2 a distintos tratamientos	51

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Minerales y materiales que pueden ser tratadas por lixiviación ⁽¹⁵⁾	6
Tabla 2. Etapas controlantes para el modelo de núcleo decreciente.....	11
Tabla 3. Resultados de Ensaye al fuego combinado con el análisis por ICP para la muestra SAS-2.....	20
Tabla 4. Especies identificadas en el estudio de DRX	21
Tabla 5. Resultados de extracción obtenidos durante la prueba de lixiviación a condiciones ambientales, con una duración de 48 h y una solución de 300 ppm [CN] –	23
Tabla 6. Resultados de extracción obtenidos durante la prueba de lixiviación a condiciones ambientales, con una duración de 48 h y una solución de 500 ppm [CN] –	25
Tabla 7. Resultados de extracción obtenidos durante la prueba de lixiviación a presión, con una duración de 90 min y una solución de 300 ppm [CN] –	27
Tabla 8. Resultados de extracción obtenidos durante la prueba de lixiviación a presión para Ag, con una duración de 90 min y una solución de 300 ppm [CN] –	28
Tabla 9. Resultados de extracción obtenidos durante la prueba de lixiviación a presión para Cu, con una duración de 90 min y una solución de 300 ppm [CN] –	29
Tabla 10. Resultados de extracción obtenidos durante la prueba de lixiviación a presión para Fe, con una duración de 90 min y una solución de 300 ppm [CN] –	30
Tabla 11. Resultados de extracción obtenidos durante la prueba de lixiviación a presión para Au, con una duración de 90 min y una solución de 500 ppm [CN] –	32
.....	34
Tabla 12. Resultados de extracción obtenidos durante la prueba de lixiviación a presión para Ag, con una duración de 90 min y una solución de 500 ppm [CN] –	34
Tabla 13. Resultados de extracción obtenidos durante la prueba de lixiviación a presión para Cu, con una duración de 90 min y una solución de 500 ppm [CN] –	35
Tabla 14. Resultados de extracción obtenidos durante la prueba de lixiviación a presión para Fe, con una duración de 90 min y una solución de 500 ppm [CN] –	35

NOMENCLATURA

B = Constante del modelo cinético por control mixto.

r = Radio de la partícula.

C = Concentración de lixiviante en solución.

R= Constante de los gases ideales.

D= Difusividad del Sistema

R²= Coeficiente de correlación.

DRX= Difracción de Rayos X.

T= Temperatura.

EAA= Espectroscopia de Absorción Atómica.

t= Tiempo.

Ea= Energía de Activación.

V= Volumen molar.

ICP= Plasma de Acomplamiento Inductivo

α = Fracción reaccionada.

k= Constante de velocidad de Arrhenius.

δ = Espesor de la capa del producto.

k' = Constante de rapidez.

K₀= Concentración de sitios activos.

k_d= Parámetro cinético para el control por difusión en la capa de producto.

k_m= Parámetro cinético para el control mixto.

k_r= Parámetro cinético para el control por reacción química en la superficie.

n= Número de moles.



AGRADECIMIENTO

A Dios porque en mis momentos de más oscuridad fue mi refugio.

A mis padres y hermanos mi vida no sería la misma sin ustedes en ella.

A mi mejor amigo, equipo, mi esposo Irack Flores, gracias por acompañarme en este proyecto, por creer en mí y ayudarme cuando creí que todo me sobrepasaría, gracias también por no solo conformarte con ser mi apoyo moral en este proceso, por ver mis necesidades en la práctica y tratar de ayudarme con tu soporte técnico, de nuevo no podría tener un mejor aliado que tú.

A la Universidad de Sonora, en especial al Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia, por abrirme las puertas después de tantos años.

A mis maestros durante esta nueva aventura, por su apoyo y retroalimentación constante. Especialmente a mis sinodales los Doctores José Parga, Martín Encinas y Agustín Gómez, sus consejos son invaluable.

A mis compañeros de estudio, pero en especial al gran equipo de Metalurgia, que en una época de distanciamiento social se convirtieron en amigos en esta aventura cada uno con una meta, pero apoyándonos siempre entre nosotros, definitivamente este proceso no sería lo mismo ni tan ameno sin su compañía, consejos y apoyo. Gracias totales, Raquel, Liz, Lupita, Juanito, Yezica y Luz

A mi director de tesis Dr. Jesús Leobardo Valenzuela García, gracias por confiar en mí y permitirme pertenecer a su grupo de estudiantes, por sus enseñanzas durante este trayecto, pero sobre todo por mostrar su calidad humana durante todos los procesos que me tocaron vivir estando en este posgrado.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Introducción

El estado de Sonora, México, ha sido afectado a través del tiempo geológico por varios eventos tectónicos de gran importancia, los cuales juntamente con otras características geológicas ocasionaron que este estado fuera un lugar privilegiado, con las condiciones necesarias para el emplazamiento de una gran variedad de depósitos minerales tanto metálicos como no metálicos, algunos de ellos ya descubiertos y muchos otros aún por descubrirse. Por lo antes expuesto, Sonora ha sido tradicionalmente considerado como un Estado minero de gran importancia, con una amplia gama de recursos.

La actividad minera en el estado de Sonora, durante los últimos años ha sido la más importante en el ámbito nacional, sus niveles de producción en los minerales metálicos y no metálicos. ⁽¹⁾

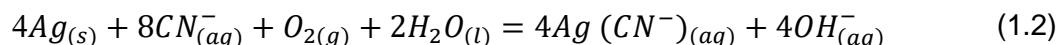
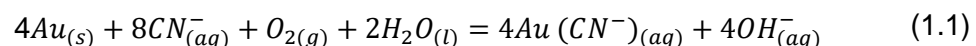
En el estudio de los minerales metálicos específicamente se puede decir que son muy pocos los elementos en la naturaleza que se encuentran en forma pura o nativa, por ende cuando esto ocurre, la recuperación de dichos elementos depende fuertemente de los minerales que los acompañan, algunos de los que se encuentran en forma nativa son: Oro (Au), Plata (Ag) y Platino (Pt).

Los procesos de oxidación pueden ser usados como un pretratamiento de minerales y concentrados sulfurosos, carbonáceos y telurios, principalmente, para incrementar la extracción del oro por técnicas hidrometalúrgicas estándar, normalmente cianuración. Estos minerales normalmente son llamados refractarios o difíciles de tratar.

En el caso de las menas sulfurosas, la oxidación puede ser necesaria para disolver algunos o todos los componentes sulfurosos con diversos fines, por ejemplo, para exponer los valores de oro y prevenir el consumo excesivo de reactivo o para transformar los acompañantes sulfurosos (como arsénico, antimonio, etc.) a un estado tal que sea más fácil su remoción. ⁽²⁾

Una cantidad significativa de oro puede estar íntimamente asociada con sulfuros y/o arseniuros, por lo cual recibe el nombre de mineral refractario ⁽³⁾. Los minerales refractarios de oro y plata contienen metales preciosos encerrados en una matriz de pirita o arsenopirita. Tales minerales no son susceptibles a la cianuración, y es una práctica común someterlos a una pre-oxidación para mejorar la recuperación de metales preciosos. ⁽⁵⁾ La mayoría de las veces, la cianuración de estos minerales requiere largos periodos de lixiviación y, desafortunadamente, bajas recuperaciones de oro. 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. ⁽³⁾

En la extracción hidrometalúrgica de metales preciosos, el proceso más utilizado es la lixiviación con cianuro de sodio (NaCN). La acción disolvente de las soluciones cianuradas, respecto al oro fue conocida antiguamente en 1783 por el sueco Carl Wilhelm Scheele. Pero justamente fue Elsner en 1846 quien estableció la necesidad de oxígeno presente para que el cianuro disuelva el oro, como se muestra en las siguientes reacciones que involucran oro y plata: ⁽⁴⁾



Para la disolución de estos dos metales se requiere de un elemento oxidante y de un elemento estabilizador de ellos en la solución acuosa. De acuerdo con las estequiometrias de la disolución de oro y plata, se puede comentar que para que esto suceda, se requiere de la presencia de los siguientes elementos:

- Agente oxidante, en el caso presentado el oxígeno.
- Agente estabilizador de oro en solución, cianuro

- Regulador de pH, aunque no aparece en la estequiometría y por lo tanto no interviene en la reacción, es necesaria su presencia para evitar la formación de ácido cianhídrico a partir del cianuro.

Los métodos disponibles para la oxidación se dividen en dos categorías principales: procesos hidrometalúrgicos y procesos pirometalúrgicos, los cuales serán tomados como antecedentes para este trabajo de investigación, siendo la oxidación química el pretratamiento de interés dentro de los procesos hidrometalúrgicos.

La extracción y purificación de metales preciosos de mineral refractario, es extremadamente pobre debido a los sulfuros de mineral y sulfuros complejos dentro del mineral refractario. Estos sulfuros contienen oro oculto o microscópico, que inhibe la transformación de oro metálico en solución. La cianuración de estos minerales resulta en bajas recuperaciones de oro, que en a su vez resulta en pérdidas económicas. Por lo tanto, es necesario investigar alternativas teóricas y prácticas óptimas. Al aumentar la recuperación y reducir pérdidas económicas, se han aplicado pretratamientos como el tostado y oxidación a presión en autoclave para hacer que el oro se ocluya en el sulfuro mineral. El oro ocluido será susceptible de extracción por lixiviación con cianuro.⁽¹¹⁾

La lixiviación de sulfuros en autoclave se realiza a temperatura y presión elevadas para lograr la oxidación y solubilización del azufre, y su separación. Por esta técnica, el producto de autoclave es una solución ácida en la que los metales del mineral son solubles. En tanto un lodo atrapa las especies inertes como arcillas y partículas de metales preciosos. Posteriormente, se efectúa la neutralización para enseguida efectuar la cianuración.⁽⁶⁾

En una investigación realizada por Parga et al (2007) se realizó una lixiviación a presión de un concentrado de oro, teniendo como solución lixivante, una solución alcalina de cianuro de sodio obteniendo resultados favorables en la recuperación del metal de interés. Siendo este un antecedente de importancia para la aplicación en este trabajo de investigación propuesto cuyo objetivo principal la recuperación de oro a partir de una mena de sulfuros en una solución alcalina conformada con cianuro de sodio.

Justificación

Los minerales refractarios se vuelven una realidad para la continuidad de muchas unidades mineras o proyectos nuevos en el estado de Sonora, y con ello el desafío que representa el aplicar tecnologías como lo es el uso de autoclaves para la lixiviación a presión como una mejora a los procesos de extracción y recuperación de metales de interés para la industria.

La historia de la metalurgia respalda que la innovación en los procesos o la implementación de este tipo de tecnologías siempre ofrecen un beneficio para el mayor aprovechamiento de estos recursos.

Objetivo General

Evaluar la eficiencia de un pretratamiento alcalino a presión para recuperación de oro (Au) en menas con sulfuros de hierro y cobre provenientes de la unidad minera “Mulatos”

Objetivos Específicos

- a. Determinar las especies mineralógicas mediante su caracterización por DRX.
- b. Realizar el tratamiento oxidativo alcalino teniendo como variables: Temperatura y concentración de NaCN.
- c. Efectuar pruebas de lixiviación utilizando NaCN, teniendo como variables: Temperatura y concentración de NaCN.
- d. Ajustar a un modelo cinético en base a los datos obtenidos.
- e. Comparar resultados obtenidos de los casos estudiados.

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

Metalurgia Extractiva: concepto

La metalurgia extractiva se puede definir como la parte de la metalurgia que estudia los métodos químicos necesarios para tratar una mena mineral o un material que se va a reciclar de tal forma que se pueda obtener a partir de cualquiera de ellos, el metal más o menos puro, o alguno de sus compuestos ⁽¹⁴⁾.

Dentro de la metalurgia extractiva se presentan dos áreas perfectamente definidas en las operaciones y procesos: pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos. En el primero aplica operaciones por vía seca a temperaturas elevadas, y en el segundo, la solubilización en la fase acuosa del metal que se trata de beneficiar a temperatura ambiente. ⁽¹⁶⁾

Hidrometalurgia

La Hidrometalurgia es la rama de la Metalurgia Extractiva que cubre la extracción y recuperación de metales usando soluciones acuosas u orgánicas. Los procesos hidrometalúrgicos normalmente operan a temperaturas bajas; en el rango de 25 a 80 °C. En ciertos procesos a alta presión, hasta un máximo de 250°C ⁽¹⁵⁾. Los minerales extraídos en un procedimiento minero están constituidos por diferentes especies teniendo un valor comercial frecuentemente las que menos se producen y otras que no tienen valor alguno. La hidrometalurgia extractiva atañe principalmente al conjunto de procedimientos que se ejecutan para apartar selectivamente las especies de utilidad de aquellas sin valor.

En la siguiente tabla se anexa una lista de los minerales que se tratan por lixiviación:

Tabla 1. Minerales y materiales que pueden ser tratadas por lixiviación ⁽¹⁵⁾

Categoría	Ejemplos
Metales	Metales preciosos, metales nucleares, metales provenientes de la reducción de óxidos.
Óxidos	Minerales oxidados de cobre, uranio, calcinas de zinc
Óxidos Complejos	Cromita, niobta-tantalita, ilmenita, scheelita, wolframita, magnetitas titaníferas
Sulfuros	Sulfuros de metales primarios como cobre, níquel, plomo, zinc, molibdeno.
Fosfatos	Rocas fosfáticas, arenas de monacita
Silicatos	Berilio, espodumeno, caolinita, serpentina, zirconio
Seleniuros y Teluuros	Seleniuros y barros anódicos de la electrólisis de cobre
Catalizadores Agotados	Níquel, molibdeno, vanadio
Escorias y Barros	Escorias de convertidores de cobre, barros de vanadio, escorias de ferroaleaciones

2.3 Modelo cinético para la lixiviación

La información termodinámica permite la determinación de la posición de equilibrio, así como la de las energías involucradas en cualquier transformación química. En términos de ingeniería de procesos, esta información suele ser suficiente para reacciones rápidas tales como muchas de las que se realizan a temperaturas elevadas. Sin embargo, muchos procesos de importancia, sobre todo en hidrometalurgia, se verifican en condiciones de

baja o moderada velocidad de reacción. En este caso, la información de cinética es esencial para el diseño del proceso. ⁽¹⁴⁾

Casi sin excepción, los procesos controladores de la cinética en sistemas hidrometalúrgicos son heterogéneos, es decir, involucran reacciones de interfases. En la lixiviación intervienen fases sólidas interactuando con reactivos en solución acuosa, así como la acción de gases disueltos en caso del oxígeno. La cinética en estos procesos es heterogénea, lo cual implica que el transporte de masa de los reactivos desde el seno de la solución lixivante hacia la superficie de la partícula, por lo general es la etapa controlante del proceso.

2.3.1 Modelo de núcleo decreciente

La lixiviación de metales a partir de minerales o concentrados se adaptan al modelo de núcleo decreciente (Figura 1), debido a que las partículas del mineral son no porosas. Se ha comprobado que el movimiento del frente de reacción en una lixiviación oxidativa de un metal en partículas de minerales no porosas se asemeja al encogimiento de un núcleo que contiene metal sin reaccionar, dejando en su lugar material inerte y productos sólidos formados ⁽¹⁷⁾.

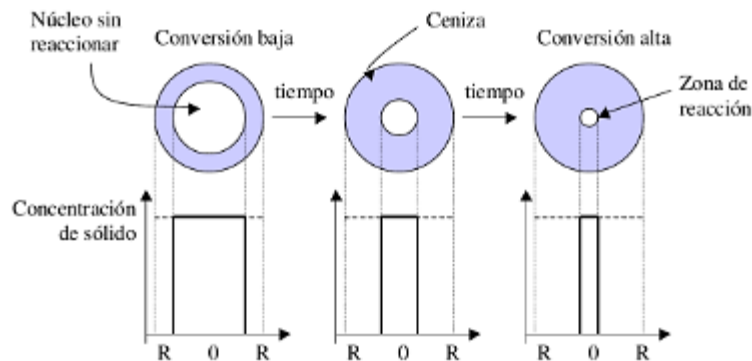


Figura 1. Esquema del Modelo de Núcleo Decreciente

En este caso la reacción tiene lugar primero en la superficie de la partícula sólida; después la zona de reacción se desplaza hacia el interior del sólido, dejando atrás el material completamente transformado y sólido inerte (cenizas) (Figura 2). De este modo, durante la reacción existirá un núcleo de material sin reaccionar, cuyo tamaño irá disminuyendo a medida que transcurra la reacción. ⁽¹⁵⁾

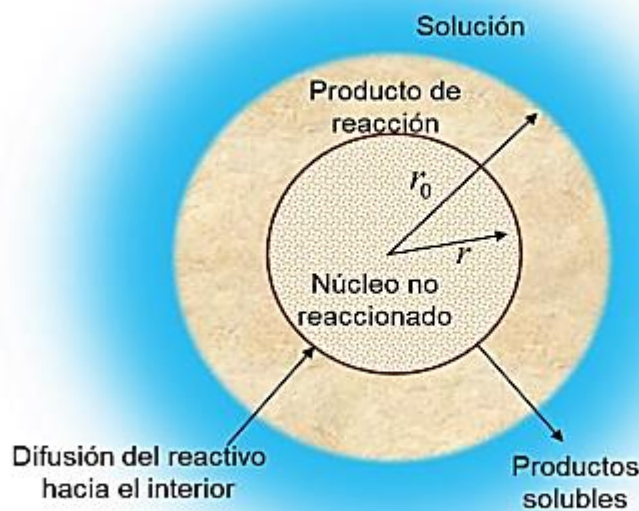
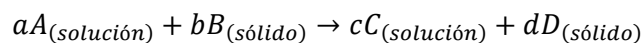


Figura 2. Partícula que reacciona topoquímicamente y en la cual la difusión a través de la capa de productos de reacción es la etapa controlante de la cinética. ⁽¹⁵⁾

El modelo de núcleo decreciente en estado estacionario, utilizado para reacciones heterogéneas fluido-sólido, ha sido aplicado principalmente a reacciones gas-sólido, pero en hidrometalurgia, en reacciones líquido-sólido (Ec. 2.1), en la partícula del mineral o material en donde se lleva a cabo la reacción se forma una capa de producto, por ejemplo, en las reacciones para la lixiviación de minerales, la reducción de óxidos metálicos y oxidación de metales.



En estos sistemas debe considerarse la geometría de la partícula, debido a que, en las reacciones de oxidación y lixiviación, la superficie del sólido cambia conforme transcurre la reacción. Una expresión cinética que considera el área superficial de reacción puede expresarse para una cinética de primer orden como se muestra en la (Ec 2.2) ⁽¹³⁾

$$\frac{dn}{dt} = -ACk_0k' \quad \text{Ec 2.2}$$

Donde A es el área superficial del sólido, C la concentración de la solución, k' la constante de la rapidez y k₀ la concentración de sitios reactivos en la superficie del sólido.

Tomando en cuenta la ecuación para partículas esféricas de radio r se obtiene:

$$\frac{dn}{dt} = -4\pi r^2 C k_0 k' \quad \text{Ec 2.3}$$

Donde n es el número de moles no reaccionado en el núcleo y se expresa de la siguiente forma:

$$n = \frac{4\pi r^3}{3V} \quad \text{Ec. 2.4}$$

Donde V, es el volumen molar y es igual a M/ρ, donde M es el peso molecular y ρ es la densidad. La ecuación 2.5 puede derivarse respecto al tiempo e igualarse con la ecuación 2.3 para obtener:

$$\frac{dr}{dt} = -VCk_0k' \quad \text{Ec. 2.5}$$

Si r₀ es el radio inicial de partícula, y α es la fracción reaccionada, puede demostrarse que:

$$\alpha = 1 - \frac{r^3}{r_0^3} \quad \text{Ec. 2.6}$$

La cual al derivarse con respecto al tiempo se convierte en:

$$\frac{d\alpha}{dt} = -\frac{3r^2}{r_0^3} \frac{dr}{dt} \quad \text{Ec. 2.7}$$

Combinando las ecuaciones Ec (2.5), Ec (2.6) y Ec (2.7) se obtiene:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3Ck_l}{r_0} (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} \quad \text{Ec. 2.8}$$

Para las condiciones de $\alpha=0$ cuando $t=0$, la ecuación 2.9 puede integrarse a concentración constante para obtener el modelo de núcleo decreciente para un control por reacción de superficie:

$$1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} = kt \quad \text{Ec 2.9}$$

Donde $k = Ck_l/r_0$ con unidades de tiempo⁻¹. El gráfico del miembro izquierdo de la ecuación contra el tiempo debe producir una línea recta con una pendiente k , que corresponde a la constante cinética.

Haciendo un desarrollo similar al anterior, considerando el caso de la difusión a través de una capa límite constante de espesor δ , en la interfase que retrocede, incluyendo factor estequiométrico σ y la difusividad del sistema D , a partir de la ecuación 6, que incluyendo estos factores se expresa como:

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{4\pi r^2 D}{\sigma \delta} C \quad \text{Ec. 2.10}$$

Se llega a la expresión del modelo de núcleo decreciente con control por difusión a través de una capa de producto, de la forma:

$$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} = k_d t \quad \text{Ec 2.11}$$

Donde la constante cinética está dada por $k_d = \frac{2VDC}{\sigma r_0^2}$

Si la cinética no concuerda con los modelos anteriores, se obedece entonces a una cinética de control mixta, entre el control por la difusión y la reacción química:

$$\left[1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}\right] + B \left[1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}}\right] = k_m t \quad \text{Ec 2.12}$$

Donde $B = k_r/k_d$ es la constante de control mixto y k_m parámetro cinético correspondiente para el control mixto ⁽¹⁷⁾.

En distintas investigaciones se ha observado que la constante de velocidad (k) dependen de la temperatura, siguiendo la ecuación de Arrhenius (Ec. 2.13) ⁽¹⁷⁾:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{R}} \quad \text{Ec. 2.13}$$

Donde:

- A = Factor de frecuencia
- T = Temperatura (K)
- E_a = Energía de activación
- R = Constante de los gases ideales

Para las reacciones sólido-líquido se puede definir la etapa controlante basándose en los siguientes datos:

Tabla 2. Etapas controlantes para el modelo de núcleo decreciente

Etapa Controlante	E_a
■ Control por Reacción de Superficie	10~25 $\frac{kcal}{mol}$
■ Control por Difusión a través de la capa del producto	1~5 $\frac{kcal}{mol}$
■ Control mixto:	5~10 $\frac{kcal}{mol}$

2.4 Pretratamientos oxidativos

Los minerales refractarios de oro no responden a la cianuración directa; por lo tanto tienen que ser tratados previamente antes de la cianuración para liberar los contenidos de oro y plata de forma tal que sean susceptibles a la extracción con solución de cianuro, en un proceso que incluye también la menor cantidad de cianuro, para evitar costos y problemas ambientales al disponer de él. ⁽⁷⁾ Dentro de los pretratamientos más empleados para minerales auríferos refractario se encuentran: tostación, oxidación química y oxidación bacteriana.

2.4.1 Tostación

El proceso de tostación es un tratamiento a temperaturas elevadas en el rango de 400 a 750°C. Consiste en elevar la temperatura del mineral en condiciones oxidantes o reductoras, y oxidantes en ciertos casos a fin de formar lo que se llama una calcina porosa, la cual es más susceptible a dar acceso a la solución de lixiviación a los valores metálicos en posteriores procesos de extracción ⁽⁸⁾.

Se efectúa cuando el oro está asociado íntimamente con minerales piríticos que dificultan la extracción de oro al nivel deseado; se hace esencial una tostación de la mena antes de la cianuración, para liberar el oro ⁽⁹⁾.

2.4.2 Oxidación Química

El cianuro es la sustancia más utilizada para la extracción de oro debido a su costo relativamente bajo, su efectividad en la disolución del oro y la plata y la selectividad para estos metales. La disolución de oro y plata requiere oxidación, más comúnmente en la lixiviación con cianuro. El proceso de cianuración en condiciones normales implica dos reacciones electroquímicas (anódica y catódica)⁽¹⁹⁾

Los minerales refractarios, que no permiten la disolución de oro y plata con cianuro, consumen grandes cantidades de cianuro durante el procesamiento, por lo que requieren tratamiento antes del proceso de extracción convencional para convertirse en especies que estén con mayor afinidad al proceso de lixiviación convencional con cianuro sin embargo, la aplicación simultánea de procesos de oxidación química y lixiviación puede ser factible para extraer metales preciosos, lo que permite un proceso de oxidación más rápido y eficiente. ⁽¹²⁾

La lixiviación de sulfuros en autoclave se realiza a temperatura y presión elevadas para lograr la oxidación y solubilización del azufre, y su separación. Por esta técnica, el producto de autoclave es una solución ácida en la que los metales del mineral son solubles. En tanto un lodo atrapa las especies inertes como arcillas y partículas de metales preciosos. Posteriormente, se efectúa la neutralización para enseguida efectuar la cianuración ⁽⁹⁾.

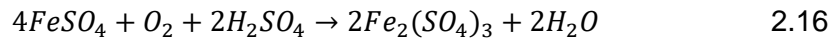
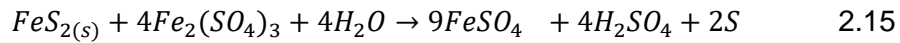
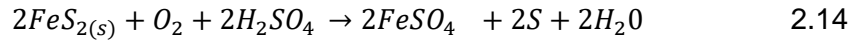
2.4.3 Oxidación Bacteriana

La extracción y purificación de metales a partir de minerales, es un proceso químico que causa contaminación ambiental. Una alternativa la representa las bacterias quimiolitotróficas del azufre, las que pueden oxidar este elemento y generar ácido sulfúrico, que solubiliza metales mezclados con azufre. Este proceso se conoce como Lixiviación Bacteriana; y se aplica como una excelente opción para reducir la contaminación ambiental ⁽⁹⁾.

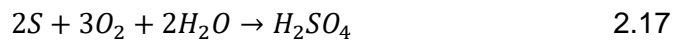
Existen principalmente tres tipos de bacterias que son empleados en oxidación biológica: mesófilas (35-45 °C) como el *Acidithiobacillus ferro-oxidans*, termófilas (45-65 °C) como el *Sulfobacillus acidophilus* y termófilas extremas (65-80 °C) como el *Sulfolobus*. Estas bacterias operan de forma óptima en un pH de 1.0 a 1.8 y necesitan pequeñas cantidades de potasio, fósforo y nitrógeno para su supervivencia ⁽¹⁸⁾.

La oxidación bacteriana se puede dar directa o indirectamente sobre la pirita. Es directa cuando la bacteria cataliza la reacción en presencia de oxígeno y ácido produciéndose ion ferroso y azufre elemental, como se puede apreciar en la reacción 2.14. Este ión ferroso, es oxidado a férrico por catálisis bacteriana y es este férrico que oxida a la pirita,

como se puede apreciar en la reacción 2.15 produciéndose nuevamente ion ferroso para luego nuevamente oxidarse a férrico mediante la reacción 2.16.



El azufre elemental generado en las reacciones 2.14 y 2.15 se oxida en medio acuoso generando ácido sulfúrico, esta reacción también es catalizada por bacterias. En estas reacciones es fundamental la disponibilidad de oxígeno acuoso según la reacción 2.18, el cual se solubiliza de acuerdo con la transferencia de masa determinado por la agitación y propiedades reológicas de la pulpa.



El oro posteriormente es lixiviado por diferentes métodos, principalmente por cianuración. La biooxidación de minerales refractarios con concentrados de oro permite el proceso posterior de la cianuración obteniéndose recuperaciones que pueden llegar al 95% de oro.

CAPÍTULO 3

MATERIALES Y MÉTODOS

El desarrollo de este proyecto se realizó en el Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia, donde se tuvieron las facilidades de equipos, material y reactivos necesarios para el procesamiento de la muestra SAS-2, que van desde la reducción de tamaño hasta la lixiviación alcalina a presión en el reactor PARR y el análisis de la solución proveniente del reactor, siendo de interés el análisis del Au, Ag, Fe y Cu. El Au es el metal de interés a extraer y Ag, Cu y Fe se analizan por su efecto cianicida en el proceso de lixiviación. En el departamento se realizó la etapa experimental y de análisis en los laboratorios de Procesamiento Acuoso, Analítico y Ambiental, y Servicios Analíticos.

3.1 Equipos

- Reactor PARR de acero inoxidable de 1 L.
- Espectrómetro de Absorción Atómica Perkin Elmer, Modelo AANALYST 400.
- Difractómetro de Rayos-X Marca Panalytical Modelo Empryean
- ICP Optima 8300 Perkin Elmer
- Agitador de propela marca Caframo
- Medidor de pH y potencial digital HANNA
- Balanza Analítica OHAUS
- Pulverizadora de Anillos.
- Bomba de Vacío.

3.2 Material

- Vaso de precipitado de 1000 mL.
- Vaso de teflón PTFE
- Pipetas volumétricas 2, 5 y 10 mL.
- Papel filtro Whatman
- Matraz volumétrico de 100 mL.
- Termómetro
- Embudo
- Malla Tyler #200
- Probeta graduada 500 y 1000 mL.

3.3 Reactivos

- Cianuro de Sodio marca MEYER
- Hidróxido de Sodio, presentación lentejas marca MEYER
- Cal
- Nitrato de Plata
- Ácido oxálico
- Ácido Nítrico al 95% marca MEYER
- Fenolftaleína
- Rodanina 0.02%

3.4 Metodología

3.4.1 Muestreo y análisis granulométrico

La muestra SAS-2 o Sulfuro Altamente Silicificado se obtuvo de un lote otorgado por Minas de Oro Nacional, la cual pasó por un proceso de reducción de tamaño pasando por una quebradora de quijada (TERMINATOR), se homogeniza y se envió al

pulverizador para lograr una muestra fina que pase por la malla Tyler #200 ($< 0,075\text{mm}$). Se realizó un control de calidad para determinar el tiempo de pulverizado de a muestra el cual consistía en pasar el 85% de la muestra por la malla #200. El tiempo que se derterminó como concluyente para este control de calidad fue de 3 minutos.



Figura 3. Proceso para la reducción de tamaño de la muestra SAS-2

3.4.2 Caracterización de muestra

Se procedió a caracterizar la muestra por la técnica de Difracción de rayos X (DRX), espectroscopia de plasma ICP-OES y ensaye al fuego. Los análisis por ICP se realizaron a la muestra de cabeza para cuantificar los elementos en porcentaje (%) o parte por millón (ppm), previo a los análisis se requiere del ensaye al fuego para analizar Au y Ag cuantitativamente. Las técnicas que se utilizan brindan información acerca de la composición mineralógica de la muestra de cabeza y con ello proceder a su tratamiento



Figura 4. Equipos de caracterización DRX e ICP

3.4.3 Pruebas de lixiviación a condiciones ambientales

Se realizaron pruebas de lixiviación a presión considerando los siguientes parámetros:

- Temperatura ambiente
- 20% en sólidos
- Tiempo: 30 y 48 horas
- Se manejaron dos concentraciones de NaCN en solución que fueron de 300 y 500 ppm de $[CN]^-$
- Se controló el pH con cal para mantenerlo en un rango de 10.5 a 11.5

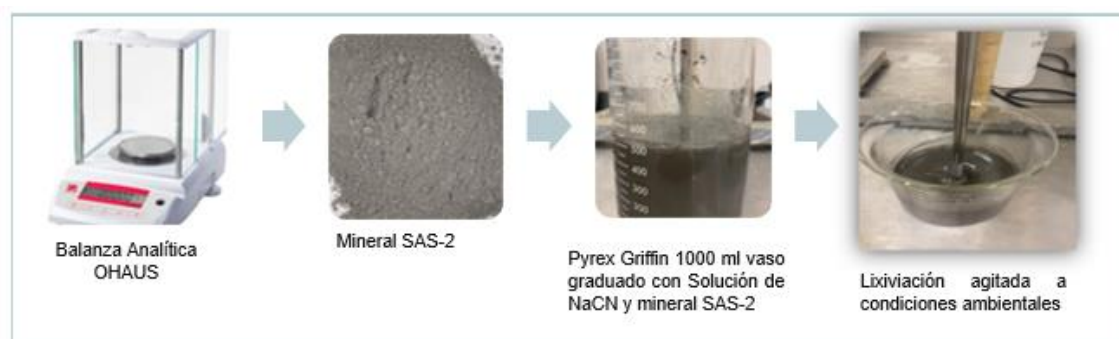


Figura 5. Proceso para la lixiviación a condiciones ambientales de la muestra SAS-2

3.4.4 Pruebas de lixiviación a presión en reactor PARR

Se realizaron pruebas de lixiviación a presión considerando los siguientes parámetros:

- Temperatura variable 40°C, 60°C, 70°C
- 20% en sólidos
- Las pruebas se manejaron a los siguientes tiempos: 10, 20, 30, 60 y 90 min
- Se manejaron dos concentraciones de NaCN en solución que fueron de 300 y 500 ppm de $[CN]^-$
- Se controló el pH con cal para mantenerlo en un rango de 10.5 a 11.5
- Se mantuvo una agitación de 300 rpm
- Las pruebas se llevaron a cabo en un reactor de acero inoxidable PARR



Figura 6. Proceso para la lixiviación oxidativa alcalina de la muestra SAS-2

3.4.5 Análisis por espectrofotometría de absorción atómica



Figura 7. Equipo de Absorción Atómica Perkin Elmer AAnalyst 400

Una vez que se cumplía con el tiempo estipulado para cada prueba se procedió a tomar una alícuota de 10 ml, para su respectivo análisis de Au, Ag, Cu y Fe en el equipo de absorción atómica de marca Perkin Elmer modelo AAnalyst 400.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Resultados de la composición del mineral.

Una vez que se realizó el ensaye al fuego, la muestra SAS-2 se digirió con ácidos concentrados para su análisis en ICP, cuyos resultados se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3. Resultados de Ensaye al fuego combinado con el análisis por ICP para la muestra SAS-2

Muestra	Au g/T	Ag g/T	Cu %	Fe %	Mn %	Pb %	S %	Si %
SAS-2	0.90	12	0.034	4.3	0.023	0.014	5.87	41.18

4.2 Resultados de Difracción de Rayos X

La muestra SAS-2 fue caracterizada por DRX, donde muestra un estimado en su composición mineralógica, lo cual da un panorama más completo para su estudio. A continuación, se muestra la difracción de rayos X obtenida y en la Tabla 4 los compuestos más representativos en este mineral.

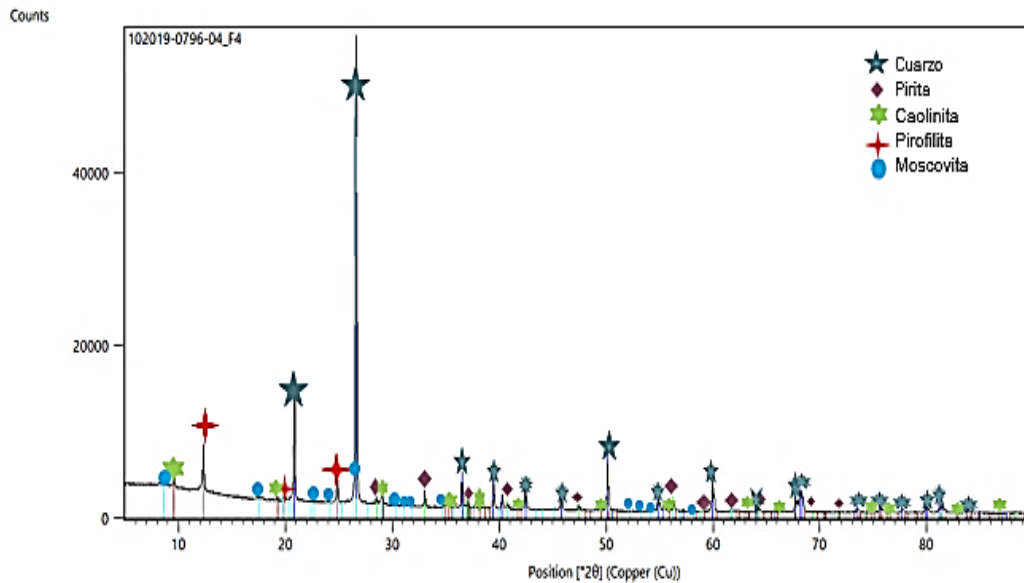


Figura 8. Resultado de Difracción de Rayos X para la muestra SAS-2. El espectro muestra presencia de cuarzo, pirita, SiO₂ y FeS₂, respectivamente.

Tabla 4. Especies identificadas en el estudio de DRX

Especies identificadas	
Cuarzo	SiO ₂
Caolinita	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
Pirita	FeS ₂
Pirofilita	Al ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂
Moscovita	KAl ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂

4.3. Lixiviación de la muestra SAS-2 a condiciones ambientales variando su concentración de NaCN

En el presente trabajo de investigación se decidió iniciar con pruebas en condiciones ambientales para llevar el proceso de lixiviación alcalina. Para esto, se realizó una variación en las concentraciones de NaCN en solución de 300 ppm $[CN]^-$ y 500 ppm $[CN]^-$. Posteriormente, se tomó una alícuota de 10 ml como muestra para el análisis de Au y Ag utilizando la técnica de Absorción Atómica.

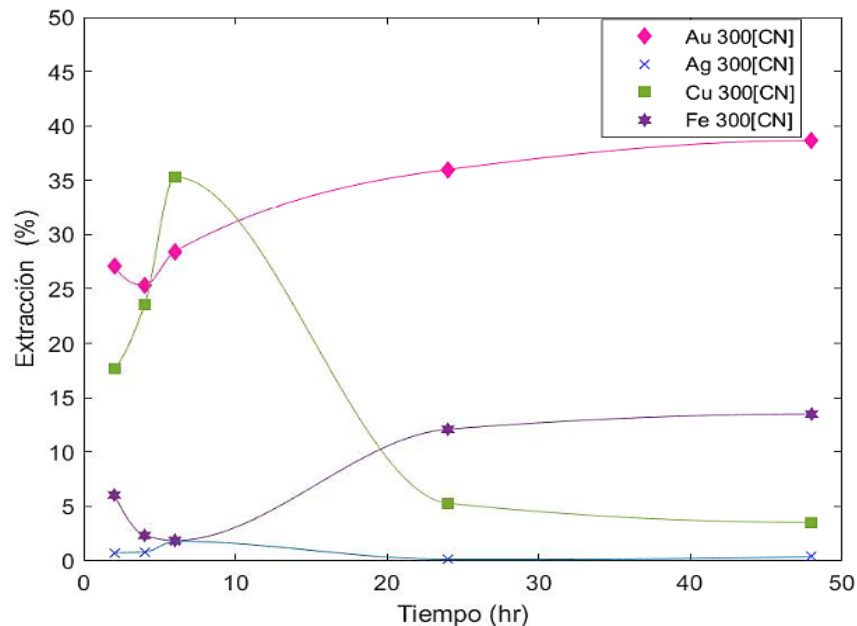


Figura 9. Gráfica de lixiviación a condiciones ambientales, con una duración de 48 h y una solución de 300 ppm $[CN]^-$.

En este gráfico de la Figura 9, se observa que la extracción de Au no rebasa el 40% en un lapso de 48 horas, el cobre tiene un punto alto de extracción a las 6 horas el cual ronda en un 35%, mientras que el hierro a diferencia del cobre aumenta su extracción a las 24 horas, que es cuando la extracción de cobre llega a un declive.

Los cianicidas como el Cu y Fe juegan un papel importante en este comportamiento bajo las condiciones a las que se llevó a cabo esta experimentación dejando aquí poco espacio a la complejación de la plata con el ion de cianuro, aunado a esto la baja concentración de cianuro utilizado también se puede considerarlo un factor importante para dichos resultados.

A continuación, se anexan los resultados (Tabla 5) de la extracción para cada elemento analizado en un periodo de 48 horas, los cuales se ilustraron anteriormente en la Figura 9.

Tabla 5. Resultados de extracción obtenidos durante la prueba de lixiviación a condiciones ambientales, con una duración de 48 h y una solución de 300 ppm $[CN]^-$

Elemento	% Extracción				
	2h	4h	6h	24h	48h
Au	27.1	25.3	28.4	36	38.6
Ag	0.7	0.8	1.8	0.1	0.4
Cu	17.6	23.5	35.3	5.3	3.5
Fe	6.0	2.3	1.8	12.1	13.5

En la Figura 10 se optó por realizar pruebas bajo condiciones ambientales al igual que la gráfica anterior, pero en esta situación se decidió aumentar la concentración de cianuro de sodio en solución para las lixiviaciones, así como acortar las horas de muestreo entre una y otra alícuota. Realizando estos cambios se logró ver de inicio una mejor extracción del metal de interés debido al aumento de NaCN en solución.

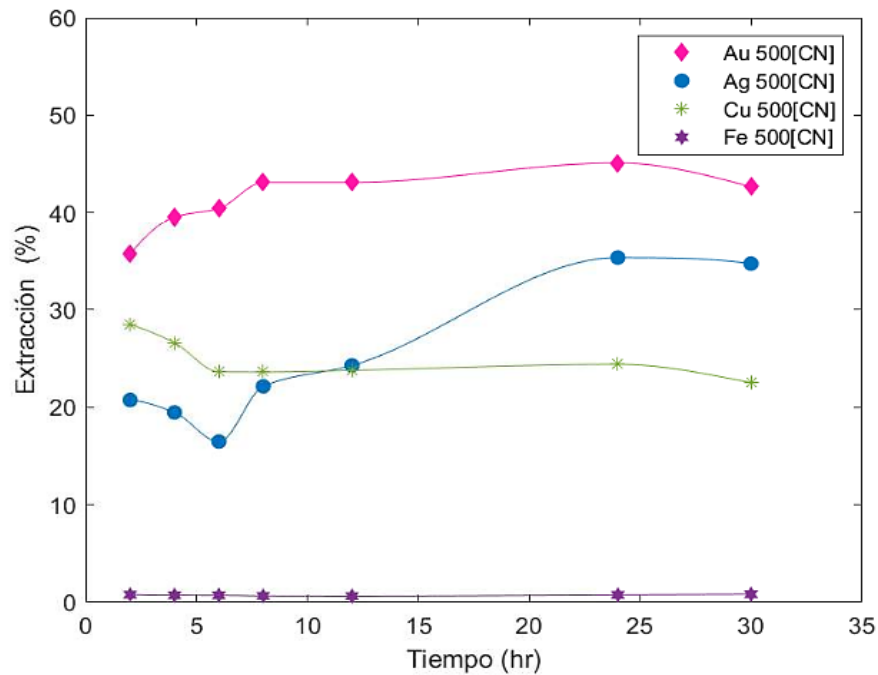


Figura 10. Gráfica de lixiviación a condiciones ambientales, con una duración de 30 h y una solución de 500 ppm $[CN]^-$.

Al contrario de las primeras muestras, se observa un comportamiento distinto en la extracción de la plata la cual es representativa y en aumento, mientras que el cobre sigue figurando en la extracción de una manera controlada. Lo interesante resultó ver que con el hierro la extracción fue insignificante, lo cual da la pauta para ver que bajo estas condiciones de concentración de NaCN en solución se puede trabajar sin encontrar una interferencia significativa con respecto al hierro en solución.

Otro detalle importante aquí fue la reducción del tiempo de prueba el cual fue de 18 horas, por lo que se decide parar esta experimentación al notar que a las 30 horas el consumo de cianuro fue insignificante, el pH estaba muy estable, y la concentración de oro era inferior a la prueba de 24 horas, siendo esta última el porcentaje más alto de extracción tal como se presenta en la gráfica de la Figura 9.

En la tabla 6, se presentan los resultados del porcentaje de extracción para cada elemento analizado en un periodo de 30 horas, los cuales se ilustraron anteriormente.

Tabla 6. Resultados de extracción obtenidos durante la prueba de lixiviación a condiciones ambientales, con una duración de 48 h y una solución de 500 ppm $[CN]^-$

Elemento	% Extracción						
	2h	4h	6h	8 h	12 h	24 h	30 h
Au	35.8	39.5	40.4	43.1	43.1	45.1	42.6
Ag	20.7	19.5	16.5	22.1	24.3	35.4	34.7
Cu	28.5	26.6	23.6	23.6	23.8	24.4	22.5
Fe	0.8	0.7	0.7	0.6	0.6	0.7	0.8

4.4. Lixiviación Alcalina a Presión

En los siguientes gráficos se observa el comportamiento existente con respecto al porcentaje de extracción de oro, pero ahora aplicando el pretratamiento de oxidación a presión en un medio alcalino. Las pruebas tuvieron una duración de 90 minutos y se realizó una variación en la temperatura las cuales fueron a 40°C, 60°C y 70°C para las concentraciones de 300 y 500 ppm $[CN]^-$ con ello se hace la comparación en la extracción aplicando presión de oxígeno la cual fue 90psi para toda la prueba y aplicamos agitación controlada a 300 rpm.

4.4.1 Lixiviación Alcalina a Presión a 300 ppm $[CN]^-$

En la figura 11, se muestran los resultados de la extracción de Au (%) para cada temperatura y tiempo de prueba.

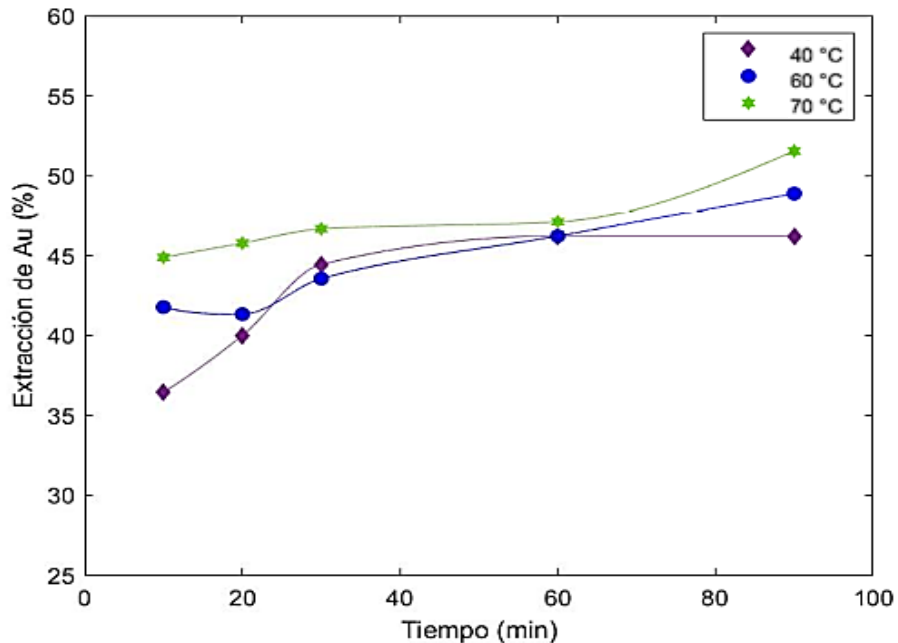


Figura 11. Gráfica de lixiviación a presión para Au, con una duración de 90 min y una solución de 300 ppm $[CN]^-$

Se puede observar que la mejor extracción de oro se presentó a los 90 min con 70°C, la cual es arriba levemente del 50% recordemos que siendo esta la condición más extrema aplicada en cuanto a tiempo y temperatura, la diferencia con respecto a la extracción obtenida a condiciones ambientales solo aumento aproximadamente un 12 %.

Nuestro interés al aplicar al proceso de lixiviación la presión de oxígeno es aumentar de manera considerable la recuperación de oro al final de la lixiviación y si bien es un mineral de baja ley, es adecuar los parámetros que nos lleven a los mejores resultados, lo notable de inicio es ver que a cualquiera de las temperaturas aquí mostradas se iguala o supera la extracción que se tiene en condiciones normales, a un tiempo de 10 minutos vs las 48 horas que duraron las pruebas.

Tabla 7. Resultados de extracción obtenidos durante la prueba de lixiviación a presión, con una duración de 90 min y una solución de 300 ppm $[CN]^-$

Tiempo (min)	% Extracción de Au		
	40°C	60°C	70°C
10	36.4	41.8	44.9
20	40.0	41.3	45.8
30	44.4	43.5	46.7
60	46.2	46.2	47.1
90	46.2	48.9	51.5

Los resultados correspondientes de las Figuras 12, 13 y 14 y las tablas 8, 9 y 10, que reflejan el comportamiento del análisis para Ag, Cu y Fe, se observa primeramente que, en este caso a diferencia de la lixiviación a condiciones ambientales, si se tiene la extracción de Ag; en el caso del Cu es relativamente menor pero constante en su extracción y el Fe mantiene porcentajes de extracción similares en las últimas horas de la prueba a condiciones ambientales.

El resultado que llama la atención aquí es que al final de la prueba con mayor tiempo de residencia (90 min) estos tres elementos caen estrepitosamente en su concentración, excepto en el caso del oro.

Cuando se concluye esta prueba se le realiza el análisis pertinente para saber si la solución contenía aun cianuro libre, y el resultado fue que se había consumido por completo, los parámetros marcaban un pH de 7 y sin cianuro libre en solución, lo cual explicaría el comportamiento de la extracción final a 90 minutos descartando así que esta prueba sea viable a este tiempo de contacto.

A continuación, se muestran los gráficos y tablas correspondientes a cada elemento analizado para las pruebas realizadas.

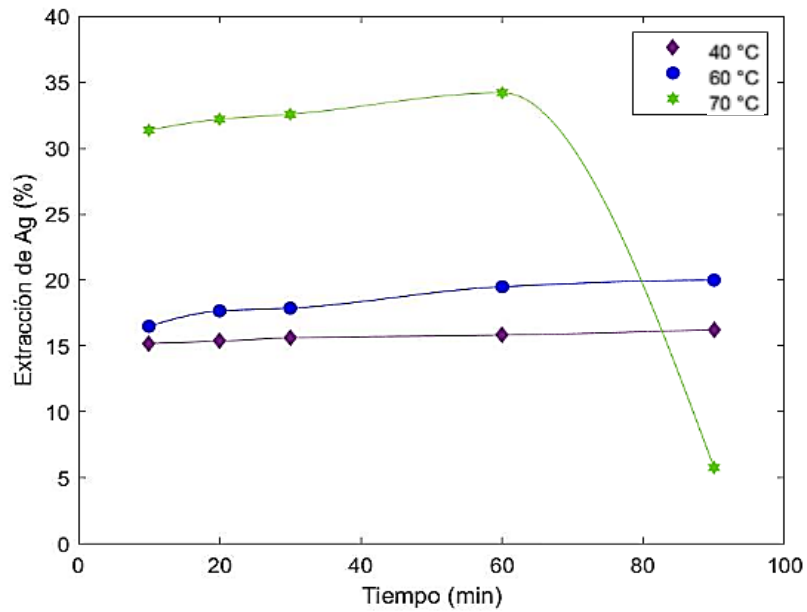


Figura 12. Gráfica de lixiviación a presión para Ag, con una duración de 90 min y una solución de 300 ppm $[CN]^-$

Tabla 8. Resultados de extracción obtenidos durante la prueba de lixiviación a presión para Ag, con una duración de 90 min y una solución de 300 ppm $[CN]^-$.

Tiempo (min)	% Extracción de Ag		
	40°C	60°C	70°C
10	15.2	16.5	31.4
20	15.4	17.7	32.2
30	15.6	17.9	32.6
60	15.8	19.5	34.2
90	16.2	20.0	5.8

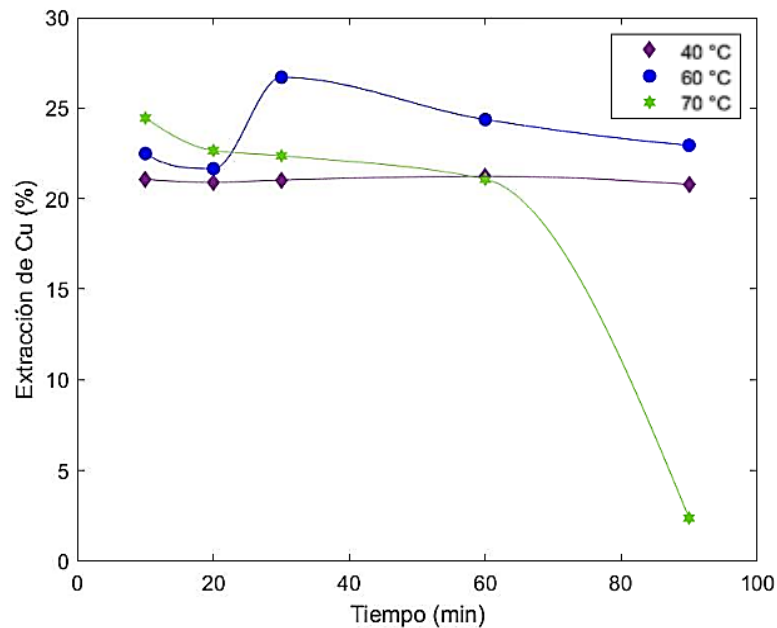


Figura 13. Gráfica de lixiviación a presión para Cu, con una duración de 90 min y una solución de 300 ppm $[CN]^-$

Tabla 9. Resultados de extracción obtenidos durante la prueba de lixiviación a presión para Cu, con una duración de 90 min y una solución de 300 ppm $[CN]^-$.

Tiempo (min)	% Extracción de Cu		
	40°C	60°C	70°C
10	21.1	22.5	24.4
20	20.9	21.7	22.7
30	21.0	26.7	22.4
60	21.2	24.4	21.1
90	20.8	22.9	2.4

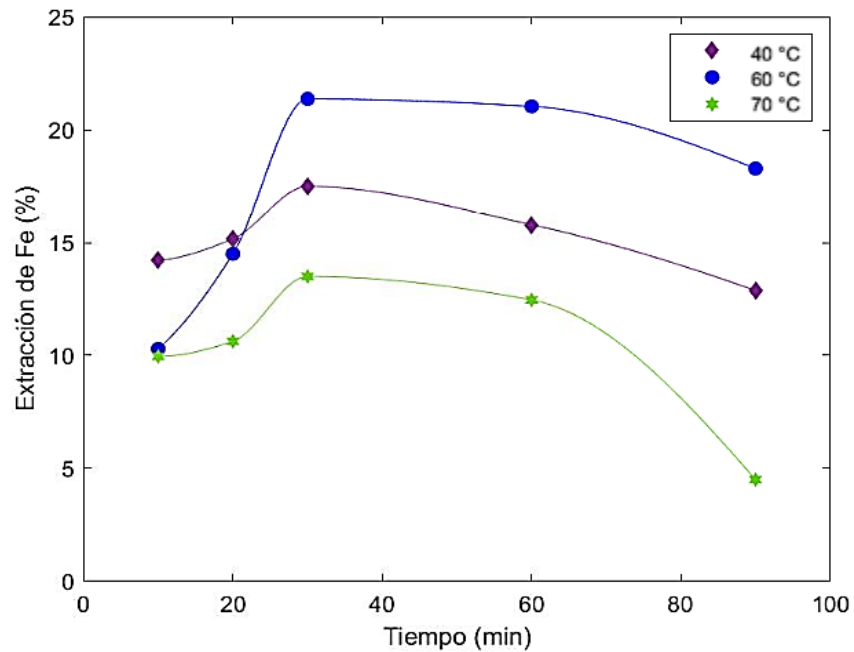


Figura 14. Gráfica de lixiviación a presión para Fe, con una duración de 90 min y una solución de 300 ppm $[CN]^-$.

Tabla 10. Resultados de extracción obtenidos durante la prueba de lixiviación a presión para Fe, con una duración de 90 min y una solución de 300 ppm $[CN]^-$.

Tiempo (min)	% Extracción de Fe		
	40°C	60°C	70°C
10	14.2	10.3	9.9
20	15.2	14.5	10.6
30	17.5	21.4	13.5
60	15.8	21.0	12.4
90	12.9	18.3	4.5

4.4.2 Lixiviación Alcalina a Presión 500 ppm $[CN]^-$

A continuación, se muestran los resultados para la lixiviación a presión en el segundo estudio el cual contempla los siguientes parámetros: $T= 40^{\circ}C$, $60^{\circ}C$ y $70^{\circ}C$, $P= 90$ psi, $t= 10, 20, 30, 60$ y 90 min a 500 ppm $[CN]^-$.

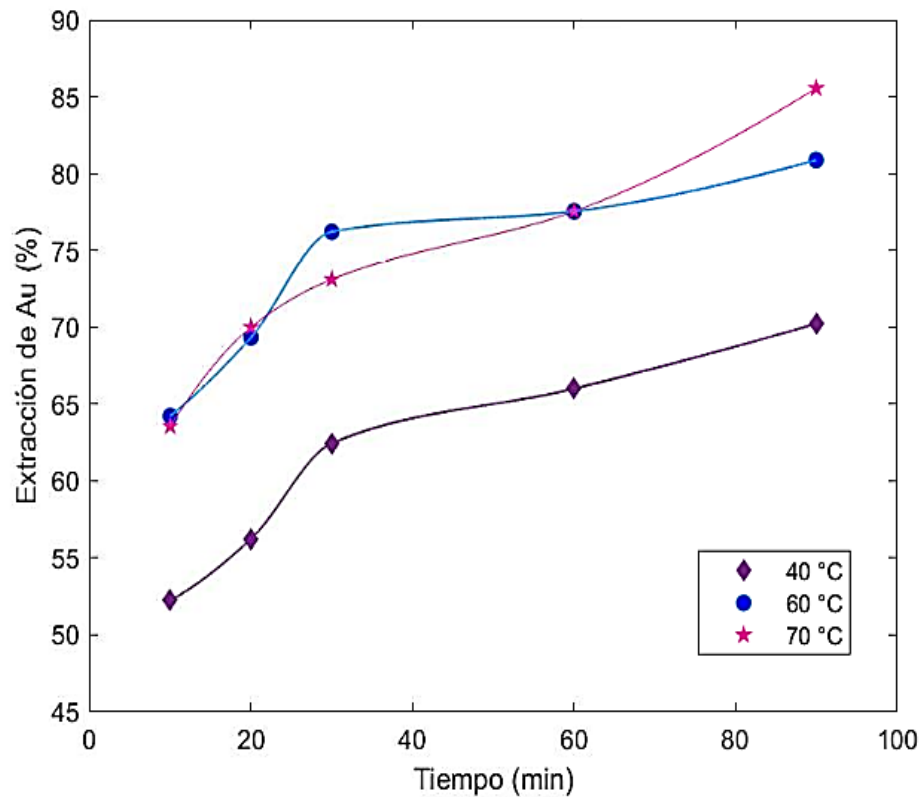


Figura 15. Gráfica de lixiviación a presión para Au, con una duración de 90 min y una solución de 500 ppm $[CN]^-$

Los resultados que muestra la Figura 15 son los correspondientes a la extracción de oro, los cuales arrojan resultados bastante favorables en su recuperación, logrando una recuperación arriba del 85%. Si se compara el máximo obtenido a las 24 horas en la prueba de lixiviación a condiciones ambientales, se observa un aumento en la extracción

aproximadamente del 40%, superando la extracción más alta a condiciones ambientales en los primeros 10 minutos de la prueba con cualquiera de las 3 temperaturas que se utilizaron.

Los puntos de extracción en la Figura 15 a las temperaturas de 60 y 70 °C muestran que a los 60 minutos tienen el mismo porcentaje de extracción, la diferencia mayor se presenta a los 90 minutos donde la muestra correspondiente a la temperatura de 70°C supera el 85% de extracción

En la siguiente tabla se muestran los porcentajes de extracción obtenidos para el Au a distintos tiempos y temperaturas.

Tabla 11. Resultados de extracción obtenidos durante la prueba de lixiviación a presión para Au, con una duración de 90 min y una solución de 500 ppm $[CN]^-$

Tiempo (min)	% Extracción de Au		
	40°C	60°C	70°C
10	52.2	64.2	63.5
20	56.2	69.3	70.0
30	62.4	76.2	73.1
60	66.0	77.5	77.5
90	70.2	80.9	85.5

En las figuras 16 ,17 y las tablas 12, 13 y 14 se pueden apreciar los valores obtenidos para los elementos de Ag, Cu y Fe respectivamente.

El hierro es el único que no se muestra de forma gráfica dado a datos arrojados después de su análisis en Absorción Atómica, a pesar de ser un cianicida conocido como marca la literatura, bajo estas condiciones de lixiviación no muestra ser un objeto de interés que interfiera con la recuperación del oro.

Por otro lado, se observa que para elementos como la plata la mejor condición de extracción es a 70 °C, ya que a 40 y 60 °C las extracciones son inferiores a las obtenidas en condiciones ambientales.

Mientras tanto el Cu aumenta aproximadamente el doble su extracción aplicando presión de oxígeno a la lixiviación, considerando que al igual que hierro el cobre interfiere en la complejación del oro con el cianuro, sería oportuno estudiar en qué condiciones se puede lograr una menor recuperación de este metal.

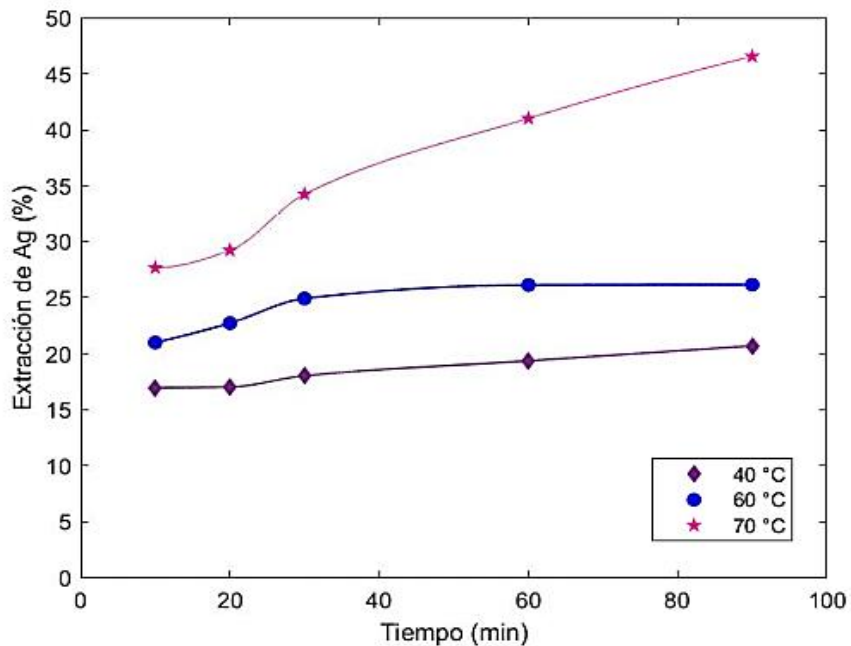


Figura 16. Gráfica de lixiviación a presión para Ag, con una duración de 90 min y una solución de 500 ppm $[CN]^-$

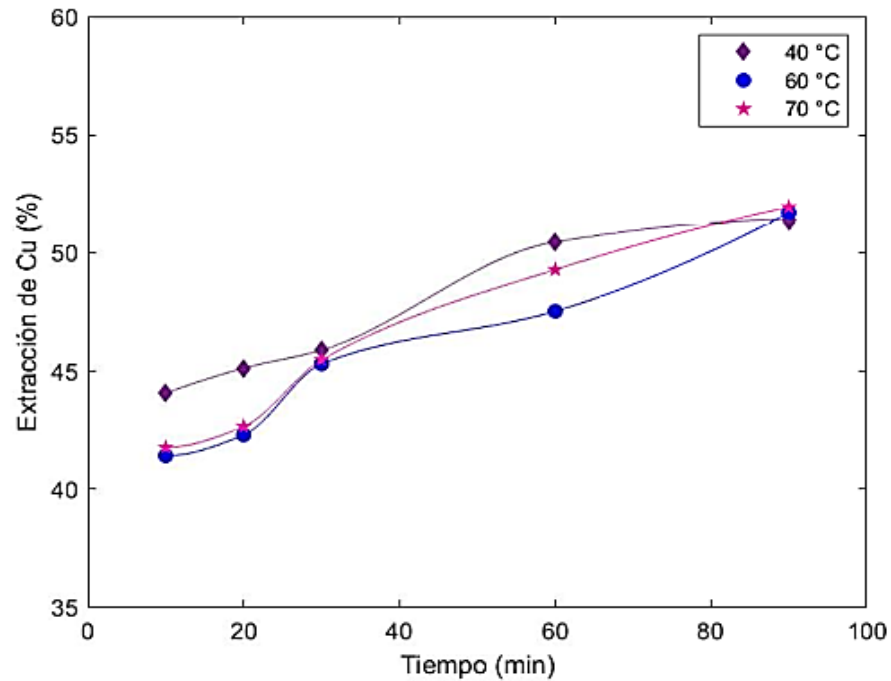


Figura 17. Gráfica de lixiviación a presión para Cu, con una duración de 90 min y una solución de 500 ppm $[CN]^-$

Tabla 12. Resultados de extracción obtenidos durante la prueba de lixiviación a presión para Ag, con una duración de 90 min y una solución de 500 ppm $[CN]^-$

Tiempo (min)	% Extracción de Ag		
	40°C	60°C	70°C
10	16.9	21.0	27.7
20	17.0	22.7	29.2
30	18.0	24.9	34.3
60	19.4	26.1	41.0
90	20.7	26.1	46.6

Tabla 13. Resultados de extracción obtenidos durante la prueba de lixiviación a presión para Cu, con una duración de 90 min y una solución de 500 ppm $[CN]^-$

Tiempo (min)	% Extracción de Cu		
	40°C	60°C	70°C
10	44.1	41.4	41.8
20	45.1	42.3	42.6
30	45.9	45.3	45.5
60	50.5	47.5	49.3
90	51.4	51.7	51.9

Tabla 14. Resultados de extracción obtenidos durante la prueba de lixiviación a presión para Fe, con una duración de 90 min y una solución de 500 ppm $[CN]^-$

Tiempo (min)	% Extracción de Fe		
	40°C	60°C	70°C
10	0.002	0.002	0.003
20	0.003	0.002	0.003
30	0.003	0.003	0.003
60	0.004	0.003	0.003
90	0.004	0.003	0.004

4.5. Modelo Cinético para la Lixiviación de Oro

Siendo el oro el metal de interés en este estudio, aplicamos el modelo de núcleo decreciente después de los datos cinéticos obtenidos en la experimentación. Retomando los datos de la Figura 13, donde las mejores condiciones para la extracción de oro se presentan en las condiciones de 40°C, 60°C y 70 °C a una concentración de 500 ppm $[CN]^-$, variando los tiempos de lixiviación 10,20,30 60 y 90 minutos a 300 rpm.

Donde a los 10 minutos para las temperaturas de 60°C y 70°C tenemos casi un 65% de extracción siendo estas las mas prometedoras en un inicio, observamos que después de 60 minutos de prueba logran tener de nuevo casi el mismo porcentaje de extracción, pareciera que cualquiera de estas dos temperaturas nos darían el mismo resultado al final de los 90 minutos, que es donde se logra la diferencia más notable en la extracción de oro dejando así como el mejor resultado con una extracción del 85% a 70°C.

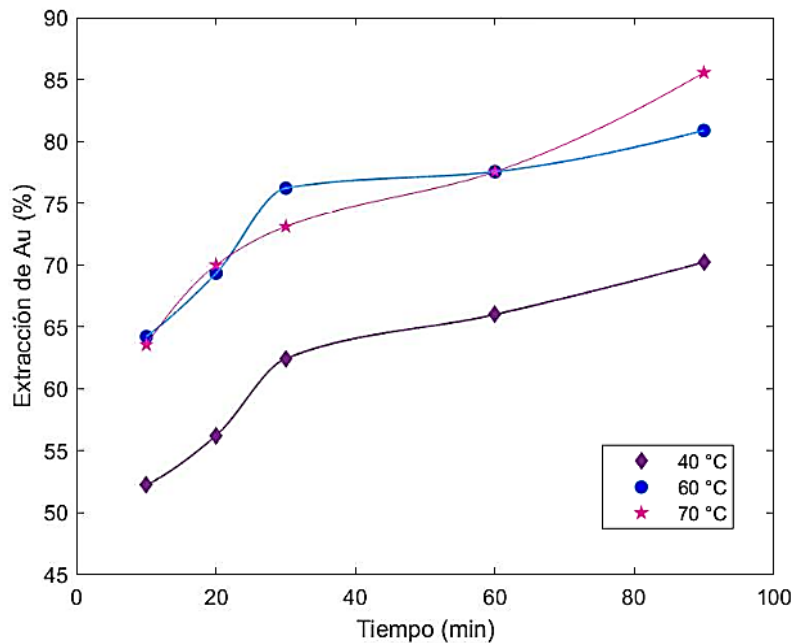


Figura 13. Gráfica de lixiviación a presión para Au, con una duración de 90 min y una solución de 500 ppm $[CN]^-$

En la Figura 18, se observa el gráfico correspondiente a la fracción reaccionada (α) en función del tiempo, a diferentes temperaturas (40 °C, 60 °C y 70°C), donde la fracción reaccionada es mayor a la temperatura de 70°C y aumenta paulatinamente con respecto al tiempo.

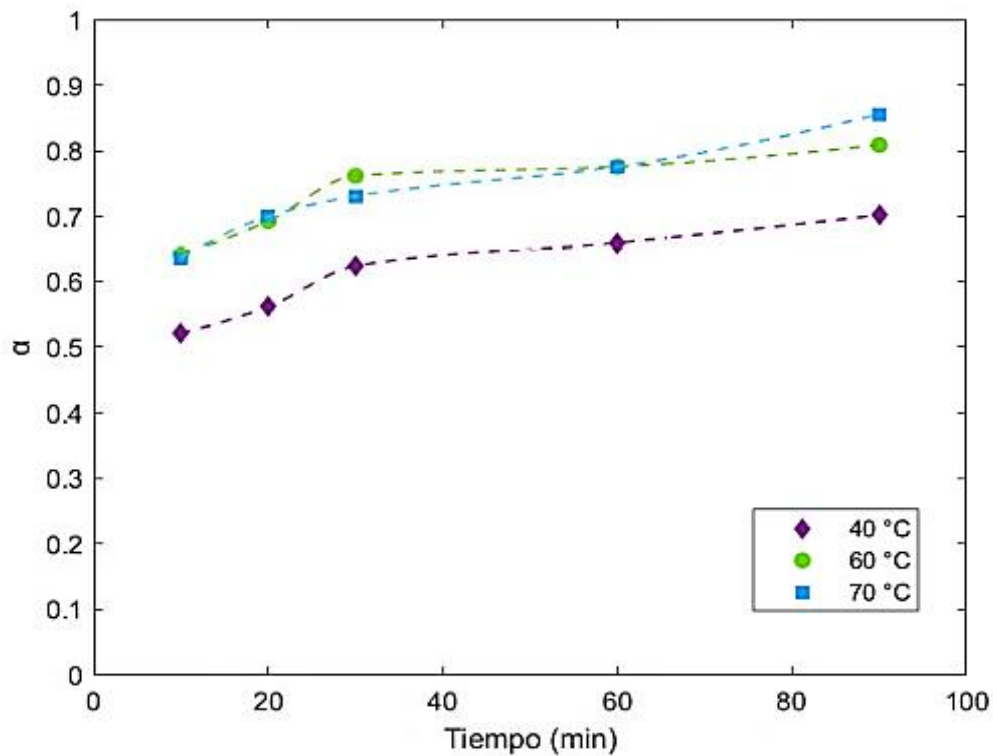


Figura 18. Gráfica de la fracción reaccionada en función del tiempo a diferentes temperaturas y 500ppm $[CN^-]$

4.5.1 Control por Reacción Química en la Superficie

En el gráfico de la figura 19, se observan los datos obtenidos para la etapa de control por reacción química en la superficie (Ec. 2.9) en función del tiempo, a diferentes temperaturas y en la tabla 15 los datos obtenidos para k_r y los coeficientes de correlación para cada temperatura.

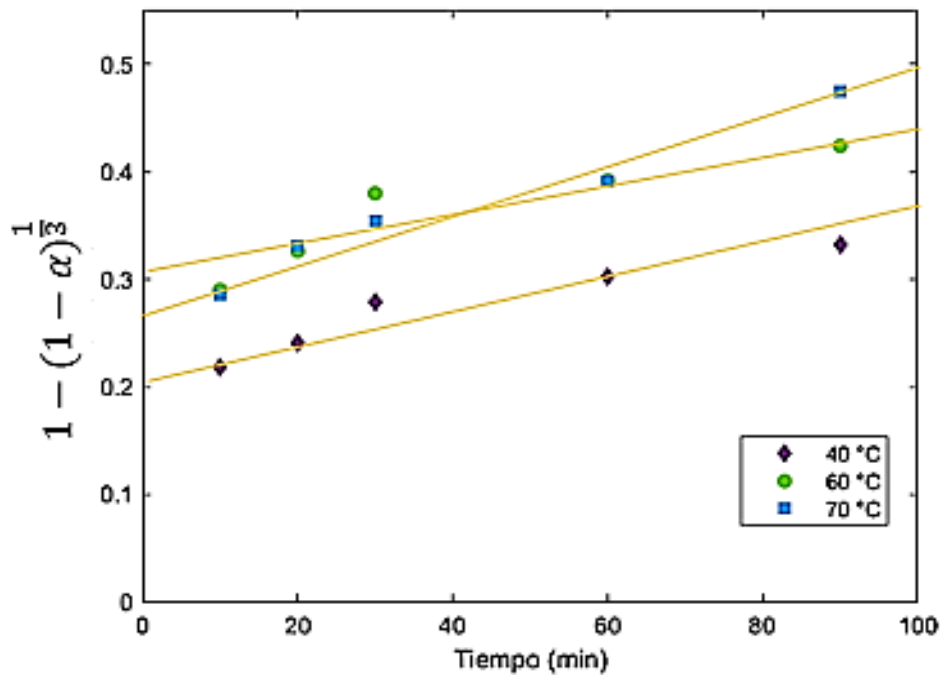


Figura 19. Grafica de la fracción reaccionada (α) de la lixiviación de oro para el modelo por control de reacción química en la superficie en función del tiempo, a diferentes temperaturas.

Tabla 15. Valores de k_r y coeficiente de correlación R^2 de la figura 19

Temperatura	40°C	60°C	70°C
k_r	0.0013	0.0014	0.0021
R^2	0.922	0.8255	0.9679

4.5.2 Control por Difusión a través de la Capa del Producto

La gráfica de la figura 20 muestra los datos que se obtuvieron para la etapa de control por difusión en la capa del producto (Ec. 2.11) en función del tiempo, a diferentes temperaturas y en la tabla 16 los datos obtenidos para k_d y los coeficientes de correlación para cada temperatura.

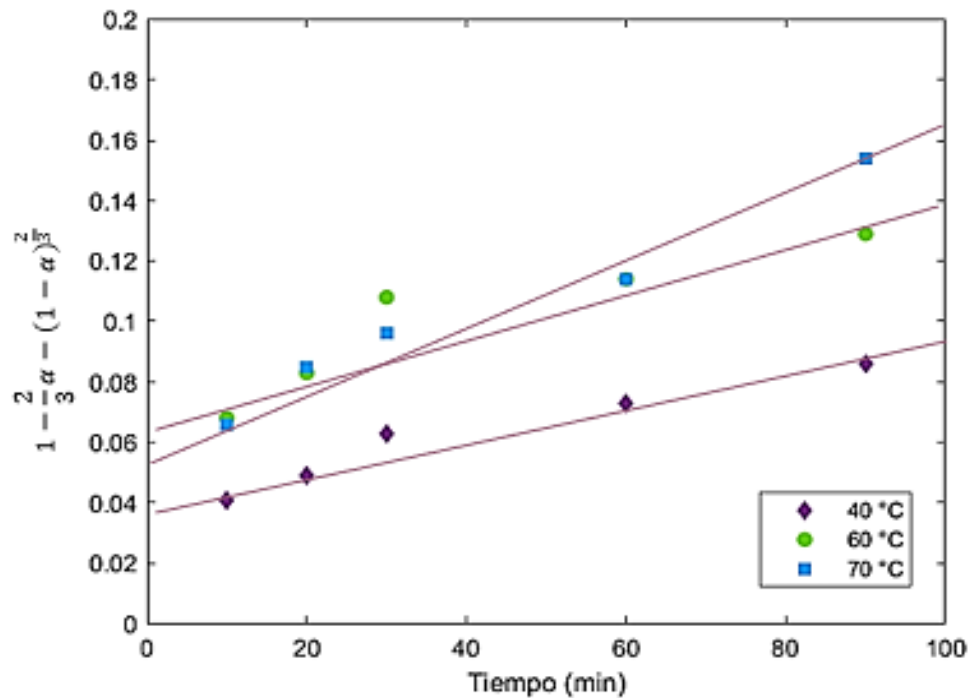


Figura 20. Gráfica de la fracción reaccionada (α) de la lixiviación de oro para el modelo por control por difusión a través de la capa del producto en función del tiempo, a diferentes Temperaturas.

Tabla 16. Valores de k_d y coeficiente de correlación R^2 de la figura 20

Temperatura	40°C	60°C	70°C
k_d	0.0005	0.0007	0.0010
R^2	0.9382	0.8386	0.9706

4.5.3 Control Mixto

La gráfica de la figura 21 muestra los datos que se obtuvieron para la etapa de control mixto (Ec. 2.12) en función del tiempo, a diferentes temperaturas y en la tabla 17 los datos obtenidos para k_m y los coeficientes de correlación para cada temperatura.

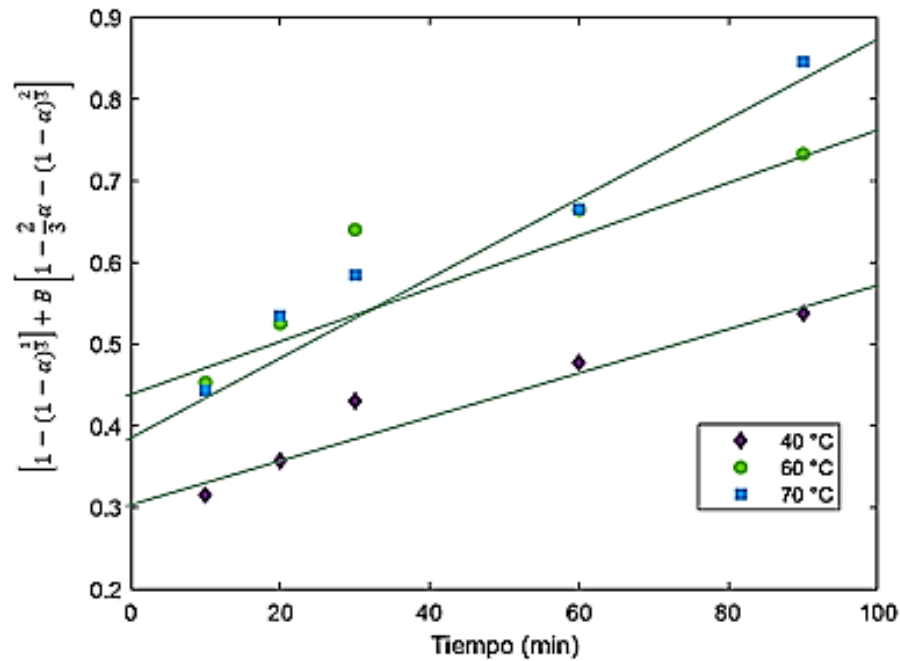


Figura 21. Gráfica de la fracción reaccionada (α) de la lixiviación de oro para el modelo por control mixto en función del tiempo, a diferentes temperaturas.

Tabla 16. Valores de k_m y coeficiente de correlación R^2 de la figura 21

Temperatura	40°C	60°C	70°C
k_m	0.0026	0.0031	0.0045
R^2	0.9302	0.8324	0.9696

4.5.4 Energía de Activación

Para determinar la energía de activación (E_a) en cada etapa controlante, se realizó el cálculo correspondiente mediante la ecuación de Arrhenius (Ec.2.13). En la figura 22 se observa la gráfica del $\ln k_r$ en función del inverso de la temperatura, donde la pendiente de la recta corresponde al valor de la tabla 17 se puede apreciar el valor de la pendiente de la recta, el coeficiente de correlación y la energía de activación (E_a).

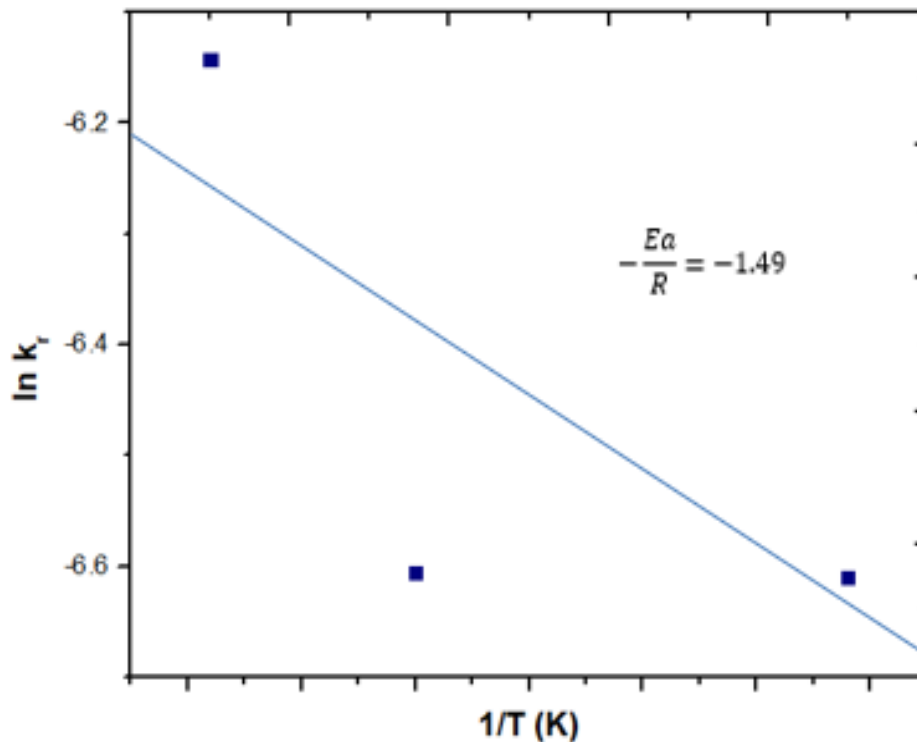


Figura 22. Gráfica para determinar la energía de activación (E_a) mediante la ecuación de Arrhenius a partir de los resultados de k_r obtenido con el modelo por control de reacción química en la superficie.

En la figura 23 se observa la gráfica del $\ln k_d$ en función del inverso de la temperatura, donde la pendiente de la recta corresponde al valor de en la tabla 17, en donde puede apreciar el valor de la pendiente de la recta, el coeficiente de correlación y la energía de activación (E_a).

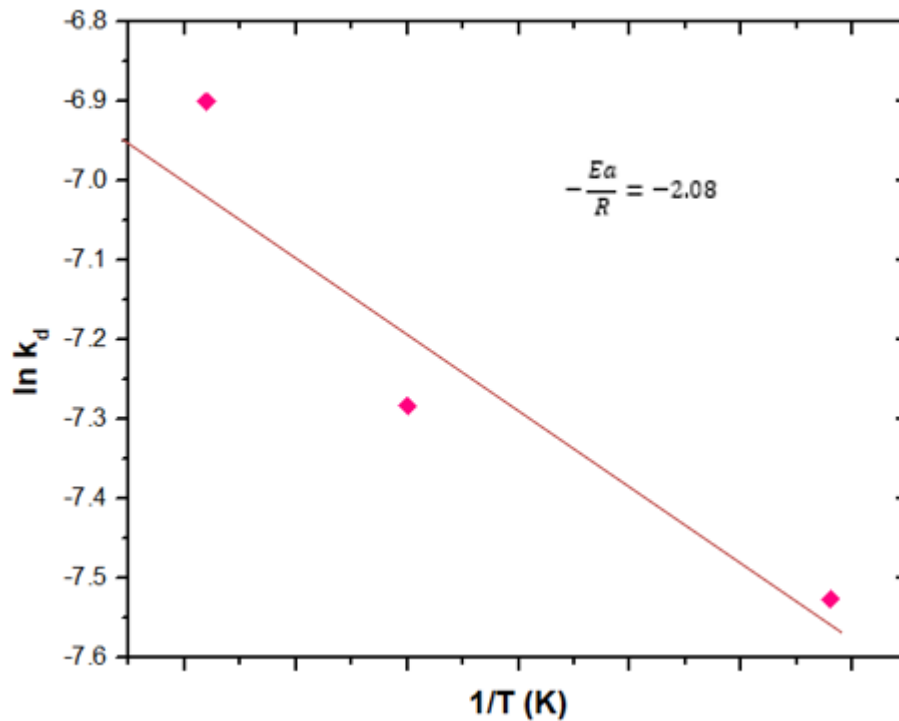


Figura 23. Gráfica para determinar la energía de activación (E_a) mediante la ecuación de Arrhenius a partir de los resultados de k_d obtenido con el modelo por control de difusión en la capa del producto.

En la figura 24 se observa la gráfica del $\ln k_m$ en función del inverso de la temperatura, donde la pendiente de la recta corresponde al valor de en la tabla 17 se puede apreciar el valor de la pendiente de la recta, el coeficiente de correlación y la energía de activación (E_a).

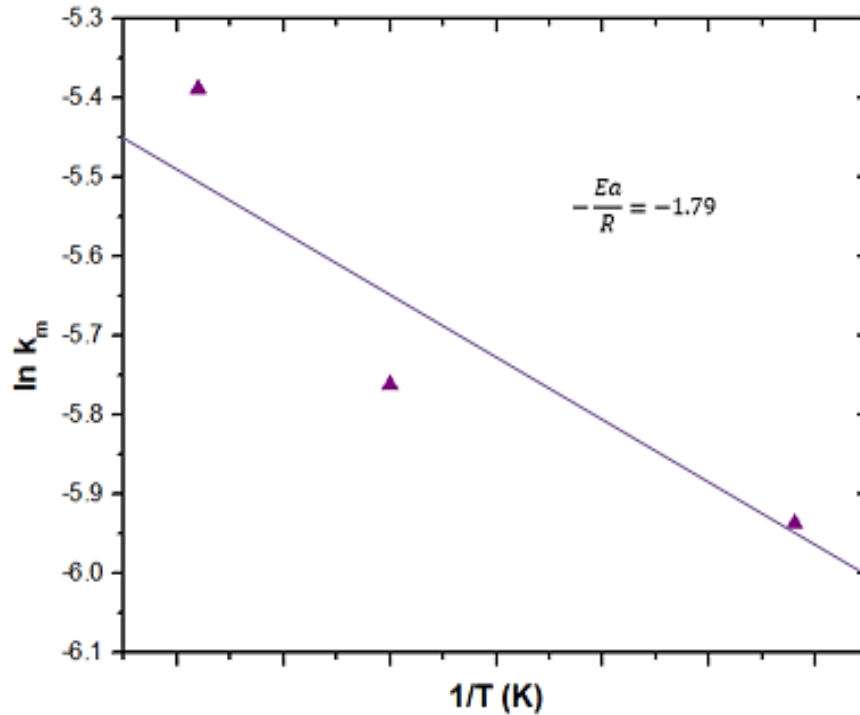


Figura 24. Grafica para determinar la energía de activación (E_a) mediante la ecuación de Arrhenius a partir de los resultados de k_m obtenido con el modelo por control mixto

Tabla 17 Valores de k_m y coeficiente de correlación R^2 de la figura 24

Etapa Controlante	Pendiente	E_a kcal/mol
Reacción Química de Superficie	-1.49	6.834
Difusión a través la Capa del Producto	-2.08	9.535
Mixto	-1.79	8.209

Con base en los resultados obtenidos para la energía de activación aplicando la ecuación de Arrhenius se puede determinar que la etapa controlante en este proceso se ajusta al control mixto.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Para mineral denominado SAS-2 o Sulfuro Altamente Silicificado-2 por sus siglas, que proporcionó la Unidad Minera Mulatos nos muestra una ley 0.9 g/T de Au, la cual esta ocluida en una matriz de pirita y cuarzo en la mena analizada, de acuerdo con los análisis obtenidos hasta el momento por ICP y DRX.

El trabajo realizado muestra que se puede aumentar el porcentaje de extracción de Au aplicando tecnologías como son la lixiviación a presión bajo condiciones alcalinas, logrando un % de extracción máximo de 85% de Au a un tiempo de 90 minutos con una temperatura de 70°C.

La concentración de cianuro de sodio, presión y la temperatura juegan un papel importante en este proceso para una óptima recuperación.

El análisis cinético de los datos obtenidos a partir de la experimentación nos demuestra que la etapa controlante en este proceso de lixiviación oxidante alcalina a presión se ajusta al modelo de núcleo decreciente de control mixto, debido a que los valores arrojados para la energía de activación fueron de 8.209 kcal/mol.

Basado en la experimentación adicional a este trabajo de investigación, se puede considerar el realizar un pretratamiento oxidativo con NaOH, para su posterior lixiviación a presión bajo las condiciones estudiadas en este proyecto.

Aun que se obtuvieron buenas extracciones en esta investigación, se recomienda hacer una concentración previa para aumentar la ley del mineral y reducir el volumen del material a lixiviar para posteriormente aplicar la lixiviación oxidativa a presión.

CAPÍTULO 6

BIBLIOGRAFÍA

1. SGM. (2018). Panorama Minero del Estado de Sonora. *Servicio Geológico Mexicano*, p.2. Obtenido de <http://www.sgm.gob.mx/pdfs/SONORA.pdf>
2. HINOJOSA C, OCTAVIO. Oxidación de sulfuros: importante proceso de pretratamiento. *Rev. Met. UTO*, Oruro, n. 23, mayo 2002. Disponible en http://www.revistasbolivianas.org.bo/scielo.php?pid=S207855932002000100006&script=sci_abstract
3. ARIAS ARCE, V., CORONADO FALCÓN, R., PUENTE SANTIBAÑEZ, L., & LOVERA DÁVILA, D. (2012). Refratariedad de concentrados auríferos. *Revista Del Instituto De Investigación De La Facultad De Ingeniería Geológica, Minera, Metalúrgica Y Geográfica*, 8(16), 5-14. Recuperado a partir de <https://revistasinvestigacion.unmsm.edu.pe/index.php/iigeo/article/view/493>
4. FLEMING C.A. (1992). Hydrometallurgy of precious metals recovery. *Hydrometallurgy*, 30, 127-162
5. Anomymous, "Refractory Gold Technology", *Mining Magazine* (1996), pp. 69-73
6. RAMOS ARROYO, YANN RENE et al. (2004). Características geológicas y mineralógicas del distrito de Guanajuato. *Rev. Mexicana de Ciencias Geológicas*, Vol. 21, N.º 2, p. 268–284
7. CELEP O. et al., 2011. Implementation of sodium hydroxide pretreatment for refractory antimonial gold and silver ores. *Hydrometallurgy* 108: 109-114.
8. HABASHI F. (1986). *Principles of Extractive Metallurgy*. Gordon & Breach. New York, USA.
9. ARIAS A. VLADIMIR, et.al., 2005. *Revista del Instituto de Investigación FIGMMG* 8;16, 5-14 (2005)

10. H. CIFTCI AND A. AKCIL; 2010 Hydrometallurgy Effect of biooxidation conditions on cyanide consumption and gold recovery from a refractory gold concentrate; Pp 142–149
11. VANEGAS, C., MUÑOZ, F. Cyanidation tests and pretreatments to recover gold from a refractory ore in Colombia. *Mining, Metallurgy & Exploration* **34**, 160 (2017). <https://doi.org/10.19150/mmp.7621>
12. SALAZAR-CAMPOY, M.M., VALENZUELA-GARCÍA, J.L., QUIRÓZ-CASTILLO, L.S. *et al.* Comparative Study of Gold Extraction from Refractory Pyritic Ores through Conventional Leaching and Simultaneous Pressure Leaching/Oxidation. *Mining, Metallurgy & Exploration* (2020). <https://doi.org/10.1007/s42461-020-00217-6>
13. SOHN H.Y., WADSWORTH M. E. (1986). Cinética de los procesos de la metalurgia extractiva. Editorial Trillas S.A de C.V. México, D.F
14. Ballester, A., Verdeja, L. F., & Sancho, J. (2000). Metalurgia Extractiva. SINTESIS.
15. Valenzuela García J. L. (2022). Hidrometalurgia. Universidad de Sonora.
16. Wiley, J. (1997). Manual of Mineralogy. New York: REVERTÉ.
17. Sohn, H. Y. y Wadsworth, M. E. 1986. Cinética de los Procesos de la Metalurgia
18. J.C. Yannopoulos, The extractive metallurgy of gold, Van Nostrand Reinhold, New York, USA, 1990
19. Salinas, Eleazar, Rivera, Isauro, Carrillo, F. Raúl, Patiño, Francisco, Hernández, Juan, & Hernández, Leticia E.. (2004). Mejora del proceso de cianuración de oro y plata, mediante la preoxidación de minerales sulfurosos con ozono. *Revista de la Sociedad Química de México*, 48(4), 315-320. Recuperado en 15 de agosto de 2022, de http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0583-76932004000400021&lng=es&tlng=es

ANEXOS

Dentro de nuestra investigación de manera extraordinaria y sin ahondar mucho en el tema de estudio, se realizaron un par de pruebas más para estudiar solo la extracción de oro y tener un parámetro de comparación con respecto a los resultados ya obtenidos aplicando la lixiviación alcalina a presión.

En un primer estudio se propuso pretratar la muestra SAS-2 con NaOH bajo las siguientes condiciones:

- 140 gr/L de NaOH
- P=60psi
- T=140°C
- t = 1h
- 300 rpm
- -200 mallas (<0,075mm)

Una vez que se le da este pretratamiento a la muestra SAS-2 procedemos a filtrarla y lavar, dando un día de secado a temperatura ambiente y regresando la muestra al tamaño de partícula de -200 mallas con un mortero para evitar pérdidas de muestra y tener un mejor control en caso de que la muestra siguiera con cierto porcentaje de humedad.

Una vez que tuvimos la muestra en las condiciones ideales procedimos a darle el mismo tratamiento alcalino y oxidativo dentro del reactor PARR, utilizando para ello los siguientes parámetros:

- 500 ppm $[CN]^-$
- P=90psi
- T=70°C

- t = 90 min
- 300 rpm
- -200 mallas (<0,075mm)

Se consideraron estos parámetros debido a que de las pruebas realizadas fueron los que arrojaron mejores resultados para la lixiviación alcalina a presión para recuperación de Au del mineral SAS-2. En el siguiente grafico se mostrarán los resultados obtenidos de esta prueba y su comparación con respecto a las pruebas que se realizaron en este proyecto de investigación.

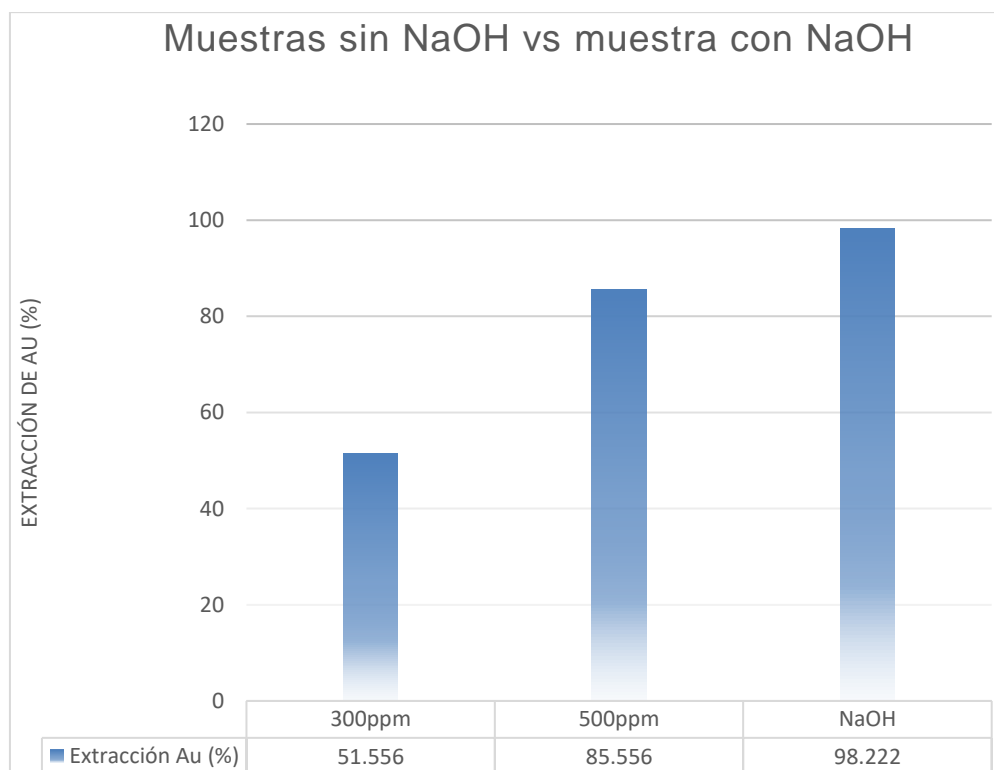


Figura 25. Graficas comparativas para el % Extracción de Au entre el mineral pretratado con NaOH y el mineral sin pretratamiento.

Como se puede observar en este gráfico el pretratamiento con NaOH arroja resultados muy favorables para la recuperación de Au en un mineral con las características que tiene el SAS-2, cabe aclarar que este es solo un estudio preliminar que surgió de la

curiosidad durante esta investigación. Sin embargo, da la pauta para considerar la aplicación de un agente oxidante extra a la presión de oxígeno dentro de este proceso.

Por otro lado, y también de manera extraordinaria se propone realizar una flotación bulk del mineral SAS-2, se debe recordar que este proceso tampoco formo parte principal de nuestra investigación y por eso los resultados que se muestren son solo preliminares y se recomienda el hacer más pruebas de laboratorio para llegar a las condiciones ideales si se desea seguir estudiando esta ruta de concentración y purificación de metales de interés.

El mineral SAS-2 se sometió a un proceso de flotación Bulk

- 1 kg de muestra
- Reactivos de flotación a utilizar:
 - X350 40 g/Ton
 - AP-3418A 30 g/Ton
 - MIBC 20 g/Ton

Una vez que se obtuvo el mineral de flotación se procedió a filtrar y dar un día de secado a la muestra para posteriormente realizar un ensaye al fuego con terminación en absorción atómica. La muestra obtenida del proceso de flotación se sometió a dos procesos el primero fue a un pretratamiento con NaOH al igual que la muestra SAS-2 original y después se aplicó la lixiviación alcalina a presión con el fin de comparar a su vez con la prueba anterior, y otra parte de la muestra se le aplicó la lixiviación alcalina sin algún pretratamiento previo.

Al igual que a la prueba anterior las muestras entraron al reactor PARR con las condiciones donde obtuvimos una mejor extracción de oro.

A continuación, se anexa gráfico donde se hace la comparación pertinente:

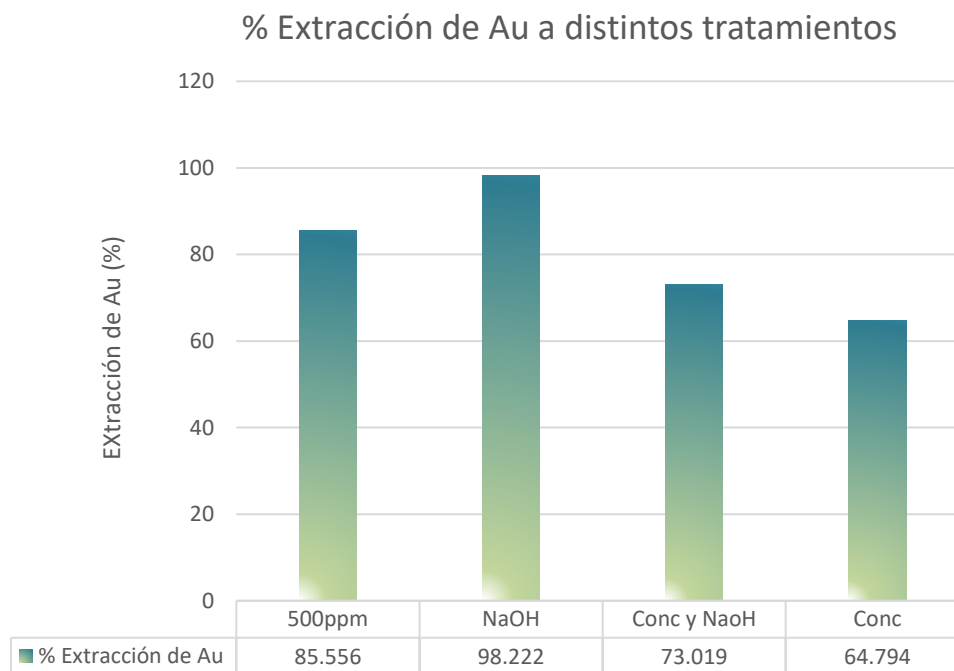


Figura 26. Gráfica comparativa para el % Extracción de Au del mineral SAS-2 a distintos tratamientos

En este estudio preliminar se puede considerar que aplicar tratamiento con NaOH al concentrado también favorece a una mejor recuperación del oro, mientras que el concentrado por sí solo en la lixiviación alcalina a presión solo alcanza un 64.794%.

No se puede deducir de inicio que el proceso no sea viable, ya que en el propósito de concentrar el oro en muestra, se puede deducir que también se concentraron los demás metales que se estudiaron en el inicio de este trabajo de investigación, y considerar que aunque si se aumentó el grado de ley para el Au, paso lo mismo para Ag, Cu y Fe. En este caso no se aumentó la concentración de cianuro en solución lo cual debió ser también un factor, pero la idea de hacer este tipo de pruebas adicionales más allá de

satisfacer la curiosidad, para fines concretos de esta investigación era saber si nos aportaba algo extra a lo originalmente planteado como nuestra base de estudio.

Considerando los datos que se obtienen con estas pruebas preliminares, se podría deducir que el pretratamiento con NaOH es de momento el más eficiente, resta evaluar si hacer este proceso con minerales de ley baja resulta en algún punto redituable para su aplicación en el proceso metalúrgico.