



EL SABER DE MIS HIJOS
HARÁ MI GRANDEZA

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y METALURGIA

TRATAMIENTO HIDROMETALÚRGICO A UN CONCENTRADO REFRACTARIO DE ORO Y PLATA CON Na_2S EN MEDIO ALCALINO, PREVIO A LA CIANURACIÓN A PRESIÓN OXIDANTE

TESIS

Que para obtener el título de:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

ANA CRISTINA FIGUEROA RUIZ

Hermosillo, Sonora

Enero 2013

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

Dedicada a mis Padres:

*Marco Figueroa & Rosicela Ruiz,
por todo su amor, paciencia y
apoyo, gracias por todo.*

Los amo.

AGRADECIMIENTOS

*Principalmente a **DIOS** por haberme permitido llegar hasta este punto importante de mi vida.*

*A mi padre **Marco Antonio** y a mi madre **Rosicela Ruiz**, porque creyeron en mi, y me ayudaron a salir adelante, gracias ha ustedes he podido superarme poco a poco, los amo con todo mi corazón y siempre estaré agradecida con ustedes.*

*A mis **HERMANOS, Diana y Marco** ya que forman una parte muy importante de mí. Los quiero mucho!*

*A mis **AMIGOS** gracias por estar conmigo, por su confianza y cariño.*

*A mis **MAESTROS**, gracias por todo el conocimiento que me transmitieron a través de estos años, durante el desarrollo de mi carrera profesional, principalmente al **M.C Alejandro Valenzuela Soto**, director de mi tesis, que me ha orientado en todo momento en la realización de este trabajo, y a mis sinodales; Dr. Martin Antonio Encinas, Dr. Guillermo T.Munive y Dr. Jesus Leobardo Valenzuela.*

*A la **UNIVERSIDAD DE SONORA** y al Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia, por las aulas y por todo el apoyo brindado.*

ÍNDICE GENERAL

	Página
AGRADECIMIENTOS.....	i
ÍNDICE GENERAL.....	ii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	v
ÍNDICE DE TABLAS.....	vii
RESUMEN.....	viii
I. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....	1
I.1. Justificación.....	2
I.2. Objetivo General.....	4
I.3 Objetivos Particulares.....	4
II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	6
II.1 Historia de la Hidrometalurgia.....	7
II.2 Ocurrencia Mineralógica del Oro.....	9
II.3 Minerales Refractarios de Oro	10
II.4 Caracterización Mineralógica de Minerales Auríferos.....	11
II.4.1 Difracción de Rayos-X.....	11
II.4.2 Microscopio Electrónico de Barrido.....	11
II.5 Lixiviación.....	13
II.5.1 Cianuración.....	13
II.5.2 Variables del Proceso de Cianuración.....	14
II.5.3 Reacciones Químicas.....	15
II.5.4 Cianuro.....	15
II.5.5 Lixiviación de Sulfuros.....	16
II.6 Posibles Tratamientos de Minerales Refractarios.....	17
II.6.1 Tostación.....	17
II.6.2 Oxidación Química a Presión Atmosférica.....	18
II.6.3 Oxidación a Presión.....	19
II.6.4 Oxidación Bacteriana.....	20
II.6.5 Ventajas y Desventajas de los Tratamientos.....	20

II.7 Oxidación Alcalina de Sulfuros.....	22
II.7.1 Oxidación Alcalina de Minerales Refractarios de Oro.....	22
II.7.2 Química de la Oxidación.....	22
II.7.3 Oxidación Alcalina.....	23
II.7.4 Sulfuros Solubles al Formar Complejos con Sulfuro de Sodio	23
II.8.1 Arsenopirita.....	26
II.8.1 La Naturaleza de la Arsenopirita.....	26
II.8.2 Termodinámica de la Oxidación de Arsenopirita.....	27
II.9 Pirita.....	29
II.9.1 La Naturaleza de la Pirita.....	29
II.9.2 Termodinámica de la Oxidación de Pirita.....	30
II.9.3 La Oxidación de Pirita por el Oxígeno en Soluciones Alcalinas.....	32
III .METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	33
III.1 Diseño de Experimentos	34
III.2 Materiales.....	35
III.3 Metodología.....	36
III.3.1 Tratamiento del Concentrado Refractario con Na ₂ S.....	37
III.3.2 Cianuración a Presión del Concentrado Pretratado.....	39
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	41
IV.1 Resultados Preliminares.....	42
IV.1.1 Resultados de la Cianuración Convencional.....	42
IV.1.2. Comparación de la Cianuración Convencional y de la Cianuración a Presión Oxidante.....	43
IV.1.3 Tratamiento y Cianuración a Diferentes Condiciones.....	44
IV.1.4 Comportamiento del As y Au con el Tiempo.....	45
IV.1.5 Análisis Granulométrico del Concentrado.....	46
IV.2 Resultados de Caracterización Mineralógica.....	46
IV.2.1 Determinación de Metales por Análisis Químico del Concentrado Refractario.....	47
IV.2.2 Caracterización Mineralógica del Concentrado Refractario..	47

IV.2.3 Caracterización Mineralógica del Concentrado Refractario Después del Tratamiento con Na ₂ S.....	49
IV.3 Resultados de la Determinación de As, Au y Ag por Análisis Químico del Concentrado Refractario Tratado.....	51
IV.4 Análisis de Resultados del Modelo Factorial.....	52
IV.4.1 Análisis Grafico de Resultados.....	52
IV.4.2 Formulación de la Ecuación de Predicción.....	59
V. CONCLUSIONES.....	64
VI. ANEXOS.....	68
VII. BIBLIOGRAFÍA.....	75

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 1. Diagrama de Flujo Propuesto para el Procesamiento de Menas con Tratamiento.....	5
Figura 2. Microscopio Electrónico de Barrido y sus Componentes Principales.....	12
Figura 3. Tratamiento de Lixiviación de Sulfuros.....	17
Figura 4. Horno de Tostación.....	18
Figura 5. Autoclave Industrial.....	19
Figura 6. Bacteria Thiobacillus Ferrooxidans.....	20
Figura 7. Arsenopirita.....	27
Figura 8. Diagrama Eh-pH para el Sistema Fe-As-S-H ₂ O a 25°C.....	28
Figura 9. Pirita.....	29
Figura 10. Diagrama Eh-pH para el Sistema FeS ₂ y H ₂ O a 25°C.....	31
Figura 11. Reactor de Acero Inoxidable Marca Parr.....	36
Figura 12. Solución de Na ₂ S.....	37
Figura 13. Ejemplo del Filtrado para la Obtención del Concentrado Tratado.....	38
Figura 14. Ejemplos del Concentrado Tratado en Seco.....	38
Figura 15. Diagrama de Flujo para el Tratamiento y Cianuración del Concentrado Refractario.....	40
Figura 16. Extracción de los Metales Preciosos del Concentrado de Flotación por Cianuración Convencional.....	42
Figura 17. Recuperación de Oro del Concentrado (1)Cianuración Convencional y (2) Cianuración a presión.....	43
Figura 18. Tratamiento y Cianuración; (a) Condiciones ambientales; (b) Tratamiento a condiciones ambientales y cianuración a presión (c) Tratamiento a condiciones bajas y cianuración a presión.....	44
Figura 19. Eliminación de Arsénico y Extracción de Oro a 1 y 3 h.....	45
Figura 20. Análisis Granulométrico del Concentrado Refractario.....	46
Figura 21. Imagen en MEB del Concentrado Refractario.....	47

Figura 22.	Difractograma de Rayos-X con las Especies Mineralógicas encontradas en el Concentrado Refractario: AsP= Arsenopirita (FeAsS); W=Wurtzita (ZnS); E=Esfalerita (ZnS); P=Pirita (FeS ₂); T=Tenantita (Cu,Fe) ₁₂ As ₄ S ₃ ; D= Domeykite-β (Cu ₃ As) y Tr= Trechmannite (AgAsS ₂).....	48
Figura 23.	Imágenes en MEB de Diferentes Muestras Tratadas con Na ₂ S...	49
Figura 24.	Difractograma de Rayos-X con las Especies Mineralógicas encontradas en una Muestra Tratada con Na ₂ S: 1= Pirita (FeS ₂); 2=Trechmannita (AgAsS ₂); 3=Arsenopirita (FeAsS); 4=Sulfato de Hierro (FeSO ₄); 5=Hidróxido de Hierro (Fe (OH) ₃).....	50
Figura 25.	Efectos de los Factores sobre las Variables de Respuesta para la Eliminación de As.....	56
Figura 26.	Efectos de los Factores sobre la Desviación Estándar para la Eliminación de As.....	57
Figura 27.	Diagrama de Pareto para el Modelo factorial 2 ⁴	58

ÍNDICE DE TABLAS

	Página
Tabla I. Listado de las Especies Minerales de la Familia de los Sulfuros que son más Comunes.....	16
Tabla II. Ventajas y Desventajas del Proceso de Tostación.....	20
Tabla III. Ventajas y Desventajas del Proceso de Oxidación a Presión.....	21
Tabla IV. Ventajas y Desventajas del Proceso de Biooxidación.....	21
Tabla V. Diseño de Experimentos 2 ⁴	34
Tabla VI. Condiciones de las Variables en Estudio del Diseño de Experimentos.....	35
Tabla VII Condiciones de Operación en la Cianuración del Concentrado Previamente Tratado.....	36
Tabla VIII Resultados del Análisis Químico del Concentrado Refractario de Flotación de Sulfuros.....	47
Tabla IX. Eliminación de As y % de Extracción de Ag y Au.....	51
Tabla X. Matriz de Datos Experimentales de la Eliminación de As para el Modelo Factorial 2 ⁴	54
Tabla XI. Efectos de los Factores Principales y de las Interacciones.....	55
Tabla XII. Comparación de los Resultados Obtenidos Mediante la Ecuación de Predicción y los Datos Experimentales.....	61
Tabla XIII. Extracciones de Metales Preciosos y Eliminación de As.....	62
Tabla XIV. Algoritmo de Yates para el Diseño Factorial 2 ⁴	63

RESUMEN

Muchos depósitos minerales sulfurados de oro y plata, considerados no económicamente factibles por las bajas recuperaciones por el proceso de cianuración convencional y por el alto consumo de cianuro de sodio, en estos momentos pueden ser económicamente rentables aplicando un tratamiento alcalino previo a la cianuración a presión con oxígeno.

Existen minerales con altos contenidos de arsénico, que viene principalmente en forma de arsenopirita, el cual es necesario remover, ya que, si el porcentaje va de 0.5 % a 2.0% se reciben castigos económicos y a mayores porcentajes simplemente son rechazados para las fundiciones. Por flotación no se puede eliminar el arsénico, pero en medios alcalinos se puede lixiviar a hidróxidos férricos y arseniato.

En este trabajo de investigación, un concentrado de flotación de un mineral de Au y Ag, con alto contenido de arsénico (11.2%), fue lixiviado con hidróxido de sodio y sulfuro de sodio, se realizó la experimentación a base de un diseño factorial de 2^4 , con un total de 16 experimentos, los cuales se realizaron por duplicado, variando las concentraciones de los reactivos, así como temperatura y presión de oxígeno, para determinar las condiciones óptimas del tratamiento previo a la cianuración.

Al final, se obtuvo un concentrado con menos contenido de arsénico, y se obtuvieron recuperaciones más altas de los metales preciosos.

I.INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

I. INTRODUCCIÓN

I.1 Justificación

En este trabajo de investigación, se encuentra clasificado dentro del campo del pretratamiento hidrometalúrgico de un mineral con características refractarias, con altos valores de arsénico, para posteriormente obtener la recuperación de metales preciosos, que no se pueden recuperar con facilidad por medio de los lixiviantes convencionales.

Debido al decremento de las reservas de minerales de alta ley, se ha despertado un gran interés por la recuperación de oro y plata de los minerales considerados como “refractarios”.

Un problema bastante común que provoca la refractariedad de tales minerales, es la distribución del oro y plata en sulfuros de hierro, formados principalmente por las especies de pirita, arsenopirita o ambas a la vez. Para liberar los metales preciosos contenidos en estos minerales, es necesario realizar un pretratamiento previo de oxidación o reducción de la matriz sulfurosa, que permita la destrucción o desglose de esta matriz que permita la eliminación del arsénico y a la vez el contacto directo de los metales con el reactivo de lixiviación [1].

De una forma general, el proceso de cianuración es el más ampliamente conocido 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 [2]. Este método se basa en que el oro y la plata, se disuelven fácilmente en una solución acuosa diluida de cianuro de sodio o de potasio, con relativa facilidad si se mantienen condiciones oxidantes favorables [3].

Dentro de las tecnologías que se pueden usar como pretratamientos previos a la cianuración, encontramos la tostación, la lixiviación ácido-básica, disolución en autoclave, electro oxidación, ultrasonido y la biolixiviación, pero el

problemas es aún mayor cuando estos minerales son refractarios, pero que contienen arsénico, los cuales por pirometalurgia no se pueden tratar por problemas técnicos y, medio ambientales por las emisiones de arsénico en los gases. Dichas tecnologías de una u otra manera, facilitan la conversión de los compuestos presentes que acompañan al oro en las especies refractarias, de manera que faciliten la liberación de las partículas de oro; para luego, entrar en contacto íntimo con la solución cianurante y/o ser colectado en un lecho de fusión [4].

Razones para la eliminación de arsénico.

- En una fundición, el arsénico se reparte en todos los productos formados en cada una de las etapas metalúrgicas.
- El arsénico es un elemento en el cual muchos de sus compuestos constituye tanto un problema medioambiental como un problema de calidad de los productos finales.
- Preparar los concentrados para un tratamiento pirometalúrgico o hidrometalúrgico.
- Liberar el oro cuando existe en forma de partículas finas o compuestos refractarios.
- Como se trabaja a temperaturas moderadas, se evita la formación de As_2O_3 como vapor que constituye un riesgo medioambiental.
- Después de este tratamiento se pueden lixiviar metales preciosos.

I.2 Objetivo General

Establecer una metodología alterna que sea técnicamente factible y amigable con el medio ambiente, para el procesamiento tanto de minerales como de concentrados auríferos, con alto contenido de arsénico, en particular de arsenopirita.

I.3 Objetivos Específicos

Para lograr tal objetivo se plantean los siguientes objetivos particulares:

- Caracterización del concentrado con alto contenido de arsénico, y refractario a la cianuración convencional.
- Determinar el impacto de los factores en el proceso del pretratamiento alcalino, como son la concentración del reactivo, pH, temperatura y presión del oxígeno en el sistema, para eliminar el arsénico, previo a la cianuración del concentrado refractario a presión oxidante.
- Determinar las condiciones óptimas de operación en el pretratamiento del concentrado de oro refractario, para la eliminación del arsénico e incrementar la recuperación de los metales preciosos en la cianuración a presión oxidante.

En la Figura 1 se muestra el diagrama de flujo del proceso, que podría ser aplicado a nivel industrial.

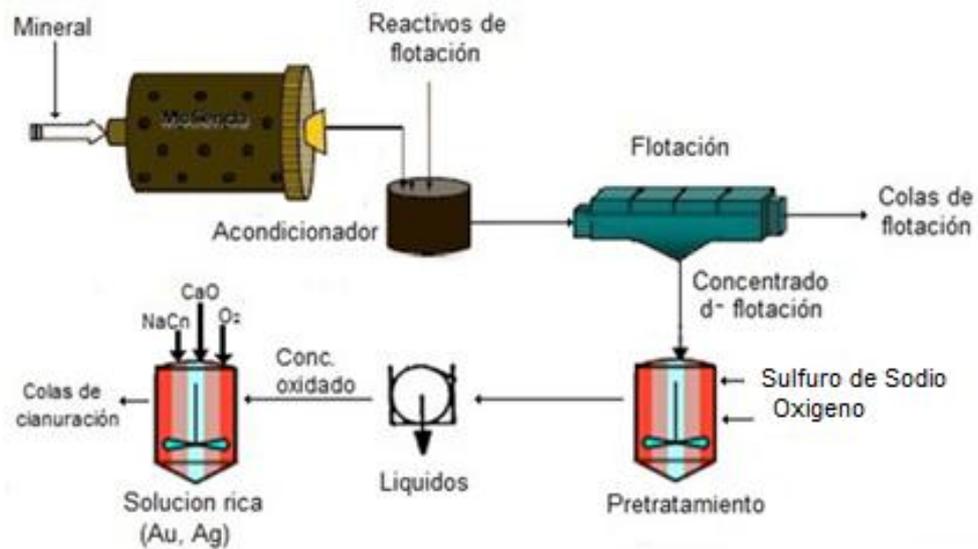


Figura 1. Diagrama de Flujo Propuesto para el Procesamiento de Menas con Pretratamiento

II.REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

II.1 Historia de la Hidrometalurgia

Las primeras aplicaciones de la hidrometalurgia registradas históricamente, fueron conocidas en el Lejano Oriente con una antigüedad relativa. La más antigua referencia se encuentra en China, Lui-An, rey de Huainan, reportaba la transformación del hierro en cobre metálico, al ponerlo en contacto con sulfato de cobre natural o chalcantita. Sin embargo, la lixiviación de minerales propiamente tal, como proceso para la producción del cobre precipitado por cementación sobre hierro metálico, fue aplicada mucho tiempo después (siglos VII y VII DC).

En Occidente, no fue hasta el siglo VII, que los alquimistas de inicios de la Edad Media, se apasionaron con la aparente transmutación del hierro en cobre, al poner en contacto una solución de sulfato de cobre con algún trozo de hierro. Hoy sabemos que esto describe al proceso de cementación.

El descubrimiento en el siglo VIII, por parte de Jabir Ibn Hayyan, del “agua regia”, como único solvente líquido capaz de disolver el oro, marca esta fecha como el inicio de la hidrometalurgia científica actual.

En el siglo XVI, la extracción de cobre por métodos húmedos recibió alguna atención, como lo atestiguan los primeros libros de metalurgia de la época. Así, la lixiviación en pilas fue usada en las montañas de Hartz, en Alemania, y en las minas de Rio Tinto, en España.

En el siglo XVIII, la producción de potasa en Quebec, que se exportaba para la industria del jabón y del vidrio en Francia, se realizaba lixiviando intensamente con agua las cenizas de los hornos de leña y de la quema de bosques vírgenes.

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

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

A inicios del siglo XX, es posible distinguir algunos hitos históricos relevantes:

- Los desarrollos tecnológicos para la producción masiva de energía eléctrica, permitieron remplazar la cementación con chatarra de Fe e iniciar el uso de la electrolisis, para la obtención del cobre desde lixiviación.
- La síntesis del amoníaco, en Alemania, durante la primera guerra mundial, permitió su uso en la forma de hidróxido de amonio en la lixiviación de cobre nativo.
- De igual manera, la lixiviación ácida de zinc, desde minerales oxidados, permitió su recuperación masiva por electrolisis, con la recuperación de cadmio como subproducto.

De manera semejante, ya a mediados del siglo XX se produjeron otros desarrollos trascendentes:

- En la década de los 40 se desarrollaron los procesos de extracción por solventes y de intercambio iónico con resinas sólidas.
- En la década de los 50, se desarrolló la lixiviación amoniacal a presión de concentrados sulfurados de níquel, y su recuperación por precipitación con gas de hidrogeno.
- En la década de los 60, se comenzó a entender el rol de las bacterias en la disolución de algunos minerales sulfurados.
- En los 70, se desarrollaron nuevos reactivos de extracción por solventes de cobre, y se procedió a la aplicación masiva de esta técnica, unida a la recuperación del cobre como cátodos por electro-obtención, así mismo se establecieron los mecanismos electroquímicos que gobiernan la

disolución de los sulfuros, permitiendo el tratamiento hidrometalúrgico de concentrados sulfurados.

- En la década de los 80, se produce una aplicación generalizada de la tecnología de carbón activado, unida a la práctica de la lixiviación en pilas con aglomeración previa, [5].

II.2 Ocurrencia Mineralógica del Oro

El oro está ampliamente esparcido en la naturaleza, aunque se le encuentra generalmente en muy pequeñas cantidades. Se ha detectado su presencia en una gran diversidad de materiales, tales como granito, carbón, caliza, arcilla, rocas ácidas e incluso en el agua de mar. En general, se le encuentra en forma de oro nativo, ya sea en la superficie o diseminado a través de la matriz de otras partículas de mineral.

A continuación se presenta una clasificación de los diversos minerales de oro de mayor importancia económica en la actualidad [5]:

Minerales de Oro Nativo: Son aquellos en los cuales el oro está en su estado elemental (Au^0), y no está atrapado en partículas de sulfuros u otros minerales. Una vez liberadas mediante un proceso de molienda, las partículas del oro, que poseen tamaños relativamente gruesos, pueden recuperarse mediante diferentes equipos de separación gravimétrica.

Oro asociado con sulfuros: En la mayoría de los minerales de oro, se encuentra presente en la pirita (FeS_2). También es muy frecuente observar otros sulfuros como son: arsenopirita (FeAsS), calcopirita (Cu FeS_2), y otros. El oro también se puede encontrar en piritas auríferas, en las cuales el oro se encuentra finamente diseminado en la matriz de la pirita y/o arsenopirita. Este tipo de minerales requieren una pre-oxidación de la matriz del mineral sulfurado, y puede realizarse, ya sea a temperatura y presión normales, o a presiones y temperaturas moderadas o elevadas, dependiendo la naturaleza y el grado de la refractariedad del mineral.

Teluros de Oro: Generalmente se encuentran asociados con oro nativo y a sulfuros. A estos minerales pertenecen la calaverita (AuTe_2), y krennerita ($(\text{Au.Ag})\text{Te}_2$), los cuales tienen alrededor de 40% de oro, y la silvanita (AgAuTe_4), que también contiene plata y que presenta alrededor de 25% de oro.

II.3 Minerales Refractarios de Oro

Se denominan refractarios, aquellos que no permiten conseguir valores rentables de recuperación de metales preciosos por el método convencional de cianuración (es menor del 60%) [6]. Estos recursos pueden ser minerales, concentrados de flotación, relaves y otras reservas. Frecuentemente, los metales preciosos están encapsulados, y diseminados finamente en minerales de sulfuros de hierro (principalmente pirita y arsenopirita), [7].

La naturaleza de la refractariedad puede ser variada, y es consecuencia de diversas causas [8]:

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

perjudican así la recuperación del metal.

- 5. Revestimiento de la superficie de las partículas de oro:** Debido a la formación de capas de diversos compuestos, principalmente óxidos de hierro, antimonio o plomo, lo que impide la disolución del metal.

II.4 Caracterización Mineralógica de Minerales Auríferos

Antes de realizar algún proceso de lixiviación de estos minerales es necesario o de gran ayuda realizar un estudio mineralógico, ya que las características mineralógicas van a determinar su respuesta a las varias opciones de proceso e indican el impacto medioambiental potencial de su tratamiento.

II.4.1 Difracción de Rayos-X

Es uno de los fenómenos físicos que se producen al interaccionar un haz de rayos-X, de una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina, se basa en la dispersión coherente del haz de rayos-X, por parte de la materia y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase, y que se dispersa en determinadas direcciones del espacio, [9].

Los cristales están formados por átomos y moléculas, distribuidos regularmente en el espacio tridimensional y con periodos de identidad característicos, a lo largo de los ejes cristalográficos. Cuando un haz de rayos-X, con longitud de onda (λ) bombardea un cristal, los elementos de los átomos que encuentra en su trayectoria difunden los rayos-X en todas las direcciones, vibran con una frecuencia igual a la incidente, absorben parte de la energía y actúan como fuentes de nuevos frentes de onda coherentes (misma frecuencia y longitud de onda), difunde la energía como radiación X, [10].

II.4.2 Microscopio Electrónico de Barrido (MEB)

El microscopio electrónico de barrido es, en esencia, un equipo diseñado para que un fino haz de electrones, haga una exploración (barrido) sistemática de la

muestra en observación, produciéndose así electrones secundarios, que una vez recogidos por un detector, son empleados como una señal a partir de la cual se obtiene, en la pantalla de un tubo de rayos catódicos, una imagen “tridimensional” aumentada de la superficie de la muestra. La imagen “tridimensional” es en realidad una pseudovisión ya que la imagen que obtenemos en la pantalla es bidimensional [11].

Los dos componentes principales de un MEB, son la columna de electrones y la consola de control (Figura 2). La columna de electrones consiste en un cañón de electrones y dos o más lentes electromagnéticas, que influyen en las trayectorias de los electrones, además cuenta con bombas de vacío que producen un vacío de aproximadamente 10^{-4} Pa (aproximadamente 10^{-6} torr, o aproximadamente mil millonésimas partes de una presión atmosférica). La consola de control se compone de un tubo de rayos catódicos (TRC), pantalla de visualización, botones y un teclado de computadora con el cual se controlan los parámetros de operación, [12].

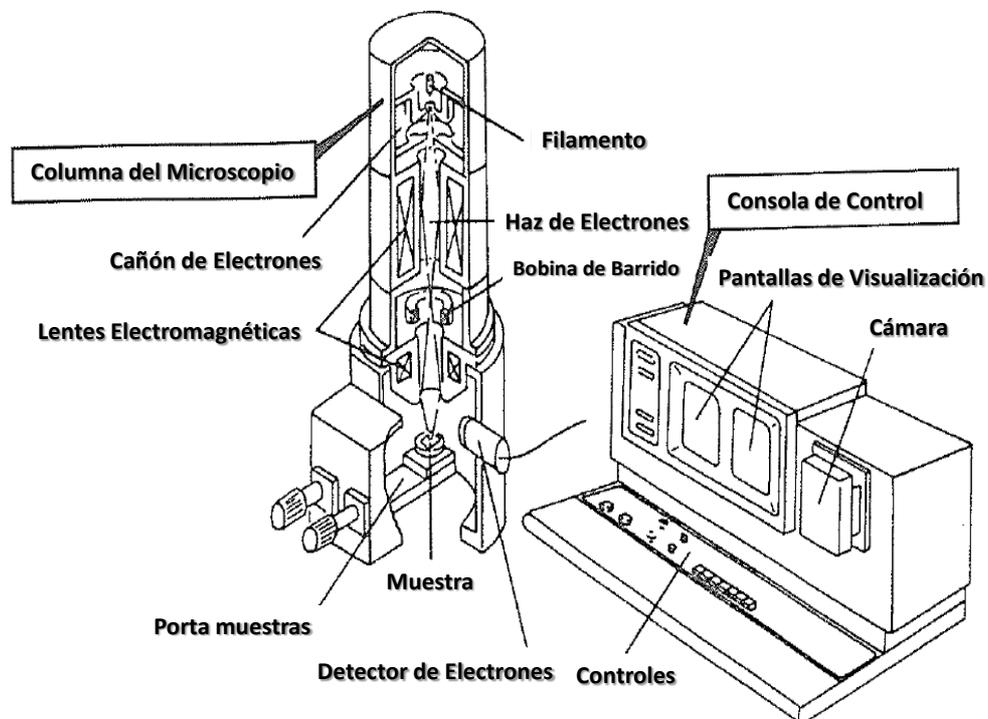


Figura 2. Microscopio Electrónico de Barrido y sus componentes principales [12]

II.5 Lixiviación

Se conoce con el nombre de tratamiento por lixiviación, a todo proceso metalúrgico en el que el metal o minerales beneficiables, se recuperan reaccionando con un reactivo selectivo adecuado, que no disuelva a la ganga o material residual, recolectando los valores minerales disueltos en forma de una solución rica[13].

II.5.1 Cianuración

Es un proceso hidrometalúrgico basado en la utilización de soluciones de cianuro alcalino como medio químico para lixiviar (o disolver) el oro y la plata contenidos en menas auríferas/argentíferas.

Para que esta lixiviación se produzca, la solución lixivante debe contener tres componentes químicos esenciales. Estos son:

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

Los dos primeros (CN^- y O_2), son los reactantes químicos que disuelven a los metales preciosos en la forma de complejos y el último es un componente esencial que le da el carácter alcalino a la solución, permitiendo el accionar químico del ion cianuro en forma más eficiente, menos riesgosa y una operación económica debido a los siguientes aspectos positivos:

- La lixiviación en ambiente alcalino es más selectiva respecto a la ganga.
- Las soluciones alcalinas corroen menos a los materiales de los equipos utilizados (acero, madera, hormigón, etc.).
- Evita la formación de ácido cianhídrico (HCN), altamente tóxico.

- Facilidad de la deposición de los relaves y efectuar un mejor control de la contaminación ambiental. [14]

El desarrollo de este proceso se atribuye al Inglés John Stewart McArthur, en colaboración con los hermanos Forrest. El método fue introducido al sur de África en 1890, y desde ahí fue divulgado a Australia, México y Estados Unidos, y ahora se usa prácticamente en la mayoría de los campamentos mineros del mundo.

II.5.2 Variables del Proceso de Cianuración

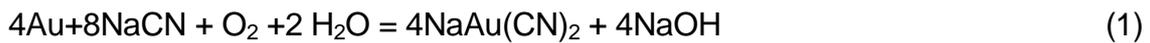
Las principales variables que gobiernan el proceso de cianuración de las menas auríferas, entre otras las más importantes son las siguientes:

- a) Tamaño de partícula.
- b) Naturaleza física de los sólidos (óxidos, sulfuros, etc.).
- c) Condiciones de superficie.
- d) Velocidad de difusión con que el lixivante penetra y sale de la partícula del mineral.
- e) Concentración del lixivante. Mientras más fuerte es el reactivo, el tiempo para una determinada recuperación es menor.
- f) Temperatura. Generalmente un incremento de temperatura dará como resultado altas recuperaciones para el mismo tiempo de contacto.
- g) Tiempo. Mientras mayor es el tiempo de lixiviación mejor es el porcentaje de extracción.

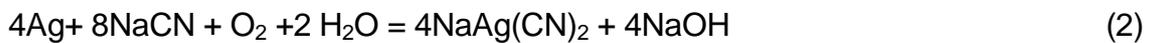
II.5.3 Reacciones Químicas

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

para el oro:



para la plata:



La ecuación 1 y 2, nos dice que el oxígeno es esencial en la reacción de lixiviación, [15].

II.5.4 Cianuro

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

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

pH = 11 Todo el cianuro permanece en solución.

pH = 7 No queda nada del cianuro, transformándose en HCN.

El consumo por lo general está en el rango de 0.2 a 0.5 kg/t lixiviada, y generalmente se usa una solución con 1 parte por peso de cianuro a 2000 o 10000 partes por peso de agua, [16].

II.5.5 Lixiviación de Sulfuros

Las especies minerales denominadas como minerales sulfurados, comprende aquellas especies que, además de su contenido de azufre en la forma de sulfuro tienen la particularidad de estar exentos de oxígeno.

En la Tabla I, se muestra una lista de las especies minerales de la familia de sulfuros:

Tabla I. Listado de las Especies Minerales de la Familia de los Sulfuros que son más Comunes [5].

Especie y su composición	Especie y su composición	Especie y su composición
Argentita Ag_2S	Pirrotina $Fe_{(1-x)}S$	Rejalgar AsS
Calcosina Cu_2S	Pirita FeS_2	Oropimente As_2S_3
Covelina CuS	Marcasita FeS_2	Arsenopirita $FeAsS$
Digenita $Cu_{1,8}S$	Pentlandita $(Fe,Ni)_9S_8$	Cobaltina $(Co,Fe)AsS$
Bornita Cu_5FeS_4	Millerita NiS	Niquelina $NiAs$
Calcopirita $CuFeS_2$	Greenockita CdS	Estibina Sb_2S_3
Idaita Cu_3FeS_4	Blenda o Esfalerita ZnS	Bismutina Bi_2S_3
Enargita Cu_3AsS_4	Marmatita $(ZnFe)S$	Skutterudita $(Co,Ni,Fe)As_3$
Estannina Cu_2FeSnS_4	Galena PbS	Calaverita $AuTe_2$
Tetraedrita $Cu_3SbS_{3,25}$	Linneita Co_3S_4	Silvanita $(Au,Ag)Te$
Tenantita $Cu_3AsS_{3,25}$	Molibdenita MoS_2	Proustita Ag_3AsS_3
Calcostibita $CuSbS_2$	Cinabrio HgS	Discrasita Ag_3Sb

Existen en la práctica industrial, dos grandes modalidades para el tratamiento de estos minerales:

- a) Tratamiento directo de los minerales sulfurados, ya sea in situ, en terreros, o en pilas.

b) Tratamiento de concentrados sulfurados, producidos generalmente por molienda y flotación desde los minerales.

En la Figura 3, se aprecia un esquema que resume los distintos procesos de lixiviación de especies minerales sulfuradas, desde la perspectiva del azufre involucrado en el sulfuro de partida [5]:

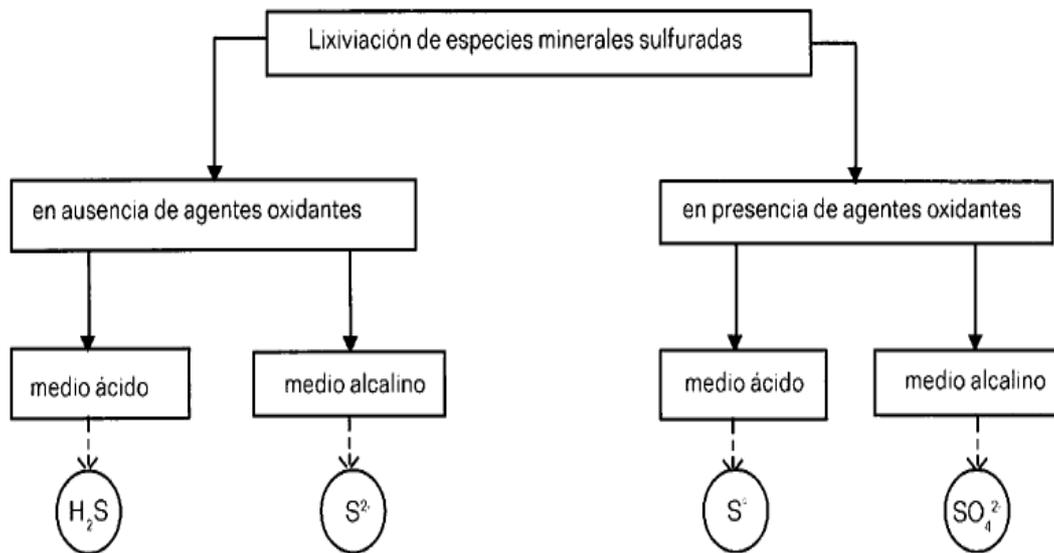


Figura 3. Tratamiento de Lixiviación de Sulfuros [5]

II.6 Posibles Tratamientos de Minerales Refractarios

Los tratamientos pueden ser clasificados en dos grupos: Los pirometalúrgicos, que incluyen el método de tostación tradicional de sulfuros, y los hidrometalúrgicos, como la oxidación química y la biolixiviación [7].

II.6.1 Tostación

En este proceso los sulfuros son convertidos en óxidos altamente porosos. Esto a menudo se lleva a cabo en un lecho fluidizado circulante a 800-900°C. Este es un proceso costoso y los gases efluentes deben de ser tratados. El tratamiento de

minerales con alto contenido de sulfuros (azufre), implica la producción de ácido sulfúrico. En minerales con bajo contenido de sulfuros, se requiere un equipo purificador de gases. En algunos casos, este método de pre-oxidación puede resultar en una recuperación baja del metal, particularmente de plata, debido a los compuestos de fusión que consumen cianuro en la etapa de cianuración. Por lo tanto las investigaciones se han enfocado considerablemente en los pretratamientos hidrometalúrgicos.



Figura 4. Horno de Tostación [20]

II.6.2 Oxidación Química a Presión Atmosférica

En este proceso los sulfuros son transformados en sulfatos o azufre elemental. Varios oxidantes, como ozono, permanganato, cloro, hipoclorito, oxígeno, ácido nítrico y hierro se han estado usando para la etapa pre-oxidante de minerales refractarios de oro. La disponibilidad, el costo de reactivos, materiales de construcción, y el progreso con el medio ambiente contribuyen a la aplicación de estas técnicas.

II.6.3 Oxidación a Presión

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

1. Proceso Sherrit-Gordon: Necesita altas temperaturas o presiones de 1800-2200 kPa, [17].
2. Proceso ARSENO, es diferente al primero en que se utiliza nitrato como catalizador; por esta razón el proceso necesita menores condiciones extremas. (100⁰C y 700 Kpa) [18].
3. Lixiviación a presión bajo condiciones alcalinas, este se lleva a cabo bajo condiciones ente 100 y 200°C, [19].

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



Figura 5. Autoclave Industrial [24]

II.6.4 Oxidación Bacteriana

Otra alternativa para los métodos anteriormente mencionados, podría ser la oxidación bacteriana, proceso biológico por el que la lixiviación de minerales de sulfuros es catalizada por microorganismos como se observa en la Figura 6.



Figura 6. Bacteria Thiobacillus Ferrooxidans [25]

II.6.5 Ventajas y Desventajas de los Tratamientos

Las ventajas de la oxidación a presión y biooxidación, incluyendo la tostación se han comparado, los resultados se pueden observar en las siguientes Tablas:

Tabla II. Ventajas y Desventajas del proceso de Tostación [21].

Ventajas	Desventajas
Provee tecnología	Preocupaciones ambientales
Relativamente de bajo costo	La recuperación del oro es más baja que en los otros procesos.
Eliminación completa del material carbonoso.	

Tabla III. Ventajas y Desventajas del proceso de Oxidación a Presión [21].

Ventajas	Desventajas
Tecnología probada	Se lleva a cabo a altas presiones
Tiempo de residencia corto	Requiere un alto control de proceso
Alto grado de oxidación de sulfuros y azufre	Una planta de oxígeno se requiere para suministrar el oxígeno necesario.
Alto grado de precipitación del arsénico dentro de la etapa de oxidación	

Tabla IV. Ventajas y Desventajas del proceso de Biooxidación [21].

Ventajas	Desventajas
Proceso que requiere bajas temperaturas.	El tiempo de Residencia es muy largo, incluso para la oxidación parcial de los sulfuros.
Se lleva a cabo a presión atmosférica.	Solo se ha ejecutado correctamente a escala de planta.
Bajo grado de control de proceso requerido.	Bajo grado de precipitación del arsénico dentro de la etapa de Oxidación.
Es posible controlar el grado de oxidación de los sulfuros.	

II.7 Oxidación Alcalina de Sulfuros

II.7.1 Oxidación Alcalina de Minerales Refractarios de Oro

Uno de los principales retos que actualmente tiene la industria del oro, es la recuperación eficiente de los metales preciosos, a partir de minerales refractarios que contienen arsenopirita (FeAsS) y pirita (FeS_2).

El oro se produce normalmente en forma de partícula discreta, con tamaño de partícula de 200 micrones a fracciones de una micra. En minerales de arsenopirita, el oro puede ser invisible como solución sólida, incluso cuando están presentes en niveles del 1% (Craig y Vaughan, 1990; Vaughan et al, 1989).

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

El oro puede ser recuperado a través de cianuración directa, si existe como partículas liberadas (libres) o expuestas. Pero el oro dentro de la solución sólida o como inclusiones en sulfuros, no responde satisfactoriamente a la cianuración convencional o a cualquier otro lixivante alternativo, incluso después de una molienda ultra-fina, de minerales a 5 micrones. Por lo tanto, la recuperación del oro de los minerales de pirita y arsenopirita, requiere ataque para el desglose de la estructura cristalina de los minerales de matriz, lo que se puede obtener por la oxidación en medio alcalina, seguida por una cianuración convencional.

II.7.2 Química de la Oxidación

Los procesos químicos de oxidación, utilizan oxidantes químicos solubles para oxidar al azufre de los minerales, de manera más rápida que la oxidación bacteriana. El más conocido es la oxidación en medio ácido a presión, que utiliza altas presiones y temperaturas para aumentar la solubilidad del oxígeno, y la velocidad de oxidación de minerales de sulfuro. La oxidación en medio ácido a presión, generalmente tiene un costo aceptable de funcionamiento,

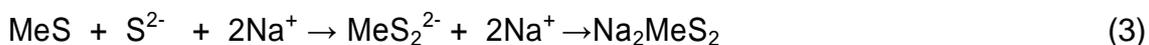
pero el costo y la complejidad de una planta de lixiviación a presión, la convierten en una opción más costosa. También requiere el uso de cal para elevar el pH a los niveles de cianuración. Por lo tanto, los procedimientos alternativos que han sido desarrollados, incluyendo los procesos de oxidación Cashman, Arseno y Nitrox ninguno de los cuales se han aplicado con éxito comercial [1, 28].

II.7.3 Oxidación Alcalina

La Oxidación alcalina fue propuesta por primera vez, y se usó industrialmente a finales de 1950 para el tratamiento de materiales arsénico sulfurosos. La oxidación alcalina a presión también se utilizó, para el tratamiento de mineral sulfuroso de oro. Más recientemente, nuevos procesos han sido propuestos para la oxidación del arsénico, en minerales sulfurosos de oro en soluciones alcalinas, para extraer el oro, ya sea en uno o dos pasos. El uso de pretratamiento de oxidación alcalina, tiene varias ventajas técnicas como el uso de temperaturas más bajas, menos problemas graves de corrosión, aunque los costos de los reactivos pueden ser considerados como una desventaja [1, 28].

II.7.4 Sulfuros Solubles al Formar Complejos con Sulfuro de Sodio

En este caso se usa sulfuro de sodio, la reacción general termina en la formación del tiocomplejo del metal correspondiente, y es la siguiente:



Se debe de agregar NaOH para evitar la hidrólisis del Na₂S:



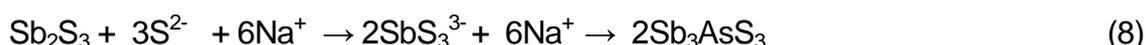
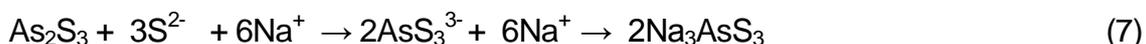
Si bien no es muy conocido, este es un proceso sumamente interesante en sus potencialidades para limpiar concentrados sulfurosos de contaminantes minerales

indeseables como puede ser cualquiera de los indicados más arriba. Con la arsenopirita se lleva a cabo la siguiente reacción:



En este sentido existe una aplicación comercial de este proceso. En efecto, la presencia de arsénico y antimonio en los concentrados sulfurosos de cobre y de oro, es un problema complejo ya que, después y durante el procesamiento hidrometalúrgico o pirometalúrgico de los concentrados, el As y el Sb constituyen impurezas difíciles de manejar y controlar. De ahí se deriva el interés de limpiar los concentrados previamente a su proceso en la fundición o en la lixiviación.

La ruta propuesta aquí, ha sido usada en la operación de la mina de Equity Silver Co., en British Columbia, Canadá. Donde, un concentrado sulfuroso de cobre contiene 4% de arsénico y 7% de antimonio. Para limpiarlo se le lixivia, por 16 horas, a 110°C, para solubilizar los sulfuros de As y de Sb, según las siguientes reacciones:



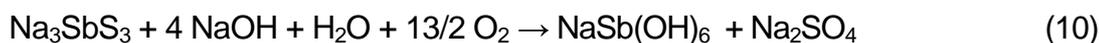
El precipitado de arseniato de calcio, $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$, es filtrado y se empaqueta para su descarte. Las soluciones remanentes se evaporan para cristalizar $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. En caso de quedar algo de arsénico en los cristales de sulfato, este se redisuelve y se vuelve a tratar con cal en el autoclave para precipitar el arsénico remanente.

Después de filtrar los concentrados son embarcados a la fundición y la solución contiene alrededor de 30 g/l de As y 53 g/l de Sb. La solución se puede tratar por dos rutas:

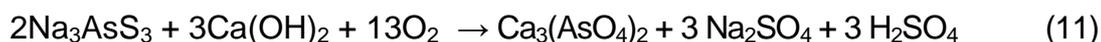
- Electrolisis en una celda de diafragma para recuperar el Sb y regenerar el reactivo:



- Tratamiento con oxígeno en una autoclave a 150°C y 550 kPa (5,5 atm) para descomponer el tiocomplejo de antimonio:



En el evaporador flash que va a salida del autoclave, se produce la precipitación del antimoniato de sodio, NaSb(OH)_6 , que se filtra y recupera. El arsénico remanente en la solución es precipitado como arseniato de calcio, usando cal, en otra autoclave a 1,600 kPa (16 atm) de presión de oxígeno:



El precipitado de arseniato de calcio, $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$, es filtrado y se empaca para su descarte. Las soluciones remanentes se evaporan para cristalizar $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. En caso de quedar algo de arsénico en los cristales de sulfato, este se redisuelve y se vuelve a tratar con cal en el autoclave para precipitar el arsénico remanente. Finalmente el sulfato de sodio se precipita puro por cristalización [5].

II.8 Arsenopirita

II.8.1 La Naturaleza de la Arsenopirita

La arsenopirita o pirita arsenical es el mineral más común que contiene arsénico, y se produce en todo el mundo, en abundancia considerable en muchas localidades. Su composición en general, se obtiene de su fórmula teórica de FeAsS , con algunas variaciones en cuanto a S y contenidos que van desde $\text{FeAs}_{0.9}\text{S}_{1.1}$ a $\text{FeAs}_{1.1}\text{S}_{0.9}$ (Morimoto y Clark, 1961). Tiene una masa molecular de 162.83 con una composición química teórica del 34,29% de Fe, 46,01% de As, y 19,69% de S. El As y el S en la arsenopirita existen predominantemente, como un grupo dianiónico por la unión covalente entre As y S. El arsénico está presente como As^0 , predominando As^- . La mayoría de azufre está presente como S^- (78%) con S^{2-} (15%) y S_n^{2-} como especies menores. La separación del arsénico del azufre es más difícil que la separación del hierro del grupo del arsénico contenido en azufre.

La arsenopirita casi siempre se presenta como un intercrecimiento de dos o más cristales simples en sus formas minerales. Tiene un color blanco plateado y el peso específico de 6.07. La arsenopirita es un semiconductor de banda estrecha, y es de tipo n si es deficiente en arsénico, mientras que el tipo-p cuando es rica en arsénico. Su energía libre de formación es $-109,6 \text{ kJ mol}^{-1}$.

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



Figura 7. Arsenopirita [23]

II.8.2 Termodinámica de la Oxidación de Arsenopirita

La oxidación en medio alcalino es ventajoso, porque termodinámicamente se requieren potenciales menores para oxidar arsenopirita, como se indica en el diagrama Eh-pH para el sistema Fe-As-S-H₂O, se muestra en la Figura 8. El rango del potencial de estabilidad de la arsenopirita es de alrededor de -0,6 a 0,2V. Por lo tanto, en medios alcalinos es factible oxidar la arsenopirita a hidróxidos férricos, arseniato (HASO₄²⁻ o AsO₄³⁻ en función del pH), y sulfato con hidróxidos de hierro y arsenitos como productos intermedios. La reacción global para la oxidación alcalina de la arsenopirita puede ser descrita por la siguiente reacción (12):



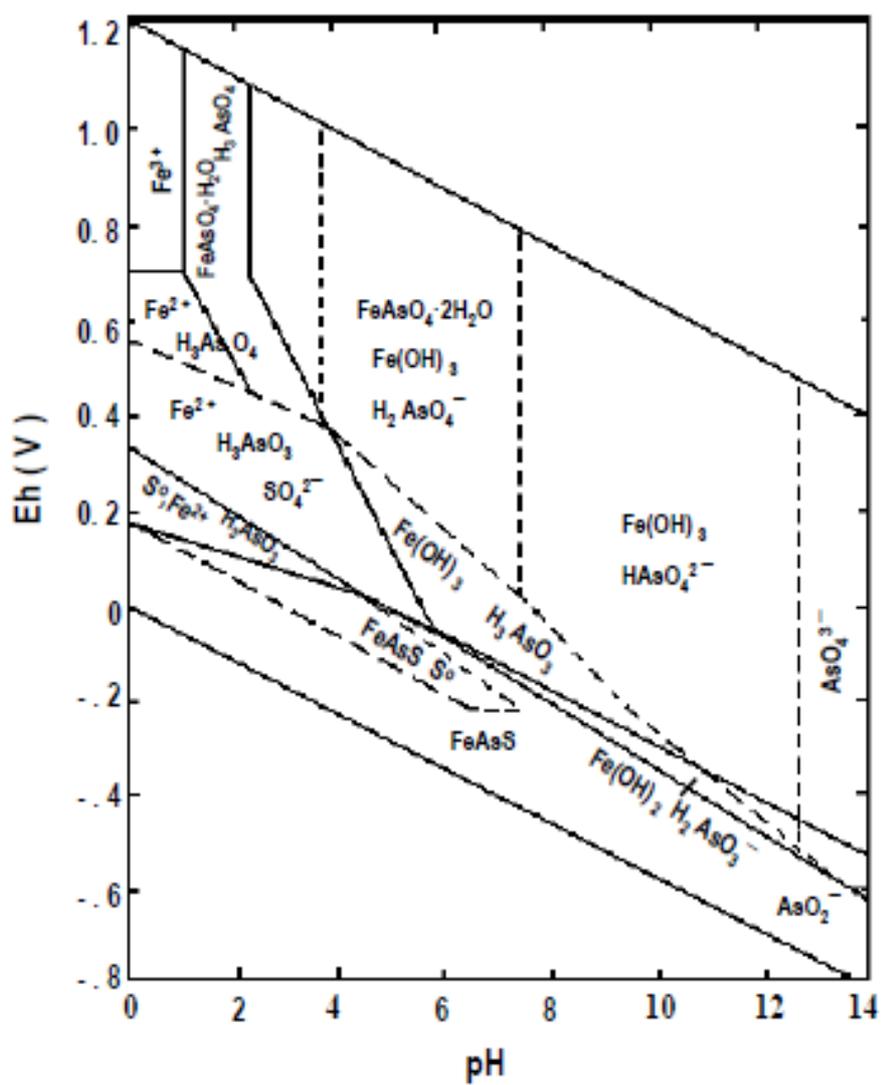


Figura 8. Diagrama Eh-pH para el Sistema Fe-As-S-H₂O a 25°C [22]

II.9 Pirita

II.9.1 La Naturaleza de la Pirita

La pirita es el más abundante de los sulfuros de metal que ocurre naturalmente. Se representa químicamente por el FeS_2 , fórmula y es un sulfuro de metales de transición binario que se encuentran en asociación con diversos minerales. El componente de pirita de hierro tiene un estado de oxidación de +2. En consecuencia, se puede deducir que el azufre piritico, está presente como el S_2^{2-} sulfuro de di-anión. La pirita se produce en dos estructuras cristalinas diferentes, y romboidal y cúbicas, que responden de manera muy diferente a la oxidación (Lowson, 1982;. Mishra y Osseo-Asare, 1988). La forma romboidal se descompone fácilmente, mientras que la estructura cúbica es más estable. El mineral de pirita tiene un característico color bronce y amarillo, y es un semiconductor diamagnético.



Figura 9. Pirita [23]

II.9.2 Termodinámica de la Oxidación de Pirita

El comportamiento de la oxidación de la pirita es determinado tanto por consideraciones de equilibrio y cinéticas. El diagrama Eh-pH, como se indica en la Figura 10 para el sistema $\text{FeS}_2\text{-H}_2\text{O}$ puede ser usado para determinar la relación teórica del comportamiento termodinámico de la pirita en un sistema acuoso (Tao et al, 1994). Se puede observar que la pirita es estable en un rango relativamente amplio de alrededor de pH 1 a pH 13.

El potencial para la estabilidad de la pirita es de alrededor de -0,6 a 0,3V. Es interesante notar que por encima de pH 13, la pirita ya no es termodinámicamente estable. Por lo tanto, oxidantes como el oxígeno normalmente puede oxidar a la pirita, en medios alcalinos produciendo hidróxidos de hierro, además de iones sulfato. A valores de pH alto, el hierro existe en forma de especies de óxido de hierro hidratado.

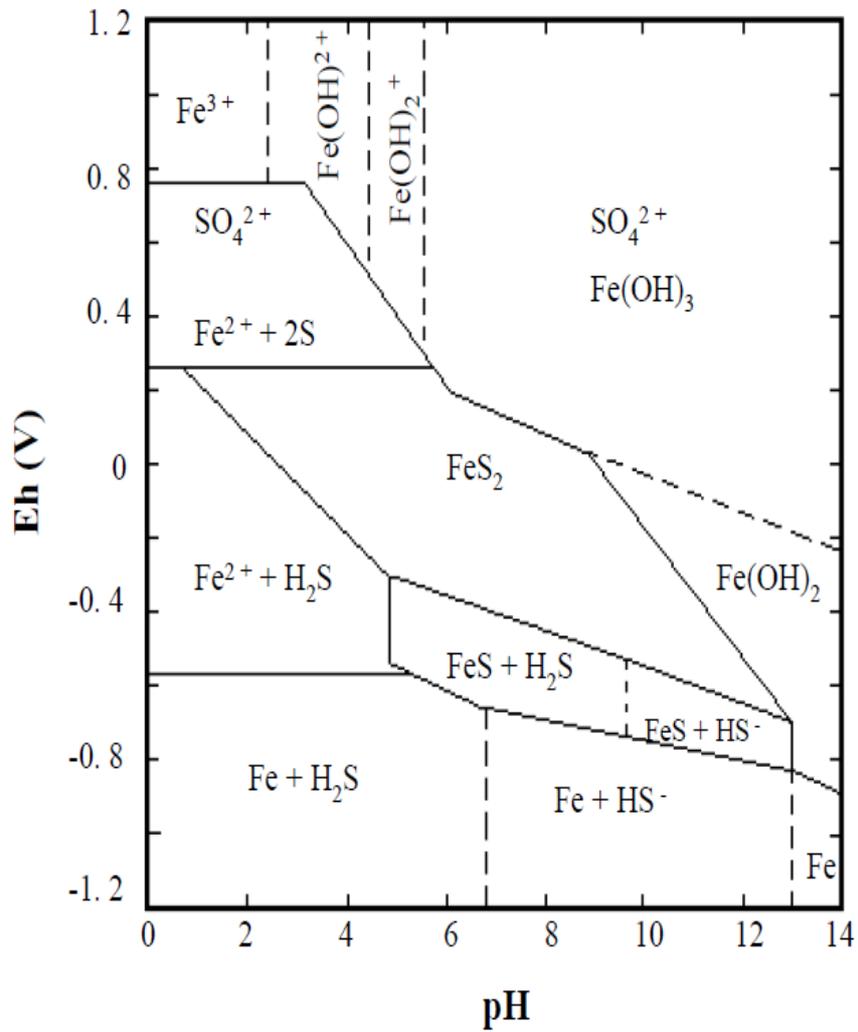
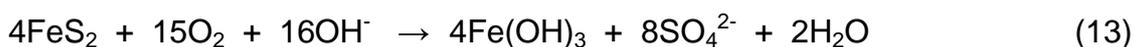


Figura 10. Diagrama Eh-pH para el sistema FeS₂ y H₂O a 25°C [22]

El azufre elemental se puede obtener como producto final de la disolución de la pirita en soluciones ácidas, pero no es estable en medios alcalinos.

II.9.3 La Oxidación de la Pirita por el Oxígeno en Soluciones Alcalinas

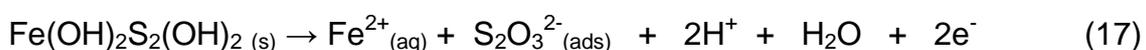
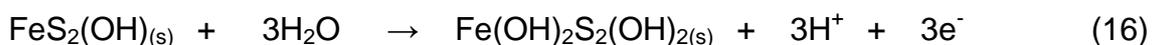
La oxidación de la pirita acuosa por el oxígeno molecular, ha atraído el interés científico por más de 100 años. Se cree generalmente que la estequiometría global de la oxidación por el oxígeno molecular en soluciones alcalinas puede ser representada como (13):



El hidróxido de hierro puede formar goethita (FeOOH) y, a continuación hematita (Fe_2O_3), como el agua de hidratación se elimina a altas temperaturas (Marsden y House, 1992; Goldhaber, 1983). En medio de hidróxido, la hematita es el principal producto de la oxidación del hierro, mientras que en contraste, el componente principal es ferrihidrita en medio de carbonato (Caldeira et al, 2003).

La formación de capas de hidróxido de hierro, impide incrementar la velocidad de oxidación por el oxígeno. En medios alcalinos las partículas de pirita son inicialmente cubiertas por una capa delgada de óxido de fierro, discontinua que crece con el tiempo de reacción. En las soluciones de carbonato, las partículas de pirita después de la oxidación son inicialmente cubiertas por una capa de óxido discontinua que crece con el tiempo de reacción, lo que aumenta la cobertura de la superficie de la pirita en general.

Los pasos siguientes ec. 14, 15, 16 y 17, se han sugerido para la oxidación anódica de pirita en soluciones acuosas:



III.METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Para el desarrollo de la parte experimental del presente estudio, se utilizó un concentrado de flotación de sulfuros, en el que se predomina principalmente la pirita y arsenopirita, proporcionado por la Compañía Minera Williams ubicada en el Estado de Durango. A dicho material se le realizó un análisis químico general, para conocer el contenido de metales preciosos, arsénico, azufre, entre otros y también fue caracterizado previo al proceso de preoxidación, estos resultados se encuentran en el capítulo IV.

III.1 Diseño de Experimentos

Se realizó la experimentación a base de un diseño factorial 2^k con una réplica, con valores altos y bajos en cada una de las variables, donde k será el número de factores, en este caso $k=4$.

Tabla V Diseño de Experimentos 2^4

Corrida	FACTORES			
	A	B	C	D
1,17	-	-	-	-
2,18	+	-	-	-
3,19	-	+	-	-
4,20	+	+	-	-
5,21	-	-	+	-
6,22	+	-	+	-
7,23	-	+	+	-
8,24	+	+	+	-
9,25	-	-	-	+
10,26	+	-	-	+
11,27	-	+	-	+
12,28	+	+	-	+
13,29	-	-	+	+
14,30	+	-	+	+
15,31	-	+	+	+
16,32	+	+	+	+

Dónde:

A: Concentración de Na₂S [g/l]

B: Temperatura [°C]

C: Presión del sistema [abs]

D: Concentración de NaOH [g/l]

Tabla VI Condiciones de las Variables en Estudio del Diseño de Experimentos.

Variable	Condición alta (+)	Condición baja (-)
A	178	35.6
B	120	60
C	100	60
D	106.8	21.36

III.2 Materiales

Para el pretratamiento del concentrado de flotación de sulfuros, se utilizaron los siguientes reactivos:

1. Sulfuro de Sodio [Na₂S] hidratado, en escamas al 60%.
2. Hidróxido de Sodio [NaOH]
3. Oxígeno Gaseoso [O₂]

Para la Cianuración de las muestras pretratadas se utilizaron los siguientes reactivos:

1. Cianuro de Sodio [NaCN]
2. Hidróxido de Sodio [NaOH]
3. Oxígeno Gaseoso [O₂]

Tabla VII Condiciones de Operación en la Cianuración del Concentrado Previamente Tratado.

NaCN	10 g
Temp.	60°C
Presión	60 abs
pH	11

III.3 Metodología

El pretratamiento del concentrado de flotación, y la cianuración de las muestras pretratadas fue realizado en un reactor de 1 litro de acero inoxidable marca Parr, como se muestra en la Figura 11, equipado con:

Un mecanismo de agitación con control de la misma, sistema de calentamiento y control de la temperatura, por un mecanismo de recirculación de agua, y control de la presión interna del reactor, en este caso la presión del oxígeno



Figura 11. Reactor de Acero Inoxidable marca Parr

III.3.1 Tratamiento del Concentrado de Refractario con Na_2S

Para el tratamiento del concentrado se desarrollaron las etapas siguientes:

- i) Pesar 125 g del concentrado.
- ii) Preparar 712.5 ml de solución con Na_2S y NaOH .

Las concentraciones dependen de la prueba a realizar según el diseño de experimentos.



Figura 12. Solución de Na_2S

- iii) Agregar la solución preparada a los 125 g de concentrado en el reactor de 1L.
- iv) Colocar el reactor, agregar el O_2 a presión y la temperatura determinada en la prueba, y esperar un tiempo de residencia de 1 hr.

v) Filtrar.



Figura 13. Ejemplo del Filtrado para la Obtención del Concentrado Tratado

vi) Secar y pulverizar el concentrado tratado.



Figura 14. Ejemplos del Concentrado Tratado en Seco

III.3.2 Cianuración a Presión del Concentrado Pretratado

Para la cianuración del concentrado pretratado se siguió la siguiente metodología:

- i) Pesar 100 g del concentrado previamente tratado con Na_2S .
- ii) Preparar la solución con 10 g de NaCN en un volumen de 570 ml, agregando NaOH para mantener un pH entre 10.5 y 11.
- iii) Agregar el concentrado pretratado y la solución con NaCN en el reactor de 1L.
- iv) Colocar el reactor, agregar O_2 a presión (60 abs) y fijar la temperatura (60°C), durante un tiempo de residencia de 1 hr.
- v) Filtrar, y guardar la solución para después analizar Au y Ag.

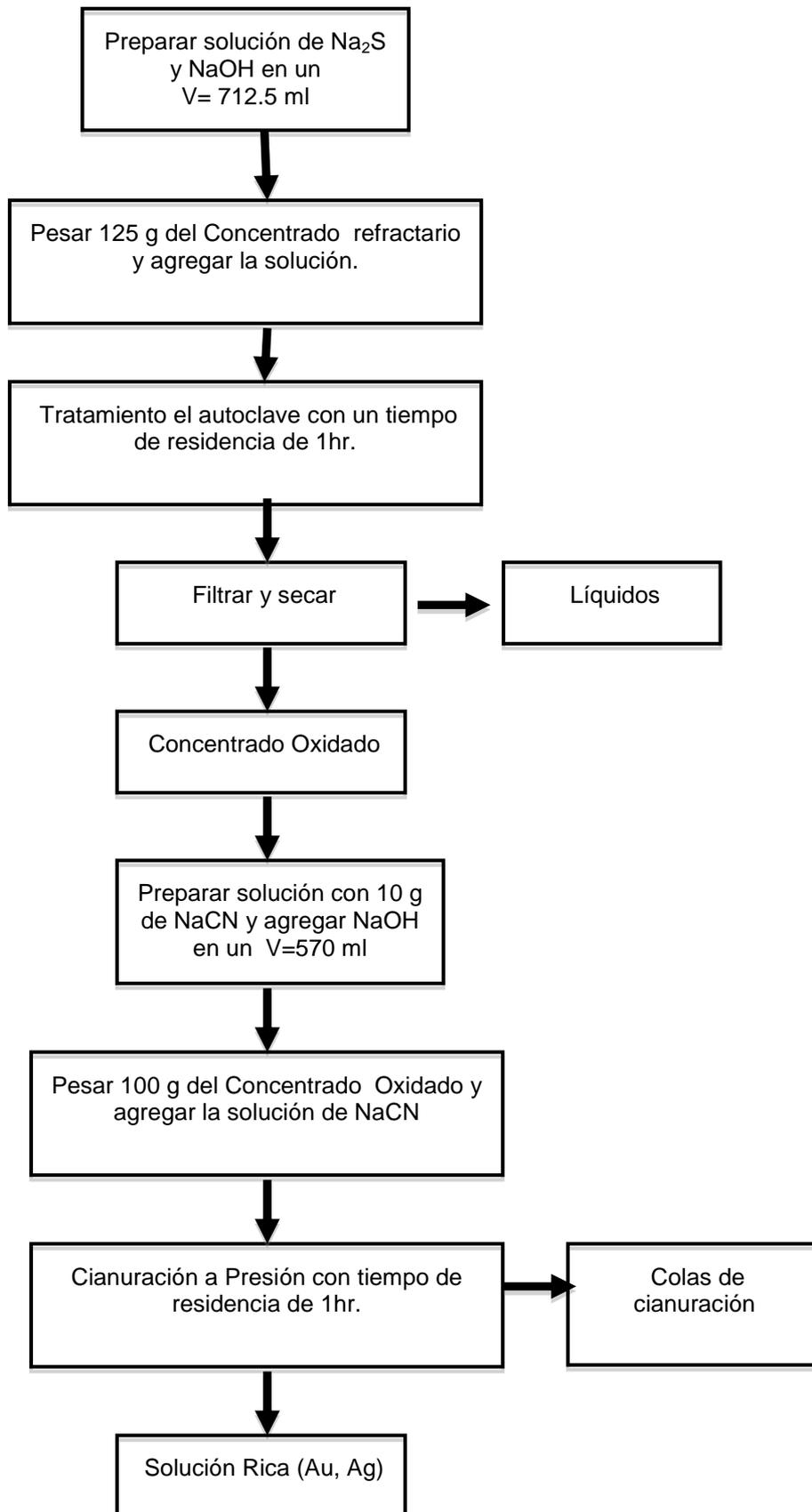


Figura 15. Diagrama de Flujo para el Tratamiento y Cianuración del Concentrado Refractario

IV.RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV.1 Resultados preliminares

IV.1.1 Resultados de la Cianuración Convencional

Durante la primera etapa de la investigación se realizó la prueba de cianuración convencional agitada, bajo las siguientes condiciones: 100g de muestra, 0.10% de NaCN, pulpa al 15% de sólidos. pH=11 (ajustado con cal) y 72 horas de tratamiento. La agitación fue proporcionada por medio de un agitador mecánico aproximadamente a 750 RPM, en la Figura 16 se muestran los resultados obtenidos.

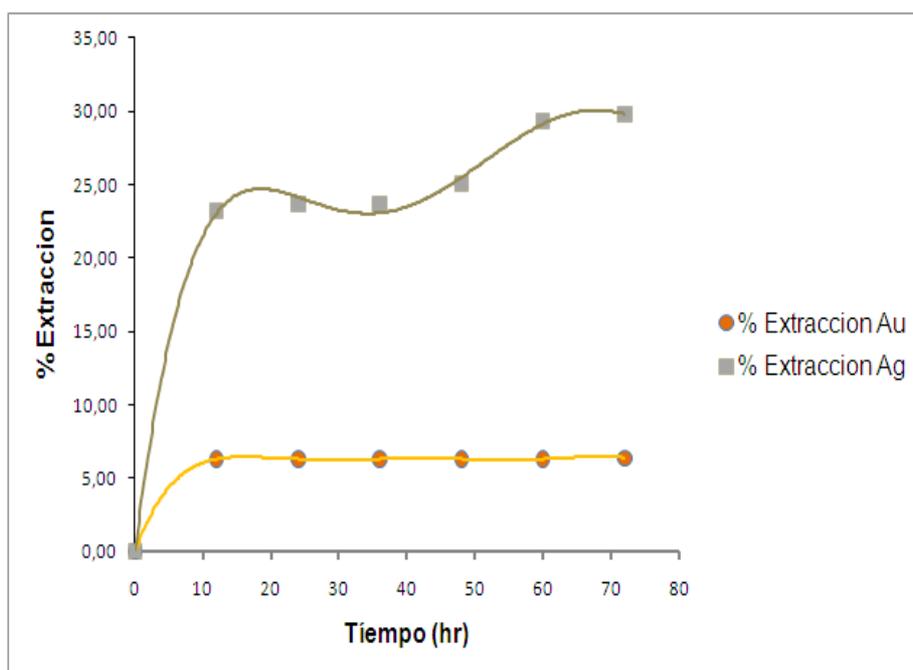


Figura 16. Extracción de los Metales Preciosos del Concentrado de Flotación por Cianuración Convencional

Como se puede observar, después de las 72 horas la máxima recuperación de Au fue de aproximadamente un 6%, lo que claramente demuestra que se está hablando de un concentrado refractario, en el cual las partículas de oro se encuentran encapsuladas. El comportamiento de la plata es de un máximo del 30%, observándose una disminución de la plata entre las 20 y 40 horas, esto se puede deber, a que se está produciendo azufre elemental por la

cianuración-oxidación y reacciona con la plata disuelta, dando el proceso de re-precipitación de la plata como sulfuro de plata.

IV.1.2 Comparación de la Cianuración Convencional y Cianuración a Presión Oxidante

Se realizó una prueba de cianuración a presión oxidante en la autoclave marca Parr, con un tiempo de residencia de 1 hora, con la cual se extrajo una mayor cantidad de metales preciosos comparada con la cianuración convencional, como se puede observar en la Figura 17.

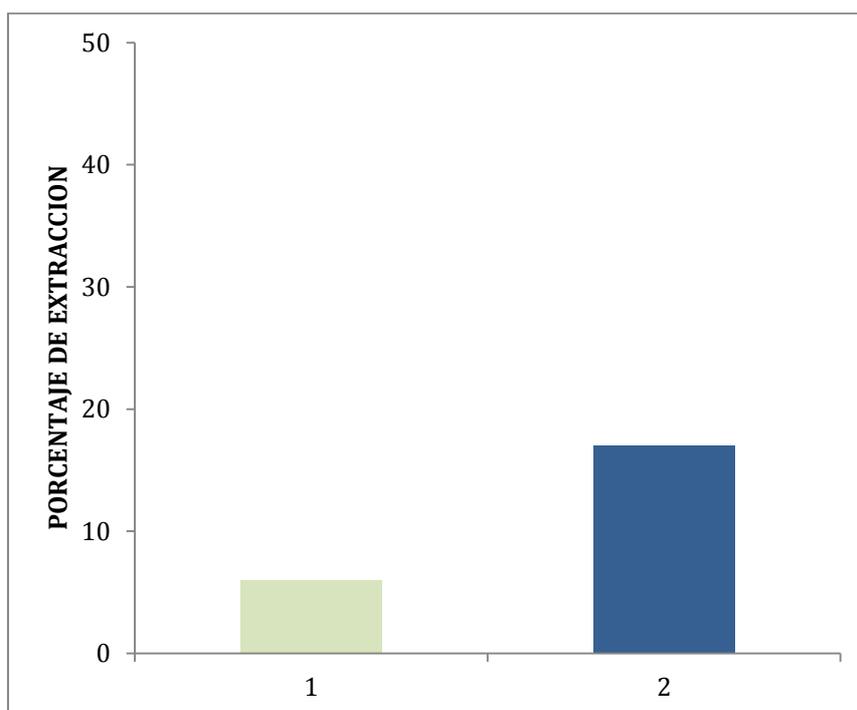


Figura 17. Recuperación de Oro del Concentrado:
(1) Cianuración convencional y (2) Cianuración a presión

IV.1.3 Tratamiento y Cianuración a Diferentes Condiciones

Se llevaron a cabo tres pruebas de la siguiente manera:

- Tratamiento y cianuración a condiciones ambientales.
- Tratamiento a condiciones ambientales y cianuración a presión.
- Tratamiento con condiciones bajas y cianuración a presión.

Obteniéndose los siguientes resultados, para la prueba (a) apenas se logró en el tratamiento una eliminación de arsénico de 1.6% y en la cianuración una extracción de Au de 2.1%, en la prueba (b) se logró una eliminación de As de 1.8% y una extracción de Au de 10.2% y en el último experimento (c) una eliminación de 11.8% y una extracción de 28.01%. Los resultados se pueden observar en la Figura 18:

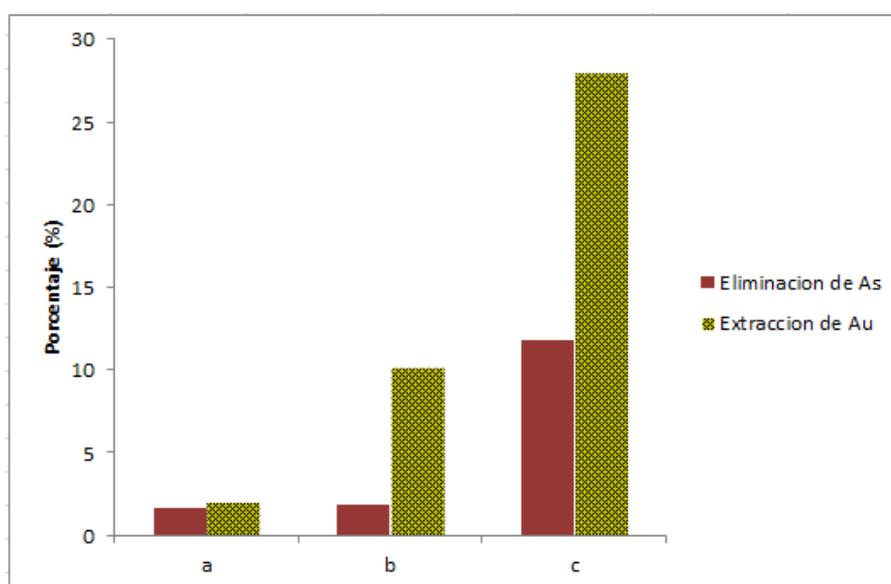


Figura 18. Tratamiento y cianuración; (a) Condiciones ambientales; (b) Tratamiento a condiciones ambientales y cianuración a presión y (c) Tratamiento con condiciones bajas y cianuración a presión

Se puede concluir con estos resultados que la presión ejerce un papel importante en el tratamiento y la cianuración, ya que el porcentaje de eliminación de arsénico y la extracción de Au aumentaron significativamente.

IV.1.4 Comportamiento del As y Au con el Tiempo

Antes de comenzar con las pruebas de acuerdo al diseño factorial, se realizaron dos experimentos para determinar el comportamiento del concentrado con el tiempo, bajo las siguientes condiciones; el tratamiento se llevó a cabo con 118.66 g de Na_2S y 21.36 g de NaOH , una temperatura de 120°C y presión de 100 lb/plg^2 , para después pasar a cianuración, con un tiempo de residencia de 1 hora y 3 horas.

En el tratamiento al tiempo de 1h se obtuvo una eliminación de As de 16.95% y en 3h un valor de 17.4%, y después del proceso de cianuración se obtuvieron extracciones de Au con valores de 31.82% a 1h y 33.71% a 3h. Como se observa en la Figura 19, hay una diferencia aproximadamente del 2%, entre los resultados de 1h y 3h para la extracción del oro y de 0.9% en la eliminación del arsénico, que son diferencias muy pequeñas, por lo que se puede concluir que, el tiempo no es una variable para nuestra investigación ya que al aumentar el tiempo de 1 a 3 horas, se obtiene prácticamente la misma eliminación de As y la misma extracción de Au.

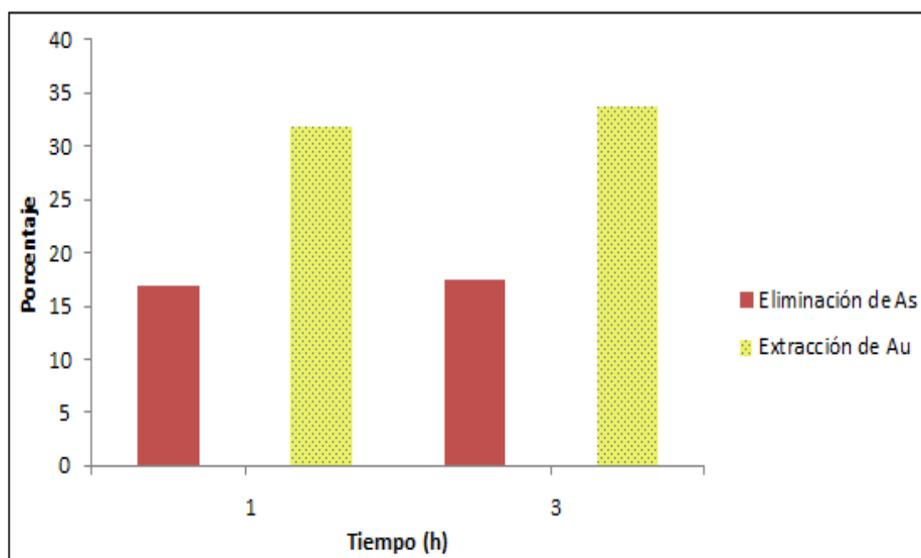


Figura 19. Eliminación de Arsénico y Extracción de Oro a 1h y 3h

IV.1.5 Análisis Granulométrico del Concentrado Refractario

Se desarrolló también un análisis granulométrico, con la finalidad de obtener la distribución por tamaño de las partículas presente en el concentrado refractario.

Para obtener la distribución de tamaños, se emplearon tamices normalizados y numerados, dispuestos en orden creciente. Los resultados se pueden observar en la Tabla VIII y la Figura 20.

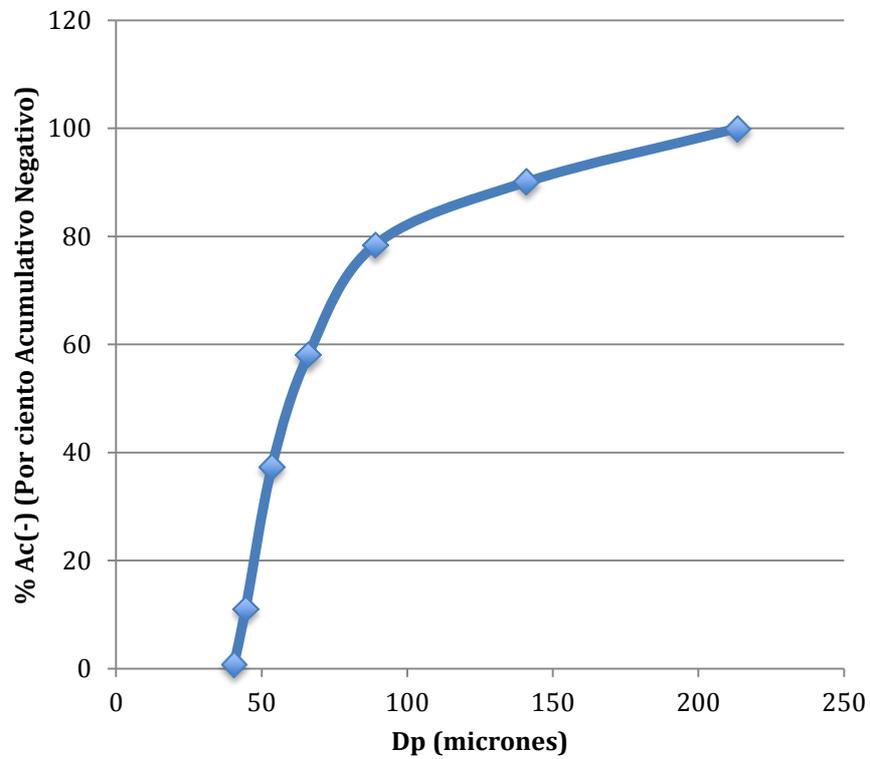


Figura 20. Análisis granulométrico del Concentrado Refractario

IV.2 Resultados de Caracterización Mineralógica

IV.2.1 Determinación de Metales por Análisis Químico del Concentrado Refractario

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla VIII.

Tabla VIII Resultados del Análisis Químico del Concentrado Refractario de Flotación de sulfuros

ELEMENTO	Au	Ag	As	S	Cu	Zn	Fe	Mn	Pb
CANTIDAD	18.80 g/t	155 g/t	11.20 %	36.0 %	0.14 %	1.12 %	39.49 %	14.20 %	0.60 %

IV.2.2 Caracterización Mineralógica del Concentrado Refractario

El concentrado de flotación aurífero fue caracterizado mineralógicamente mediante: el microscopio electrónico de barrido (Figura 21), así como por Difracción de Rayos-X, donde se encontraron las principales especies mineralógicas como se muestra en la Figura 22:

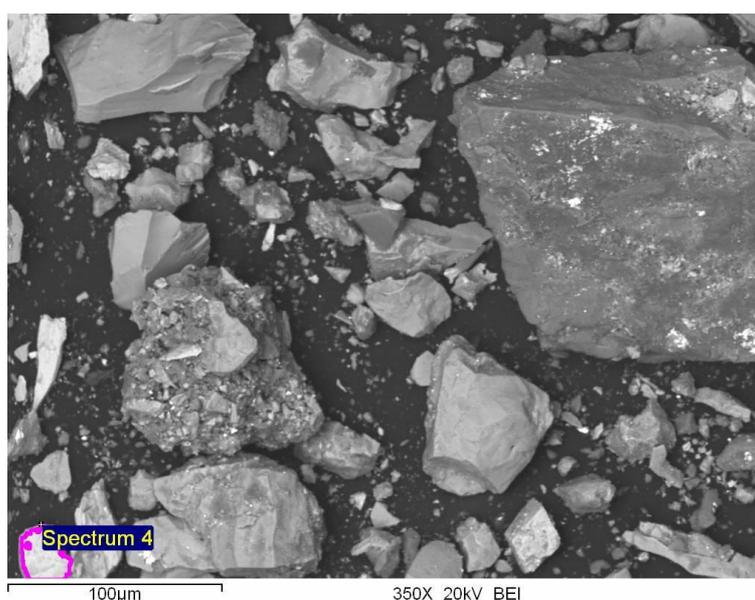


Figura 21. Imagen en MEB del Concentrado Refractario

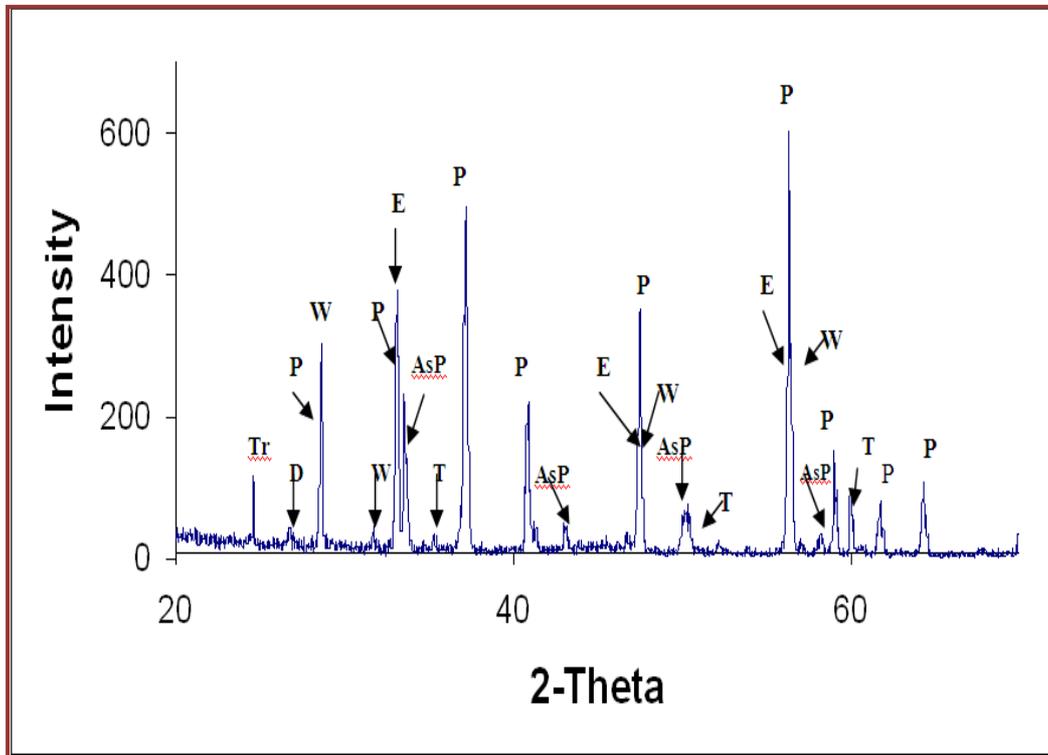


Figura 22. Difractograma de Rayos-X con las Especies Mineralógicas Encontradas en el Concentrado Refractario: AsP= Arsenopirita (FeAsS); W=Wurtzita (ZnS); E=Esfalerita (ZnS); P=Pirita (FeS_2); T=Tenantita ($\text{(Cu,Fe)}_{12}\text{As}_4\text{S}_3$); D= Domeykite- β (Cu_3As) y Tr= Trechmannite (AgAsS_2)

IV.2.3 Caracterización Mineralógica del Concentrado Refractario después del Tratamiento con Na_2S

Después de que el concentrado fue tratado con Na_2S , se tomaron muestras para observar el efecto del tratamiento sobre la superficie de las partículas, entonces se volvió a caracterizar mineralógicamente, mediante MEB y difracción de Rayos-X. Obteniéndose las partículas que se muestran en las imágenes de la Figura 23, en las cuales se puede observar cómo cambia la superficie del concentrado al oxidarse y al formar las especies estables (Figura 24).

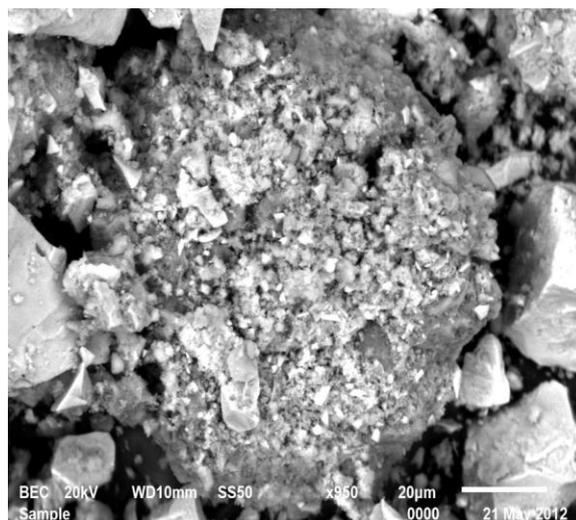
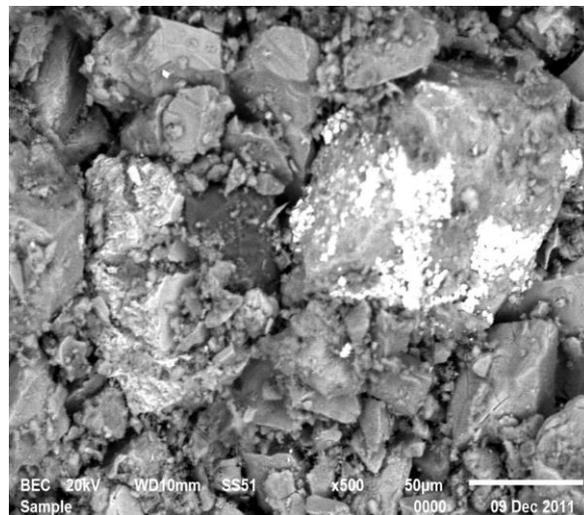


Figura 23. Imágenes en MEB de Diferentes Muestras Tratadas con Na_2S

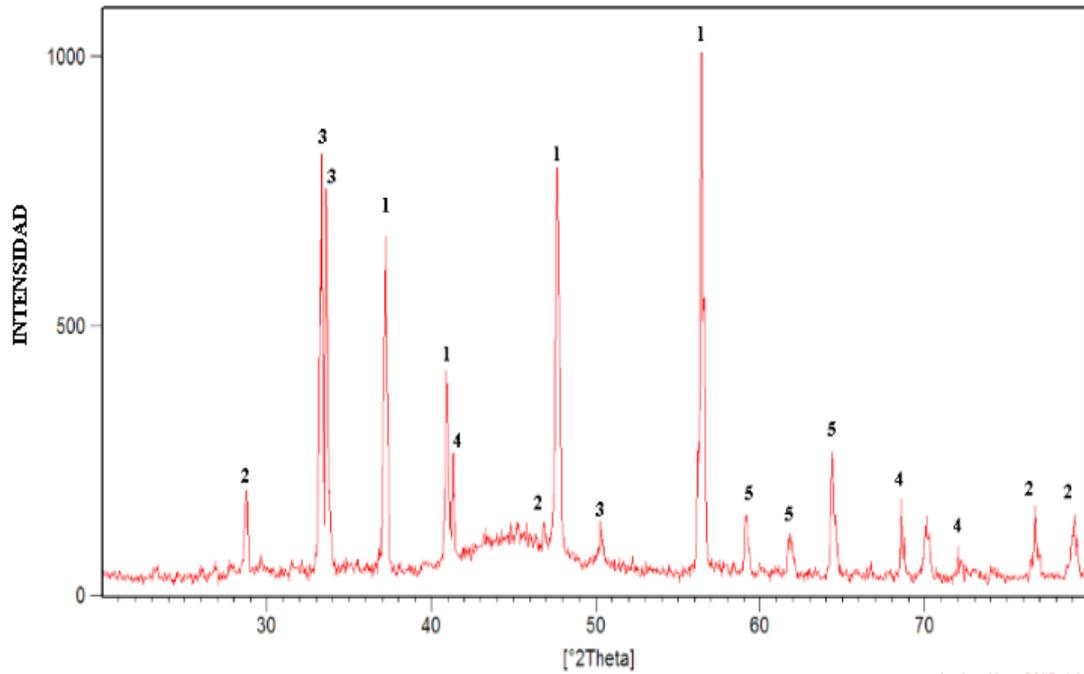


Figura 24. Difractograma de Rayos-X con las Especies Mineralógicas encontradas en una Muestra Tratada con Na_2S : 1= Pirita (FeS_2); 2=Trechmannita (AgAsS_2); 3=Arsenopirita (FeAsS); 4=Sulfato de Hierro (FeSO_4); 5=Hidróxido de Hierro ($\text{Fe}(\text{OH})_3$)

IV.3 Resultados de la Determinación de As, Au y Ag por Análisis Químico del Concentrado Refractario Tratado

Una vez que se dio el tratamiento a las 16 muestras del concentrado refractario, se procedió a analizar la cantidad de Arsénico para calcular la eliminación de este con respecto al porcentaje de As inicial. Y posteriormente se pasó a la etapa de cianuración a presión del concentrado previamente tratado con Na₂S, para después analizar la solución rica en Ag y Au mediante absorción atómica. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla IX.

Tabla IX Eliminación de As y % de Extracción de Ag y Au.

Exp.	Eliminación de As		Extracción de Au		Extracción de Ag	
	Replica 1	Replica 2	Replica 1	Replica 2	Replica 1	Replica 2
1	11.4	12.2	27.91	28.12	80.24	78.3
2	20.4	21.8	34.68	33.23	87.28	87.1
3	16.7	17.2	29.35	32.32	84.5	82.92
4	25.5	26.5	38.56	39.21	88.73	85.19
5	14.7	15.6	30.9	32.83	87.86	87.49
6	22.7	23.9	39.43	40.17	90.89	88.11
7	19.7	20.1	32.32	32.91	85.06	86.78
8	36.5	37.7	48.38	49.32	89.88	90.02
9	28.5	29.8	31.04	32	89.48	88.31
10	35.5	36.1	36	35.71	90.81	90.31
11	33.5	34.1	32.89	31.78	88.05	91.02
12	42.3	43.9	42.87	43.8	89.66	92.19
13	34.4	33.7	34.94	33.3	86.13	88.64
14	41	42.9	43.88	42.44	86.66	84.55
15	41	40.7	45.29	46.87	90.22	89.3
16	45	46.1	52.93	54.04	90.13	91.22

IV.4 Análisis de Resultados del Modelo Factorial

Los resultados de esta parte de la investigación se presentan mediante el desarrollo del diseño factorial 2^4 , con el objeto de analizar el comportamiento de las variables más importantes del proceso de eliminación de arsénico de la matriz sulfurosa, tales como: Concentración de Na_2S (A), Temperatura (B), Presión de oxígeno (C) y Concentración de NaOH (D).

La Tabla X muestra la matriz del diseño experimental, los resultados individuales para cada una de las réplicas, los resultado promedio y su desviación estándar. En esta tabla se aprecian los porcentajes de eliminación de arsénico obtenidos, con valores de desviación estándar pequeños.

IV.4.1 Análisis Gráfico de Resultados

Con la finalidad de apreciar los efectos individuales y combinados de las variables analizadas, se realizó un análisis gráfico el cual ofrece la siguiente información:

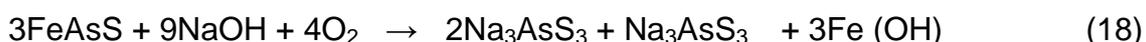
Las Figuras 25 y 26 muestran el efecto de cada factor sobre la variable de respuesta, la eliminación del arsénico de la matriz de sulfuros (arsenopirita y pirita), y la desviación estándar respectivamente.

Como se puede observar en la Figura 24, los 4 factores: A (Concentración de Na_2S), B (Temperatura), C (Presión de Oxígeno) y D (Concentración de NaOH) tienen un efecto significativo en el proceso de eliminación del Arsénico, las interacciones de los factores muestran un impacto insignificante.

En este caso el Na_2S tiene un alto potencial para limpiar concentrados sulfurados, de minerales indeseables como sulfuros de hierro y metales bases de minerales de arsénico, que hacen complejo el proceso de cianuración, ya que estos o los productos de su descomposición, pueden reaccionar con el cianuro causando un excesivo consumo del citado reactivo y reaccionar con el oxígeno de la solución de cianuro, y desde luego reducir la velocidad de

disolución de los metales preciosos. Además, como era de esperar a una concentración más alta de Na_2S , aumentó el porcentaje de eliminación del arsénico.

La concentración del NaOH es una de las variables con mayor importancia ya que se debe agregar a la solución para evitar la hidrólisis del Na_2S , y también se ha demostrado que tiene un gran efecto para disolver el arsénico de la arsenopirita, como se muestra en la reacción siguiente.



La presión de oxígeno, en un nivel alto tiene un mayor efecto que en un nivel bajo, se puede asumir a que investigaciones anteriores han demostrado, que en medios alcalinos, en presencia de oxidantes como el oxígeno nos permite un alto grado de oxidación de sulfuros y azufre, por lo que es factible oxidar la arsenopirita a hidróxidos férricos, sulfatos, y arsenito como productos. Tomando en cuenta que el oxígeno disuelto en solución aumenta con la presión, y que es parte esencial en la oxidación de la arsenopirita, por lo tanto el manejar un proceso a presión nos facilita el proceso de la propia reacción, además a medida del avance de la reacción, sobre la superficie de los sólidos se produce la formación de capas de hidróxido de hierro, lo que disminuye la velocidad de oxidación por el oxígeno, por lo que al alimentar oxígeno a presión aceleramos la difusión de este, hasta el sitio donde va a reaccionar, aunque al aumentar la temperatura de la solución la solubilidad del oxígeno disminuye.

Una de las variables que tienen importancia en la cinética de una reacción química es la temperatura, ya que la velocidad de la mayoría de las reacciones es muy sensible a ella, observándose experimentalmente que dicha velocidad aumenta con la temperatura, y este caso no es la excepción, como se puede observar cuando se pasó de un nivel bajo a uno alto, se tuvo una mejor respuesta en la destrucción de la matriz, causando esto la eliminación del arsénico del sólido, se observa que la cantidad de oxígeno, que disminuye al incrementar la temperatura, no afectó a que se notara el efecto positivo en la

eliminación del arsénico.

En cuanto a la desviación estándar promedio, la Figura 26 muestra mayores cambios para el efecto individual A, sin embargo dichos cambios presentan en todos los casos valores de desviación estándar pequeños en relación con los valores de porcentaje de eliminación del arsénico.

Tabla X Matriz de Datos Experimentales de la Eliminación de As para el Modelo Factorial 2⁴.

Corrida	Conc. de Na ₂ S	T (°C)	P (lb/plg ²)	Conc. de NaOH	Y ₁ (%)	Y ₂ (%)	\bar{Y} (%)	S
1	-	-	-	-	11.40	12.2	11.8	0.56
2	+	-	-	-	20.4	21.8	21.1	0.99
3	-	+	-	-	16.7	17.2	16.95	0.35
4	+	+	-	-	25.5	26.5	26	0.71
5	-	-	+	-	14.7	15.6	15.15	0.64
6	+	-	+	-	22.7	23.9	23.3	0.85
7	-	+	+	-	19.7	20.1	19.9	0.28
8	+	+	+	-	36.5	37.7	37.1	0.85
9	-	-	-	+	28.5	29.8	29.15	0.92
10	+	-	-	+	35.5	36.1	35.8	0.43
11	-	+	-	+	33.5	34.1	33.8	0.42
12	+	+	-	+	42.3	43.9	43.1	1.13
13	-	-	+	+	34.4	33.7	34.05	0.49
14	+	-	+	+	41	42.9	41.95	1.34
15	-	+	+	+	41	40.7	40.85	0.21
16	+	+	+	+	45	46.1	45.55	0.78

Los valores de los efectos para cada factor e interacciones se presentan en la Tabla XI:

Tabla XI. Efectos de los Factores Principales y de las Interacciones.

Factor/Interacción	Efecto
A	9.03
B	6.37
C	4.99
D	16.62
AB	1.03
AC	0.46
AD	-1.56
BC	0.86
BD	-0.78
CD	0.12
ABC	0.43
ABD	-3.20
ACD	-1.30
BCD	-1.26
ABCD	-1.90

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

$$\left| \frac{\Delta}{2} \right| = \frac{(Y_+ - Y_-)}{2}$$

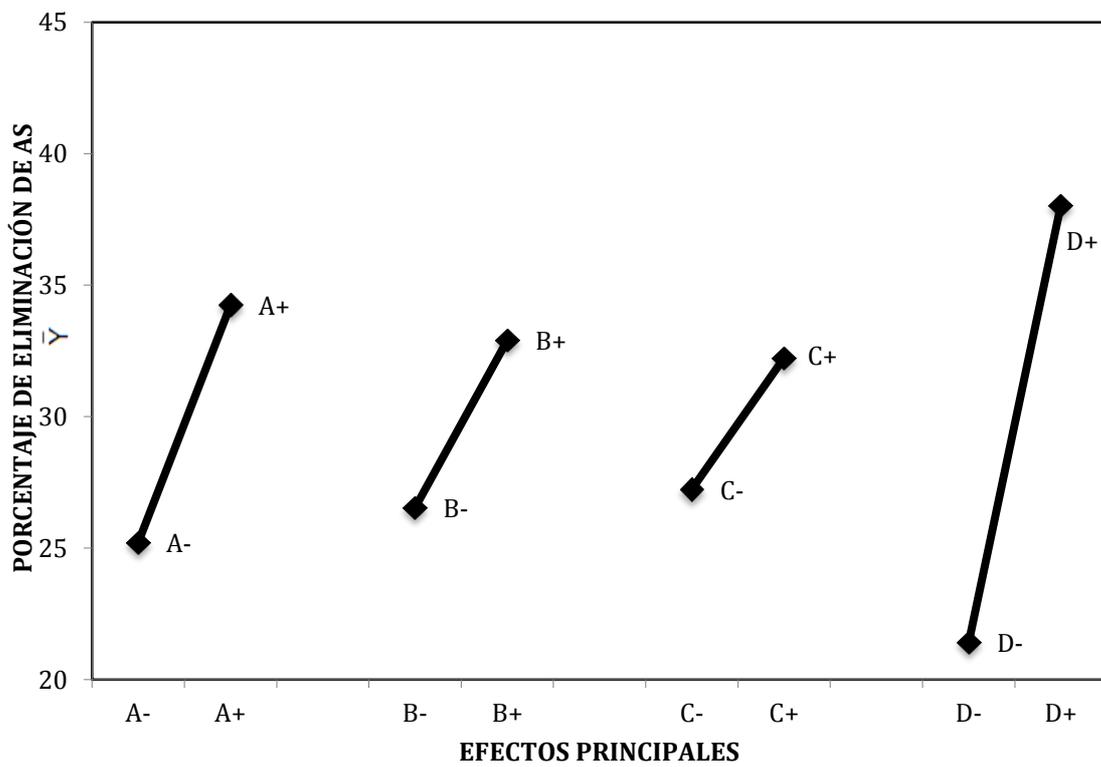


Figura 25. Efectos de los Factores sobre la Variable de Respuesta para la Eliminación de As.

A: (Concentración de Na_2S), B (Temperatura), C (Presión) y D (Concentración de NaOH)

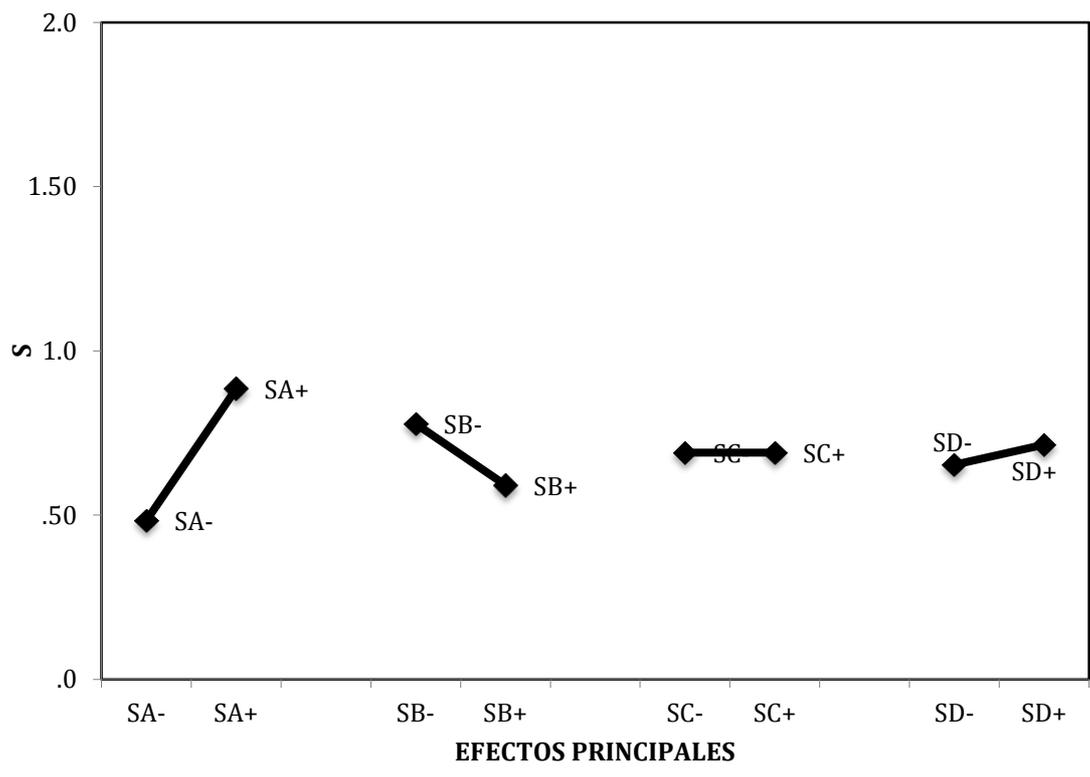


Figura 26. Efectos de los Factores sobre la Desviación Estándar en la Eliminación de As.
 A: (Concentración de Na₂S), B (Temperatura), C (Presión) y D (Concentración de NaOH)

En la Figura 27 se ilustra el diagrama de Pareto, en el cual se grafican los valores absolutos ($|\Delta/2|$), para destacar la importancia de los factores principales sobre la respuesta, eliminación de arsénico.

Esta Figura muestra que el factor con mayor efecto o impacto es la concentración de NaOH, seguido por la concentración de Na₂S, temperatura y por último la presión del oxígeno.

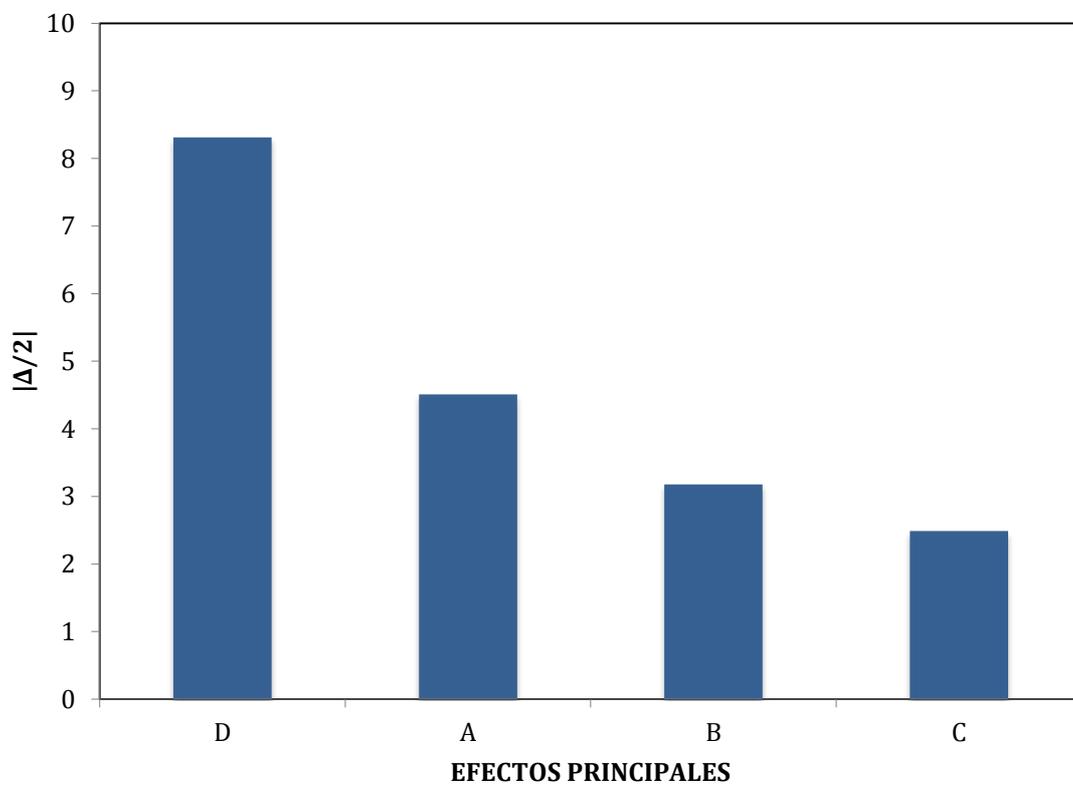


Figura 27. Diagrama de Pareto para el modelo factorial 2^4

IV.4.2 Formulación de la Ecuación de Predicción

Con la información anterior se obtuvo la ecuación de predicción en la cual se expresa la variable de respuesta (Y), en función de los factores significativos, la cual se muestra a continuación:

$$Y = \bar{Y} + (\Delta_A/2) A + (\Delta_B/2) B + (\Delta_C/2) C + (\Delta_D/2) D \quad (19)$$

Dónde:

Y = Valor calculado por la correlación.

\bar{Y} = Promedio global de las respuestas.

A, B, C, D = Factores codificados en los dos niveles.

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

Las variables se codificaron según los datos de la Tabla VI, de la siguiente manera: se codifica la variable D, (concentración de NaOH) en sus dos niveles: 106.8 g y 21.36 g, se utiliza la relación siguiente:

$$X = \frac{2(x - \bar{x})}{X_a - X_b}$$

Donde, X es la variable codificada, \bar{x} es el promedio entre los dos niveles, X_a es el nivel alto, X_b es el nivel bajo y X es el valor que se desea codificar. Sustituyendo se tiene para el nivel bajo de 21.36 g.

$$X = \frac{2(21.36 - 64.08)}{106.8 - 21.36} = -1$$

Y para el nivel alto de 106.8 g.

$$X = \frac{2(106.8 - 64.08)}{106.8 - 21.36} = +1$$

Con esta información, resulta la siguiente ecuación de predicción:

$$Y = 29.72 + 4.51A + 3.18B + 2.49C + 8.31D \quad (20)$$

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

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

$$Y = 29.72 + 4.51 (+1) + 3.18 (+1) + 2.49 (+1) + 8.31 (+1)$$

$$Y = 29.72 + 4.51 + 3.18 + 2.49 + 8.31$$

$$Y = 48.21\%$$

Este valor es muy cercano al valor experimental de la respuesta promedio ($Y = 45.55\%$) para el tratamiento evaluado, por lo que se acepta el modelo. De igual manera se calcularon para todas las pruebas restantes y los resultados se observan en la Tabla XII.

Tabla XII. Comparación de los Resultados Obtenidos Mediante la Ecuación de Predicción y los Datos Experimentales.

Corrida	Eliminación de As Experimental (%)	Eliminación de As calculada con la ecuación de predicción. (%)	Diferencia entre la Eliminación experimental y la Eliminación calculada.
1	11.8	11.23	0.57
2	21.1	20.25	0.85
3	16.95	17.59	0.64
4	26	26.61	0.61
5	15.15	16.21	1.06
6	23.3	25.3	2
7	19.9	22.57	2.67
8	37.1	31.59	5.51
9	29.15	27.85	1.3
10	35.8	36.87	1.07
11	33.8	34.21	0.41
12	43.1	43.23	0.13
13	34.05	32.83	1.22
14	41.95	41.85	0.10
15	40.85	39.19	1.66
16	45.55	48.21	2.66

Esto demuestra que la correlación encontrada así como la asociación de factores puede ser utilizada con confiabilidad para la predicción del porcentaje de eliminación de Arsénico a cualquier otro nivel de los factores analizados.

Adicional a estos datos de eliminación de arsénico, tenemos en la Tabla XIII los datos de extracción de metales preciosos (oro y plata), que se obtienen en la cianuración a presión oxidante, del residuo previamente tratado, como se puede observar, al aumentar la eliminación del arsénico, a la par se incrementa la extracción de los metales preciosos.

Tabla XIII. Extracciones de Metales Preciosos y Eliminación de As.

Numero de experimento	% de eliminación de As.	% de extracción de Au.	% de extracción de Ag.
1	11.8	28.01	79.27
2	21.1	33.95	87.19
3	16.95	30.83	83.71
4	26	38.88	86.96
5	15.15	31.86	87.67
6	23.3	39.8	89.50
7	19.9	32.61	85.92
8	37.1	48.85	89.95
9	29.15	31.52	88.89
10	35.8	36.85	90.55
11	33.8	35.33	89.53
12	43.1	44.33	90.92
13	34.05	34.12	87.38
14	41.95	43.16	85.60
15	40.85	46.08	89.76
16	45.55	53.48	90.67

Tabla XIV. Algoritmo de Yates para el Diseño Factorial 2⁴.

FEV	GDL	SDC	CM	F	F_α
A	1	652.51	652.51	1152.33	8.531
B	1	324.48	324.48	573.03	8.531
AB	1	8.51	8.51	15.02	8.531
C	1	201.50	201.50	355.85	8.531
AC	1	1.66	1.66	2.93	8.531
BC	1	6.04	6.04	10.66	8.531
ABC	1	1.49	1.49	2.63	8.531
D	1	2209.46	2209.46	3901.91	8.531
AD	1	28.69	28.69	50.66	8.531
BD	1	4.88	4.88	8.61	8.531
ABD	1	10.93	10.93	19.30	8.531
CD	1	0.11	0.11	0.19	8.531
ACD	1	13.39	13.39	23.65	8.531
BCD	1	12.62	12.62	22.28	8.531
ABCD	1	28.69	28.69	50.66	8.531
	SGDL 16	ERROR TOTAL 9.06	e= 0.56625		
Total	31	3504.96			

Para obtener F_{α} (F de Fisher), se considera $\alpha = 0.01$ y un grado de libertad, se tiene que $F_{\alpha} = F_{(0.01, 1, 16)} = 8.531$. Comparando la F calculada con la F_{α} de Fisher, podemos observar que la F de A, B, C y D son las más significativas.

V.CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

V.CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Con los resultados obtenidos a través del diseño de experimento 2⁴ en el tratamiento a un concentrado refractario, a partir de soluciones con Na₂S y NaOH en un reactor a presión, se concluye lo siguiente:

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

$$Y = 29.72 + 4.51A + 3.18B + 2.49C + 8.31D$$

Resultando muy buena correlación con los datos obtenidos experimentalmente, lo cual nos da un alto grado de confiabilidad al momento de utilizarla para predecir porcentajes de eliminación de arsénico a diferentes condiciones de operación.

- Es evidente que la concentración de Na_2S tuvo un efecto significativo sobre la eliminación del arsénico del complejo del concentrado de sulfuro. Después de 1h de lixiviación, aproximadamente se eliminó 20% de arsénico con 35.6 g de Na_2S y cuando la concentración de Na_2S se aumentó a 178 g, la eliminación fue casi un 50%.
- Para este diseño factorial 2^4 , la mejor prueba tomando el criterio de maximización de la respuesta y minimización de la desviación estándar resultó ser: Concentración de Na_2S (178g), presión (100 lb/plg²), temperatura (120°C) y por último la concentración de NaOH (106.8g), con una reducción de As de 45.55%.
- Se puede inferir que la presión y la temperatura de reacción tiene un efecto significativo sobre la eliminación de arsénico, se puede deducir que la velocidad de lixiviación aumenta rápidamente con el incremento de estas variables.
- Este análisis muestra que el Na_2S junto con NaOH, es adecuado para pretratar, complejos de arsénico que contienen los minerales de sulfuro.

RECOMENDACIONES

Se recomiendan estudios, para la eliminación del arsénico de los efluentes del tratamiento, ya que es considerado peligroso desde un punto de vista medioambiental. Una de las opciones podría ser, precipitar el arsénico a la forma de arseniato de calcio agregando cal a la solución, o precipitándolo como arseniato de hierro con sulfato férrico.

Además se propone el uso de nuevos reactivos o combinación de ellos, para pre tratamientos, como por ejemplo hidróxido de sodio como disolvente de arsénico, además se recomienda utilizar valores altos de concentraciones, temperatura y presión para observar efectos en la eliminación de As.

VI.ANEXOS

VI.ANEXOS:

Técnica para determinación del Arsénico por espectrofotometría de absorción atómica:

Reactivos:

Ácido Nítrico Concentrado	[HNO ₃]
Ácido Sulfúrico Concentrado	[H ₂ SO ₄]
Clorato de Potasio	[KClO ₃]

- i) Pesar 0.5000 +- 0.0001 g de muestra molida a un tamaño menor de 100 mallas y colocarla en un vaso precipitado.
- ii) Anadir 20 ml de Ácido Nítrico Concentrado y colocar en parrilla durante 15 min.
- iii) Anadir 100 mg de clorato de potasio y seguir calentando hasta una reducción de volumen a 1 ml. Enfriar a temperatura ambiente.
- iv) Anadir 2 ml de Ácido sulfúrico y calentar nuevamente hasta la aparición de vapores blancos y espesos.
- v) Calentar hasta reducir volumen a 0.5 ml. Enfriar a temperatura ambiente.
- vi) Filtrar la muestra con papel Whatman #42 y aforar.

$$\% As = \left[\frac{(V_i)(L)}{(W)(F)} \right] * 100$$

Dónde:

Vi = Volumen de aforo inicial [ml].

L= Lectura [mg/ml].

W= Peso de la muestra [g].

F= Factor de 1x10⁶ para convertir g a mg.

Determinación Gravimétrica de Azufre Total en Minerales Sulfurosos

Reactivos:

Ácido Nítrico Concentrado [HNO₃]

Ácido Sulfúrico Concentrado [H₂SO₄]

Clorato de Potasio [KClO₃]

- i) Pesar 0.5000± 0.0001 g de muestra de un tamaño menor de 100 mallas (0.149 mm) y colocarla en un vaso de precipitado de 400 ml.
- ii) Añadir 20 ml de ácido nítrico concentrado. Colocar el vaso de precipitado en la parrilla de calentamiento y calentar suavemente hasta que desaparezcan los vapores rojizos de óxido de nitrógeno.
- iii) Añadir 100 mg de clorato de potasio y seguir calentando hasta reducir el volumen aproximadamente a 3 ml. Llegue a sequedad total (nota 1). Enfriar a temperatura ambiente.
- iv) Añadir 10 ml de ácido clorhídrico concentrado y evaporar por calentamiento hasta reducir a 5 ml.
- v) Añadir nuevamente 10 ml de ácido clorhídrico concentrado y continuar calentando por 10 minutos, evitando que la solución llegue a hervir (Nota 2). Diluir con agua deionizada hasta un volumen aproximado entre 70 a 80 ml. Enfriar a temperatura ambiente.
- vi) Filtrar la muestra empleando papel filtro Whatman #40, recibiendo el filtrado en un vaso de precipitado de 400 ml. Con la ayuda de un gendarme y un poco de agua deionizada talle las paredes del vaso de digestión y agregue los lavados al embudo de filtración. Lave el precipitado de 3 a 5 veces con agua deionizada caliente.

- vii) A la solución filtrada agregue papel indicador. Precipite el hierro y el aluminio en solución agregando hidróxido de amonio concentrado hasta el vire del papel tornasol (Nota 3).
- viii) Tape el vaso de precipitado con un vidrio de reloj y calentar a ebullición por un tiempo de 4 a 5 minutos. Enfriar y filtrar la solución a través de un filtro Whatman #40. Repetir el proceso de lavado del paso 6 recibiendo el filtrado en otro vaso de precipitado de 400 ml.
- ix) A la solución filtrada añadirle 3 a 4 gotas del indicador de anaranjado de metilo al 0.1 % y neutralizar con ácido clorhídrico concentrado, hasta el vire de indicador. Agregue 1 ml de ácido clorhídrico concentrado en exceso (Nota 4).
- x) Calentar la solución a una temperatura entre 70 a 80 °C, añadir lentamente y con agitación constante 20 ml de una solución caliente de cloruro de bario al 10% (Nota 5).
- xi) Continuar el calentamiento evitando que la muestra llegue a ebullición, por un tiempo mínimo de 3 horas, de preferencia toda una noche (Nota 6).
- xii) Filtrar la muestra a través del papel Whatman #42. Talle las paredes del vaso con un gendarme y pase los lavados a través del papel filtro con la ayuda de un poco de agua deionizada. Lave el precipitado de 5 a 6 veces con agua destilada caliente (Nota 7).
- xiii) Colocar el papel filtro que contiene el precipitado lavado en un crisol de porcelana. Introducir el crisol a una mufla y quemar el filtro a una temperatura entre 550-600 °C durante 20 minutos.

Continuar el proceso de calcinación elevado la temperatura a 900 °C por un tiempo de una hora. Después de este tiempo, sacar el crisol y colocarlo en un desecador. Enfriar a temperatura ambiente.

Y por último pesar el calcinado.

Cálculos:

$$\% S = \left[\frac{(Factor\ gravimetrico)(Peso\ Calcinado)}{Peso\ Muestra} \right] * 100$$

Factor gravimétrico= 0.1374.

Técnica para Determinación del Cianuro Libre

El cianuro libre se define como el cianuro que está disponible para realizar el trabajo de lixiviación, y se determina de la siguiente forma:

- i) Se prepara una solución estándar de plata disolviendo 4.33 g/l de nitrato de plata (AgNO_3) aforando a 1 litro y se almacena en botella oscura.
- ii) Se toman 25 ml de la solución lixivante (sin diluir) en un vaso de precipitado de 400 ml, se le agregan varias gotas de fenolftaleína y se titula con la solución estándar de plata hasta que alcance un punto final rosa tornasol.
- iii) Un ml de AgNO_3 equivale a 0.01% de NaCN o 0.1 kg/ton.

La reacción química que se lleva cabo es la siguiente:



En donde un exceso de AgNO_3 precipita como plata metálica.

Balance de masa en el proceso de lixiviación

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

$$18.80 \frac{g}{Ton} * 1 \frac{Ton}{10^6 g} * 125 g = 0.00235 g = 2.35 mg$$

$$121.5 g - 2.35 mg$$

$$100 g - \underline{1.94 mg}$$

$$1.30 \frac{mg}{l} * 0.570 l = 0.741 mg$$

$$\% \text{ Extracción} = \frac{0.741 mg}{1.94 mg} * 100 = 38.19$$

VII.BIBLIOGRAFÍA

VII.BIBLIOGRAFÍA

[1] A. Ballester, L. Verdeja, J. Sancho, "Metalurgia Extractiva Vol.1 Fundamentos", Editorial Synthesis. España. 2000.

[2] F. Habashi, "Kinetics and mechanism of gold and silver dissolution in cyanide solution" in Bulletin 59 Montana College of Mineral Science and Technology, USA.1967.

[3] Z. Szczygiel y A. Torres, "Metalurgia no ferrosa" 1ª Edición. Editorial Limusa. México.1984.

[4] V. Arias, R. Coronado, L. Puente, "Refractariedad de Concentrados Auríferos" en Revista del Instituto de Investigación, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Perú. pp. 5-14. Junio del 2005.

[5] E. Dominic, "Hidrometalurgia Fundamentos Procesos y Aplicaciones". Editorial Null. Chile. 2001.

[6] W. Guay, "The treatment of refractory golds ores containing carbonaceous materials and sulphurs". W.J. Schilit, W.C. Larson and J.B Hiskey (Editors), Proc. 110th AIME Meet. Gold and Silver Leaching, Recovery and Economics, Chicago, USA. 1981.

[7] N. Iglesias and F. Carranza, "Refractory gold-bearing ores: a review of treatment methods and recents advances in biotechnological techniques". Chemical Engineering Department, University of Seville, Spain. pp. 383-395. January 1994.

[8] A. Romero, S. Chávez, R. Medina, "Obtención de metales preciosos a partir de residuos sólidos de minerales o relaves" en Industrial Data, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Perú. pp. 41-46. Abril, 2009.

[9] F. Rouessac y A. Rouessac, "Métodos y Técnicas Instrumentales Modernas-Análisis Químico" Editorial Mc. Graw Hill, España. 2003.

[10] L. Vásquez, E. Díaz, C. Villada, "Aplicación de la difracción de Rayos-X y microscopia electrónica para la determinación de minerales detectables por estos métodos derivados de cenizas volcánicas" en Universidad Nacional de Colombia, Sede Manizales. Febrero 2003.

[11] J.I. Goldstein, D.E. Newbury, P. Echlin, D.C. Joy, C.E. Lyman, E. Lifshin, Sawyer, J.R. Michael. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York. pp. 21-22. 2003.

[12] J.L. Ojeda, Métodos de Microscopia Electrónica de Barrido en Biología. Universidad de Cantabria, España. 1997.

[13] V. Aburto, "Principios básicos en los procesos para la concentración de minerales". Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de México. 2005.

[14] N. Gutiérrez, "Procesamiento de minerales con oro y plata". Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional Jorge Basadre Grohmann de Tacna, Perú. 2011.

[15] E. Félix, "Lixiviación de minerales de oro y plata, óxidos y sulfurosos con soluciones de cianuro de sodio y BIO-D Leachent". Universidad de Sonora, Hermosillo, Sonora. Octubre de 1990.

[16] J. Sancho, L. Verdeja, A. Ballester, "Metalurgia Extractiva Vol. II: Procesos de obtención". Editorial Sintesis. España, 1999.

[17] A. Kontopoulos and M. Stefanikis, "Process selection for the Olympias refractory gold concentrate" M.C Jha and S.D. Hill , Precious Metals'. 89. pp. 179-209. TMS,1988.

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

[19] P. Bhakta, J. Langhans, P. Lei, "Alkaline oxidative leaching of gold-bearing arsenopyrite pre". Pap Presented at SME Annu. Meet.1989.

[20] J. Cortes y A. Guillen. "Procesos de Obtención de Metales". Universidad Autónoma Nacional de México. 2010.

[21] R. Walton and J. Wells. "Processing of refractory gold ores". Minerals Engineering, Great Britain. pp. 1041, 1991.

[22] N. Takeno. "Atlas of Eh-pH diagrams" in National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Japan. Pp 1-287, May 2005.

[23] <http://www.mineral-s.com/>

[24] M. Houm and D. Turner. "Commercialization of the Albion Process" by Xstrata and Highlands Pacific, Australia, 1994.

[25] <http://www.blogodisea.com/2010/que-biolixiviacion-bacterias-minas/ciencia/>