



UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO

DIVISIÓN DE INGENIERÍAS

Departamento de Ingeniería en Minas, Metalurgia y Geología

Extracción de Au-Ag de un Concentrado de Pirita-Arsenopirita, Unidad Noche Buena, Zac.

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:
INGENIERO METALÚRGICO

PRESENTA
ANA PAOLA PÉREZ LOZANO

ASESORES:
DRA. MA. MERCEDES SALAZAR HERNÁNDEZ
DR. ENRIQUE ELORZA RODRÍGUEZ

FINANCIAMIENTO DE PROYECTO:
Minera Tauro, S. A. de C. V.

Noviembre 2021

Guanajuato, Gto., Noviembre 2021

**Asunto: Aprobación de Trabajo
de Titulación**

**DR. GILBERTO CARREÑO AGUILERA
DIRECTOR DE DIVISION DE INGENIERIAS
CAMPUS GUANAJUATO
PRESENTE**

Los que suscriben, revisores del trabajo, qué como requisito para obtención de Título Profesional, fue presentado a revisión por:

C. Ana Paola Pérez Lozano

Pasante del Programa Educativo de **Ingeniero Metalúrgico** de la División de Ingenierías del Departamento de Ingeniería en Minas, Metalurgia y Geología de la Universidad de Guanajuato, en la Modalidad de **Trabajo de Tesis**, con el Título:

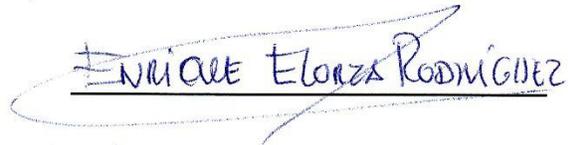
**“Extracción de AU – AG de un Concentrado de Pirita – Arsenopirita,
Unidad Nochebuena, Zac.”**

Una vez leído, analizado y revisado el trabajo, ha sido aprobado para que continúe con los trámites requeridos para solicitar fecha y sustente examen.

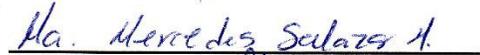
Sin más por el momento reciba un cordial saludo.

**Atentamente
“La Verdad Os Hará Libres”**

Dr. Enrique Elorza Rodríguez
Director del Trabajo


ENRIQUE ELORZA RODRIGUEZ

Dra. Ma. Mercedes Salazar Hernández
Codirectora del Trabajo


Ma. Mercedes Salazar H.

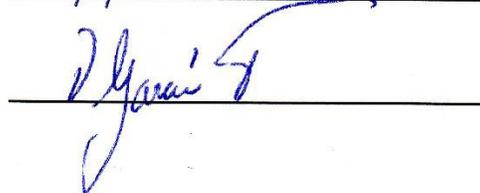
Dra. Carolina de Jesús Rodríguez Rodríguez
Sinodal del Trabajo


Carolina de Jesús Rodríguez Rodríguez

Dr. Martín Caudillo González
Sinodal del Trabajo


Martín Caudillo González

M.A. Verónica García Torres
Sinodal del Trabajo


Verónica García Torres

DIVISION DE INGENIERIAS CAMPUS GUANAJUATO

Ex - Hacienda San Matías s/n 36000, Guanajuato, Gto., Tels (473) 732 2291, 732 3864

Agradecimientos

Al concluir esta etapa en mi vida quiero extender un profundo agradecimiento, a quienes hicieron posible esta meta, aquellos que me apoyaron y acompañaron en su trascurso.

Gracias Dios, por permitirme concluir esta etapa y darme la oportunidad de estar y disfrutar al lado de las personas que sé que más me aman y amo.

Gracias, mamá y papá por ser los principales promotores de mis sueños, gracias por cada día confiar en mí y creer en mí y en mis expectativas, gracias, mamá por el ánimo y amor que me brindas cada día; gracias, papá por siempre desear y anhelar lo mejor para mí, gracias por cada consejo y por cada una de sus palabras que me han guiado para ser una mejor persona.

Gracias a mis hermanos Alejandra, Felipe y Jesús por cuidarme y guiarme siempre.

Un profundo agradecimiento al Doctor Enrique Elorza Rodríguez, por el apoyo brindado a lo largo de esta investigación y en mi etapa universitaria, gracias por su paciencia y dedicación que nos brinda para formarnos como buenos profesionistas.

Gracias al Departamento de Minas, Metalurgia y Geología de la Universidad de Guanajuato, por haberme permitido formarme en ella, gracias a cada profesor que tuve oportunidad de conocer y fue guía para desarrollarme como profesionista, por ser el medio que me permitió conocer y formar una segunda familia con mis compañeros de generación.

Gracias a mis amigos y compañeros, por las risas, cariño, apoyo y animo que hicieron mi etapa universitaria la mejor.

Ana Paola Pérez Lozano

Resumen

Siempre ha existido interés por el retratamiento de residuos de antiguas operaciones mineras. Durante los 70-80's del siglo XX se concentró Scheelita por medios gravimétricos a partir de residuos de flotación, hoy día, el interés lo es por aquellos que contienen oro, tierras raras, entre otros.

Los antiguos residuos de flotación de Noche Buena, Melchor Ocampo Zac., los cuales totalizan 1.2 Mton, con concentraciones de oro y plata de 3.0 y 40 g/ton, respectivamente, fueron caracterizados y sometidos a un estudio metalúrgico con la finalidad de definir el proceso o combinación de procesos que permita la concentración-extracción de los metales preciosos. Estudios con materiales similares y la caracterización mineralógica hace suponer una íntima asociación entre el oro y alguno de los sulfuros, pirita o arsenopirita. Los resultados de este estudio indican que una remolienda a un K80 = 50 micras, seguida por una concentración por flotación posibilitan la recuperación de 70-75% del oro en un concentrado colectivo de pirita-arsenopirita. La separación de este último, usando como oxidante peróxido de hidrógeno a un ORP de 450 mV y pH de 6.0, producen un concentrado de pirita-oro con un grado de 7.20 g Au/Ton y recuperación global de 45% del oro en residuos.

La asociación pirita-oro fue confirmada mediante caracterización mineralógica sobre una porción de concentrado colectivo pirita-arsenopirita-oro, usando Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) de manera indirecta, electrones retrodispersados. No obstante que la asociación pirita-oro es favorable para su comercialización; arsenopirita quedaría en residuos, con ella la recuperación global de oro se reduce a solo 45%. En caso de no hacer separación, la recuperación de oro será del 70%, no obstante, el arsénico deberá ser recuperado y confinado de manera segura.

Abstract

There has always been an interest in the retreatment of wastes from old mining operations. During the 70-80's of the 20th century, Scheelite was concentrated by gravimetric methods from flotation residues, today, the interest is for those that contain gold, rare earths, among others.

The old flotation residues of Noche Buena, Melchor Ocampo Zac., totalizing 1.2 Mton, with gold and silver concentrations of 3.0 and 40 g / ton, respectively, were characterized and subjected to a metallurgical study in order to define the process or combination of processes that allows the concentration-extraction of precious metals. Studies with similar materials and the mineralogical characterization suggest an intimate association between gold and some of the sulfides, pyrite or arsenopyrite. The results of this study point towards that a regrind at K80 = 50 microns, followed by a concentration by flotation, enables the recovery of 70-75% of the gold in a bulk pyrite-arsenopyrite concentrate. The separation of the latter, using hydrogen peroxide as oxidant at an ORP of 450 mV and pH of 6.0, produces a pyrite-gold concentrate with a degree of 7.20 g Au / Ton and an overall recovery of 45% of the gold in residues.

Pyrite-gold association was confirmed by mineralogical characterization on a portion of the bulk pyrite-arsenopyrite gold bearing concentrate, using indirect scanning electron microscopy (SEM), backscattered electrons. Even though, the pyrite-gold association is favorable for concentrate commercialization; arsenopyrite would remain in waste, flotation separation reduces global recovery of gold to only 45%. In case separating is not done, gold recovery will be 70%, however, the arsenic must be recovered and safely confined.

Contenido

	Pág. No
Resumen	2
Contenido	3
Lista de Figuras	5
Lista de Tablas	9
Agradecimientos	11
CAPÍTULO 1: (INTRODUCCIÓN)	
1.1.- Introducción	1
1.2.- Antecedentes	5
1.3.- Campo y Alcance de Estudio	13
1.4.- Justificación del Estudio	22
1.5.- Objetivos de la Investigación	23
1.6.- Hipótesis	24
1.7.- Organización de Tesis	24
CAPÍTULO 2: (MINERALOGÍA DEL ORO)	
2.1.- Importancia de Estudio Mineralógicos	26
2.2.- Mineralogía del oro	27
2.2.1.- Aspectos químicos	27
2.2.2.- Composición	27
2.2.3.- Tipos de minerales	27
2.3.- Geología de depósitos de oro	28
2.3.1.- Depósitos Hidrotermales	28
2.3.2.- Depósitos de placer	29
2.4.- Factores que afectan la recuperación de oro	30
2.4.1.- Minerales auríferos	30
2.4.2.- Tamaño de grano	31
2.4.3.- Minerales encajonantes	31
2.4.4.- Asociaciones minerales	33
2.5.- Consideraciones metalúrgicas relacionadas con el oro basadas en aspectos mineralógicos.	33
2.6.- Técnicas Complementarias para el estudio de menas que contienen oro	36
CAPÍTULO 3: (MARCO TEÓRICO)	
3.1.- Pirita (FeS ₂)	39
3.1.1.- Mecanismo de flotación	39
3.1.2.- Depresión de la pirita	42

	Pág. No
3.2.- Arsenopirita (FeAsS)	42
3.2.1.- Mecanismo de flotación	42
3.2.2.- Depresión de arsenopirita	43
3.3.- Métodos de separación pirita-arsenopirita	44
3.3.1.- Separación de pirita y arsenopirita usando carbonato de sodio (Na ₂ CO ₃) y humeato de sodio (HA).	44
3.3.2.- Separación diferencial de pirita y arsenopirita con Xantato amílico de potasio (PAX) como colector y peróxido de hidrógeno como agente oxidante.	47
3.3.3.- Oxidación química de arsenopirita utilizando dióxido de cloro	51
3.3.4.- Flotación selectiva de pirita mediante uso de permanganato de potasio	62
3.4.-Cianuración	56
3.4.1.- Química de la Cianuración	56
 CAPÍTULO 4: (EXPERIMENTACIÓN)	
4.1.- Esquema experimental	63
4.2.- Equipos de prueba	64
4.3.- Procedimientos de prueba	67
4.3.1.- Caracterización física, química y mineralógica de muestra	68
4.3.2.- Procedimientos de pruebas de flotación	73
4.3.3.- Pruebas de cianuración	80
4.4.- Análisis Químicos y Titulación de NaCN-CaO	83
 CAPÍTULO 5: (RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN)	
5.1.- Muestreo y cubicación residuos	92
5.2.- Resultados de flotación colectiva	93
5.3.- Resultados pruebas de separación	99
5.4.- Caracterización mineralógica concentrado colectivo FeS ₂ -AsFeS-Au	101
5.5.- Pruebas de lixiviación con NaCN de los residuos de oro	108
5.6.- Lixiviación con cianuro de sodio del concentrado colectivo Au-FeS ₂ -AsFeS, sin remoler y remoliendo a 10-15 µm	110
 CAPITULO 6: (CONCLUSIONES)	
6.1.- Conclusiones	112
6.2.- Esquema de tratamiento propuesto	118
6.3.- Trabajo a futuro	119
 Referencias	 120

Lista de figuras

Figura No.	Descripción	Pág No.
1.1	Mapa del centro minero de Coptos, Egipto el Alto	1
1.2	Producción acumulada de oro a través de diversos periodos	2
1.3	Precios del oro en los diez años	2
1.4	Producción de oro en México durante el año 2020	3
1.5	Producción global de oro en 2011	4
1.6	Localización y rutas de producción de algunos de los principales productores de oro	5
1.7	Diagrama de flujo simplificado, Giant Yellowknife Mines Ltd. Canadá	7
1.8	Diagrama de flujo de la lixiviación con amonía a presión, Sherrit Gordon	8
1.9	Diagrama Eh-pH del sistema de lixiviación a presión Cu- NH_4^+ - H_2O ; 862 kPa O_2 , 66-105 °C y $[\text{NH}_3] = 7 \text{ mol/L}$.	9
1.10	Diagrama de flujo del circuito ácido para concentrados refractarios de Barrick	12
1.11	Diagrama de flujo del proceso CESL, recuperación de oro-plata de concentrados de cobre	13
1.12	Diagrama Eh-pH del sistema Au- CN^- - H_2O (0.001 M).	17
1.13	Efecto de la concentración de cianuro en la disolución de oro	17
1.14	A igual corriente anódica y catódica ($i_a = i_c$) se desarrolla el potencial mixto de mezclado	18
1.15	Estabilidad de complejos de Au^+ y Au^{3+} y los oxidantes usados	19
1.16	Representación de las etapas que tienen lugar durante un proceso de lixiviación con cianuro de sodio sobre oro.	20
2.1	Diagrama ternario Au-Ag-Cu.	30
2.2	Algunos ejemplos de la presencia de oro: 1- Oro nativo (Au) expuesto y oro ocluido en piritita (Py); 2- Electrum con bordes de acantita; 3 - kustelita con inclusión y fijación de acantita (gris partícula en círculo negro), también tiene un inserto de piritita con algunas inclusiones de electrum de grano fino (dentro círculo); 4 - calaverita (Calv) asociada con piritita; 5 - aurostibita no lixiviada (Aur) con un borde secundario (marrón oscuro) y una aurostibita alterada (dentro del círculo blanco) de un residuo de lixiviación de cianuro; 6 - oro nativo (dentro de círculos blancos) bloqueados en FeOx de una cola de flotación.	33
2.3	Diagrama de flujo general para el tratamiento de menas de oro.	34
2.4	Metodología diagnóstica o prueba secuencial para menas de oro propuesta por Lorenzets (<i>Lorentzen, 1995</i>).	37
2.5	Diagramas de flujo del trabajo microanalítico y experimental a realizar sobre menas de oro con la finalidad de complementar su caracterización.	38

Figura No.	Descripción	Pág No.
3.1	Esquema de absorción de colectores sulfhídricos sobre superficie de pirita.	40
3.2	Flotabilidad de la pirita en función al pH a varias concentraciones de colector Xantato Etilico de potasio.	40
3.3	Flotabilidad e pirita en función a la concentración inicial de xantato etílico, propílico y butílico a pH 9.	41
3.4	Potencial de reposo de electrodos de pirita(círculos), potencial reversible de formación del dímero de los colectores xantatos, ditiocarbamatos y ditiolfosfatos y el pH se máxima flotación de pirita (líneas verticales).	41
3.5	Efecto de la dosificación de cianuro de sodio sobre la recuperación de pirita en función al pH de la pulpa.	42
3.6	Potencial en reposo de arsenopirita en función del pH en ausencia y presencia de Xantato isopropílico de sodio.	43
3.7	Diagrama Eh-pH para arsenopirita. Los círculos llenos indican el valor del potencial de oxidación de arsenopirita a pH de 6 y 11, con $2 \times 10^{-4} \text{MH}_2 \text{O}_2$.	44
3.8	(a) Diagrama de flujo de la prueba de microflotación. (b) Diagrama de flujo de la flotación real del mineral.	45
3.9	Recuperación por flotación de pirita y arsenopirita en presencia de iones de cobre y carbonato de sodio en función de la concentración de humeato de sodio ($\text{NaBX})=10 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$; $\text{C(MIBC)} =10 \text{ mg/L}$; $\text{C}(\text{Cu}^{2+}) =5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$; $\text{C}(\text{Na}_2\text{CO}_3) =30 \text{ mg/L}$; $\text{pH}=8.5$.	46
3.10	Resultado de la separación por flotación de la pirita y arsenopirita.	46
3.11	Flotación de pirita y arsenopirita en función del pH usando A) 30 g / t DTP B) PAX. La gráfica de la pulpa registrada y el potencial reversible calculado se muestran en C) para comparación y D) presenta la extracción con EDTA de Fe de la superficie mineral como la función del pH.	48
3.12	Efecto de A) DTP y B) Concentración de PAX sobre la flotación de pirita y arsenopirita a pH 6,4.	49
3.13	Efecto de la concentración variable de peróxido de hidrógeno de pirita y arsenopirita en superficie de oxidación.	50
3.14	Representación esquemática del efecto del tipo colector y $\text{H}_2 \text{O}_2$ sobre la depresión de la arsenopirita y la flotación de pirita	50
3.15	Cambios en (A)concentración de iones Fe y As, (B) Concentración de ClO_2 (C) potencial de oxi-reducción (ORP) y (D) variación del pH en el líquido oxidante durante una hora.	52
3.16	Diagrama de flujo de separación del concentrado Bulk.	54

Figura No.	Descripción	Pág No.
3.17	Diagrama Eh-pH para el sistema $Au^- H_2O^- CN^-$.	57
3.18	Efecto de la concentración de cianuro en la disolución de oro.	59
3.19	A igual corriente anódica y catódica se desarrolla el potencial mixto de mezclado.	59
3.20	Detalles del Flit-Blast, suministro de oxígeno líquido.	60
4.1	Diagrama de bloques del proceso experimentación sobre los jales de Noche Buena.	63
4.2	Celda y partes de flotación FLSmidth: botón de encendido, botón velocidad, flujómetro, llave aire, celda-difusor-impulsor.	64
4.3	Fotografía mostrando detalles del sistema de lixiviación dinámica en botellas-banco de agitación.	65
4.4	Fotografía mostrando detalles del sistema de lixiviación dinámica en tanque-cabezal.	66
4.5	Fotografías banco de rodillos para molino de bolas 8"x8".	66
4.6	Filtros de presión Denver y Sepor, su presión máxima de trabajo es de 80 Lb/pulg ²	67
4.7	Puntos muestreo de (a) residuos ferrosos y (b) residuos de oro-plata.	68
4.8	Distribución de tamaño de partículas de los jales de mina Nochebuena.	69
4.9	Histograma de los datos de oro, se observa una amplia dispersión con un rango de 3.61 lo que da como resultado que el 97.7% se agrupen en un rango de dos desviaciones estándar.	70
4.10	(a) Distribuciones de oro y hierro con respecto a tamaño de partícula y (b) Relación entre la distribución de hierro y oro, aproximadamente 1:1.	71
4.11	Porcentaje de liberación de las principales especies en los residuos de oro Noche Buena (<i>Grammatikopoulos y Downing, 2019</i>).	71
4.12	Liberación y asociación de pirita por clase (Masa % normalizada) de la alimentación de Tauro (<i>Grammatikopoulos y Downing, 2019</i>).	72
4.13	Liberación y asociación de arsenopirita por clase de tamaño para la alimentación Noche Buena, normalizada (<i>Grammatikopoulos y Downing, 2019</i>).	73
4.14	Alternativas de tratamiento para concentrados de oro-pirita-arsenopirita.	74
4.15	Esquema general de pruebas para concentrar el oro contenido en los residuos de Noche Buena.	75

Figura No.	Descripción	Pág No.
4.16	Diagrama de flujo de las pruebas de flotación colectiva FeS ₂ -AsFeS-Au.	76
4.17	Adición de reactivos y molienda de muestras: 400 g ZnSO ₄ /Ton, 30 g A-31/Ton, 600 mL H ₂ O y molino de 8"x8".	77
4.18	Fotografías mostrando una flotación colectiva pirita-arsenopirita- oro.	77
4.19	Diagrama de flujo de prueba cíclica, concentrado agotativo y medios de limpias se recirculan en cascada hacia atrás.	78
4.20	Diagrama de flujo seguido durante pruebas de separación, ORP se busca mantener en 450 mV, lo que cambia es el reactivo oxidante KMnO ₄ , H ₂ O ₂ , NaClO (Suárez, 2006; Ruizeng, Jiali et al., 2020; Forson, Zanin et al., 2021).	79
4.21	Realización de prueba de separación del concentrado colectivo oro-pirita-arsenopirita, (a) acondicionamiento de pulpa, oxidante H ₂ O ₂ , y (b) colección de concentrado de pirita.	80
4.22	Diagrama de flujo de procedimiento general de pruebas lixiviación con cianuro de sodio (Contreras, 1967; McClelland, 1988; Muir, Mitchell et al., 2016).	81
4.23	Sistema de agitación, extracción muestra, filtrado y lavado de sólidos para ensaye químico (Elorza, 2020).	82
4.24	Cianuración en botellas de vidrio o plástico, las primeras para lixiviación de finos o arenas, y las segundas pueden lixiviar partículas de hasta ¼".	83
4.25	Fusión de muestra y copelación de payones durante el ensayo de oro-plata por gravimetría (vía seca).	84
4.26	Secuencia de análisis químico de analitos vía absorción atómica: (a) Alineación quemador; (b) maximización energía lámpara; (c) optimización de nebulizador usando un estándar de cobré de 1.2 ppm (absorbancia esperada ≥ 0.20), y (d) lectura de estándares y analitos problema (Elorza, 2020).	89
4.27	Titulación de Liebing, pAg en función de la fracción titulada, a igual a 0.998 ocurre la primera aparición de precipitado, la solución se vuelve opalescente, tomándose éste como punto final de titulación (Butler, 1961).	89
5.1	Producción de oro por entidades federativas y su cotización en los últimos cinco (5) años (INEGI, 2020; Kitco, 2021).	91
5.2	Diagrama de flujo de flotación colectiva de los residuos Noche Buena, comprendiendo las etapas: primario, agotativo y dos o tres limpias.	94
5.3	Diagrama de flujo de prueba cíclica sobre los residuos de oro de Noche Buena: Pba-4, remolienda 16 minutos.	96

Figura No.	Descripción	Pág No.
5.4	Diagrama de flujo de flotación colectiva Au-FeS ₂ -AsFeS; 24 minutos de remolienda, tres limpias y recirculación de medios y concentrado agotativo a alimentación.	97
5.5	Ecuaciones de balance de materia general y de sistemas no-reactivos o físicos.	98
5.6	Diagrama de flujo de separación pirita-arsenopirita usando como oxidante peróxido de hidrógeno a pH de 6.0.	100
5.7	Imágenes obtenidas por la técnica SIMS que revelan la distribución de oro y azufre dentro de pirita aurífera (<i>Chouinard, Paquette et al., 2005</i>).	102
5.8	(a) Imagen de electrones retosispersados de pirita oolítica que muestra zonación debido a variaciones en la composición FeS ₂ -AsS-S, lo cual es característico de piritas aurífera y (b) zonación observada en pirita que muestra bandas y zonas enriquecidas en arsénico, típico de piritas auríferas (<i>Chouinard, Paquette et al., 2005</i>).	103
5.9	Comportamiento lineal de la relación As-S en partículas de pirita auríferas de diferentes yacimientos en el mundo.	103
5.10	Dentro de la elipse se muestra el comportamiento lineal de la relación As-S en partículas de pirita auríferas de diferentes yacimientos en el mundo, así como piritas pobres o sin oro dentro del rectángulo (<i>Fleet y Mumin, 1997; Aragón, 2021</i>).	104
5.11	(a) Ocasionalmente la Pirita (Py) presenta asociación con Galena (Gln) como se observa a la izquierda. 400 X, y (b) A la izquierda, finísimas inclusiones de Galena (Gln) dentro de Pirita (Py), y partículas libres de Pirita (Py) y Arsenopirita (Ars), 430X (<i>Aragón, 2021</i>).	105
5.12	(a) Partículas de pirita libres (Py) y Arsenopirita (Ars), al centro inclusiones de galena (Gln) dentro de Pirita (Py) 200x, y (b) Arsenopiritas diseminadas y libres, rodeadas de partículas de Pirita (Py) 300x (<i>Aragón, 2021</i>).	105
5.13	Partículas de pirita de concentrado de pirita-arsenopirita de residuos de oro de Noche Buena, Imágenes de electrones retrodispersados en contraste normal (a), y de alto contraste (b) que muestra las bandas alternadas de zonación (claros y oscuros), las cuales están asociadas a la naturaleza aurífera de estas partículas de pirita	106
5.14	Vista detallada de partícula de pirita presentando zonación, diferentes porcentajes de arsénico.	106
5.15	Comportamiento lineal de la relación As-S en partículas de pirita que muestran zonación interna, lo que indica la naturaleza aurífera de la pirita arsenical, en donde este “oro invisible” está presente y asociado químicamente a las partículas de pirita.	107

Figura No.	Descripción	Pág No.
5.16	Gráfico de las distribuciones de oro vs. tamaño de partícula de alimentación y cola de lixiviación con cianuro, muestra sin moler.	109
6.1	Porcentaje de liberación de las principales especies minerales de interés los jales de Nochebuena (<i>Grammatikopoulos y Downing, 2019</i>).	113
6.2	Diagrama de flujo para la concentración por flotación de un colectivo FeS ₂ -AuFeS-Au ⁺ de los residuos de oro de Noche Buena.	115
6.3	Diagrama de flujo para concentrar los residuos de oro de Noche Buena.	116
6.4	Esquema de tratamiento para los residuos de oro Noche Buena.	118

LISTA DE TABLAS

Tabla No.	Descripción	Pag No.
1.1	Casos del modelo del núcleo sin reaccionar: mecanismos Controlantes, ecuaciones y gráficos para identificar mecanismos controlantes.	21
2.1	Minerales encajonantes (<i>Gasparrini, 1993</i>).	31
2.2	Clasificación de oro por formas.	32
3.1	Composición elemental de piritita y arsenopiritita (<i>Forson, Zanin et al., 2021</i>).	47
3.2	Distribución de oro en productos.	55
3.3	Parámetros de operación (<i>Subramanian, Connelly et al., 2005</i>).	55
3.4	Constantes de estabilidad de algunos cianocomplejos (<i>Reynolds, 1945</i>).	56
4.1	Velocidad de paleteo en pruebas de flotación.	65
4.2	Lista de reactivos empleados en digestión de muestras, pruebas de concentración por flotación y lixiviación.	67
4.3	Concentración de metales base y preciosos en muestra de residuos.	69
4.4	Distribución de tamaño de partícula valorado, residuos Nochebuena, Zac.	70
4.5	Resultados del análisis de difracción de rayos-X (<i>Grammatikopoulos y Downing, 2019</i>).	71
4.6	Especificaciones de calidad, grado y recuperación de concentrados de metales base en el país (<i>Habashi, 2017</i>).	73
4.7	Esquema de reactivos y su adición en las diferentes etapas de prueba.	76

Tabla No.	Descripción	Pag No.
4.8	Concentración mínima de oro y plata reportable en muestras, usando microbalanza con capacidad de pesado de 0.000 001 gramos.	85
4.9	Equivalencias de CN^- y KCN , titulando diferentes volúmenes de solución y usando una solución de nitrato de 4.297 g/L.	88
4.10	Equivalencias de CN^- y NaCN , titulando diferentes volúmenes de solución y usando una solución de nitrato de 0.437 g/L.	88
5.1	Relación parcial de ensayos de barrenos 1 a 3, Bloque-2 (<i>Grammatikopoulos y Downing, 2019</i>).	92
5.2	Relación análisis químico compósito residuos Noche Buena(<i>Grammatikopoulos y Downing, 2019</i>)..	93
5.3	Cubicación y tonelaje de los residuos de Nochebuena (<i>Grammatikopoulos y Downing, 2019</i>).	93
5.4	Reactivos, dosificaciones y puntos de adición.	94
5.5	Resultados de prueba cíclica de flotación colectiva, Pba-4 remoliendo 16 minutos.	97
5.6	Resultados pruebas colectivas, Pba-5 y Pba-6 con tiempos de remolienda de 16 y 24 minutos.	98
5.7	Balance de materia y metalúrgico basado en resultados de prueba cinco, Pba-5.	99
5.8	Resultados de las pruebas de separación, usando permanganato de potasio y peróxido de hidrógeno.	100
5.9	Alternativas de posibles concentrados a comercializar.	101
5.10	Características texturales de la pirita (<i>Aragón, 2021</i>).	104
5.11	Características texturales de la arsenopirita (<i>Aragón, 2021</i>).	105
5.12	Microanálisis EDS en % en peso de partículas auríferas de pirita con zonaciones que dan lugar a variaciones en el contenido de arsénico, lo cual está asociado a la presencia de oro.	107
5.13	Resultados de la lixiviación con cianuro de sodio sobre residuos sin moler ($K_{80} = 160 \mu\text{m}$) y moliendo dieciséis (16) minutos ($P_{80} = 60 \mu\text{m}$).	108
5.14	Análisis químico valorado de alimentación y colas de lixiviación de residuos, sin moler.	109
5.15	Resultados de la lixiviación con cianuro de sodio sobre concentrado colectivo sin remoler y con remolienda 10 a 15 micras.	110

Tabla No.	Descripción	Pag No.
5.16	Resultados de la lixiviación con cianuro de sodio sobre concentrado colectivo sin remoler y con remolienda 10 a 15 micras Ag, Cu, Zn, Fe, y Pb.	110
6.1	Relación de análisis químicos ponderados de los residuos de oro Noche buena (<i>SGS, 2018</i>).	113
6.2	Resultados de la estimación del grado y recuperación del concentrado colectivo con tres limpias.	116
6.3	Resultados de la estimación de grado y recuperación del concentrado colectivo con tres limpias.	116

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

1.1 Introducción

El oro ha sido siempre uno de los metales más buscados por el hombre y ocupa un sitio único en la sociedad, sin embargo, su larga historia como metal de valor está lejos de terminar. La fascinación del hombre por el oro es tan antigua como la historia misma, y no es preciso definir cuándo y quién fue el primer humano que levantó-seleccionó una pepita de oro y se dijo para sí mismo “Esto es hermoso”. Hojuelas de oro han sido encontradas en cuevas que datan del Paleolítico, 40 000 b.C. Las evidencias arqueológicas muestran que los humanos que llegaron a tener contacto con el oro quedaron impresionados por este. Debido a que se le encuentra en todo el mundo, es común encontrar su mención en numerosos textos (*GoldHub, 2021; Hur, 2021*)

De acuerdo con Habashi, en los tiempos antiguos, fueron los egipcios la principal civilización productora de oro, siendo Coptos la ciudad en donde se presentó el primer auge de oro. Wadi Hammamat fue el sitio en donde el oro aluvial fue lavado de venas encontradas colinas arriba, la Figura 1.1 ilustra el centro minero más antiguo, localizado en Coptos, Egipto el Alto (*Habashi, 2016*).

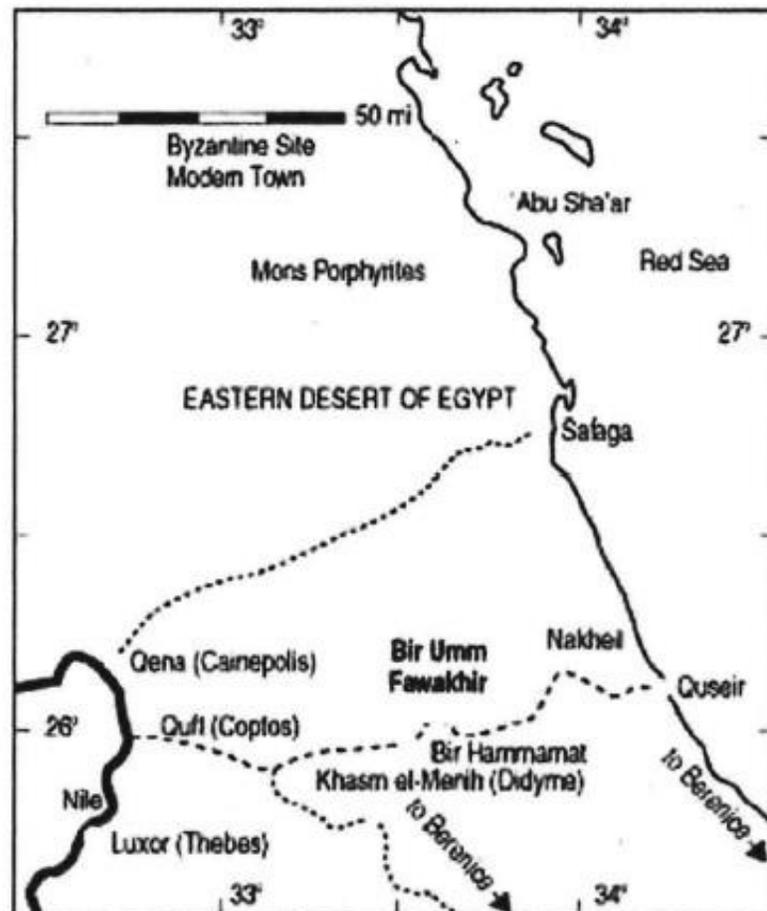


Figura 1.1.- Mapa del centro minero de Coptos, Egipto el Alto (*Habashi, 2016*).

De acuerdo con Fleming (2014), la producción de oro a nivel mundial se ha mantenido creciendo, esto como resultado de su alta cotización en el mercado, ver Figura 1.2, no obstante, es probable que en 2021 y 2022, esta producción vaya hacia la baja. A diferencia de otros metales, cuyos precios son dictados por factores de oferta-demanda, los del oro son influenciados por factores como interés e inflación, debiéndose hacer notar que el sentimiento de los inversionistas es voluble y no debe subestimarse (Adams, 2016).

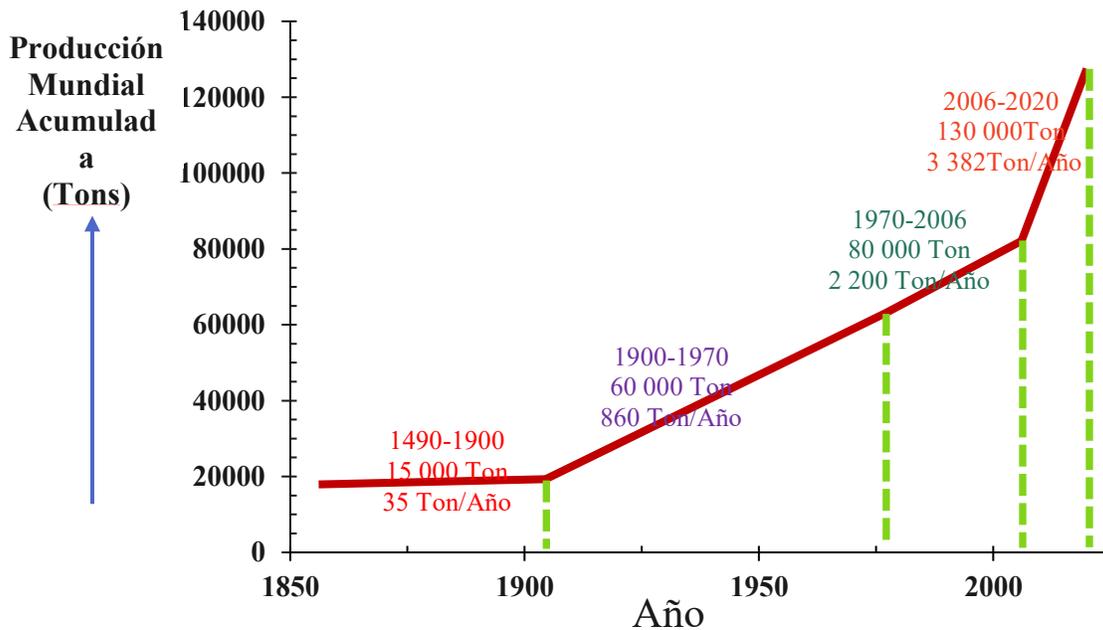


Figura 1.2. Producción acumulada de oro a través de diversos periodos (Fleming, 2014; Oro, 2021).



Figura 1.3.- Precios del oro en los diez años (Macrotrends, 2021).

Similarmente, el impacto en el precio del oro en los costos de operación y exploración no debe subestimarse, véase Figura 1.3, muchas compañías están respondiendo con planes a corto plazo, tales como: reducción de la exploración, diferimiento del costo de capital en proyectos de crecimiento, otras respuestas más críticas lo son el minar menos cuerpos más ricos, lo que resulta en posponer el desarrollo de mina, tajo u otros desarrollos. Lo anterior resultará que en los próximos años la industria del oro disminuirá, lo que sin duda presentará retos para la industria minera y los proveedores de tecnología e ingenieros para, incrementar la producción a menores costos y mejores recuperaciones (Adams, 2016; Macrotrends, 2021).

Durante 2020, la producción de oro en México solo observó una reducción durante el mes posterior a marzo, cuando se decretó el cierre por la pandemia (Figura 1.4). Con esta producción se ocupa el noveno lugar a nivel mundial de este metal, China ha pasado a ser el primer productor de oro, dejando atrás a Sudáfrica, esto debido, principalmente, a sus métodos de minado-producción. En cuanto a reservas, Norte y Central América poseen el 31% de las reservas de oro en el mundo, seguido por Sudáfrica con el 20%, Australia 12%, entre otros (Adams, 2016).

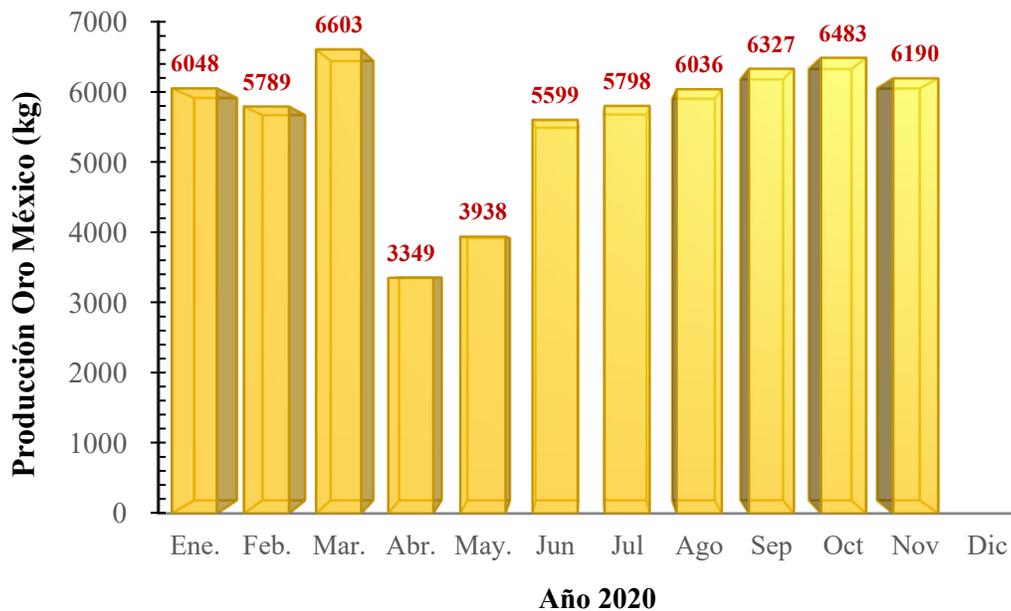


Figura 1.4.- Producción de oro en México durante el año 2020 (INEGI, 2021).

Antes de 1989, los métodos de tratamiento de menas de oro eran: gravimetría (14.1%), gravimetría + lixiviación (30.0%), cianuración (50.3 %) y métodos para refractarios (5.6%). Para 2006, se infería que la proporción de oro producido a partir de menas refractarias era superior a 30%, y los métodos de tratamiento usados lo eran predominantemente oxidantes. El análisis de resultados de segmentación de la industria del procesamiento de las menas de oro, mostrado en Figura 1.5, indica que, más del 38% provenía de menas refractarias, seguido de lixiviación en montones con 30%, cianuración/CIL de oro liberable por molienda con 18% y con 14% proveniente de la fundición de concentrados de plomo-cobre. Las rutas de tratamiento para menas refractarias incluyen: 21% de tostación (ROAST), 10% oxidación a presión (POX), 5% molienda ultrafina (UFG) y 2% de lixiviación con bacterias (BIOX).

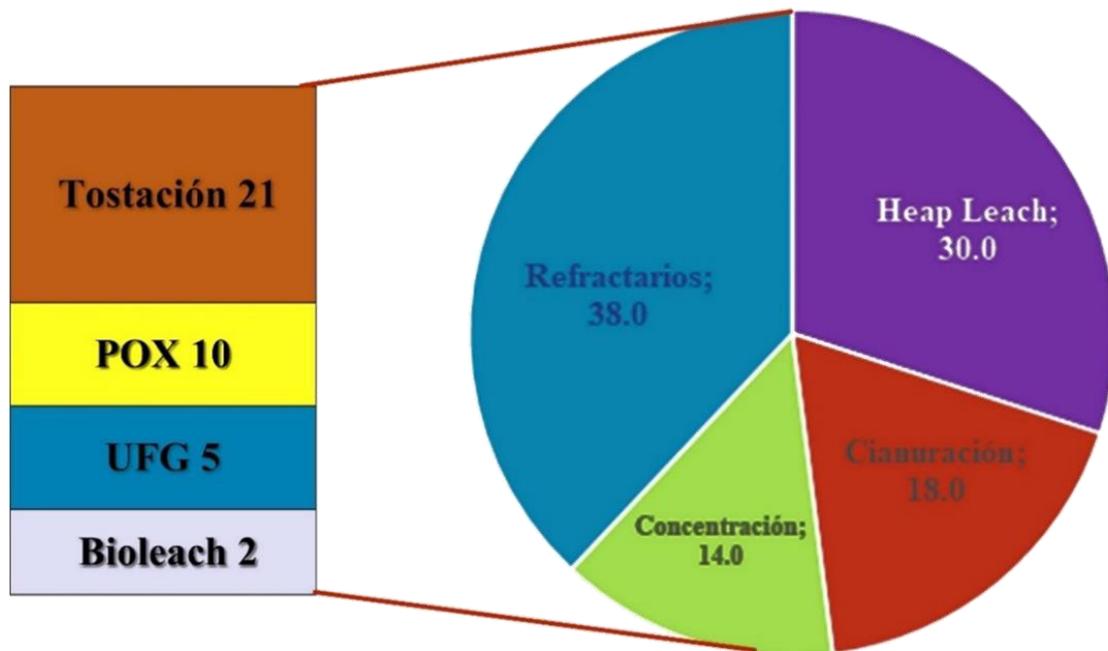


Figura 1.5.- Producción global de oro en 2011 (Elorza, 2006; Adams, 2016).

En México, una pequeña proporción del oro y una gran parte de la plata producidas provienen del tratamiento de menas de sulfuros de metales base, concentrados de plomo y cobre. Por otro lado, casi la totalidad del oro y una pequeña proporción de la plata provienen del tratamiento de menas auro-argentíferas. Diversos tratamientos pueden ser usados para la producción de los metales a partir de sus menas. En el caso de oro y gran parte de la plata, la eficiente extracción, bajo costo, fácil manejo y transporte han hecho que el cianuro domine su extracción. Asimismo, la flotación sola o en combinación con la cianuración suele ser una alternativa común en la extracción de estos metales. Actualmente, sea cual sea la alternativa seguida, estas se complementan con una etapa de concentración gravimétrica, la que tiene como finalidad recuperar el oro grueso, este último requiere tiempos mayores a 48 horas para su completa disolución (Grewal, Kleek et al., 2014; Elorza, 2020). Comúnmente, cuando el oro y plata ocurren juntos, son recuperados usando el mismo proceso, no obstante, debido a diferencias básicas (Gasparrini, 1993), como: concentración en la mena, tamaño de grano, número de especies, etc., sus recuperaciones serán diferente, y en la mayoría de los casos serán mayores para el oro (95%) que para la plata (80%).

Sin lugar a duda, el gran cambio en la producción de oro es la proporción proveniente del tratamiento de menas refractarias, en la que la tostación contribuye con 21%. Este porcentaje es inesperado, ya que en épocas previas a 2012, se llegaron a considerar estos como altamente contaminantes. Por otro lado, sobresale el que grandes compañías, como Outotec ofrezcan y construyan plantas llave en mano de biolixiviación, definitivamente esto ha influido en el porcentaje de refractarios tratados por esta vía, la Figura 1.6 muestra el mapamundi presentado por Adams, el que resume lugares y rutas de producción de oro (Adams, 2016).



Figura 1.6.- Localización y rutas de producción de algunos de los principales productores de oro (Adams, 2016).

1.2 Antecedentes

Aproximadamente del total de reservas disponibles de oro, el 40% corresponde al tipo: pirita, arsenopirita y pirrotita (Chanturiya, Federov et al., 2003). La pirita es el segundo mineral huésped más común de las especies de oro, es un sulfuro relativamente estable, recurrentemente acompaña a los minerales de oro y plata. Esta asociación puede mostrar muy diversa complejidad, es decir, el oro puede encontrarse finamente diseminado sobre las piritas, pero expuesto. En otras puede encontrarse incluido a tamaño muy fino (0.10 a 1.0 μm) dentro de granos pirita de entre 5 a 15 micras, o bien dentro de la red cristalina de la pirita (oro invisible). Bajo estas dos últimas asociaciones, es necesaria una remolienda a tamaño finos para obtener una completa o una parcial liberación de las partículas de los metales preciosos o la oxidación de los sulfuros antes de proceder a su extracción.

El retratamiento de residuos de oro ofrece ventajas de no costos de minado y “bajos” de reducción de tamaño. Los residuos de oro, comúnmente caen dentro de tres categorías: lamas, tamaño de partícula de aproximadamente 75% a -74 micras; arenas, 10-20% pasando 74 micras; y rocas de descapote (Muir, Mitchell et al., 2016). Las concentraciones de oro en estos materiales suelen ser bajas, 0.5-1.0 g Au/Ton, no obstante en algunos casos cuando hay presencia de sulfuros sus concentraciones pueden ser mayores, p.e. colas flotación del Monte de San Nicolas 0.48 g Au/Ton, jales Zacatecas 1.0 g Au/Ton, colas asociadas a pirita-arsenopirita minera William 5.0 g Au/Ton, Nochebuena 3.0 g Au/Ton (Islas y Elorza, 2018; Grammatikopoulos y Downing, 2019). La evaluación metalúrgica de estos residuos puede incluir procesos como: concentración gravimétrica, flotación y cianuración, entre otros. Esta última suele realizarse usando parámetros y condiciones estándar como dilución 1.4:1.0 (42% Sólidos w/w, 0.20-0.30% NaCN, álcali protector 0.05% CaO (9-11 kg Cal/Ton, 48% CaO soluble) y 18 a 24 horas de tratamiento, así como carbón activado. La flotación bulk de metales preciosos suele ser también una opción viable para obtener productos de mayor concentración, no obstante es importante reconocer que las recuperaciones no sobrepasaran el 60-70% (Muir,

Mitchell et al., 2016). Cuando los valores de oro se asocian a sulfuros de pirita-arsenopirita, lo procedente es flotar un concentrado bulk, el cual sea posteriormente sometido a una separación, ello con la finalidad de alcanzar la mayor concentración de oro posible, así como delimitar el proceso de recuperación de oro final. La separación es importante porque la arsenopirita es una especie, dada su toxicidad, a rechazar y confinar.

Existen diversos pretratamientos que se aplican a estos concentrados o menas refractarias de metales preciosos, los que comúnmente observan alta refractariedad, sea porque los valores de oro se encuentran íntimamente asociados u ocluidos en estos sulfuros o por presencia de impurezas que inhiben su adecuada extracción. Casi invariablemente la recuperación de los metales preciosos a través de procesos de extracción convencionales es menor a 80%, pudiendo ser tan baja como 10%, (*La Brooy, 1994*). Algunos de estos pretratamientos son: tostación, ver Figura 1.7; oxidación a presión (POX); biolixiviación (BIOX); oxidación biológica y molienda ultrafina, cada uno de ellos busca optimizar la extracción de oro en el subsecuente proceso de cianuración.

La **tostación**, considerada de alto impacto al medio ambiente, pues durante el proceso se producen gases que contienen elementos perjudiciales para el medio ambiente, gracias al desarrollo de nuevas tecnologías, sigue siendo una alternativa a considerar, sobre todo en aquellos casos que el metal precioso se haya asociado a arsenopirita. Lunt et al. (2016), presentan tres casos de menas de sulfuros-oro refractarias: **Kanowna Belle**, tostación; **Sansu**, biolixiviación y **Macras**, oxidación a presión. La tostación; definida como el calentamiento a alta temperatura (500-650 °C) de un material para causar una reacción determinada y la salida de la materia volátil sin causar fusión, ha visto en los últimos años importantes desarrollos en el equipo de tostación, siendo los más importantes (*Thomas y Cole, 2016*),

1. Horno rotatorio y hogares múltiples,
2. Lecho fluidizado,
3. Lecho fluidizado circulante (Inco y Lurgi), y
4. Lecho fluidizado oxigenado (Independence y Goldstrike).

Existe un sinnúmero de operaciones y diagramas de flujo de tostación en reactores de lecho fluidizado, no obstante, la operación más antigua lo es la de Giant Yellowknife, ver Figura 1.7. La tostación de los concentrados de arsenopirita es realizada en dos etapas, ambas a la misma temperatura de 500 °C, en la primera se logra oxidar parcialmente el azufre, mientras que en la segunda se completa la oxidación y se obtiene una calcina porosa, la que resulta particularmente adecuada para cianuración. Los gases de trióxido de arsénico son limpiados y colectados en una casa de sacos a 105 °C para venderse como preservador de madera, o almacenado bajo tierra dentro de permafrost, las recuperaciones de oro de estas calcinas (80% Hematita, 20% magnetita) alcanza el 87 a 92% (*Thomas y Cole, 2016*).

La calcina debe tener un color café oscuro, y estar constituida de hematita y magnetita, debe evitarse la formación de arsenato férrico ya que esta fase ocluye el oro, reduciendo la posibilidad de su recuperación. La formación de arsenato puede evitarse tostando bajo una atmósfera deficiente de oxígeno durante la primera etapa de tostación.

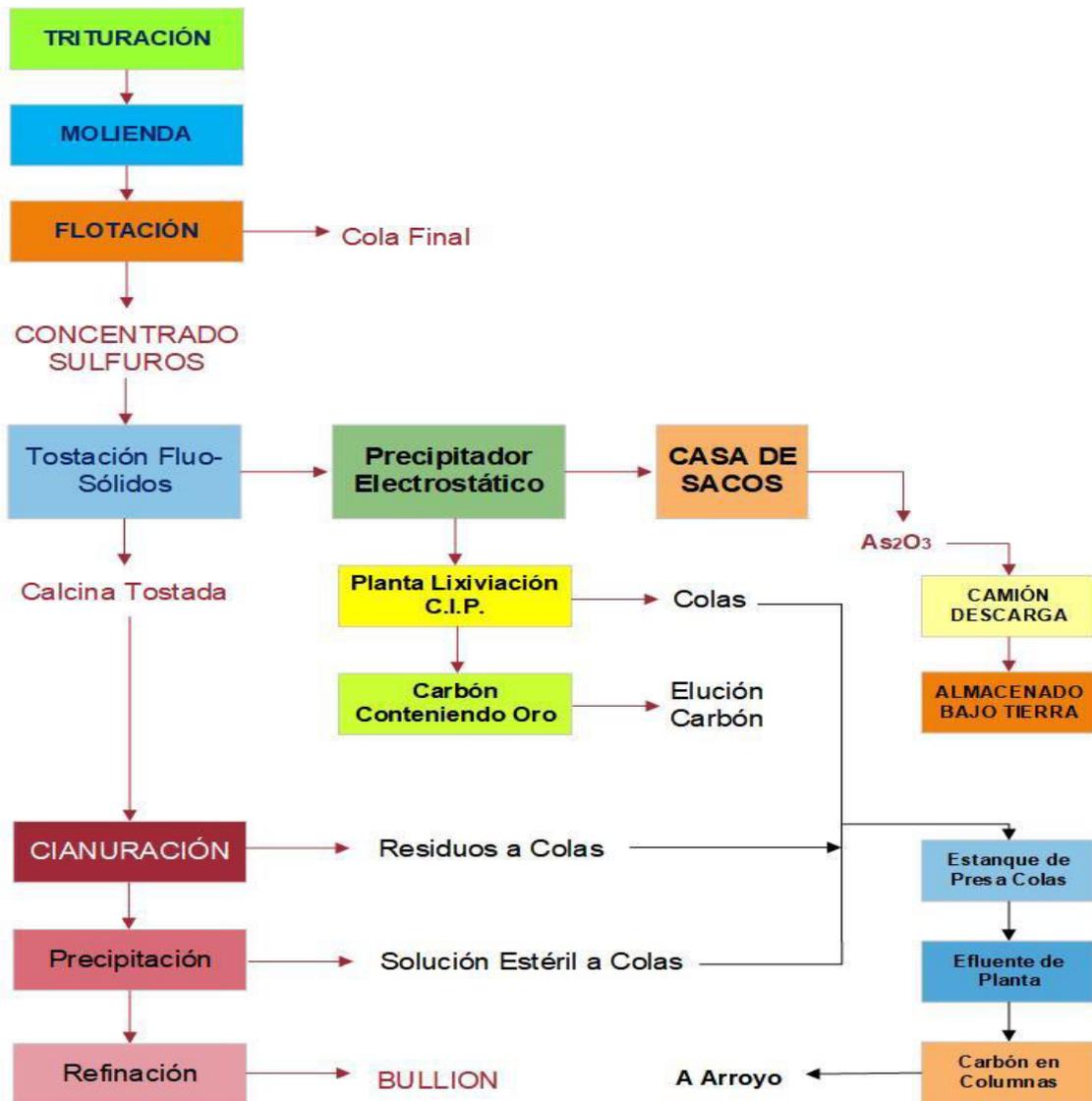


Figura 1.7.- Diagrama de flujo simplificado, Giant Yellowknife Mines Ltd. Canadá (Thomas y Cole, 2016).

En Barrick Goldstrike (1999), la tostación con oxígeno fue usada para pretratar menas refractarias con presencia de materia carbonosa y sulfuros, los tostadores de Barrick son los más grandes del mundo, usan oxígeno puro para tostar y remover, por oxidación, el carbón y azufre previo a la cianuración con carbón en lixiviación (CIL, carbon in leach), particularmente estas menas o concentrados se denominan de doble refractariedad, ya que contienen carbón o materia carbonosa de alta actividad pre-robadora y, además, el oro se encuentra ocluido en los sulfuros. La lixiviación a presión no parece ser adecuada para concentrados que contienen materia carbonosa, ya que la actividad pre-robadora no es posible de inhibirse a través de una lixiviación a presión

La química del proceso de tostación es resumida en reacciones como: (a) combustión-oxidación del carbón orgánico, (b) combustión-oxidación de monóxido de carbón, (c) combustión-oxidación de azufre, (d) fijación del SO_2 en mena, cal y hematita, (e) reacción de la cal con el

CO₂, (f) deshidratación de la mena, (g) vaporización del mercurio y (h) oxidación de nitrógeno. Debe puntualizarse que el pretratamiento de tostación depende se mantenga consistencia en la composición del concentrado obtenido, ello permitirá se mantenga el control energético del proceso (Thomas y Cole, 2016).

Comercialmente, fue en la industria del aluminio que se tuvo la primera aplicación de lixiviación a presión. En 1892, Bayer, químico austriaco, mientras vivía en Rusia patentó un proceso para extraer aluminio de bauxita, la alta temperatura y presión fueron necesarias para tener altas extracciones a rápidas velocidades (Habashi, 1971). La hidrometalurgia a presión inició su desarrollo entre 1946-1954, la primera operación comercial para tratar sulfuros surgió en 1950. La refinería de Serritt Gordon y Chemical Construction en Canadá en 1954, iniciaron el uso de un método de lixiviación a presión en amonía para la extracción de cobre, níquel y cobalto de concentrados de pentlandita-calcopirita. Hoy día, la capacidad de planta es más alta, ya que parte de una mena relativamente rica de Ni-Co. Níquel y cobalto son extraídos como metales de alta pureza, cobre como una mata, y el azufre es convertido a sulfato de amonía, el cual se comercializa como fertilizante, ver Figura 1.8 (Havlik, 2006; Radmehr, Seyed et al., 2013).

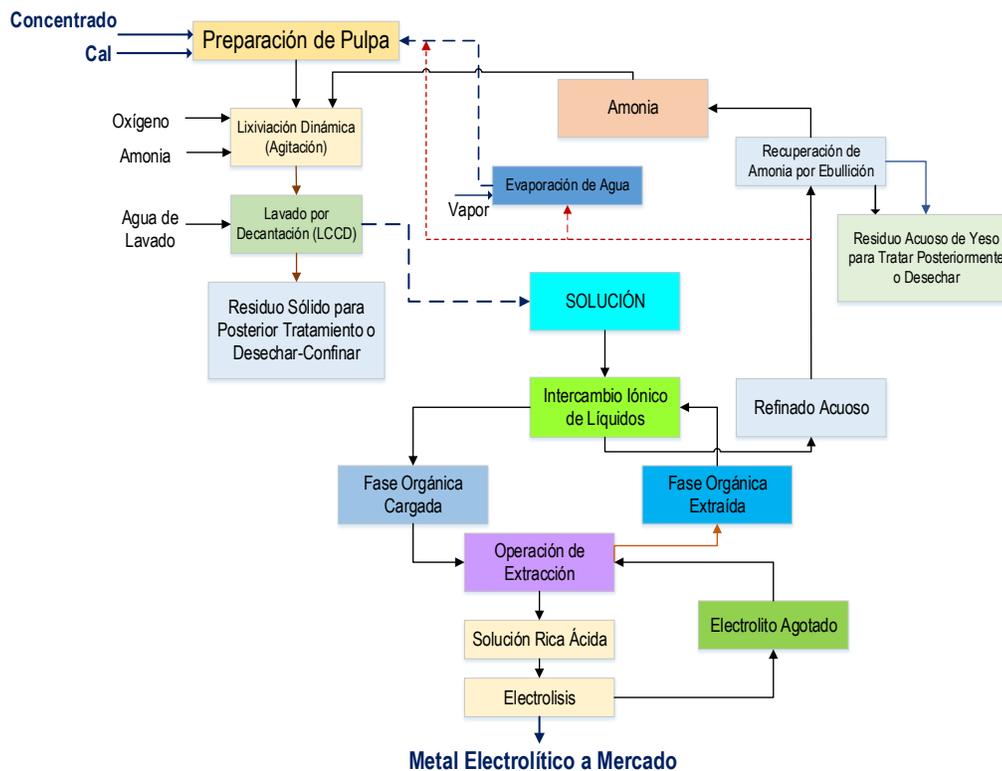


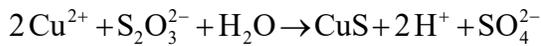
Figura 1.8.- Diagrama de flujo de la lixiviación con amonía a presión, Sherrit Gordon (Radmehr, Seyed et al., 2013).

Los procesos de hidrometalúrgicos de alta presión son más complejos que los de presión-temperatura ambiente, esto por la extensión y gran cantidad calor desarrollado durante las reacciones. Las siguientes ecuaciones resumen la química del sistema disolución del proceso Sherritt Gordon.

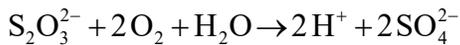
Lixiviación en Amonía (862 kPa P_{O₂} y 66-105 °C)



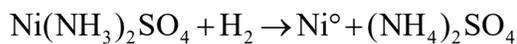
Ebullición



Hidrólisis



Reducción de Hidrógeno



En el sistema Cu-NH₃-H₂O, existen varias especies solubles, tales como: NH₃, NH₄⁺, H⁺, Cu²⁺, Cu⁺, Cu(OH)³⁻, Cu(OH)₄²⁻, Cu₂(OH)₂²⁻, Cu(NH₃), Cu(NH₃)²⁺, Cu(NH₃)₂²⁺, Cu(NH₃)₃²⁺ y Cu(NH₃)₄²⁺, asimismo hay un sinnúmero de ecuaciones de equilibrio en la solución que se relacionan una con otra. Para entender los diferentes mecanismos posibles entre estas, se tiene el diagrama Eh-pH de la Figura 1.9, en el que la actividad de cobre es de 0.5 y el total de amonía es de 7.0 mol/L. Con base a este diagrama, los complejos Cu (I) y Cu (II) con NH₃ son especies iónicas estables en soluciones neutras y alcalinas. En presencia de exceso de amoníaco, Cu (I) y Cu (II) también son estables especies como Cu(NH₃)₂¹⁺ y Cu(NH₃)₄²⁺.

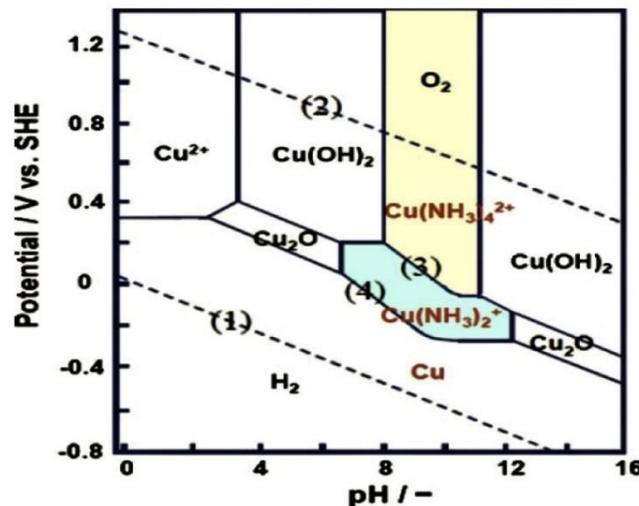


Figura 1.9.- Diagrama Eh-pH del sistema de lixiviación a presión Cu- NH₄⁺-H₂O; 862 kPa O₂, 66-105 °C y [NH₃] = 7 mol/L (Hiskey, 2014).

Años más tarde, las menas de uranio fueron también objeto de extracción por métodos de alta presión, no obstante, la mena y condiciones son bastante distintas: 0.17% U₃O₈, 69 kPa O₂ y 130° C. La reacción de disolución del trióxido de uranio ocurre según la siguiente reacción,



esta es altamente dependiente de temperatura, y entre 130-150 °C al cabo de cuatro (4) horas, las extracciones de trióxido son 90 y 93%, respectivamente (*Forward y Halpern, 1955*).

Dynatec, antes Sherritt, resolvió muchos proyectos en laboratorio, pequeñas plantas y plantas piloto, todos ellos encaminados a encontrar tecnología económicamente eficiente, competitiva y ambientalmente aceptable para la lixiviación de menas y concentrados de sulfuros de Cu y hierro. Un gran número de estos desarrollos tuvieron una fácil recuperación de cobre y metales preciosos, conversión del azufre a su forma elemental, o bien su fijación como yeso (CaSO_4) (*Havlik, 2006*). Uno de los primeros estudios de Dynatec, en los sesenta del siglo XX, lo fue el tratamiento de concentrados de calcocita-pirita conteniendo 22% Cu, 28% Fe y 39% S (29% CuS , 60% Fe_2S y 90% S°). El proceso pirometalúrgico resultó en 3.4 Ton de SO_2 por cada tonelada de cobre, la contraparte hidrometalúrgica incluyó la lixiviación a presión bajo condiciones ligeramente oxidantes en ácido sulfúrico diluido (80-105 °C y 140-350 kPa de O_2). Este permitió una extracción de 97% del cobre, con menos del 10% de la pirita tomando parte de la reacción, no obstante, el proceso no fue comercialmente viable, constituyó o formó parte de las bases para desarrollar el proceso de Las Cruces; lixiviación a presión para sulfuros secundarios y polimetálicos primarios de Pb, Zn y los metales preciosos (PM).

El proceso original de Fort Saskatchewan, Canadá; también desarrollado por Dyanatec en los 60's, procesó concentrados de calcopirita molidos 99% @ -44 micras y una temperatura 110 °C, teniendo como productos soluciones de alto cobre, azufre elemental, y colas de flotación las que eran cianuradas para recuperar los metales de Au y Ag, este proceso, aunque eficiente para cargas de calcopirita, no lo fue para cuando estas contenían pirita. Actualmente el proceso es operado a 150 °C (temperaturas mayores a 110 °C, generan azufre líquido), agregándose carbón de baja calidad como agente para dispersar el azufre líquido. La carga es molida a 30-40 micras, los sulfuros que no reaccionan son flotados y reciclados a fin de obtener el máximo rendimiento de cobre (yield¹), el cobre obtenido involucra un proceso SX/EW (Extracción por Solventes/Electrólisis), sin embargo, también se ha estudiado la posibilidad de su extracción únicamente, con solventes. Llegado los 70's, el incremento en el costo de energía y las restricciones ambientales por las emisiones de SO_2 , resultaron en un interés y actividad por desarrollar procesos hidrometalúrgicos por muchas otras compañías. Las más activas, además de otras, lo fueron Anaconda Copper, Cominco (Consolidated Mining and Smelting Company of Canada), Cyprus, duPont, Duval, Freeport, Inco, Kennecott, Lurgi, Noranda y otras muchas empresas tanto gubernamentales como universidades. Los procesos desarrollados se enfocaron al tratamiento de calcopirita, utilizándose sistemas de lixiviación tanto a presión atmosférica como alta presión en ácidos clorhídrico, sulfúrico y amonía. Algunos de los procesos, debido a la naturaleza refractaria de la calcopirita, incluyen pasos preliminares para transformarla a formas más reactivas como calcosita (Cu_2S) o idaita (Cu_5FeS_6). Los 70's vieron también la llegada de la molienda ultrafina (menor a 10 micras), lo cual permitió la “*activación*” de los sulfuros minerales, otros desarrollos a los sistemas incluyeron la adición de reactivos como

¹ Rendimiento (yield): es una medida de la cantidad de moles de un producto formado en relación con el reactivo consumido, obtenido en una reacción química, generalmente expresado como porcentaje.

iones cloruro, nitrato, azufre todos ellos con el propósito de acelerar la disolución de calcopirita (*Havlik, 2006; Baquero, 2016*).

Al mismo tiempo, el desarrollo de los procesos pirometalúrgicos para producir cobre fue altamente dinámico. El desarrollo de la fundición instantánea (Flash Smelting) y la conversión continua, permitieron una más eficiente extracción de azufre que los procesos previos de fundición, p.e. horno de hogar abierto, Noranda, entre otros, lo anterior permitió que las restricciones ambientales y emisiones fueren cumplidas, haciendo que los métodos pirometalúrgicos se hicieran nuevamente competitivos. Con respecto a los procesos hidrometalúrgicos, solo dos llegaron a escala industrial, ambos en Estados Unidos: Arbirer Anaconda basado en amonía y Clear basado en cloruros. Aunque muchos de estos desarrollos no cumplieron las expectativas, algunos fueron desarrollados para sulfuros simples y han tenido éxito. Uno de ellos lo ha sido el de la Inco CRED (Copper Refinery Electrowinning Department) (*Havlik, 2006; Schlesinger, King et al., 2011*).

Los procesos de alta presión se extendieron al tratamiento de sulfuros de zinc, de los metales del grupo del platino presentes en las matas de Ni-Cu, y concentrados de metales preciosos en pirita y/o arsenopirita. En el primer caso cuatro compañías adoptaron la lixiviación a presión de zinc Dyantec: Cominco, Kidd Creek, Ruhr Zink y Hudson Bay Mining and Smelting (1993), el proceso envuelve una lixiviación ácida a 150 °C con oxígeno, la extracción aproximada es del 98%, el azufre se recupera en forma elemental. En el caso de oro refractario en menas o concentrados, en los que una porción significativa se encuentra ocluida en pirita y/o arsenopirita, las condiciones de tratamiento deben ser más agresivas, 190 a 225 °C, de manera que los sulfuros y arseniuros sean completamente oxidados, liberando completamente el oro para recuperarlo por cianuración. La primera instalación que usó lixiviación a presión para oro inició producción en 1983, después de esta doce más de estas fueron construidas, importante el reconocer que las condiciones para oxidar los materiales, menas, concentrados de oro refractario son similares a las usadas 30 a 40 años antes para lixiviar cobalto en Calera y Fredericktown (*Havlik, 2006*).

En la industria del oro, el término de oxidación a presión es sinónimo de hidrometalurgia a presión, y refiere a la oxidación de sulfuros como: pirita (FeS_2 , cúbica) y marcasita (FeS_2 , ortorrómbica), a presión y temperaturas elevadas, esta oxidación libera los granos de oro de los sulfuros lo que hace que los residuos de mena o concentrados sean entonces cianurables. Este pretratamiento a presión usa oxígeno gaseoso, el cual se requiere sea rápidamente transferido a la solución, lo que se logra mediante: (a) incrementar la presión parcial del agente gaseoso; (b) agitación vigorosa que promueva la transferencia de masa gas-líquido y (c) agitación vigorosa que acorte el paso controlante de reacción, el que muy seguramente es la transferencia de masa en la interfase sólido-líquido. En el tratamiento de materiales de oro, dos vertientes se han definido,

1. Oxidación a presión para menas, uso de, procesos ácidos y básicos,
2. Oxidación a presión ácida para concentrados.

La Figura 1.10 ilustra el diagrama de flujo del circuito ácido de Barrick para menas refractarias,

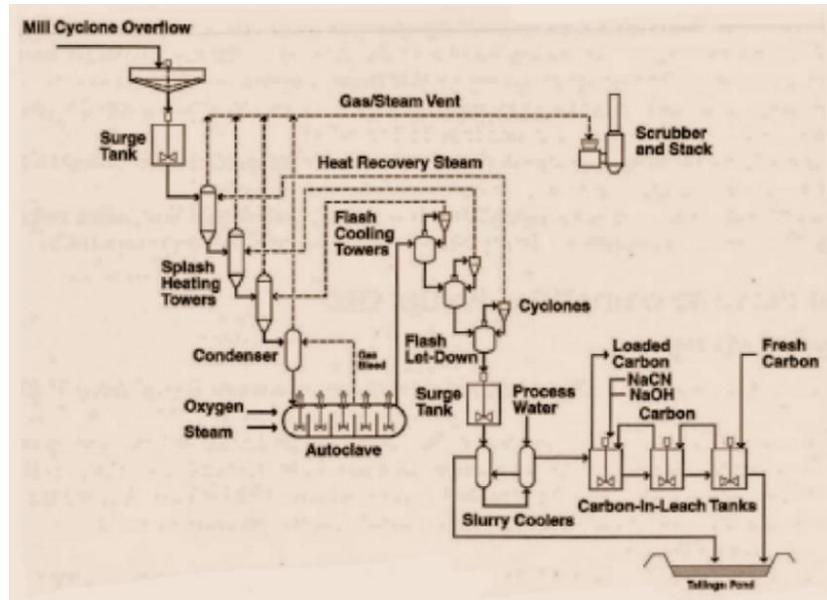
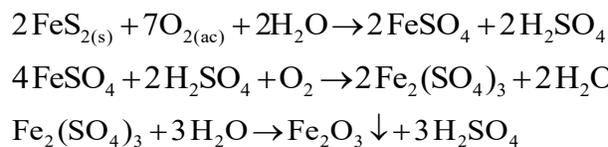


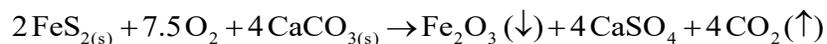
Figura 1.10.- Diagrama de flujo del circuito ácido para concentrados refractarios de Barrick (Thomas y Pearson, 2016).

La química de la lixiviación a alta presión-temperatura tanto en medio ácido como alcalino, es romper los sulfuros tales como: pirita, marcasita y arsenopirita, liberando así el oro oculto, para que enseguida este sea extraído mediante una lixiviación con cianuro. La química de esta destrucción de sulfuros podemos resumirla a través de las siguientes reacciones,

Medio Ácido: temperaturas mayores a 175 °C y pH por debajo de 2 (Thomas y Pearson, 2016),



Medio Alcalino: cuando las menas refractarias contienen carbonatos, la química de la disolución de los sulfuros se pudiera resumir a la siguiente ecuación,



La oxidación a presión en medio básico generalmente conduce a extracciones 10% menores que en medio ácido, debido a que parte de los valores son atrapados en los productos de oxidación y encapsulamiento en los sulfuros no oxidados (Thomas y Pearson, 2016).

Además de Barrick, otras compañías han desarrollado otros procesos de lixiviación de alta presión-temperatura, uno de estos procesos lo es CESL, eficiente nuevo proceso para recuperar oro y plata de concentrados de sulfuro de cobre, que ha sido piloteado por miles de horas y representó serios problemas para volverlo rentable. La Figura 1.11 ilustra el diagrama de flujo del proceso CESL, importante observar la inclusión de una etapa acidificación-volatilización-regeneración de cianuro (AVR), sin duda, una consideración que impacta de manera significativa en el costo del proceso (Glenn, Grieve et al., 2007).

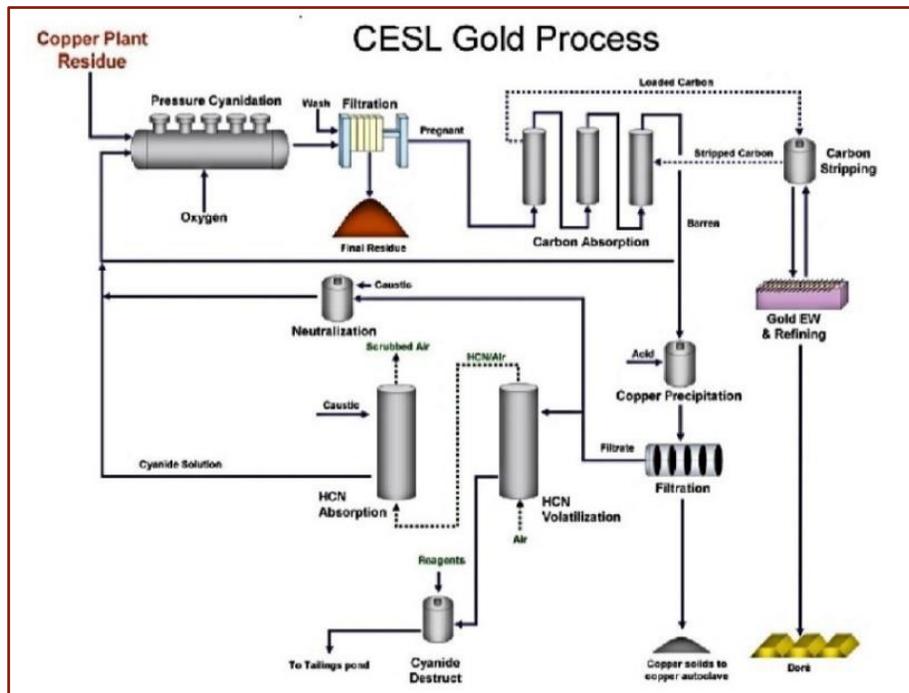


Figura 1.11.- Diagrama de flujo del proceso CESL, recuperación de oro-plata de concentrados de cobre (Glenn, Grieve et al., 2007).

1.3.- Campo y alcance del estudio

Los fundamentos teóricos asociados con este estudio se relacionan a mecanismos fisicoquímicos de la concentración por flotación, así como de extracción de oro y plata asociados a sulfuros de pirita-arsenopirita. El estudio considera la flotación colectiva de los valores oro-pirita-arsenopirita, la separación selectiva en concentrados de pirita, arsenopirita y la extracción de oro/plata de alguno de estos últimos. La extracción de los metales preciosos dependerá de la simplicidad o complejidad de las asociaciones mineralógicas de los valores de oro y plata con los sulfuros. Es decir, si el oro se encuentra asociado a la pirita, su extracción-recuperación es posible pueda concretarse a través de molienda ultrafina-cianuración o fundición, en caso contrario la extracción deberá contemplar un pretratamiento, p.e. molienda ultrafina, tostación, oxidación a alta presión-temperatura, o biolixiviación, en cada caso seguido por su lixiviación con cianuro de sodio (Habashi, 1971; Habashi, 1999; Warnica, Cole et al., 2006; Thomas y Cole, 2016).

Los fundamentos teóricos relacionados a la flotación de oro asociados a pirita y/o arsenopirita, sulfuros y no-metálicos se encuentran bien establecidos en la literatura (Fuersteanau, 1962; King, 1982; Crozier, 1992). Los grupos de investigación encabezados por Taggart, Gaudin y Wark durante los 20's del siglo XX en universidades como Columbia, Instituto de Tecnología de Massachsetts y Melbourne, sentaron fuertes y sólidas bases sobre el naciente proceso de flotación, una de estas piedras angulares, sin duda lo es la concepción de la doble capa (Adamson, 1967; Bockris y Reddy, 1970; Pletcher, 1991; Han, 2002, Electronic 2009). De acuerdo con esta, en el caso de sulfuros minerales, los iones determinantes de potencial son difíciles de identificar, la carga de sus superficies es mucho menor que la de los óxidos. Lo anterior es consecuencia de la nula hidratación de las superficies minerales, estas no tienen la

habilidad para formar enlaces con el hidrógeno. En consecuencia, sus superficies son menos hidrofílicas (afines al agua), y debido a su baja carga sus propiedades son altamente influenciadas por pequeñas cantidades de reactivos. Lo anterior da la posibilidad que con pequeñas cantidades de reactivos sea posible separar eficientemente sulfuros de óxidos (*King, 1982; Han, 2002, Electronic 2009; Lynch, Watt et al., 2004; Marsden y House, 2006*). Las propiedades de la doble capa eléctrica de un mineral afectan el desempeño de los procesos de concentración o separación, tales como la flotación, en los aspectos siguientes: (a) el signo y magnitud de la carga superficial controla la adsorción química o física de los reactivos de flotación; (b) una alta carga superficial puede inhibir la quimisorción de los colectores; (c) el grado de floculación o dispersión de las suspensiones minerales está controlado por la doble capa eléctrica; (d) la ocurrencia y magnitud del recubrimiento por lamas está determinado por interacciones de doble capa y (e) la cinética de flotación depende del efecto de la doble capa en la cinética de adelgazamiento de película, que también afecta la adhesión partículas-burbujas (*King, 1982; Marsden y House, 2006*).

De todos los sulfuros concentrados por flotación, pirita y arsenopirita han sido y continúan siendo los más investigados, en el caso de pirita sus mecanismos mediante los cuales es flotada en presencia de colectores sulfhídricos son los mejor entendidos. La especie de xantato responsable de su flotación en presencia de colectores sulfhidríl de cadena corta lo es el dixantógeno. Esta conclusión es resultado de estudios de flotación, espectroscopia-electrocinética, y electroquímicos obtenidos por investigadores como: Fuerstenau, Khun y Eligillani, Majima y Takeda (1968) y Woods (1976), entre otros (*Elgillani y Fuerstenau, 1968; Fuerstenau, Kuhn et al., 1968*). **Depresión y flotación** de pirita continúan siendo de interés, esta flota rápidamente en medio ácido o neutro con xantato, para su depresión pueden usarse reactivos inorgánicos, orgánicos y colectores que no sean del tipo sulfhidríl, los primeros inhiben la adsorción del xantato, los segundos se adsorben sobre la pirita formando una película hidrofílica y los últimos aseguran selectividad hacia los minerales de interés. Entre los depresores inorgánicos sobresalen: iones hidroxilo, oxígeno, cianuro, y reactivos sulfuoxil, por el lado de los orgánicos los más comunes son almidón, dextrinas, carboximétil celulosa, biopolímeros extraídos de la madera, p.e. dietilentriamina, y de colectores no sulfhidríl sobresalen ditiofosfatos, ditiofosfinatos, entre otros. Su depresión durante la concentración de calcopirita en medios de baja alcalinidad con Ácido Tánico (TA), este último mostró inhibir fuertemente, la adsorción del xantato sobre las superficies de pirita, mientras que la calcopirita fue solo ligeramente alterada. En agua de mar, reactivos orgánicos como la Goma de Guar muestran que su alta depresión no solo es resultado de la alta hidrofiliidad inducida por la goma, sino además por la formación de largos flóculos, los que no pueden ser transportados por las burbujas hacia la zona de espuma (*Yufan, Yongiun et al., 2016; Zhao, Xumeng et al., 2018; Castellón, Piceros et al., 2020; Guang, Shuming et al., 2020*)

El sulfuro de hierro- FeS_2 de origen natural, es el sulfuro más común en la corteza terrestre, y por lo tanto ocurre en asociación con un sinnúmero de rocas, así como con otros sulfuros u óxidos. Además, es posible contenga cantidades significativas de elementos "penalizables", como arsénico (As), y generalmente constituye el principal mineral de ganga en las menas polimetálicas de sulfuros. En los mantos de carbón y menas ferrosas puede llegar a ser una

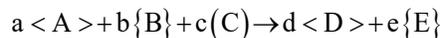
importante impureza de azufre, siendo necesario deprimir-rechazar esta durante los procesos de molienda-concentración para reducir su concentración en los valiosos concentrados de metales base y minimizar castigos o penalizaciones, y en el carbón y concentrados ferrosos para reducir la emisión de SO_2 al aire. Por otro lado, puede concentrarse-recuperarse como fuente de azufre (S) para la producción de ácido sulfúrico, 40's y 60's del siglo XX, o por su poder energético para ser autosuficiente la tostación de los concentrados de blenda. Actualmente, el interés en su concentración se centra en la fracción de metales valiosos, principalmente Au, asociados a esta, en estos casos su flotabilidad y colección se torna importante. La flotación de pirita es realizada usando circuitos colectivos constituidos por etapas como primario, agotativo y dos o tres limpias. El esquema de reactivos usados lo constituye un promotor, colector del tipo sulfhidríl (Xantato) y un espumante. El sulfato de cobre y sulfuro de sodio son utilizados para mejorar su recuperación, en el caso de este último el incremento en su flotabilidad se debe a la formación de azufre elemental y polisulfuros sobre la superficie de la pirita. El uso de gas nitrógeno (N_2) en medio ácido, introducido por Newmont E.U. en 1997, permitió a esta recuperar la pirita aurífera y otros sulfuros de las menas de tipo Carlin², no obstante, cuando la matriz es de carácter carbonatada, el control del pH es muy errático y el dióxido de carbón (CO_2) permite un mayor control del pH, y por ende una mejor recuperación (*Islas y Elorza, 2018; Zhao, Xumeng et al., 2018; Vaziri-Hassas y Miller, 2019; Xiaopeng, Jianhua et al., 2019*).

El desarrollo de equipos provistos de diversos sensores y capacidades posibilita la caracterización e identificación de especies formadas, adsorbidas, así como medición de variadas propiedades superficiales, atómicas y moleculares, lo que ha conllevado a un mejor entendimiento y comprensión de los fenómenos interfaciales relevantes a la flotación de óxidos, sulfuros y no-metálicos como: tensión superficial, humectabilidad, adsorción, potencial zeta, ángulo de contacto, entre otros (*Han, 2002, Electronic 2009; Hamilton y Ketelhardt, 2018*). A nivel industrial los procesos de flotación, tanto colectivos como selectivos, se implementan con celdas de variadas capacidades y moderado a alto desempeño. El control de su desempeño se basa en variables fundamentales como: nivel de pulpa, gasto y presión de aire suministrado, pH, dosificación de reactivos, etc. Siendo esencial que toda esta instrumentación sea regularmente, de acuerdo con un calendario, calibrada. Debe precisarse que, por sí misma la instrumentación no es suficiente, esta debe ser instalada bajo las mejores prácticas, a fin de evitar sesgos, falta de precisión y exactitud, desgaste prematuro (*Lynch y Elber, 1980; Reed-Marchant, 1980; Wills y Finch, 2016*). De los métodos de separación de concentrados colectivos Au- FeS_2 -AsFeS, abordados en el Capítulo 3, solo mencionaremos que en los últimos años, al sensible y poco amigable con el medio ambiente, oxidación con permanganato de potasio (KMnO_4), se han sumado un sinnúmero de propuestas para separar estos.

² Oro finamente diseminado en rocas sedimentarias; también referidos como depósitos de oro invisible o yacimientos de Au hospedados en rocas sedimentarias marinas, calcáreas y lutitas carbonosas. En Great Basin de Nevada y alrededores en USA. Descubiertos en 1960 por geólogos de Newmont en la provincia de Basin and Range. Los primeros depósitos de Au explotados en forma masiva; han producido > 50 Moz Au solo en Nevada Recursos > 100 Moz Au.

La hidrometalurgia del metal precioso oro, puede describirse en términos de dos consideraciones importantes a todo proceso extractivo: la extensión de las reacciones (Termodinámica) y la velocidad a la que las reacciones ocurren (Cinética), por demás está decir que, es esta última la que determina la aplicación industrial de un proceso.

En el estado de equilibrio de un sistema, la energía libre de reacción es igual a cero, $\Delta G_r = 0.0$. Físicamente, este es un caso especial e importante punto de referencia que significa que el sistema no tiene energía libre que ganar o perder. Ahora bien, si el equilibrio de este sistema es perturbado, el sistema tenderá a responder de manera opuesta y contrarrestar la perturbación. Considerando la reacción siguiente,



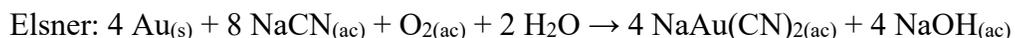
La energía libre de Gibbs de reacción (ΔG_r) en términos de las actividades de especies involucradas en la reacción, es igual a,

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln \frac{a_D^d a_E^e}{a_A^a a_B^b a_C^c};$$

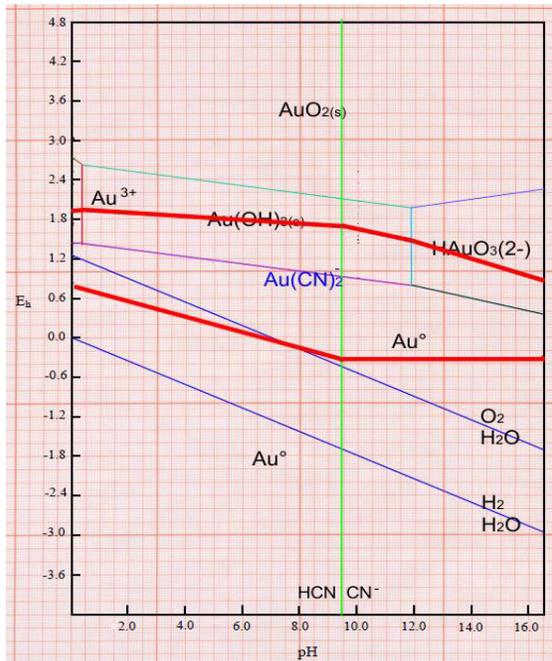
En esta expresión, el cociente de actividades en el equilibrio se convierte en K, la constante de equilibrio, el cual puede ser bastante diferente de Q, coeficiente de acción de masas. Q representa las condiciones no estándar, ubicadas entre la razón inicial y la de equilibrio. Entre mayor es el valor de K mayor es la tendencia a formarse los productos D y E, y viceversa, en general (*Free, 2013; Thomas y Pearson, 2016*),

Sí, $\Delta G < 0.0$	La reacción ocurrirá espontáneamente
Sí, $\Delta G > 0.0$	La reacción no ocurrirá

Los datos termodinámicos de los sistemas acuosos se encuentran disponibles en libros como las notas técnicas NBS, publicadas por el Buro de Estándares de Estados Unidos, otra fuente lo es el software HSC de Outotec. A partir de estos datos, la termodinámica de los sistemas hidrometalúrgicos es complementada mediante la construcción de diagramas Eh-pH para los sistemas bajo estudio. La termodinámica de la disolución de oro en soluciones de cianuro, la cual es de naturaleza electroquímica, y que tiene por ecuación la propuesta por Elsner (*Wagman, Evans et al., 1968; Pourbaix, 1974; NBS-Technical, 1983; Roine, 2002*),



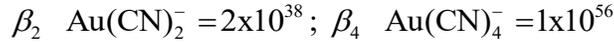
se resume en el diagrama de Eh-pH del sistema Au-CN-H₂O, ver Figura 1.12. Esta indica que, cuando el cianuro (CN⁻) fuerte agente complejante está presente en el medio acuoso, el potencial de oxidación del oro a pH de 0 es 0.60 V, y a pH de 10 de - 0.4 V. La cianuración convencional es conducida a valores de pH de 10 o más, así que un medio ligeramente oxidante será suficiente para disolver el oro. Lo anterior puede ser conseguido burbujeando-inyectando aire u oxígeno líquido, este último es preferido, debido a la mejor transferencia de masa entre el medio acuoso y el oxidante líquido, lo que permite alcanzar 12 a 14 ppm de oxígeno disuelto en agua. (*Reynolds, 1945; Hedley y Tabachnick, 1968; Habashi, 1987; Haque, 1992; Deschenes, Rajala et al., 2011*).



ESPECIE	ESTADO	ΔG_i° (kcal / mol)	NOMBRE
Au ⁰	(s)	0.0	Oro metálico
Au ³⁺	(ac)	103.6	Ion aúrico
Au(OH) ₃	(s)	-69.3	Hidróxido aúrico
AuO ₂	(s)	48.0	Peróxido de Oro
HAuO ₃ ²⁻	(ac)	-33.94	Ion diaurato
Au(CN) ₂ ⁻	(ac)	68.36	Bicianuro de oro
CN ⁻	(ac)	39.68	Ion cianuro
HCN	(ac)	26.77	Ácido cianhídrico
H ⁺	(ac)	0.0	Ion hidronio
H ₂	(g)	0.0	Hidrógeno
H ₂ O	(l)	-56.69	Agua
OH ⁻	(ac)	-37.60	Ion oxidrilo

Figura 1.12.- Diagrama Eh-pH del sistema Au-CN⁻-H₂O (0.001 M).

Un aspecto importante de la disolución de metales preciosos en el sistema cianuro, es el aspecto electroquímico del proceso. Con frecuencia, la disolución en cianuro se entiende solo en términos de un ión (CN⁻) que con el oro forma complejos altamente estables,



lo anterior, ciertamente es esencial de un sistema lixiviante, que además debe poseer características como: (a) solubilidad ilimitada, (b) ser selectivo, (c) sea posible reciclarlo o reutilizar y (d) ser químicamente estable y no corrosivo. Además de la alta estabilidad, el cianuro genera una atmósfera reductora, de manera que tanto el oxígeno del aire o líquido, de moderado potencial químico puede oxidarlo; en medio básico el oxígeno tiene un E° = + 0.34 Voltios. Las Figuras 1.13 y 1.14, muestran el efecto de la concentración de cianuro durante la disolución de oro y el potencial de mezclado (E_m) el cual se desarrolla cuando las corrientes; anódica y catódica son iguales (Fleming, 2014).

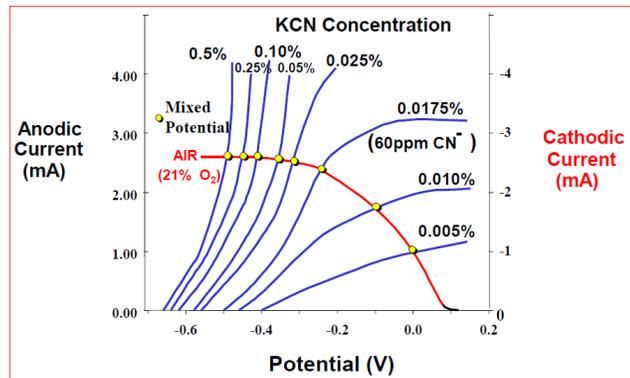


Figura 1.13.- Efecto de la concentración de cianuro en la disolución de oro (Fleming, 2014).

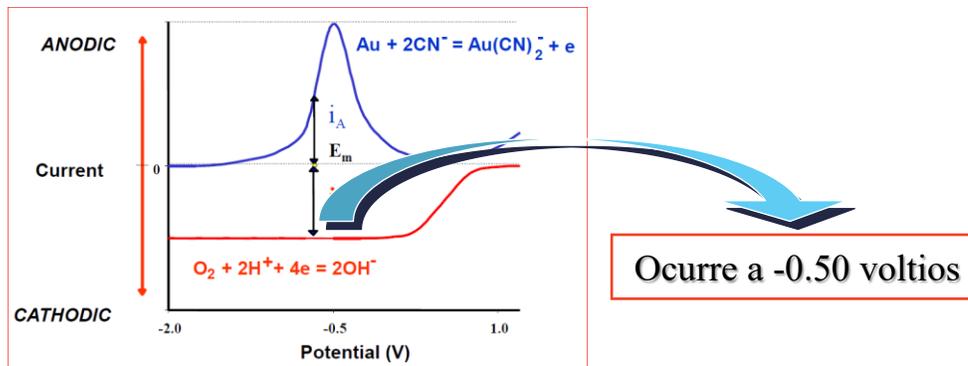
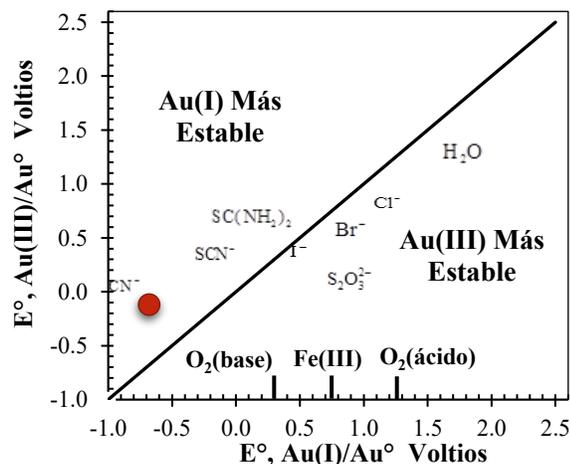


Figura 1.14.- A igual corriente anódica y catódica ($i_a = i_c$) se desarrolla el potencial mixto de mezclado (Fleming, 2014).

En años recientes las investigaciones se han abocado a la búsqueda de nuevas alternativas para la extracción de metales preciosos, entre las que sobresalen: lixiviación con bromo en la que se utiliza una sal de bromo; clorinación, proceso muy común antes de la cianuración; el yodo también es utilizado para disolver el oro ya que da lugar a un complejo de oro muy estable; la tiourea- Fe^{3+} , un ácido orgánico que disuelve el oro en un complejo estable, y finalmente la lixiviación con tiosulfato-amoniá- Cu^{2+} , que produce velocidades de disolución más rápidas que las obtenidas con el cianuro. A pesar, de que estos agentes alternativos poseen algunas ventajas sobre el cianuro, también muestran desventajas, tres de las más importantes y que merecen ser puntualizadas son las siguientes:

1. Traer o mantener en solución oro con lixiviantes alternos, en comparación con cianuro, requiere concentraciones de los primeros de por lo menos diez veces las usadas con cianuro, p.e. CN^- 500 mg/L; Tiosulfato 15 000 mg/L; Tiourea 2 940 mg/L; Bromo, 1000 mg/L + 10000 mg/L Bromuro de sodio (Lorösch 2001, Mihovilovic 2009).
2. Solamente el uso del cianuro como complejante resulta en una apreciable disminución del potencial de electrodo de oxidación del oro, siendo así que un oxidante de moderado potencial de oxidación como el oxígeno puede disolverlo. Lo anterior es posible como resultado del alto valor de la constante de complejación entre el oro y el cianuro.



Figuras 1.15.- Estabilidad de complejos de Au^+ y Au^{3+} y los oxidantes usados (Lorösch, 2001).

3. A los lixiviantes alternos también se asocian a problemas nocivos o de considerar desde el punto de vista tóxico, p.e. a la tiourea se le asocia con problemas cancerígenos, el uso cloro y bromo (haluros) causa irritación de vías respiratorias y lesiones del tejido pulmonar las cuales pueden determinar la aparición de un edema pulmonar, que puede ser mortal, y la amonía como el cianuro está limitada en los efluentes acuosos (*Lorösch, 2001*).

El uso del tiosulfato para la recuperación de metales preciosos se reporta desde principios de 1900, procesos de Tina & Von Patera. En el proceso Von Patera, los minerales de oro y plata pasaban primero a una tostación clorurante, para enseguida ser lixiviados en una solución de tiosulfato de sodio. En años recientes el interés por el sistema tiosulfato-amoniaco-cobre se debe principalmente a la creciente preocupación por el medio ambiente. Entre algunas de estas investigaciones y aplicaciones de este sistema se pueden resumir las correspondientes a Alymore, Dreisinger, entre otros. Hacia finales de 2014 entró en construcción a escala industrial planta que usará un lixivante alternativo para lixiviar oro en la mina Goldstrike, la instalación de este proceso es la culminación de un proyecto masivo que involucra a Barrick, SGS Lakefield, UBC, y CSIRO. Este representa el mayor éxito colaborativo en la hidrometalurgia del oro (*Alymore y Muir, 2001; Molleman y Dreisinger, 2002; Alymore, 2014; Fleming, 2014*).

En la extracción de metales de sus menas es importante conocer que, tan rápido los reactantes son usados, o los productos formados; es decir, la velocidad de la reacción de extracción expresada en términos de cambios de concentración. Cada reacción posee su ecuación de velocidad y su constante de velocidad “k”. Esta constante de velocidad es independiente de la concentración de los reactantes, pero depende de la temperatura. Las velocidades de descomposición de las sustancias tienen diferentes ecuaciones, sin embargo, todas tienen la forma general:

$$\text{Velocidad} = k[\text{Concentración}]^n$$

La ecuación de velocidad sugiere que las reacciones pueden clasificarse de acuerdo con la forma de su ecuación. Teniéndose que una reacción es de primer orden si la velocidad es proporcional a la primera potencia de la concentración. De igual manera, se dice que es de segundo orden cuando la concentración es proporcional a la segunda potencia de la concentración, y así sucesivamente. Algunas reacciones poseen ecuaciones de velocidad que dependen de la concentración de más de una sustancia, y su orden entonces es igual a la suma de los coeficientes de todas y cada una de las sustancias.

Una clasificación general de las reacciones es en función de las fases involucradas, en este caso las reacciones son clasificadas como homogéneas y heterogéneas. Estas últimas se caracterizan por tener una interfase entre los reactantes, y aunque existen cinco categorías de éstas, para nosotros revisten particular interés aquellas entre sólido-líquido y sólido-gas. Para las reacciones que involucran sólidos, la naturaleza de la interfase juega un importante papel en la cinética del proceso debido a la presencia de defectos y vacantes en las redes cristalinas.

En los sistemas heterogéneos sólido-líquido, al entrar en contacto los sólidos con el líquido, se cubren de una película de solución estacionaria a través de la cual los reactantes tienen que

difundir para llegar a la interfase y reaccionar. Esta película, llamada capa límite de “Nernst” (0.030 mm de espesor), debe su existencia a dos factores hidrodinámicos:

1. La adhesión del líquido a la superficie
2. La viscosidad del líquido

Esta capa y otros factores complican la interacción entre sólido y líquido, la cual tiene lugar a través de los siguientes pasos (ver Figura 1.16):

- i. Disolución de reactante (Solvatación de reactantes),
- ii. Mezclado turbulento de reactantes,
- iii. Difusión de las moléculas reactantes a la interfase,
- iv. Reacción química,
- v. Difusión de los productos de la interfase a través de la capa límite, y
- vi. Mezclado turbulento de productos en la solución.

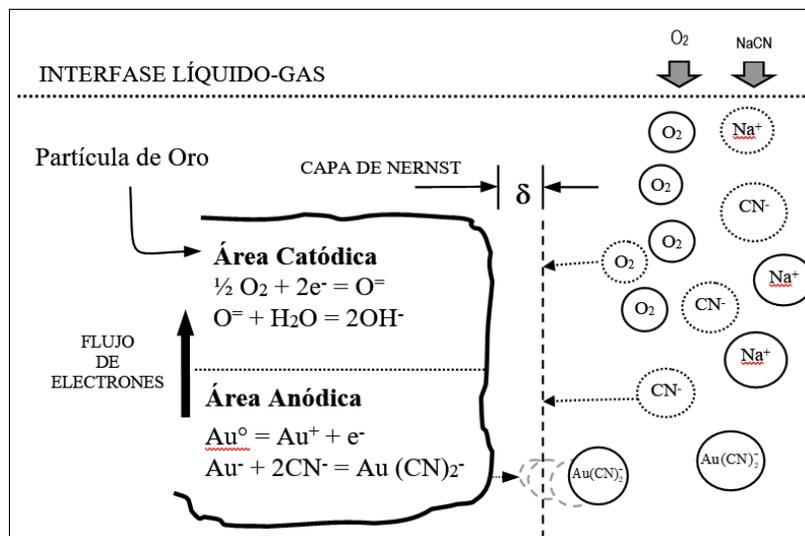


Figura 1.16.- Representación de las etapas que tienen lugar durante un proceso de lixiviación con cianuro de sodio sobre oro.

Los primeros estudios publicados relacionados con la cinética de disolución de oro y plata en forma metálica son congruentes en cuanto que la etapa controlante lo es la difusión a través de la capa límite, sin embargo, están en desacuerdo con respecto al mecanismo de reacción. La propuesta de un proceso electroquímico, en el que el oxígeno toma electrones en las zonas catódicas, mientras que el metal los cede en las zonas anódicas trajo la unificación con respecto al mecanismo de reacción. En el que el paso de oxidación envuelve la formación de iones aurocianuro (específicamente diaurocianuro) y el de reducción la formación de peróxido de hidrógeno e hidroxilo (*Habashi, 1966; Fleming, 2014*).

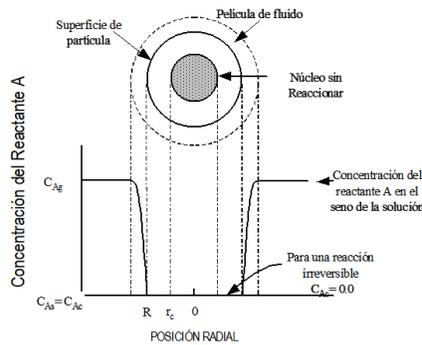
La disolución de oro metálico en soluciones de cianuro tiene por expresión la siguiente:

$$r = \frac{2A\mathcal{D}_{CN^-}\mathcal{D}_{O_2}[CN^-][O_2]}{\delta(\mathcal{D}_{CN^-}[CN^-] + 4\mathcal{D}_{O_2}[O_2])}$$

Donde r es la velocidad de reacción, \mathcal{D}_{CN^-} ($1.83 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{-s}^{-1}$) y \mathcal{D}_{O_2} ($2.76 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{-s}^{-1}$) son los coeficientes de difusión de cianuro y oxígeno, respectivamente, A es el área de reacción, δ es el espesor de la capa límite y $[CN^-]$ y $[O_2]$ son las concentraciones de reactantes. Esta ecuación además de coincidir con los resultados experimentales posee como denominador una expresión que, dependiendo de los valores de las concentraciones de cianuro y oxígeno en solución, puede simplificarse a ecuaciones simples y fáciles de conceptualizar. Una limitante de la expresión lo es el hecho de que solo es aplicable a especies metálicas, situación que en el caso de plata es poco frecuente, no así para oro, cuya principal forma de ocurrencia natural lo es la nativa (*Habashi, 1967*).

Los procesos hidrometalúrgicos se caracterizan por reacciones heterogéneas **sólido-líquido**, en donde los productos son el metal de interés en solución acuosa y un sólido inerte sin valor. El estudio cinético de estas tiene por finalidad determinar el paso más lento de manera que las condiciones de operación se adecuen de manera que la proceso ocurra a la mayor velocidad posible. La determinación del paso controlante en estos sistemas multipartícula suele hacerse mediante el uso del modelo del núcleo sin reacción, las ecuaciones de los posibles pasos controlantes son resumidos en Tabla 1.1 (*Levenspiel, 1972; Sohn y Wadsworth, 1979; Habashi, 1980; Dixon, 2014*).

Tabla 1.1.- Casos del modelo del núcleo sin reaccionar: mecanismos Controlantes, ecuaciones y gráficos para identificar mecanismos controlantes.



Conceptualización del núcleo sin reaccionar, mecanismo controlante "difusión a través de la capa límite.

MECANISMO CONTROLANTE	ECUACIÓN DE CINÉTICA DE DISOLUCIÓN	GRÁFICO	OBSERVACIÓN
Caso A: Difusión a través de la capa límite.	$t = \frac{\rho_s R_i}{3b K_g C_{Ag}} X_B$	t contra X_B debe dar una línea recta.	Si el gráfico t vs. X_B es lineal entonces el mecanismo controlante es la difusión a través de la capa límite y K_g se obtiene de la pendiente de la recta.
Caso B: Difusión a través del producto de reacción.	$t = \frac{\rho_s R_i^2}{6b D_c C_{Ag}} [1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B)]$	t contra $[1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B)]$	Si el gráfico t vs. $[1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B)]$ es lineal entonces el mecanismo controlante es la difusión a través de la capa límite y D_c se obtiene de la pendiente de la recta.
Caso C: Reacción química.	$t = \frac{\rho_s R_i}{b K_s C_{Ag}} [1 - (1 - X_B)^{1/3}]$	t contra $[1 - (1 - X_B)^{1/3}]$	Si el gráfico t vs. $[1 - (1 - X_B)^{1/3}]$ es lineal, entonces el mecanismo controlante es la reacción química y K_s se obtiene de la pendiente de la recta.

Aunque más recientes, los métodos de extracción a alta/baja presión, también han sido ampliamente estudiados y sus principios y aplicabilidad a un sin número de materiales se halla bien demostrada. En resumen, podemos apuntar que los fundamentos y conceptos teóricos, relacionados a este estudio se encuentran bien documentados en la literatura (*Weir y Berezowsky, 1984; Demopoulos y Papangelakis, 1990; Demopoulos, Papangelakis et al., 1990; Mason, 1990; Yannopoulos, 1991; Rojo y Garrido, 2001*).

En nuestro país, como en otras partes del mundo, existen operaciones en las que se concentran piritas por flotación, no obstante, contrario a momentos previos en los que fueron otros los propósitos, las de hoy día se han erigido con la finalidad de recuperar la fracción de oro asociada a estas. Es quizá por este último que existe una gran reserva en cuanto al proceso completo para su extracción, por otro lado, no parecen tener problemas con arsénico y la asociación oro-pirita es tal que, la molienda ultrafina seguida de lixiviación con cianuro extrae el oro ocluido. En el caso de la fracción de oro de los residuos de Noche Buena, se tiene tanto pirita como arsenopirita y no fue posible determinar el mineral huésped. Ya que existen muy pocos trabajos relacionados con la concentración de oro y su posterior separación selectiva en un concentrado pirita y arsenopirita, el presente estudio tiene como justificación definir el esquema de concentración de los valores oro y plata y el correspondiente a la separación pirita-arsenopirita. Las alternativas para llevar a cabo la separación son numerosas, y sin duda nos permitirán elucidar el mineral huésped, asimismo, la determinación indirecta mediante la técnica de electrones retrodispersados sobre el concentrado colectivo Au-FeS₂-AsFeS confirmará este. El definir el mineral huésped permitirá establecer el proceso para la extracción del oro.

1.4.- Justificación de estudio

La contribución a la metalurgia de concentración y extracción de los minerales de oro esperada de este trabajo se derivará de los resultados de flotación usando diferentes oxidantes en la separación selectiva pirita-arsenopirita. Asimismo, los resultados de cianuración, molienda ultrafina-cianuración y confirmación del mineral huésped mediante la técnica de electrones retrodispersados, permitirán establecer un esquema general de tratamiento para minerales con características similares.

Esta investigación tiene su origen de la necesidad de establecer un esquema de tratamiento a nivel industrial que permita concentrar y recuperar los valores de Au y Ag contenidos en los residuos de oro de la empresa Minera Tauro S.A. de C.V., localizados en Melchor Ocampo, Zac. Residuos que contienen 3.0 g Au/ ton y 25 g Ag/ ton, con apreciables cantidades de sulfuro de hierro (FeS₂) y arsenopirita (FeAsS). Debido a que el oro puede presentar una íntima asociación tanto con la pirita como con la arsenopirita, el esquema de concentración tendrá sus bases en las propiedades fisicoquímicas de flotación de éstas. Por facilidad de extracción sería deseable el que los valores de metales preciosos se concentrasen en el producto de pirita. La separación selectiva de pirita-arsenopirita es una muy particular, ya que la similitud de sus propiedad fisicoquímicas impiden usar depresores o activadores, es decir, el cianuro usado como depresor de pirita también deprime la arsenopirita, la adsorción de colector en ambas especies ocurre bajo el mismo mecanismo, etc. Por ello la separación pirita-arsenopirita suele realizarse utilizando oxidantes como: peróxido de hidrogeno, permanganato de potasio, dióxido de manganeso, hipoclorito de sodio, entre otros. Las aplicaciones a nivel industrial de este tipo son

escasas, por lo que no existe mucha información en relación con cantidades de reactivos a usar y condiciones bajo las que tales separaciones son factibles.

La cianuración convencional de materiales con arsénico generalmente conduce a bajas recuperaciones de metales preciosos, menores de 35%. El arsénico como rejalgar u oropimente, en medios alcalinos (pH mayores de 10) como los usados durante cianuración, suele disolver consumiendo tanto el oxígeno como el cianuro por lo que retarda o inhibe la disolución de oro. Cuando los valores de oro y plata se encuentran asociados con minerales de arsénico la práctica operacional recomienda cianurar a pH entre 9 y 9.5, obviamente en estos casos gran parte de la pérdida de cianuro será debida a la hidrólisis de este. La arsenopirita no parece tener el mismo efecto que las especies anteriores, las sales de plomo en concentraciones de hasta 400 ppm de Pb pueden contrarrestar el efecto que pudiera tener esta. Cuando el oro y la plata se encuentran asociados a pirita los materiales no suelen presentar problemas, la pirita es relativamente estable en soluciones de cianuro así que la recuperación de metales preciosos es buena. Si las asociaciones metales preciosos-pirita-arsenopirita son a nivel de red cristalina, la cianuración por sí sola no será capaz de conducir a buenas recuperaciones y necesariamente la extracción de valores deberá ser a través de procesos que destruyan la matriz.

Ya que existen pocos trabajos relacionados con la concentración colectiva de pirita-arsenopirita conteniendo oro a partir de residuos de procesos antiguos y su separación selectiva, el presente estudio tiene como justificación definir un esquema de concentración por flotación de un concentrado colectivo pirita-arsenopirita-oro, y la posterior separación de los sulfuros. Los resultados experimentales, permitirán establecer un esquema de tratamiento a través del cual se maximice recuperación de los metales preciosos contenidos en residuos de características similares.

1.5.- Objetivos de Investigación

Los tratamientos para minerales o concentrados “refractarios” se realizan bajo muy diversas condiciones, que van desde simple preaireación hasta complejos procesos en los que primeramente se *rompen* las matrices y subsecuentemente se extraen los valores liberados. Bajo este contexto, las pruebas experimentales de este trabajo se enfocaron a establecer las condiciones para recuperar y extraer el oro y plata contenidos en unos residuos de oro de matriz compleja. Los objetivos de estudio definidos son a continuación listados.

Objetivo General

Recuperar el 70% de los valores de oro contenidos (3.0 g Au/ton) en los residuos de flotación de un mineral refractario de matriz pirítica y arsenopirítica, mediante un proceso combinado de concentración-extracción.

Objetivos Particulares

- Definir tiempos de flotación a través de pruebas de abiertas, y dosificación de reactivos de cada una de las etapas de concentración.
- Utilizar la técnica indirecta, electrones retrodispersados para confirmar el mineral huésped de los valores de oro, esta técnica se fundamenta en las

propuestas para determinar oro invisible, implementados a partir de los estudios realizados sobre los residuos de minera Williams en 2006.

- Definir la viabilidad técnica de separar el concentrado bulk en uno de pirita y arsenopirita, en cualquiera de los casos establecer las condiciones de dicha separación.
- Establecer el proceso y las condiciones de tratamiento para la extracción de los valores de oro del concentrado obtenido.

1.6.- Hipótesis

La satisfactoria recuperación de valores de oro y plata contenidos en residuos con matrices piríticas y/o arsenopiríticas, está íntimamente ligada a las asociaciones y relaciones texturales que tengan estas con los metales preciosos, así como al proceso de concentración, variando: tiempos de molienda, uso de promotores y colectores, pH, cantidad de activadores, adición de oxidantes, y tiempos de flotación.

1.7.- Organización de tesis

En **Capítulo 1**, introducción, se resumen algunos datos históricos del metal oro, se plasma en forma gráfica su producción a partir de 1850, y cotización a lo largo del tiempo. Mapamundi muestra proyectos de oro, sobresalen procesos con pretratamientos como: biolixiviación, tostación y lixiviación a presión. Lo más sobresaliente de estos es resumido a continuación, ello es importante porque después de la presión de grupos ambientalistas, hubo un corto periodo de incertidumbre en cuanto al uso de procesos de alta temperatura en la extracción de metales, lo que impulso el desarrollo de nuevas tecnologías tanto para la fusión como en las operaciones auxiliares, p.e. limpieza de gases, recuperación de calor. Además, se mencionan la importancia del proceso de flotación, tanto desde el punto vista teórico como de las condiciones de flotación y depresión de los minerales de pirita y arsenopirita. Se discute la importancia de la termodinámica y cinética en los procesos hidrometalúrgicos, en particular los mecanismos de la lixiviación del oro en soluciones con cianuro de sodio. En el final del capítulo, se establecen la justificación, objetivos, hipótesis del trabajo y la organización del documento de tesis. En el **Capítulo 2**, se aborda la caracterización de minerales, hoy día, esta es parte fundamental en el desarrollo de procesos como en la investigación-solución de problemas de operaciones industriales. Justo es decir que la caracterización de las menas o materiales de oro, por la baja concentración a la que suele presentarse dificultan su caracterización (0.0003%, 3.0 g Au/Ton), lo que hace necesario tanto un número mayor de probetas a observar, mayor tiempo de microscopio y complementar con procedimientos indirectos-microanalíticos (*Anglo American Co., Gasparrini, Lorenzet*). En **Capítulo 3**, se resumen algunos de los métodos para separar pirita de arsenopirita, en 2004 solo existía una planta que hacía separación de estos minerales utilizando permanganato de potasio, hoy día existe una gran número propuestas p.e. Na₂CO₃-Humeato de Sodio; Dióxido de Cloro (Cl₂O) generado a partir de NaClO₂-H₂SO₄; H₂O₂ en medio básico o ácido; KMnO₄, entre otras. Sobresale de estas el que, las mezclas utilizadas en experimentos son composiciones preparadas a partir de los minerales puros. En **Capítulo 4**, se describen los procedimientos de las pruebas realizadas, así como las técnicas de análisis químico de los productos de prueba. Los análisis de metales preciosos: oro y plata, se analizaron por

gravimetrías (vía seca) y los metales base y arsénico por absorción atómica. En el **Capítulo 5** se presentan, analizan y discuten los resultados, y se propone un esquema de tratamiento. Finalmente, **Capítulo 6** culmina con un resumen de conclusiones de este trabajo y propuestas de trabajo futuro.

CAPÍTULO 2

MINERALOGÍA DEL ORO

Desde principios de los 80's, una gran parte del trabajo realizado en la caracterización de minerales de oro, ha sido enfocado a minerales refractarios, la mineralogía de procesos se ha convertido en un área interdisciplinaria de la mineralogía y metalurgia, siendo un tema que ocupa un lugar importante tanto en la investigación como en la industria. Dado que, los minerales de oro liberables por molienda se agotan y solo refractarios son descubiertos y procesados, la mineralogía del oro recibe gran atención tanto por mineralogistas como metalurgistas, ya que ayuda a resolver problemas encontrados durante el procesamiento y/o extracción de las menas de oro.

El continuo aumento de los precios de oro también estimula la necesidad de mineralogía del oro, debido ello a la creciente demanda y producción de este metal precioso. En este capítulo se discutirán brevemente: aspectos mineralógicos del oro, tipos de minerales de oro y algunos de los métodos de su separación-extracción.

2.1.- Importancia del estudio mineralógico

Desde la perspectiva del procesamiento metalúrgico, los minerales de oro se pueden clasificar en dos tipos, liberables por molienda y refractarios. Su metalurgia es impulsada en gran medida por factores mineralógicos tales como: tamaño de partícula de oro, asociación con otros minerales, patinas-revestimientos, presencia de minerales de oro refractarios (Telururos de oro). La mineralogía ayuda a abordar problemas relacionados con el procesamiento-extracción de los minerales de oro, proporciona información útil sobre selección de procesos, desarrollo de diagramas de flujo, mejora de recuperación y optimización de consumos de reactivos. Mediante la combinación de técnicas mineralógicas clásicas, análisis con instrumental moderno y la metalurgia diagnóstica es capaz de definir los distintos tipos de oro en una mena mineral.

Actualmente, cada vez es más frecuente la explotación de depósitos de gran complejidad mineralógica y de baja ley, por ello la mineralogía aplicada se utiliza de forma rutinaria. En términos generales los estudios de mineralogía contendrán información relacionada con:

- Geoquímica de los metales de interés económico
- Abundancia de los minerales que contienen los metales
- Distribución de los minerales
- Química de la mena
- Características físicas de la roca huésped
- Mineralogía de la mena
- Microcomposición de la mena
- Tamaño de grano
- Minerales huésped y asociaciones minerales
- Minerales no-huésped

El conocimiento de esta información ayuda a precisar las especies minerales que se encuentran con los metales preciosos de interés, el tamaño de grano, estimar el grado de concentrado a obtener en un determinado proceso de concentración, entre otros.

Los estudios mineralógicos, si son conducidos apropiadamente y combinados con las pruebas necesarias, proveerán de información concisa y suficiente para la mejora de procesos de concentración y/o extracción.

2.2.- Mineralogía del oro

2.2.1.- Aspectos químicos

El oro se reconoce químicamente por su símbolo Au, al cual se le designa el número atómico setenta y nueve (79), característico por su lustre metálico y color amarillo, presenta propiedades importantes como: alta densidad, dureza, maleabilidad, ductilidad y el ya nombrado color. Por sus importantes características, el oro ha sido usado durante siglos como recurso económico para el intercambio de mercancía y arreglos de joyería y orfebrería, y en las últimas décadas como materia prima importante para el desarrollo de aparatos electrónicos y tecnología en general.

Es considerado como un metal de transición, suave, de moderado a alto punto de ebullición (1063 °C), con alta conductividad eléctrica y térmica. Es el más maleable y dúctil de todos los metales, su abundancia en la corteza terrestre sólo alcanza 0.002 átomos por cada 10^6 átomos de silicio.

En los laboratorios de análisis químico se utilizan diferentes métodos para la determinación cualitativa de oro. Algunos laboratorios utilizan la técnica de digestión ácida de la muestra seguido de un análisis por medio de espectrofotometría de Absorción Atómica (AA) y más recientemente por espectroscopia Plasma Acoplado Inductivamente (ICP).

2.2.2.-Composición

El oro nativo y el electrum son los dos minerales más comunes, aunque el oro tiene diferentes formas de incidencia en minerales de sulfuro que van desde estar diseminados e integrados en minerales como plomo y cobre, óxidos metálicos especialmente como partículas diseminadas, y como oro liberable por molienda o asociado con telururos. En aquellos casos, en los que el oro se encontrará íntimamente asociado con varios minerales de sulfuro especialmente sulfuro de hierro el cual incluye pirita, arsenopirita y pirrotita, su recuperación por flotación depende de la recuperación de los minerales asociados.

2.2.3.- Tipos de minerales de oro

Se suelen clasificar los minerales de oro en dos categorías principales: minerales liberables por molienda y refractarios. Normalmente, los primeros se definen como aquellos en los que el 90% del oro se puede recuperar mediante lixiviación con cianuro convencional, después de moler o liberar. mientras que refractarios son aquellos que dan bajas recuperaciones de oro o dan solo recuperaciones de oro aceptables con el uso de más reactivos o procesos de pretratamiento complejos.

2.3.- Geología de depósitos de oro

La corteza terrestre guarda en toda su extensión elementos minerales que el hombre ha usado desde siempre para innumerables fines. Las rocas que componen la corteza son ígneas, metamórficas y sedimentarias, estas últimas formadas por la redepositación de otras rocas que han sido quebradas y reducidas de tamaño por las corrientes de agua y los procesos de erosión.

En la actualidad, a escala mundial los yacimientos auríferos han provocado que la extracción de este metal precioso sea cada vez más costosa ya que la justificación de este costo es el hecho de que los yacimientos de oro que quedan se encuentran a mucha mayor profundidad.

El oro se encuentra diseminado en placeres, vetas y rocas, ya sea en estado nativo o formando parte de otros minerales, en especial de sulfuros: pirita, arsenopirita, calcopirita, esfalerita, marcasita, galena, y minerales de plata, los cuales se asocian frecuentemente, sobre todo en las vetas. Su génesis se relaciona por lo general, con los fluidos hidrotermales producidos durante la solidificación magmática.

2.3.1.- Depósitos hidrotermales

Son aquellos formados a partir de soluciones procedentes de la consolidación de un magma y también por la circulación de soluciones acuosas en la corteza terrestre, las cuales pueden estar constituidas por aguas magmáticas primarias o por mezcla de estas con aguas meteóricas.

En la formación de depósitos, dos tipos de complejos juegan un papel importante, sulfuros y cloruros, y otras menos comunes como: sulfatos, fluoruros, hidruros, nitratos y algún complejo orgánico.

Depósitos Epitermales

Consisten en vetas auríferas y diseminaciones que fueron formadas por soluciones hidrotermales más frías de 250 °C que circularon a través de partes de la corteza relativamente bajas. Pueden ser divididos en depósitos de adularia-sericita y sulfato-ácido que fueron formados de muchos tipos diferentes de soluciones hidrotermales (*Kesler y Simon, 2016*).

Los depósitos de adularia-sericita se formaron cerca de soluciones hidrotermales neutras y son caracterizados por estos dos minerales. Los metales preciosos en estas vetas ocurren en zonas llamadas “clavos” que probablemente se formaron en niveles donde el fluido hidrotermal hervía o se mezcló con agua subterránea baja. Las vetas consisten en capas de cuarzo y otros minerales que fueron depositados por sucesivos pulsos de solución hidrotermal compuesta en su mayor parte de agua meteórica que circulaba a profundidad. Generalmente la plata es más abundante que el oro en muchos de estos yacimientos, y puede ser el elemento económicamente rentable.

- *Yacimientos de oro microscópico hospedados en sedimentos* aparecen de esta forma cuando las aguas epitermales o salmueras pasan a través de calizas carbonatadas. El oro está diseminado a través de la caliza alterada en estos depósitos, y el grano es tan fino que no puede ser detectado con microscopios ópticos ni electrónicos, de ahí el nombre de yacimientos de oro microscópicos.
- *Yacimientos de sulfato-ácido* que se formaron de soluciones hidrotermales ácidas, están caracterizados por minerales como alunita y pirofilita. Estas soluciones

hidrotermales debido a su acidez y a su relativa gran concentración de gases como el CO₂, SO₂ y HCl, fueron probablemente liberados de sucesivas intrusiones para posteriormente enfriar y cristalizar. Muchos depósitos sulfato-ácido están restringidos a pequeños sistemas de fracturas que pueden tener canales para que estos gases asciendan.

- *Yacimientos de manantiales calientes* se forman donde la adularia-sericita o los fluidos ácido-sulfato alcanzan la superficie para formar manantiales calientes. Los manantiales calientes están usualmente rodeados por depósitos ricos en sílice conocidos como sinter o por depósitos ricos en carbonato conocidos como travertino. Como estos depósitos se forman en la superficie, son fácilmente removidos por erosión.

Depósitos Mesotermiales

Estos yacimientos consisten en vetas de cuarzo auríferas que se formaron a niveles profundos de la corteza. Fueron depositados por fluidos más calientes que 250 °C y están usualmente rodeados por rocas alteradas que contienen calcita y otros carbonatos, indicando que las soluciones fueron ricas en CO₂. Estos depósitos son encontrados en tres diferentes edades geológicas, que dan las bases para dividir a estos depósitos en tres grupos: intrusitos, en roca encajonante verde (clorita), y turbidina como roca encajonante.

- *Vetas intrusivas mesotermiales* son las más simples del grupo. Consisten en vetas de cuarzo con oro, plata, y sulfuros base formadas alrededor de intrusiones emplazadas a una profundidad de 5 kilómetros o más en la corteza. Los fluidos que formaron estas vetas son casi seguro una mezcla de agua magmática de la intrusión y agua meteórica profunda. En muchas partes del mundo, este sistema de vetas no es suficientemente grande para ser una fuente principal de oro.
- *Vetas mesotermiales en roca encajonante verde (clorita), y turbidina* probablemente formados a niveles profundos, posiblemente a más de 10 kilómetros. Las vetas hospedadas en roca verde son así llamados porque son encontrados en rocas volcánicas máficas metamorfoseadas que contienen el mineral verde clorita (*Kesler y Simon, 2016*). Muchos depósitos de tipo roca verde son de edad arcaica o proterozoica y son encontrados como vetas de cuarzo de gran concentración en fracturas principales de la corteza con cientos de kilómetros de longitud y muchos kilómetros de profundidad.

2.3.2.-Depósitos de placer

Además de alojarse en vetas y rocas, el oro suele presentarse entre arenas y gravas de origen aluvial, depósitos que se conocen como placeres. En estos, el oro se presenta en estado nativo en forma de granos minúsculos (polvo), y en agregados compactos redondeados por el desgaste que sufren al ser transportados; a estas partículas redondas le llamamos particularmente pepitas. Polvo y pepitas son liberadas por la erosión de vetas y rocas, para luego ser conducidas y concentradas por el agua, junto con arenas y gravas en los cauces fluviales. Durante el siglo XIX, el descubrimiento de placeres auríferos en California y Alaska dio lugar a las célebres “fiebres de oro”, que provocaron el traslado de miles de personas a estos sitios, en la búsqueda del preciado metal (*Torres Trejo, 2019*). Actualmente, existen solo algunos de estos depósitos, su contribución a la producción es mínima.

2.4.- Factores que afectan la recuperación del oro

2.4.1.- Minerales auríferos

Los minerales auríferos comprenden oro nativo, electrum, un sin número de aleaciones y telururos, posiblemente teluratos y compuestos del elemento con azufre, antimonio y selenio. De todos ellos, los más comunes son oro nativo y electrum. Las aleaciones y telururos son escasos, los otros minerales son raros. Aunque nombrado bajo diferentes nombres, el electrum es también una variedad de oro nativo conteniendo plata en porcentajes de 20 o más (<50%). No hay una distinción mineralógica exacta entre oro nativo y electrum, Figura 2.1. Su estructura cristalina y las propiedades ópticas son similares y, para menas en las que la relación oro/plata es grande, las dos fases se presentan conjuntamente. Los minerales auríferos tienen diferentes propiedades ópticas y estructurales.

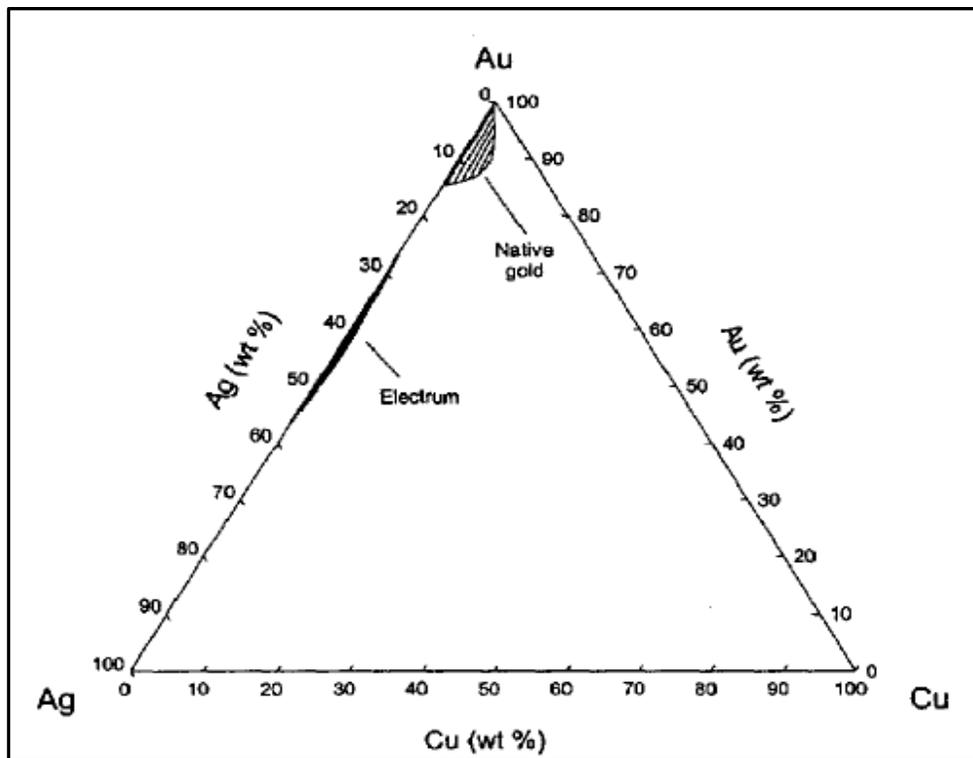


Figura 2.1.-Diagrama ternario Au-Ag-Cu (Allan y Woodcock, 2001).

Concentraciones pequeñas de oro (ppm y menos) son reportadas en soluciones sólidas en sulfuros y sulfosales. La mayoría de estas soluciones sólidas, no han sido probadas, pero se supone su existencia para explicar la presencia de oro en los minerales, una vez que el estudio mineralógico ha fallado en localizar partículas discretas de oro; no hay instrumento disponible capaz de analizar continuamente los granos más pequeños de minerales. Si existen soluciones sólidas de oro, éstas no son comúnmente reportadas.

2.4.2.- Tamaño de grano

Los tamaños de granos para minerales auríferos van desde granos y vetas visibles hasta partículas de una fracción de micrón. Partículas más pequeñas que no son visibles a las resoluciones del SEM (15000X) son reportadas, pero, en el caso de las soluciones sólidas, éstas no han sido probadas. El tamaño de grano es generalmente proporcional al grado de mineral.

El tamaño de grano del mineral de oro es un importante factor que define la eficiencia en la recuperación del oro en los procesos. El oro grueso puede ocasionar una lixiviación incompleta (o puede quedar atrapado en etapas previas al circuito de cianuración), o no ser transportado por burbujas en flotación. Por otro lado, el oro ultrafino no es bien recuperado por gravimetría o flotación, y el muy fino (<10 µm) o asociado a sulfuros minerales, puede mostrar baja recuperación por cianuración. La encapsulación de oro visible en sulfuro y los minerales de silicato es una causa común de pérdidas de oro.

2.4.3.- Minerales encajonantes

El oro se presenta comúnmente en asociación con las rocas que forman los minerales. Cuando hay sulfuros presentes, el oro se halla normalmente asociado con los sulfuros, totalmente ocluido, en orificios y fracturas o en la proximidad de ganga de silicatos, la Tabla 2.1 resume las ocurrencias de oro más comunes.

Tabla 2.1.- Minerales encajonantes (*Gasparrini, 1993*).

Mineral	Descripción
Pirita	Es el mineral encajonante más común. El oro se presenta en la pirita como oro nativo y electrum en todos los tamaños y en una amplia variedad de formas, dependiendo del grado del mineral y la textura de la fractura del mineral.
Arsenopirita	Es un mineral encajonante de oro relativamente común, probablemente después de la pirita. Cuando se trata de menas de pirita arsenopirita, hay mineralogistas que tienden a asumir que el oro se asocia con arsenopirita. Si el oro no es encontrado por estudios microscópicos, entonces hay una tendencia a presumir que el oro está como una solución sólida. Ninguna de estas suposiciones es verdad. El oro puede ocurrir asociado con cualquiera o ambos minerales. Cuando está con la arsenopirita, el oro forma asociaciones muy similares como las mostradas con la pirita.
Calcopirita	Se presentan asociaciones oro calcopirita, pero no son muy comunes. En menas de pirita calcopirita, el oro es totalmente encapsulado por la pirita o distribuido en los límites de pirita y calcopirita. En muchos casos, particularmente en menas que tienen una relación grande de pirita a calcopirita, los granos de calcopirita están completamente encerrados por la pirita. Si los granos de la calcopirita asociados con el oro son demasiado pequeños para ser liberados antes de molienda, entonces este tipo de asociación oro-calcopirita-pirita es esencialmente una asociación oro-pirita en términos metalúrgicos. El oro totalmente encerrado en calcopirita, así como calcopirita encerrada totalmente por oro, puede ocurrir, pero no es común.
Otros sulfuros y sulfosales	La manera de ocurrencia del oro en estos minerales es similar a la descrita para pirita y arsenopirita y depende mucho de la textura de fractura de la mena.

Óxido de hierro		Magnetita y óxidos de hierro son los minerales encajonantes más comunes para el oro en forma oxidada. El tipo de unión es variado e incluye granos de oro nativo cubierto por finas capas de óxido secundario de hierro.
Minerales de uranio		La ocurrencia de oro en minerales de uranio es común en Sudáfrica, éstas consisten en finos granos de oro nativo totalmente encerrado en minerales de uranio.
Silicatos y carbonatos.	y	Oro encerrado en silicatos y carbonatos o distribuido a lo largo de los límites de grano puede esperarse en menas donde los sulfuros están más ausentes o son escasos. En muchas ocasiones, el oro nativo es muy fino, del rango de algunas micras de diámetro.
Material carbonoso		El oro se encuentra asociado con grafito y otros materiales carbonosos, formando finas partículas diseminadas de oro nativo.
Arenas y gravas (depósitos de placer)	y	En esta asociación, el oro ocurre como granos dendríticos sueltos en sedimentos de composición mineralógica variable. La medida del grano es normalmente gruesa, desde unas 100 micras hasta unos milímetros.

Según el modo de ocurrencia, el oro se clasifica en tres categorías: oro microscópico, oro submicroscópico y oro ligado a la superficie, ver Tabla 2.2.

Tabla 2.2.- Clasificación de oro por formas.

Forma	Oro microscópico	Oro submicroscópico	Oro en superficie
Nativo	Visible bajo microscopio.	Invisible bajo microscopio	Invisible bajo el microscopio
Portador	Todos los minerales de oro: el oro nativo y el electrum son los más comunes, la calaverita, aurostibinita y maldonita son menos comunes.	Arsenopirita, pirita, marcasita, calcopirita, rejalgar, acantita, FeOx, minerales arcillosos.	Materia carbonosa, FeOx, cuarzo, carbón activado, minerales arcillosos, pirita, arsenopirita.

En los minerales de oro, la pirita y la arsenopirita se presentan a menudo en tres tipos morfológicos: grueso, poroso y de grano fino. La pirita framboidal y microcristalina también son observados en algunos depósitos de oro. Generalmente, el orden de concentración de oro en pirita y la arsenopirita es: de grano fino > poroso > de grano grueso. En algunos depósitos de oro, la pirita zonificada contiene una alta concentración de oro y oro en el exterior, la zona de acreción suele ser más alta que la del núcleo. Concentración de oro en pirita y arsenopirita puede variar desde menos de una ppm hasta varios cientos de ppm, la Figura 2.2 muestra microfotografías de diversas especies de oro (Zhou, Jago et al., 2004).

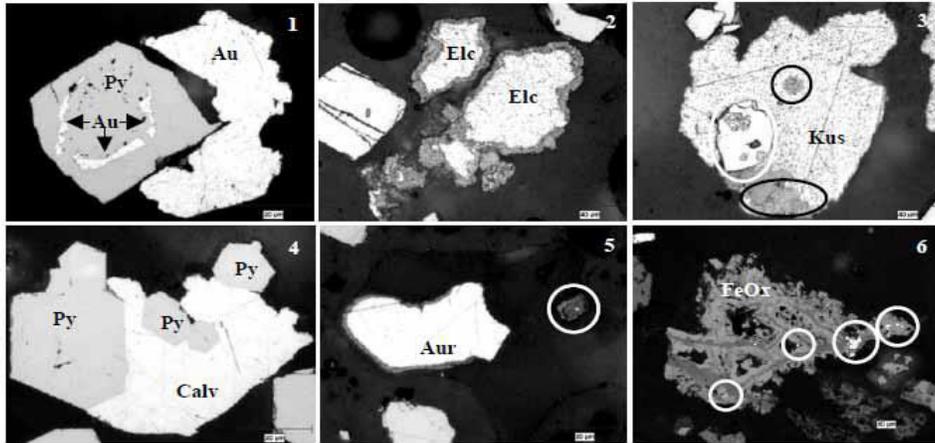


Figura 2.2.-Algunos ejemplos de la presencia de oro: 1- Oro nativo (Au) expuesto y oro ocluido en piritita (Py); 2- Electrum con bordes de acantita; 3 - kustelita con inclusión y fijación de acantita (gris partícula en círculo negro), también tiene un inserto de piritita con algunas inclusiones de electrum de grano fino (dentro círculo); 4 - calaverita (Calv) asociada con piritita; 5 - aurostibita no lixiviada (Aur) con un borde secundario (marrón oscuro) y una aurostibita alterada (dentro del círculo blanco) de un residuo de lixiviación de cianuro; 6 - oro nativo (dentro de círculos blancos) bloqueados en FeOx de una cola de flotación (*Zhou, Jago et al., 2004*).

2.4.4.- Asociación minerales

Como se describió arriba, la manera de ocurrencia de oro en los minerales huésped es muy variada. Para propósitos metalúrgicos, esto puede ser resumido como sigue:

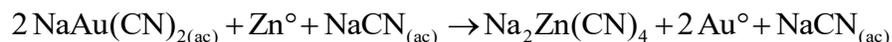
- Oro distribuido en fracturas o en los límites de granos del mismo mineral.
- Oro distribuido a lo largo de los límites de granos de dos minerales diferentes, por ejemplo, dos sulfuros, un sulfuro y un silicato o un sulfuro y un óxido.
- Oro totalmente ocluido en el mineral.

2.5.- Consideraciones metalúrgicas relacionadas con el oro basadas en aspectos mineralógicos.

Las técnicas metalúrgicas para la recuperación de oro han permanecido prácticamente invariables desde la introducción del proceso de cianuro (lixiviación) por McArthur y Forrester en 1887. El proceso implica la disolución de oro en una solución diluida de cianuro en presencia de aire conforme a la reacción.



Y su precipitación con polvo de zinc de acuerdo con la reacción.



La amalgamación, la cual envuelve la disolución de partículas de oro en mercurio metálico en forma de amalgama, es normalmente usada para el tratamiento de oro grueso ($\geq 50 \mu\text{m}$). Las concentraciones Corduroy y otras técnicas semejantes como el uso de equipos como jigs y celdas unitarias separan oro mecánicamente basados en la mayor gravedad específica de este con

respecto a la ganga, y son también aplicadas a granos gruesos de oro nativo. La separación mecánica aplicada a menas de oro de alta ley no será usada en el futuro como la lixiviación con cianuro. El diagrama siguiente, muestra de manera general diversos procesos de tratamiento concentración-extracción para recuperar oro, véase Figura 2.3.

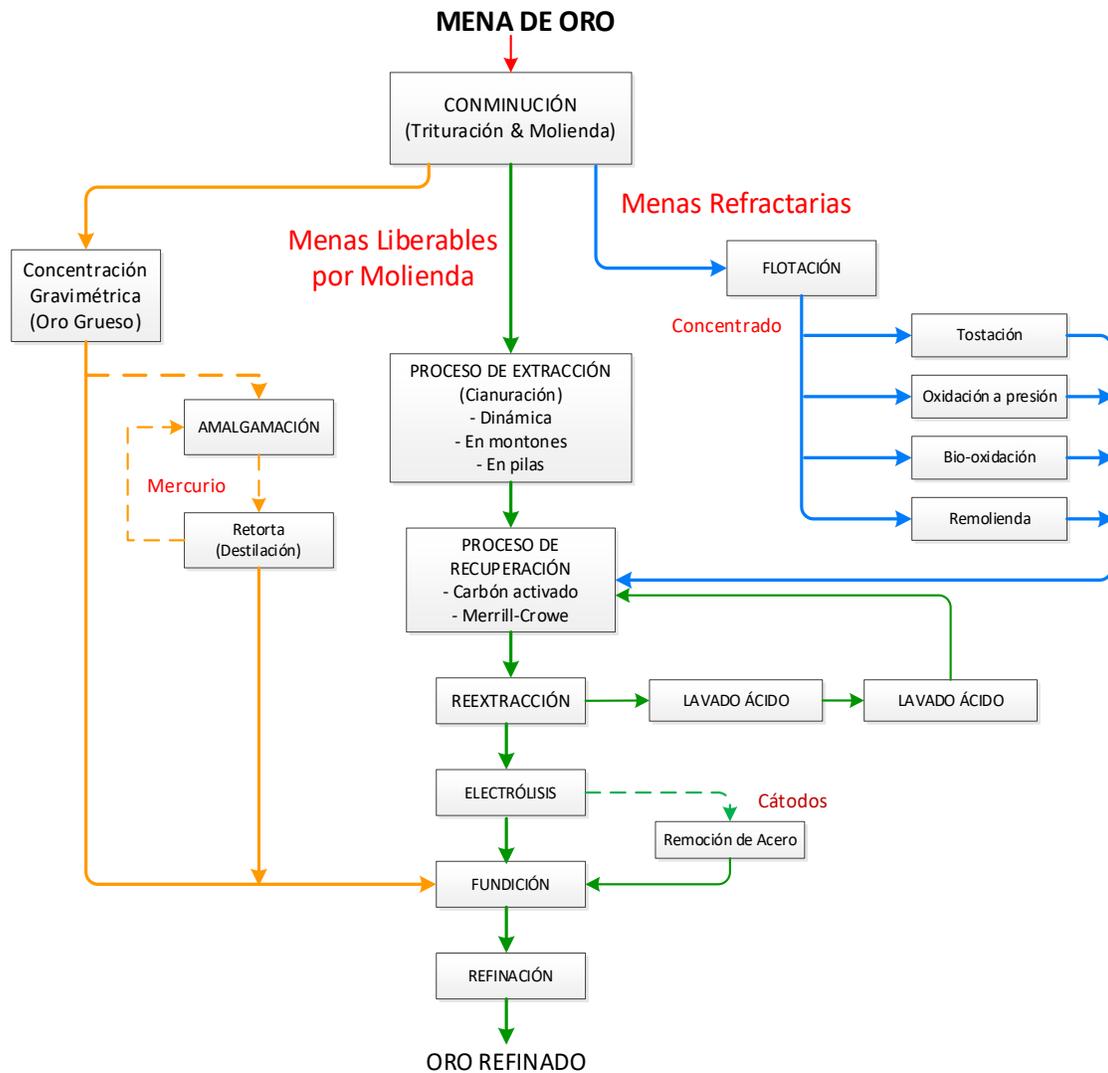


Figura 2.3.-Diagrama de flujo general para el tratamiento de menas de oro (Norgate & Haque, 2012).

La lixiviación con cianuro es eficiente para recuperar oro nativo y argentífero cuando estos dos minerales se presentan en granos bastante gruesos para ser liberados por molienda fina, pero no tan grueso como para disminuir la velocidad del proceso y consumir cianuro en exceso. Este tamaño está en el rango de 5 a 50 micras.

Los minerales accesorios tratables son piritita, arsenopiritita y cuarzo ya que son estables durante la cianuración. Por otro lado, las asociaciones con calcopiritita, minerales de cobre secundario, calcosita, covelita, pirrotita y la mayor parte de las fases oxidadas requiere especial atención debido a que se disuelven en una solución de cianuro. La lixiviación con cianuro es también exitosa para la recuperación de oro nativo y argentífero, aun si su tamaño es más fino que el

tamaño al cual puede ser molido de manera que se favorezca su exposición. Semejantes asociaciones incluyen distribuciones en fracturas y en medio de los límites de grano del mismo mineral molido.

En situaciones parecidas a las ya mencionadas la solución de cianuro llega a entrar en contacto y disuelve las partículas de oro aun si estas se encuentran sobre su mineral huésped. Por otro lado, una mena en la que el oro está distribuido en las superficies de granos de diferentes minerales, por ejemplo, pirita y calcopirita, será, por lo general fácil de tratar. En situaciones como esta, puede suceder que después de la molienda parte del oro permanece adherido a la calcopirita y otro tanto a la pirita, resultando oro perdido en las piritas de las colas finales, esto cuando esté concentrado en la calcopirita. En este último caso las recuperaciones son mejoradas mediante una flotación diferencial seguida por una lixiviación del producto de piritas o de las colas.

Se debe tener en consideración que la lixiviación no es suficiente cuando se trata con las siguientes especies:

- Oro argentífero (rico en plata): En muchos casos las partículas liberadas de oro argentífero se opacan y desarrollan capas secundarias de sulfuro de plata, por encima de 1 a 2 micrones de grosor. Tales capas parecen atraer y mezclarse con finas partículas en el producto metalúrgico, ocluyendo así al oro argentífero e impidiendo que la solución de cianuro las ataque. Las partículas sobre el oro argentífero parecen seleccionarse en base a sus tamaños (1 a 2 micrones), en lugar de su composición química o mineralógica, ya que tanto la pirita como otros sulfuros y silicatos (arcillas) han sido observados. En donde el silicato es el componente predominante, este encajonamiento da a los granos de oro argentífero el carácter de no metálicos, que los impide de flotar. Un problema similar fue descrito por Head en 1936, él que, usando únicamente el microscopio descubrió tales capas sobre los granos que contenían oro. Él designó estos granos como oro oxidado.
- Telururos: Los telururos de oro con o sin plata se disuelven muy lento o no se disuelven del todo en la solución de cianuro, un pretratamiento de oxidación de estos minerales antes de la disolución con cianuro es un paso necesario. Cornwell y Hisshion, abordan de manera profunda el tratamiento de telururos en documento publicado por estos en 1976 (*Cornwell y Hisshion, 1976*).
- Oro a tamaños finos y oro argentífero: como se mencionó en párrafos anteriores, la lixiviación es solo parcialmente eficiente cuando se tratan granos de tamaño fino, en situaciones como estas una parte importante de las partículas de oro permanecen ocluidas en el mineral huésped y por lo tanto no hay contacto con la solución de cianuro por lo que es importante la identificación del mineral huésped, determinar el tamaño exacto de las partículas de oro y el conocimiento de su distribución en el mineral para así indicar la calidad de separación que se espera de la mena.
- Pirita: La pirita es un mineral estable bajo la mayoría de las condiciones de temperatura y presión, así como también en la mayoría de los ambientes químicos. Esta estabilidad es ventajosa cuando se trata con granos de oro grueso, sin embargo, es un mineral difícil

de manejar cuando contiene oro fino, debido principalmente a la dificultad de romper su estructura por métodos químicos. Las restricciones ambientales que controlan la cantidad de dióxido de azufre en el aire contribuyen a dificultar el tratamiento de estos minerales.

- Arsenopirita: La arsenopirita es un mineral muy estable y por lo tanto similar a la pirita en la metalurgia del oro. Las restricciones ambientales que controlan la emisión de arsénico al aire contribuyen a dificultar el tratamiento del mineral cuando en este, el oro se encuentra muy fino.

La oxidación de la arsenopirita es lograda por tostación dando como producto óxidos de arsénico. Lo importante en la tostación de la arsenopirita lo es el suministro de aire, el cual debe ser limitado y la temperatura, mantenida por debajo a la usada en la tostación de la pirita (450 °C). Los incrementos de temperatura bruscos producen arsenatos estables sobre las partículas de oro, los cuales impiden su contacto con la solución de cianuro.

- Calcopirita: La separación de partículas finas de oro de la calcopirita no es tan difícil como en el caso de la pirita o de la arsenopirita. Un producto de cobre puede ser concentrado por flotación y el oro puede ser separado por fundición y refinamiento. La presencia de este mineral, sin embargo, y particularmente la existencia de fases secundarias de cobre soluble, tales como calcosita y covelita, complican el proceso de cianuración por su tendencia a consumir cianuro y a formar iones de cobre en solución junto con el oro (*Marsden y House, 2006*).

2.6.- Técnicas Complementarias para el Estudio de Menas Que Contienen Oro

Muchos de los minerales auríferos son rápidamente identificables en microscopio, debido a sus distintivas propiedades ópticas cuando son observados en luz reflejada, por ejemplo: alta reflectabilidad, tonalidades amarillentas, colores naranja y blanco, baja dureza. etc. Un estudio con una microsonda electrónica o una microsonda electrónica de barrido (SEM) es normalmente necesaria para confirmar su identificación y determinar sus composiciones químicas. Lo que significa que estos instrumentos ayudarán a diferenciar el oro nativo del electrum, a determinar la plata y otros elementos en menores porcentajes de oro nativo, y a determinar la composición de los telururos, etc.

En contraposición a su fácil identificación, la localización de minerales auríferos en menas económicas es difícil y consumen mucho tiempo por las siguientes razones:

- Las posibilidades de encontrar oro en concentraciones de ppm sobre una superficie pulida de una pulgada de diámetro son muy pequeñas.
- Cuando tratamos con menas, el oro muestra generalmente una distribución irregular tanto a una escala macroscópica como a una escala microscópica. Esto significa que el oro tiene tendencia a ocurrir en grandes concentraciones y encapsulado en granos en ciertas partes del depósito. Así como también en áreas confinadas de la misma sección pulida. El anterior problema no se presenta cuando se estudian productos metalúrgicos que están finamente molidos.

- Las concentraciones bajas normalmente se hallan asociadas con tamaños finos (micrones en diámetro). Estos tamaños no son fácilmente observados cuando se usan microscopios comunes que están solamente equipados con ampliaciones promedio (100x-200x). Los microscopios de alta ampliación/resolución no son fácilmente accesibles.
- Son escasos los microscopistas y los operadores de microsondas experimentados.

Estas dificultades y la baja concentración de oro en menas han hecho surgir un sinnúmero de metodologías complementarias de diagnóstico, encaminadas a determinar las formas y asociaciones del oro. A continuación, se resumen las de Lorenzets y Gasparrini, la primera como se observa, ver Figura 2.4, consiste básicamente en una serie de digestiones-lixiviaciones secuenciales, las cuales van definiendo las diferentes asociaciones del oro con diversos minerales (Lorentzen, 1995),

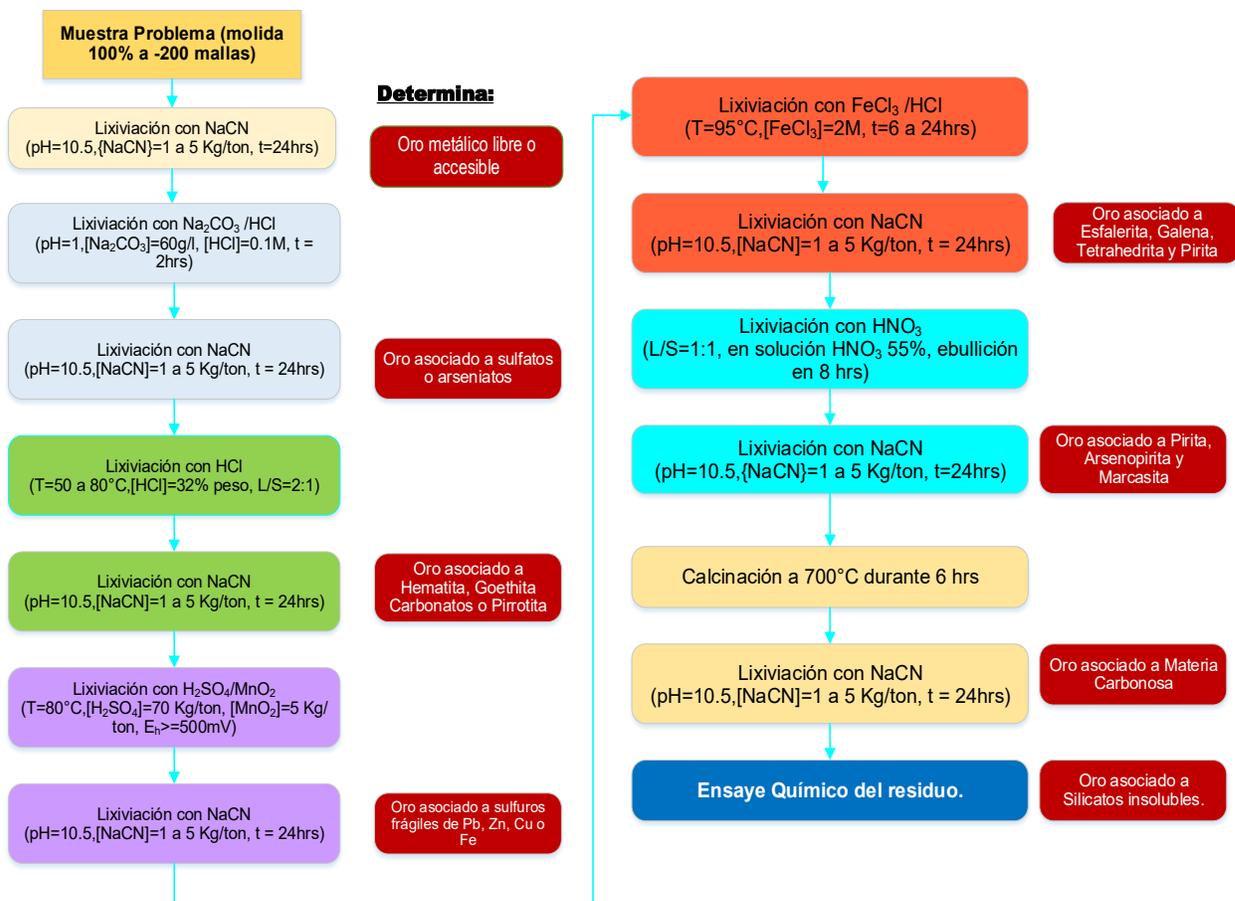


Figura 2.4.- Metodología diagnóstica o prueba secuencial para menas de oro propuesta por Lorenzets (Lorentzen, 1995).

El segundo caso corresponde a un esquema de pruebas encaminadas a caracterizar química, física y mineralógicamente la muestra de oro, realizar una cianuración convencional, en caso de que la mena presente baja recuperación diseñar un esquema de experimentación con vistas a mejorar la recuperación, ello con base a la información definida.

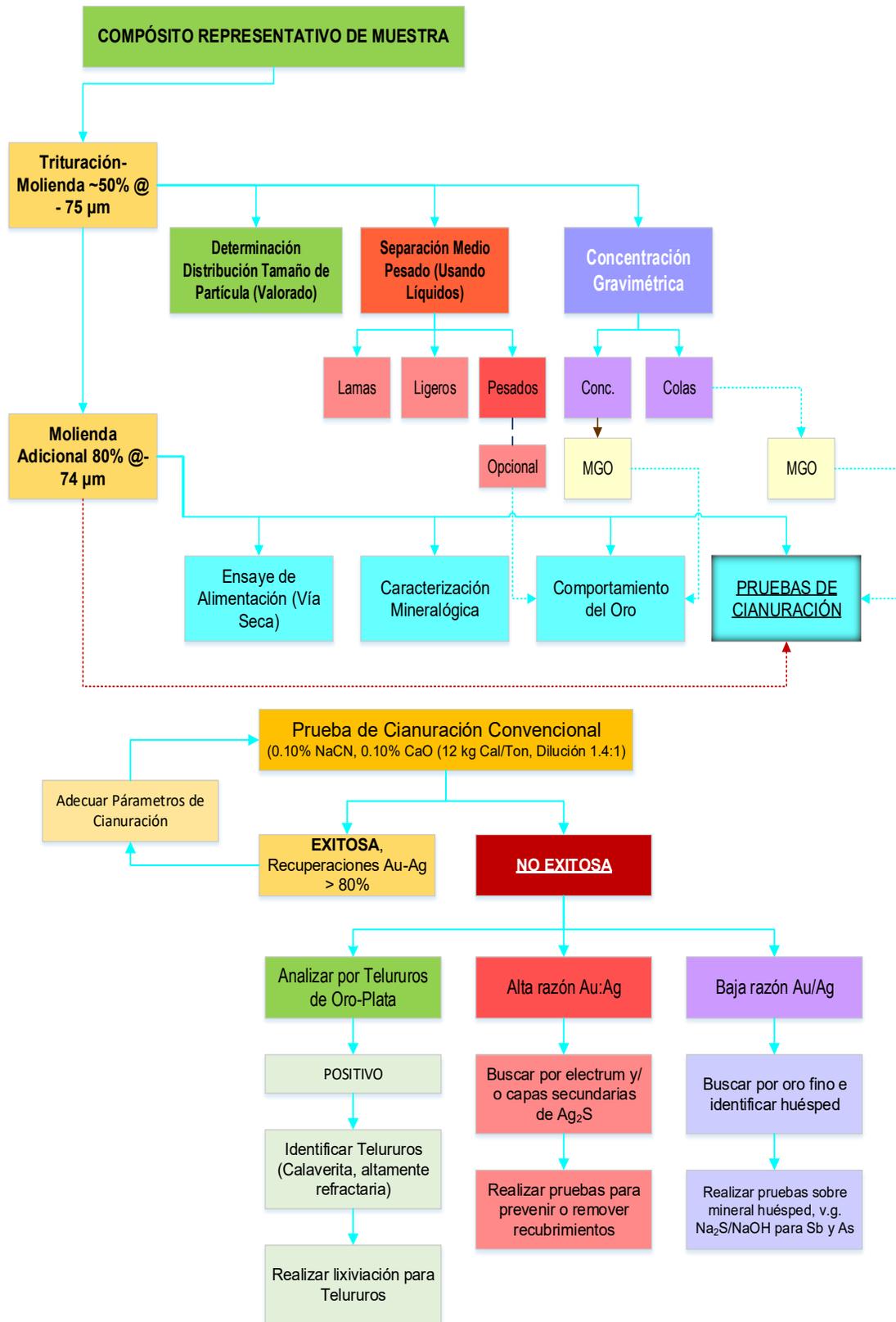


Figura 2.5.- Diagramas de flujo del trabajo microanalítico y experimental a realizar sobre menas de oro con la finalidad de complementar su caracterización.

CAPÍTULO 3

MARCO TEORICO

El oro íntimamente asociado con sulfuros de hierro y/o arsénico, el cual identificamos como mineral refractario, requiere de pretratamientos y largos periodos de lixiviación y, desgraciadamente de no ser conducidos adecuadamente pueden resultar en baja recuperaciones de oro.

Algunas mineras mexicanas que han desarrollado proyectos de concentración de piritas auríferas recuperan este último mediante molienda ultrafina seguida por cianuración, p.e. proyecto de Piritas de Fresnillo Plc. El concentrado de piritas-oro de Minera Peñasquito presenta mayores complicaciones, ya que, además de occlusión de oro en pirita, posee materia carbonosa y una fracción del oro se encuentra en la forma de telururos, solo el 45-47% es extraído por cianuración después de una molienda ultrafina, debido a lo anterior es muy probable que el pretratamiento a que se someta el concentrado lo sea una tostación seguida de cianuración (*Adams, 2016*).

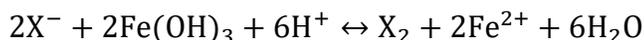
En las situaciones en que el oro se concentra en la arsenopirita p.e. Minera Williams, las alternativas que permitirían su extracción se asociarían a pretratamientos de tostación, alta presión oxidativa o biolixiviación seguidos de cianuración. No obstante, el alto impacto ambiental y toxicidad del arsénico, costo de pretratamiento, y capacidad mínima en cada pretratamiento pueden hacer no-viables su aplicación. Pese a lo anterior, el alto precio del oro (1767 USD/onza) y la esperanza del surgimiento de nuevos métodos o tecnologías, continúan motivando el tratamiento de residuos de operaciones pasadas que contienen oro asociado a piritas-arsenopiritas en cantidades apreciables, díganse 2.5-5.0 g Au/Ton.

3.1.- Pirita (FeS₂)

Los minerales sulfurados como la pirita se encuentran frecuentemente asociados al oro, la practica usual, para extraer el oro de este tipo de menas, consiste en moler finamente o tostar a temperatura que sobrepasan 500 °C, con la finalidad de oxidar los sulfuros. Desafortunadamente las operaciones de tostación usualmente hacen insoluble una porción de oro, la oxidación acuosa a alta presión ofrece un método alternativo al de tostación para descomponer los sulfuros y dejar un residuo, del cual el oro puede removerse más fácilmente mediante tratamiento posterior con cianuro (*Arias Arce, Coronado Falcón et al., 2005*).

3.1.1.- Mecanismo de flotación

Cuando la pirita se expone al oxígeno, se oxida generándose oxihidróxido de fierro en su superficie, de tal manera que no puede ser colectada con colectores sulfhídricil. Cuando la superficie de la pirita no está oxidada, flota sin necesidad de colectores. Esta flotabilidad natural se pierde con la oxidación de la pirita. El mecanismo de adsorción de colectores sulfhídricos en la superficie de la pirita con oxi-hidróxidos de fierro es por oxidación del ion colector a su dímero, p.e. xantato a dixantógeno, este dímero convierte hidrofóbica la superficie de la pirita. La reacción de oxidación del ion colector está acompañada de una reacción de reducción de los oxihidróxidos de fierro (*López Valdivieso y Reyes Bahena, 2005*):



El mecanismo de adsorción de los colectores sulfhídricos sobre la pirita, tomando como modelo al ión xantato, se muestra en la Figura 3.1. Asimismo, la flotabilidad de la pirita en función del pH empleando varias concentraciones de etil xantato se presenta en la Figura 3.2. A bajas concentraciones de colector, la flotabilidad decae entre el pH 5 a 9, esto debido a la alta densidad superficial que presentan los oxihidróxidos de hierro. A valores mayores de 12 pH la flotabilidad se reduce debido a la inestabilidad del dimer dioxantógeno.

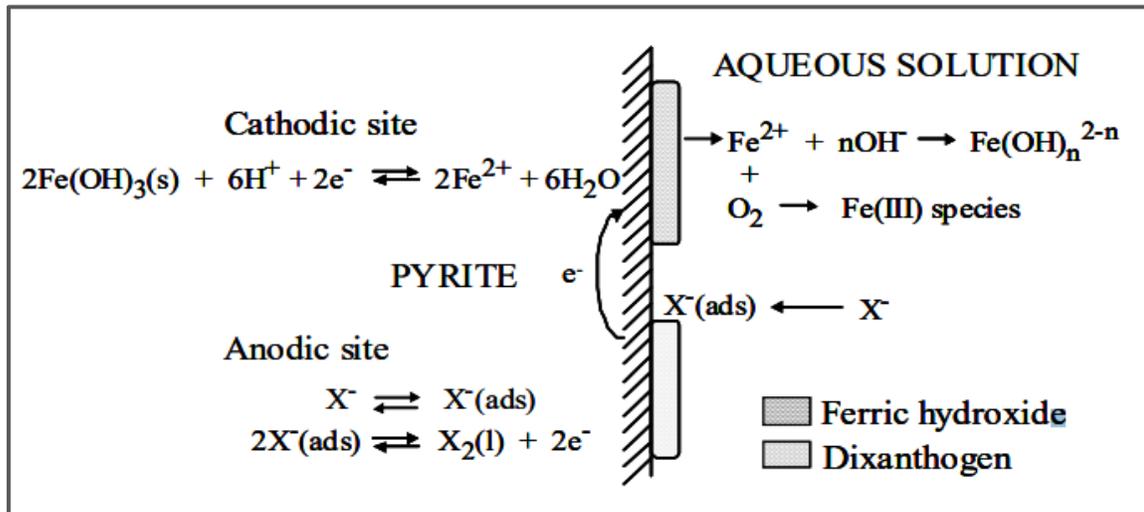


Figura 3.1.- Esquema de absorción de colectores sulfhídricos sobre superficie de pirita. (López Valdivieso y Reyes Bahena, 2005).

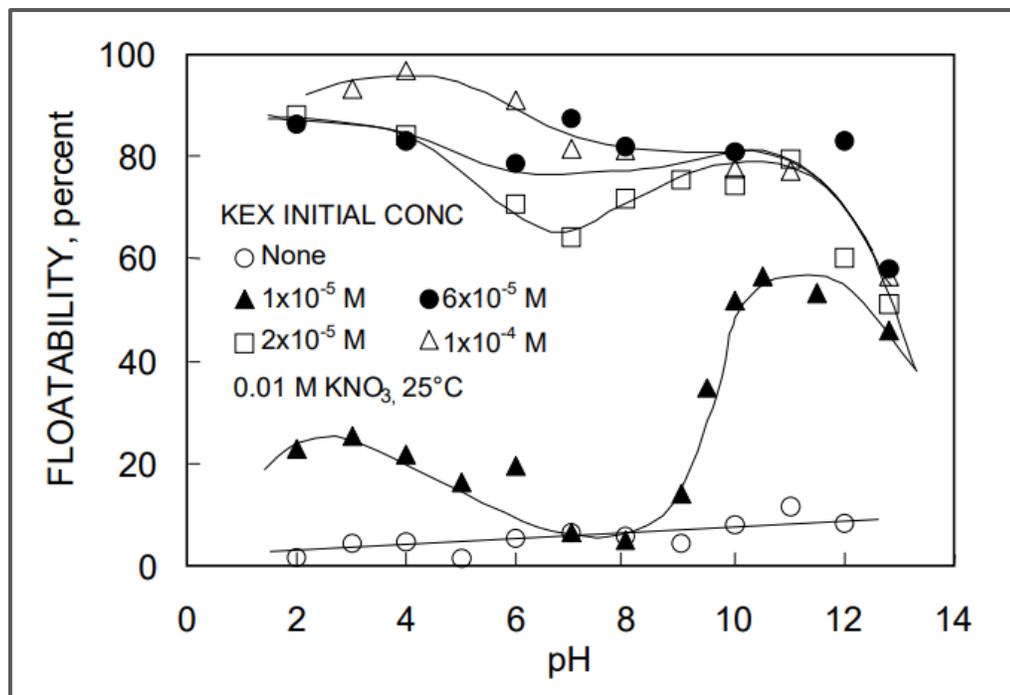


Figura 3.2.- Flotabilidad de la pirita en función al pH a varias concentraciones de colector Xantato Etilico de potasio (López Valdivieso y Reyes Bahena, 2005).

En las ilustraciones anteriores la adsorción de colectores sulfhídricos va acompañado por la producción de especies de Fe (II). Por lo que, es necesario disminuir la dosificación del colector para flotar la pirita mientras más larga sea el grupo alquilo, como se aprecia en la Figura 3.3.

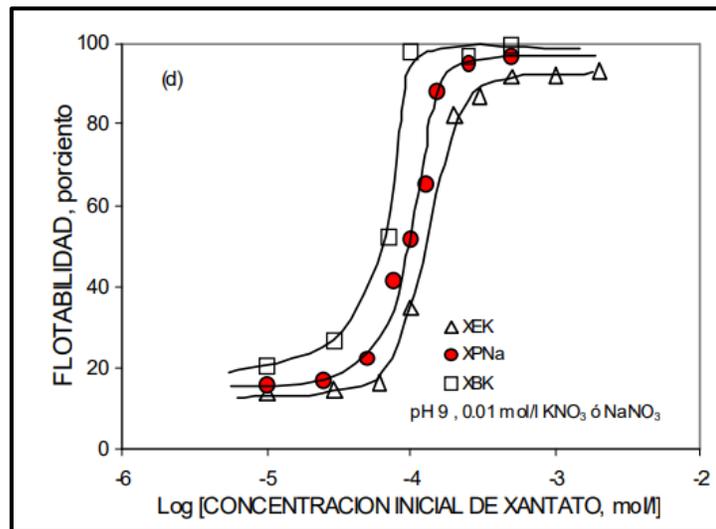


Figura 3.3.- Flotabilidad e pirita en función a la concentración inicial de xantato etílico, propílico y butílico a pH 9 (López Valdivieso y Reyes Bahena, 2005).

Los colectores sulfhídricos del tipo xantato con grupos alquílicos de cadena larga, no solo flotan la pirita a menores dosificaciones, además lo hacen a un valor de pH más alto, esto debido a la estabilidad de su dímero.

En la Figura 3.4 se observa la flotabilidad de pirita a diversos pH's y algunos colectores sulfhídricos, mostrándose que el xantato isoamílico flota la pirita a un valor de pH más alto que el etílico, el ditiocarbamato y el ditioposfato.

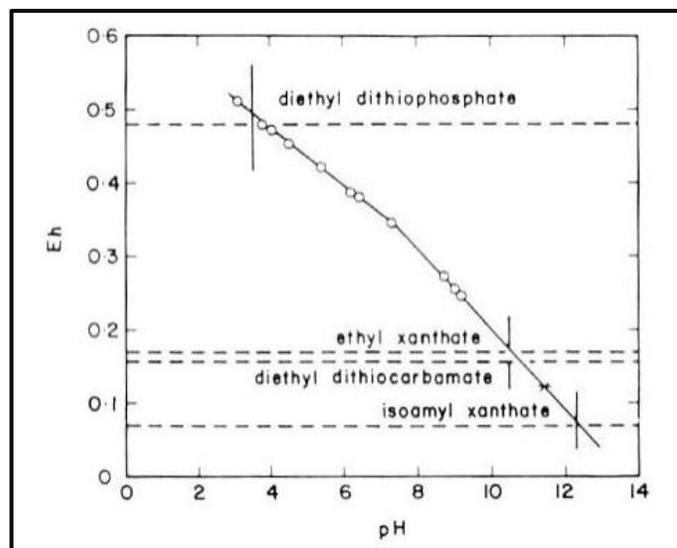


Figura 3.4.- Potencial de reposo de electrodos de pirita(círculos), potencial reversible de formación del dímero de los colectores xantatos, ditiocarbamatos y ditioposfatos y el pH se máxima flotación de pirita (líneas verticales) (Woods, 1988).

3.1.2.- Depresión de pirita

El ambiente alcalino favorece la depresión de ciertas especies como la pirita. Los depresores comúnmente usados son cal y cianuro de sodio. Al adicionar cal a los procesos de flotación se ajusta el pH, cambiando las propiedades electroquímicas de la pulpa y así se logra una mejor acción de los reactivos espumantes y colectores. El cianuro de sodio es un depresor de la pirita que afecta en menor grado a la mayoría de los sulfuros.

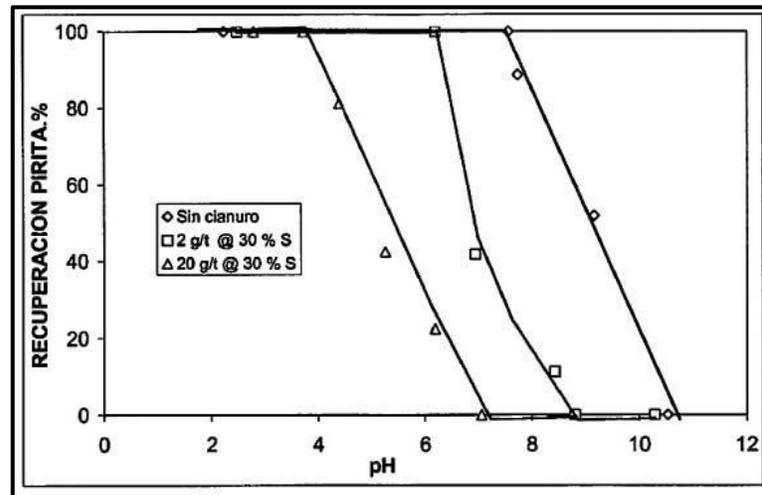


Figura 3.5.- Efecto de la dosificación de cianuro de sodio sobre la recuperación de pirita en función al pH de la pulpa.

Considerando la Figura 3.5 se pueden definir estrategias para una flotación selectiva en función del pH de operación y la dosificación de cianuro de sodio. La pirita no flota arriba de pH 7 con una dosificación de 20 g/Ton.

3.2.- Arsenopirita (FeAsS)

La arsenopirita, es uno de los minerales sulfurosos más comunes que contiene arsénico. Con frecuencia, este mineral se encuentra asociado con oro, la forma en que este último se encuentra asociado a la arsenopirita es generalmente en fracturas o vetas que presenta el mineral.

El procesamiento de estos minerales requiere de un pretratamiento para destruir la matriz sulfurosa que consiste en romper la estructura del cristal y liberar el oro al remover al azufre y el arsénico a través de una oxidación. Al igual que la pirita el método utilizado es la obtención de un concentrado por flotación, seguida de una oxidación por tostación y finalizar con el proceso de cianuración. En la actualidad, además de la tostación; la cual ha visto grandes desarrollos en hornos, introducción de oxígeno, así como en la colección y limpieza de gases, se tienen alternativas hidrometalúrgicas de alta presión que presentan una buena opción para la oxidación de minerales refractarios asociados a arsenopirita (Thomas y Cole, 2016).

3.2.1.- Mecanismo de flotación

Ojeda y col. (2001), investigaron la flotación de arsenopirita con xantato isopropílico de sodio, definiendo los mecanismos que controlan este proceso y definieron las condiciones más

apropiadas de operación, para promover la flotación de arsenopirita en el procesamiento de menas de sulfuros polimetálicos (Ojeda Escamilla, López Valdivieso et al., 2001).

Durante su investigación, el xantato isopropílico de sodio usado; grado comercial, se purificó por disolución en acetona y precipitación en éter comercial, el pH fue regulado con soluciones de ácido nítrico e hidróxido de sodio. El xantato isopropílico mostró ser favorable a valores de pH menores de 11 y altas concentraciones de colector, su adsorción sobre la superficie de arsenopirita está acompañado por una reacción de oxidación del xantato y una reacción de reducción de oxígeno. En Figura 3.6 se ha graficado el potencial de reposo de arsenopirita en función del pH.

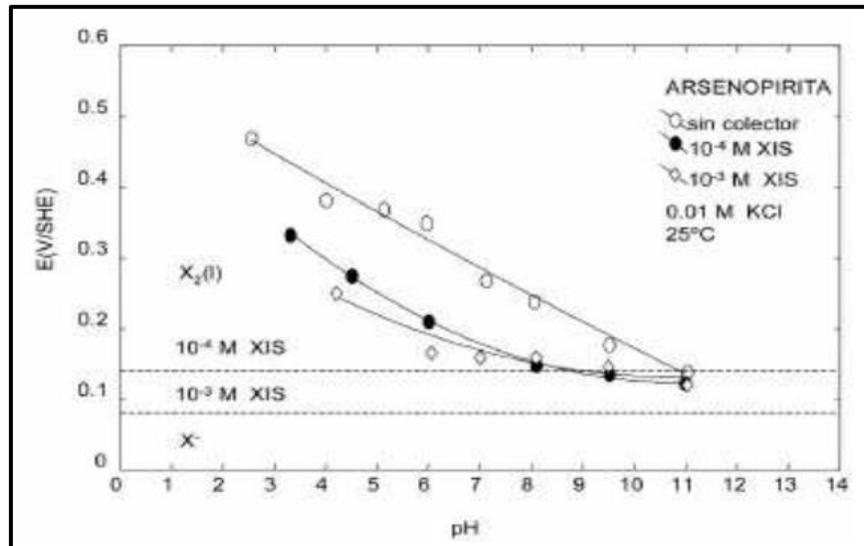


Figura 3.6.- Potencial en reposo de arsenopirita en función del pH en ausencia y presencia de Xantato isopropílico de sodio (Ojeda Escamilla, López Valdivieso et al., 2001).

La Figura 3.6 muestra que la formación de dixantogeno, bajo condiciones favorables en la superficie de la arsenopirita, lo es a través de la oxidación del xantato y que, aumentando la concentración del colector se aumenta el rango de pH para la formación de dixantogeno, el cual está limitado a un pH 11, más allá de este último valor la oxidación superficial de arsenopirita prevalece sobre la oxidación del xantato.

3.2.2.- Depresión de arsenopirita

En su depresión es común el uso de agentes oxidantes como: peróxido de hidrógeno (H₂O₂), permanganato (KMnO₄), hipoclorito de sodio (NaOCl), entre otros, para prevenir su flotación con colectores xantato, ello basado en la formación de hidróxidos de hierro y arseniatos sobre la superficie mineral, que frenan la reacción electroquímica de oxidación del xantato.

La oxidación de la arsenopirita usando peróxido de hidrogeno se da en los valores de pH's de 6 y 11. En la Figura 3.7 se observan los valores de potencial de reposo en función del pH para la arsenopirita oxidada en pH's de 6 y 11, en tiempos variables de 5, 15 y 30 min.

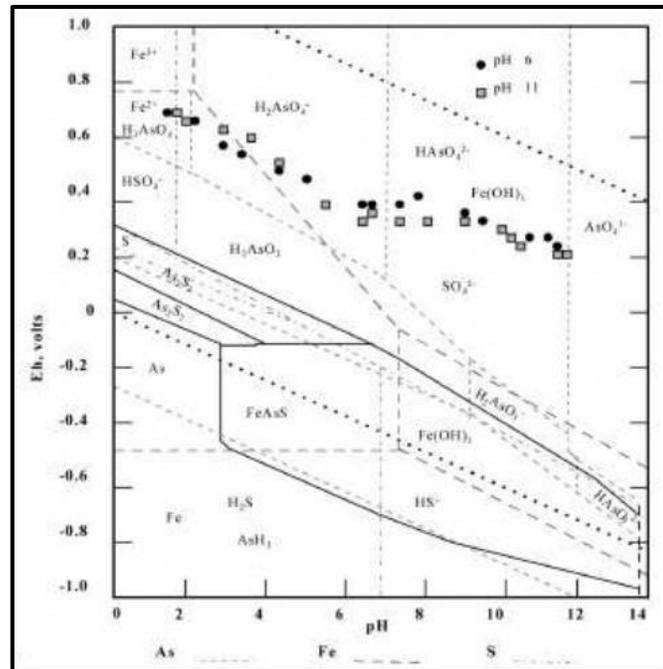


Figura 3.7.- Diagrama Eh-pH para arsenopirita. Los círculos llenos indican el valor del potencial de oxidación de arsenopirita a pH de 6 y 11, con 2×10^{-4} M H_2O_2 (Ojeda Escamilla, López Valdivieso et al., 2001).

Obsérvese que los valores de Eh son más anódicos y se encuentran en las regiones de Eh-pH donde las especies de arsénico, azufre y hierro están en su estado de máxima oxidación, indicando la formación de nuevas especies.

3.3.- Métodos de separación pirita-arsenopirita

Cada día, la explotación de metales preciosos como el oro y plata se torna más complicada, su asociación y complejidad mineralógica hace se comporten como especies refractarias. No obstante, a la par de esta disminución y complejidad, se observa un gran desarrollo en nuevos reactivos, mejores equipos de proceso y control instrumental, asimismo la investigación y propuesta de alternativas de tratamiento hacen posible su tratamiento. Estas nuevas propuestas casi invariablemente se constituyen considerando aspectos como: menor impacto al medio ambiente, mejorar recuperación y por su supuesto costo competitivo.

Así y con relación a la separación *pirita-arsenopirita* de sus concentrados bulk, la última década ha visto propuestas tales como: humeato de sodio (HA), peróxido de hidrogeno (H_2O_2), dióxido de cloro (ClO_2), hipoclorito (ClO^-) entre otros. Sales inorgánicas y reactivos orgánicos, aducen proporcionar resultados favorables, procesos simples y controlables, los que pudieran ser de interés para las industrias minero-metalúrgicas.

3.3.1.- Separación de pirita y arsenopirita usando carbonato de sodio (Na_2CO_3) y humeato de sodio (HA).

Industrialmente, la separación pirita-arsenopirita es complicada debido a sus comportamientos similares. El uso de carbonato de sodio (Na_2CO_3) y humeato de sodio (HA) como depresores

han llamado la atención de investigadores al no ser tóxicos, ambientalmente amigables y económicos.

Liu y col., se centraron en combinar el humeato-carbonato de sodio como depresores de la arsenopirita, la eficacia de la combinación fue constatada mediante mediciones electroquímicas, potencial zeta, análisis de capacidad de adsorción y microflotación. En el estudio se utilizaron muestras de pirita y arsenopirita de alta pureza de la provincia de Yunnan, China, con distribuciones de tamaño de partícula de $-38+75 \mu\text{m}$ para las pruebas de flotación y $-5 \mu\text{m}$ para el análisis de potencial zeta. Los reactivos utilizados lo fueron xantato butílico de sodio ($\text{NaBX} > 85\%$ de pureza) de grado industrial como colector, metil-isobutil-carbinol (MIBC) y aceite de pino como espumantes. Hidróxido de sodio NaOH y HCl como reguladores de pH, activador sulfato de cobre (CuSO_4) y como depresores Na_2CO_3 y HA (Liu, Li et al., 2020).

Las primeras pruebas de microflotación se realizaron en una celda con volumen de 40 mL, flotándose cada vez un solo mineral, 2.0 g de pirita o arsenopirita en 40 mL de solución. De acuerdo con la Figura 3.8 (a) se puede leer que, después de agitar por un minuto se agregan los reactivos a intervalos de 2 minutos cada uno. Posteriormente, se flota durante dos (2) minutos, al término, concentrado y colas son filtradas y secadas.

En las segundas pruebas de microflotación los minerales son mezclados, 3 g de mezcla (2 g de pirita y 1 g de arsenopirita), integradas las masas, fueron agregados los reactivos y se flotó. Además, se realizó una prueba cíclica, ello para corroborar si el método será viable a nivel industrial, la Figura 3.8 (b) muestra el diagrama de esta última prueba.

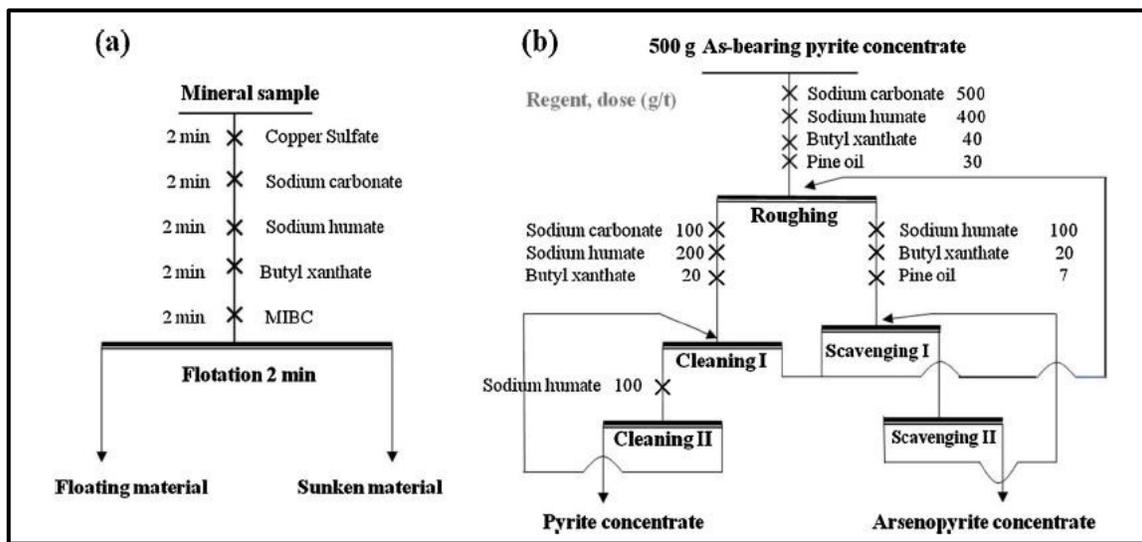


Figura 3.8.- (a) Diagrama de flujo de la prueba de microflotación, (b) Diagrama de flujo de la flotación real del mineral (Liu, Li et al., 2020; Ruizing, Jialei et al., 2020).

La combinación de estos depresores observó en el concentrado altas recuperaciones de pirita y bajas de arsenopirita. La Figura 3.9 muestra que en el intervalo de concentración de humeato de sodio de (HA) de 0 a 50 mg/L, la combinación mostró ventajas para la separación por flotación, es decir alta depresión de arsenopirita y buena selectividad hacia la pirita.

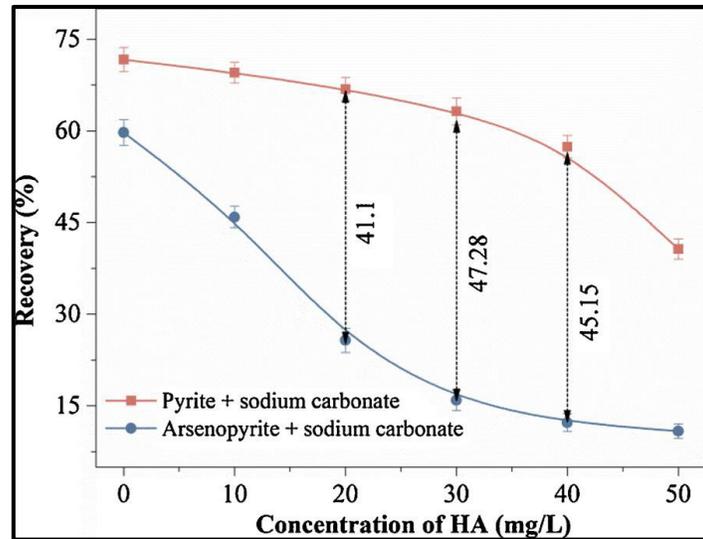


Figura 3.9.- Recuperación por flotación de pirita y arsenopirita en presencia de iones de cobre y carbonato de sodio en función de la concentración de humeato de sodio ($\text{NaBX} = 10 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$; $\text{C(MIBC)} = 10 \text{ mg/L}$; $\text{C}(\text{Cu}^{2+}) = 5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$; $\text{C}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 30 \text{ mg/L}$; $\text{pH}=8.5$ (Liu, Li et al., 2020).

La Figura 3.10 muestra un concentrado de pirita obtenido, grado de 49.85% de azufre (S), 3.84% de As y recuperaciones de 50.73% de S y 12.11% de As. Por otro lado, la arsenopirita obtenida contiene 41.19% en peso de S y 23.72% en peso de As, lo que indica una recuperación de 49.27% de S y 87.89% de As. En consecuencia, la combinación de depresores Na_2CO_3 -HA puede emplearse para la separación de pirita y arsenopirita.

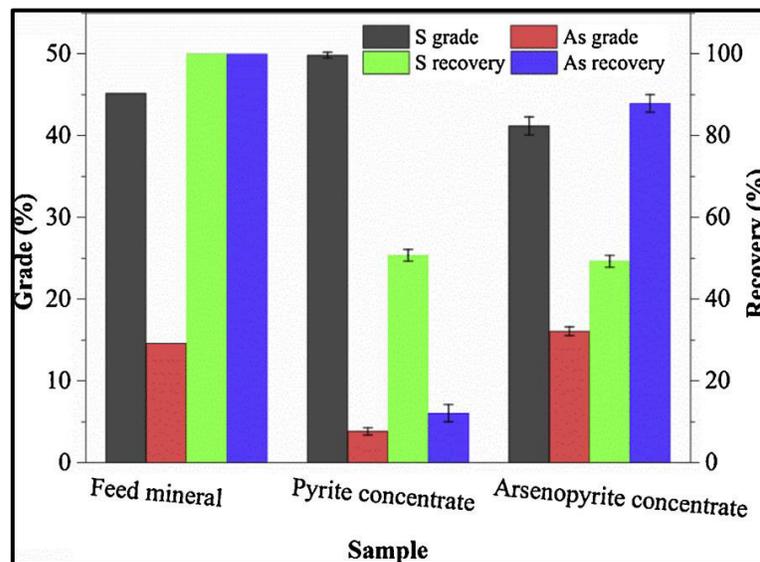


Figura 3.10.- Resultado de la separación por flotación de la pirita y arsenopirita (Liu, Li et al., 2020).

Mediciones de potencial zeta; extensamente usadas en las investigaciones de flotación, mostraron que el humeato imparte una carga más negativa a las especies, lo que sugiere una fuerte interacción química entre el primero y pirita/arsenopirita. Ahora bien, esta disminución es mayor en la arsenopirita que en la pirita, lo que indica que la adsorción es selectiva. Además,

las mediciones de la capacidad de adsorción de humeato en presencia de carbonato de sodio, mostraron que, la presencia de carbonato de sodio mejora la adsorción de HA sobre la arsenopirita, reduciendo la correspondiente sobre pirita, de aquí la gran ventaja de combinar estos reactivos como depresores en un sistema ambientalmente amigable y confiable en la separación de estas especies (*Ruizing, Jialei et al., 2020*).

3.3.2.- Separación diferencial de pirita y arsenopirita con xantato amílico de potasio (PAX) como colector y peróxido de hidrógeno como agente oxidante.

El uso de peróxido de hidrógeno como alternativa para la flotación diferencial de pirita/ arsenopirita, con vistas a procesar uno de estos; el que se encuentre asociado al oro, por vía hidrometalúrgica, promete ahorro en costos de reactivos y consumo de energía, a la par con un mayor rendimiento y eficiencia en el tratamiento de las aguas usadas en el proceso, esto último en contraste con alternativas que usan oxidantes como el permanganato de potasio, cloro, entre otros (*Subramanian, Connelly et al., 2005; Dong, Zhu et al., 2019*).

Anteriormente se explotaban sutiles diferencias entre pirita y arsenopirita para su separación, actualmente esto ha cambiado a variables que incidan en la extensión de la oxidación mineral con base a sus diferencias en estructura cristalina. Lo anterior ha permitido demostrar que tanto el arsénico (As) como el hierro (Fe) de la arsenopirita son más reactivos que los de la pirita, diferencia que puede aprovecharse en su flotación selectiva. Trabajo reciente, mostró mayor selectividad del peróxido de hidrógeno en comparación a permanganato o dicromato de potasio en la depresión de la arsenopirita después del tratamiento ácido.

La voltamperometría cíclica demostró que, la oxidación del colector a especies de monotiocarbonato en presencia de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) es más rápida en arsenopirita que en pirita. La depresión de arsenopirita en presencia de peróxido de hidrogeno podría estar relacionada con un aumento en la oxidación superficial del mineral o la oxidación del colector adsorbido a formas hidrofílicas.

El estudio con H_2O_2 , utilizó muestras de mineral de pirita y arsenopirita de Goediscoveris Australia, su composición química, determinada usando Espectrometría de Masas de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS) es listada en Tabla 3.1 (*Forson, Zanin et al., 2021*).

Tabla 3.1.- Composición elemental de pirita y arsenopirita (*Forson, Zanin et al., 2021*).

Elementos	Fe	S	As	Si	Cu	Pb	Al	Mg	Zn
Pirita	44.23	48.57	0.03	0.47	0.26	0.11	<0.02	<0.01	0.13
Arsenopirita	32.9	16.3	39.8	3.18	0.26	1.1	0.4	0.4	0.72

El estudio de flotación fue conducido sobre fracciones de 5 gramos de -75+38 μm pirita y arsenopirita, las pruebas se realizaron a concentraciones de 2% en una celda IMN, los tiempos de acondicionamiento de prueba fueron de 30 minutos, ello con la finalidad de lograr una gran extensión en la oxidación. Para colector y espumante se dieron 5 y 2 minutos de acondicionamiento, enseguida cada mineral fue flotado por 10 minutos con 1.5 L/min de aire y 720 rpm. Las pruebas con mezclas se realizaron con proporciones 1:1 de pirita a arsenopirita. Los reactivos utilizados fueron xantato amílico de potasio (PAX) como colector, metil isobutil

carbinol (MIBC), ambos de grado industrial con pureza superior a 96%, Di-isobutil ditionofosfafo de sodio (DTP-Na) 60 % de ingredientes activos. Los modificadores de pH, ácido sulfúrico (H_2SO_4) e hidróxido de sodio (NaOH) fueron grado analítico, por último, todos los experimentos se realizaron con agua desmineralizada y peróxido de hidrógeno como oxidante (Forson, Zanin et al., 2021).

A la mezcla de pirita y arsenopirita se le analizó su implicación en la selectividad por el efecto del peróxido de hidrógeno en la separación de estos dos minerales se varió la concentración del oxidante entre 0.5 a 5 kg/t antes de adicionar el colector. Se analizaron los concentrados y las colas para determinar la velocidad de flotación.

Las superficies de pirita y arsenopirita, acondicionadas en agua con y sin peróxido de hidrógeno y colector, fueron analizadas por espectroscopia de rayos X (XPS) para determinar las especies formadas bajo estas condiciones.

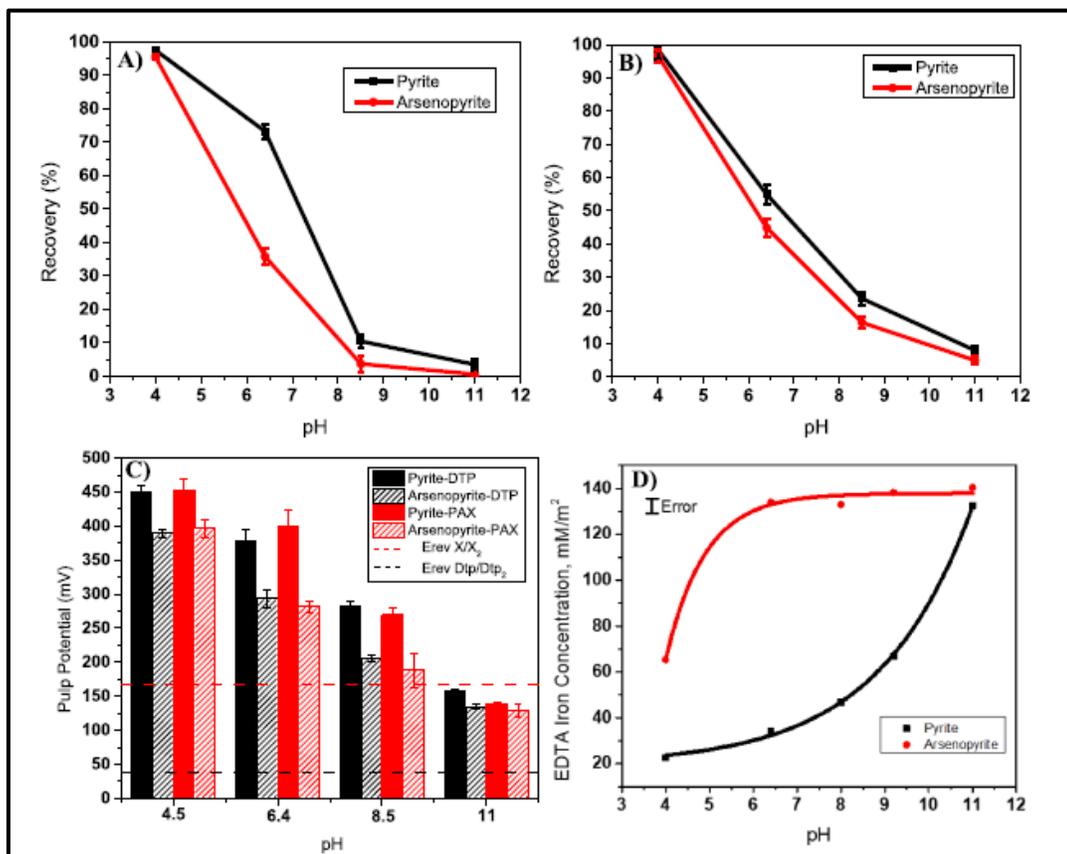


Figura 3.11.- Flotación de pirita y arsenopirita en función del pH usando 30 g/Ton de A) DTP B) PAX. La gráfica de pH de pulpa registrado y el potencial reversible calculado se muestran en C) para comparación y D) presenta la extracción con EDTA del Fe de la superficie mineral vs. pH. (Forson, Zanin et al., 2021)

Las Figuras 3.11 A) y B) muestran la influencia del pH de la pulpa de acuerdo con el tipo de colector usado contra la recuperación de arsenopirita, observándose que las mayores recuperaciones de pirita y arsenopirita se tienen en condiciones ácidas, a pH mayores a 4 se presenta una disminución en las recuperaciones. El uso de DTP como colector propicia una

mayor depresión de la arsenopirita en comparación a la pirita. El aumento de pH de la pulpa se atribuye a la oxidación superficial, dándose cuando el potencial de oxidación de la pulpa supera los valores para la formación de ditiofosfatógenos y dixantógeno. En la Figura 11 C) se observan los potenciales redox de la pulpa durante la flotación de pirita y arsenopirita con el uso de los colectores DTP y PAX, a pH 11 los potenciales son menores de los demás registrados. Por su parte, la ilustración 11 D) muestra un mayor aumento en la concentración de Fe en EDTA sobre arsenopirita que sobre pirita, lo que refleja la formación de hidróxido de hierro sobre la superficie conforme el pH aumenta. Lo anterior concuerda con lo observado, es decir a altas recuperaciones corresponden bajas oxidaciones (*Forson, Zanin et al., 2021*).

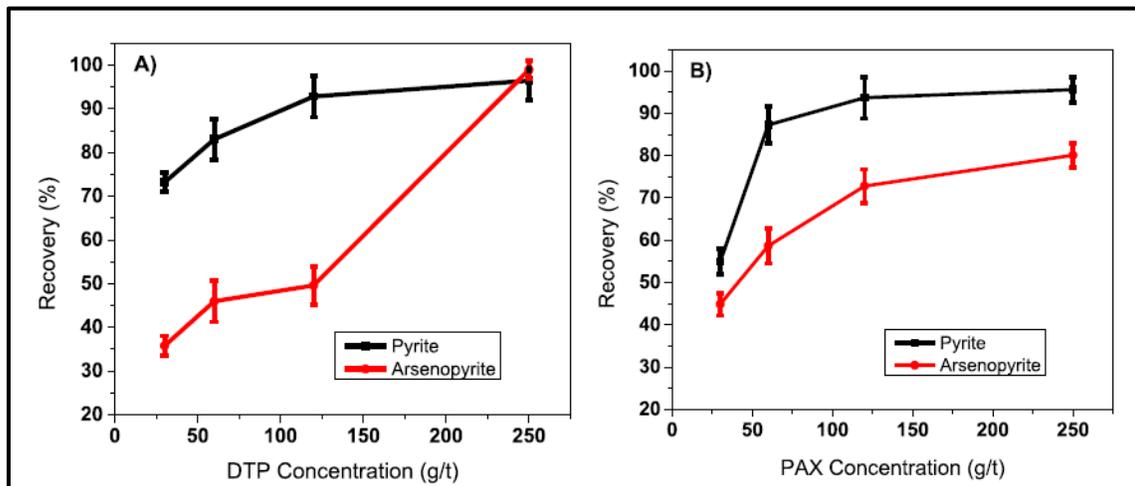


Figura 3.12.- Efecto de A) DTP y B) Concentración de PAX sobre la flotación de pirita y arsenopirita a pH 6.4 (*Forson, Zanin et al., 2021*).

La Figura 3.12 A) muestra el efecto de los colectores DTA y PAX a dosificaciones de 30, 60, 120, 250 g/Ton, todas ellas a pH 6.4, la mayor recuperación se observa a la mayor adición de reactivo, no obstante, debe recordarse que, a mayor dosificación de colector, será necesario un tratamiento para restaurar la flotabilidad de la arsenopirita oxidada. En la gráfica B) se observa una recuperación considerable a la concentración de 120 g/Ton de Xantato amílico de potasio (PAX).

El efecto del peróxido hidrógeno sobre el grado de oxidación de la superficie del mineral, ver Figura 3.13, se estudió variando su dosificación, para enseguida valorar su efecto sobre la extensión del hidróxido de hierro superficial. Al aumentar la dosificación de peróxido de hidrógeno a 0.5 kg/Ton, hubo un aumento en el hierro extraíble con EDTA en la superficie de pirita. Curiosamente, el aumento en la concentración de peróxido condujo a una caída en el hierro extraíble con EDTA de la superficie de pirita, lo que sugiere una reducción de la especie de hidróxido de hierro. A partir de la adición de 2 kg/Ton de H₂O₂ y superiores, se revierte el proceso de oxidación, este comportamiento podría ser atribuido a reacciones catalíticas complejas que pueden ocurrir entre el óxido de hierro y peróxidos de hidrógeno a un pH circumneutral, es decir aproximadamente neutral.

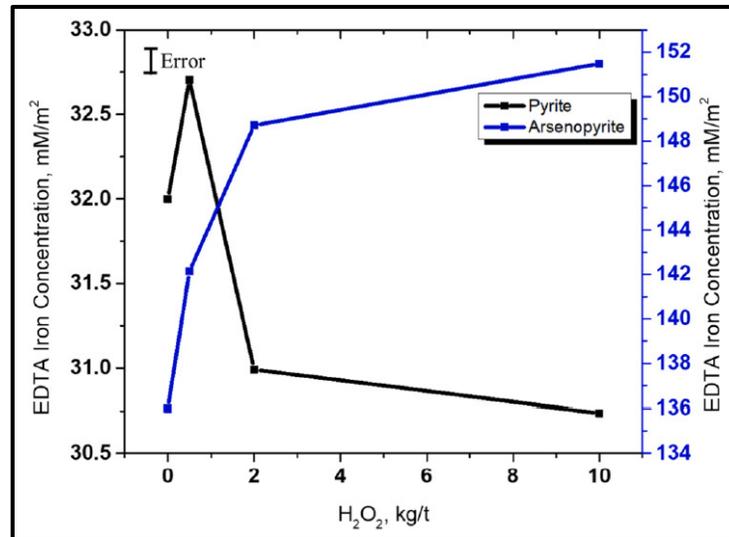


Figura 3.13.- Efecto de la concentración variable de peróxido de hidrógeno de pirita y arsenopirita en superficie de oxidación (Forson, Zanin et al., 2021).

No menos importante es la influencia de la secuencia de adición reactivos, la adición de peróxido de hidrógeno y colector pueden jugar un papel importante en la adsorción del colector en la producción de sulfuros minerales, la formación de un revestimiento por el colector podría disminuir el ataque directo del peróxido de hidrógeno en la superficie del mineral y puede prevenir la extensa oxidación mineral y viceversa, lo que puede resultar en diferentes flotaciones.

Reconociendo la naturaleza compleja del proceso de flotación y separación de minerales casi idénticos, el mecanismo de depresión de la arsenopirita en presencia de una concentración relativamente baja de peróxido de hidrógeno se muestra en la Figura 3.14.

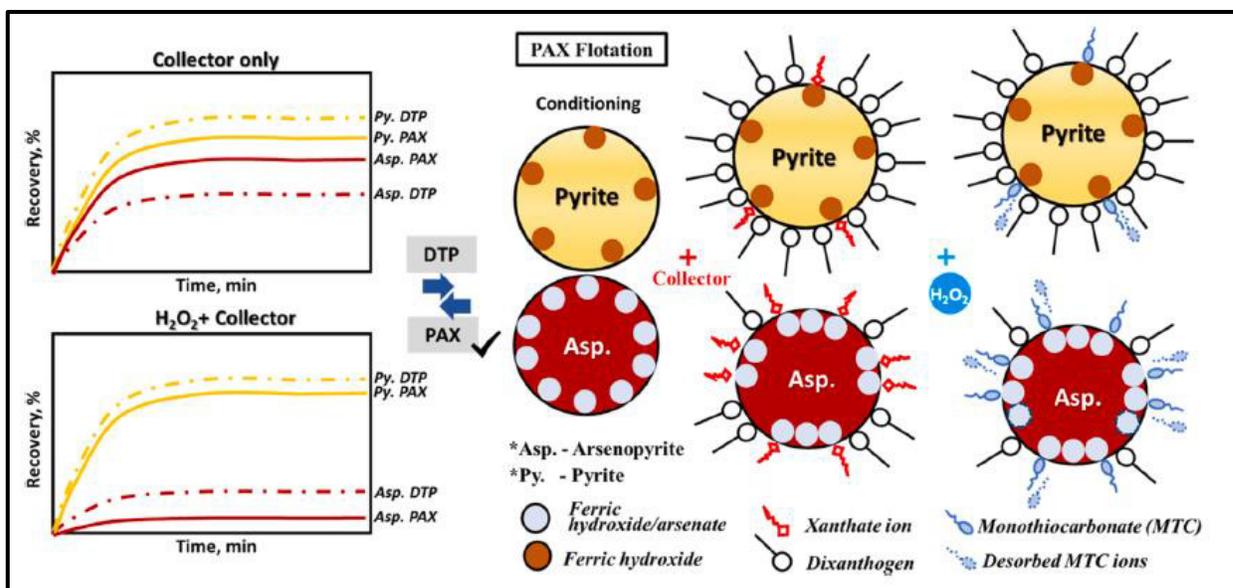


Figura 3.14.- Representación esquemática del efecto del tipo colector y H₂O₂ sobre la depresión de la arsenopirita y la flotación de pirita.

La adsorción del colector en la pirita se produce como dixantógeno, mientras que sobre la superficie de la arsenopirita se oxida en menor grado, los iones de xantato se adsorben preferentemente además del dixantogeno. La adsorción de dixantógeno se produciría en parches sobre la superficie del mineral desnudo, a diferencia de la superficie oxidada que se mostró de mayor extensión en arsenopirita que en pirita. (Forson, Zanin et al., 2021)

Resumiendo, este estudio definió la flotación diferencial de pirita y arsenopirita por tipo de colector, adición de peróxido de hidrógeno, pH de la pulpa, especies de oxidación de la superficie mineral y concentración de colector. La flotación de la pirita y arsenopirita disminuyeron con el aumento del pH de la pulpa, lo anterior independientemente del tipo de colector, esto debido al aumento en la concentración de las especies de oxidación.

Una controlada y cuidadosa adición de peróxido de hidrógeno a la alimentación de minerales genera la depresión de la arsenopirita mientras que la pirita flota. En la presencia de peróxido de hidrógeno como oxidante, el Xantato amílico de potasio (PAX) supero la eficacia de DTP-Na con condiciones de flotación, tales como: 120 g/Ton de colector, pH 6.4 y 2 kg/Ton H_2O_2 , bajo estas condiciones se obtuvieron recuperaciones de 63.1 % y 5.1 % para pirita y arsenopirita, respectivamente. La depresión de arsenopirita observada puede mantenerse aun cambiando la secuencia de adición de reactivos; esto se atribuye a una reacción de oxidación de la arsenopirita más lenta en comparación con la pirita.

La adición de peróxido de hidrógeno en conjunto con un colector controlando potencial de oxidación (ORP) y pH pueden ser utilizados para lograr la selectividad en separaciones por flotación de estas especies minerales, el esquema puede ser aplicado a un concentrado de flotación bulk.

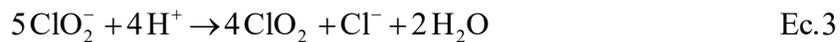
3.3.3.- Oxidación química de arsenopirita utilizando dióxido de cloro

En estudio reciente, un nuevo oxidante ecológico, dióxido de cloro (ClO_2), fue utilizado por primera vez como oxidante de arsenopirita en condiciones ácidas, ello previendo el bajo mercado y la necesidad de preservar y confinar la arsenopirita resultante durante los procesos de extracción del oro. El uso de pretratamientos oxidantes para minerales refractarios, los que incluyen: tostación, oxidación a presión, oxidación biológica, pese a los desarrollos y adelantos implementados en estos, p.e. uso de oxígeno, sistemas de limpieza y colección de polvos, a fin de hacerlos rentables, demandan concentrados de alta concentración o bien el tratamiento de altos tonelajes (Thomas y Cole, 2016; Zaizheng, Yimin et al., 2019).

El dióxido de cloro (ClO_2) es un fuerte oxidante gaseoso, su potencial de oxidación-reducción en una solución acuosa ácida es de 1.511 Voltios, ecuación Ec.1. En estudio previó se utilizó por primera vez el ClO_2 para la oxidación de la pirita en condiciones experimentales suaves, los resultados arrojaron que las eficiencias de oxidación de Fe y S en pirita podrían alcanzar 99.8% y 98.0% respectivamente.

La solubilidad de ClO_2 en agua es limitada (8.3 g/L a 20 °C y 10 kPa), por lo que es difícil preparar soluciones acuosas de dióxido de cloro concentradas y mantenerlas durante mucho tiempo, los cambios de temperatura pueden provocar la fuga de ClO_2 gaseoso del agua. Por lo anterior, el uso de clorito de sodio ($NaClO_2$) presenta una serie de ventajas: larga duración, se

puede conservar y transportar fácilmente. La adición de NaClO₂ sólido a la suspensión ácida de arsenopirita hace que la oxidación de la arsenopirita sea factible para fines prácticos, ya que el NaClO₂ reacciona con los iones de H⁺ para formar ClO₂, ecuaciones Ec.'s 2 y 3, mientras que el ClO₂ reacciona con la arsenopirita para formar iones de Fe³⁺, SO₄²⁻ y arseniato. La reacción redox también produce protones H⁺ y aumenta la acidez del sistema, que se genera por la acidificación de NaClO₂ y la formación de ClO₂ y por lo tanto se promueve a la oxidación de la arsenopirita.



En el curso de la investigación, la oxidación de arsenopirita por ClO₂ fue confirmada dando seguimiento a las concentraciones de Fe, As y ClO₂ en el líquido oxidante, así como los cambios de acidez, ver figura siguiente, Figura 3.15 (Zaizheng, Yimin et al., 2019).

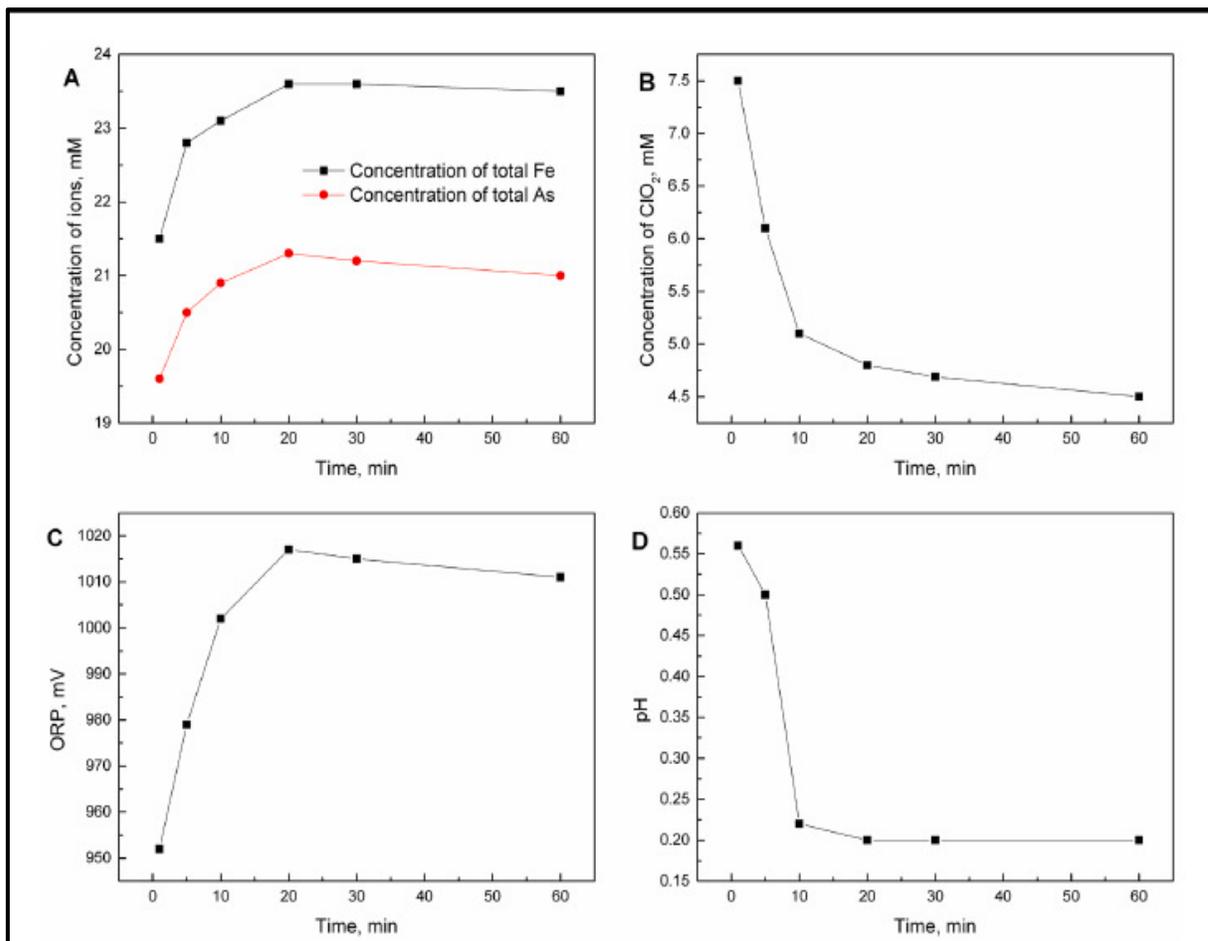


Figura 3.15.- (A) Cambios en concentración de iones Fe y As, (B) Concentración de ClO₂ (C) potencial de oxi-reducción (ORP) y (D) variación del pH en el líquido oxidante durante una hora (Dong, Zhu et al., 2019).

Las pruebas de oxidación se realizaron bajo el siguiente procedimiento, se pesaron 0.010 moles de arsenopirita añadiéndose a un matraz de tres bocas de 500 mL, enseguida se acondiciono la masa con agua desionizada, el matraz se sumergió en baño maría manteniendo una temperatura de 30 ° C y agitación constante. Electrodo de pH y ORP monitorearon los cambios de acidez, ácido sulfúrico (H_2SO_4) fue agregado hasta un volumen de 400 mL, una vez que se mantuvo el pH constante, se agregó clorito de sodio ($NaClO_2$) a la suspensión. Las eficiencias de oxidación de Fe y As en arsenopirita alcanzaron 94.25 % y 85.39 %, respectivamente. Al final de la reacción; bajo concentraciones de $NaClO_2$ y H_2SO_4 de 0.125 M, agitación por 1 hora a 30 ° C, tanto la acidez como el potencial de oxi-reducción del sistema aumentaron, y la concentración de ClO_2 disminuyó.

La Figura 3.15 muestra que el ClO_2 reacciona con la arsenopirita rápidamente, las concentraciones Fe y As en el líquido oxidante un minuto después de la adición de $NaClO_2$ al sistema son de 21.5 y 19.6 mM, respectivamente. Posteriormente, se observa un aumento hasta el minuto 20 y al cabo de 60 min en adelante se mantienen constantes. La Figura 3.15-B muestra que, la concentración de dióxido de cloro disminuyó continuamente. Por su parte la Figura 3.15-C indica que, el ORP del sistema aumento durante los primeros 20 minutos de la reacción y luego permaneció estable a aproximadamente 1015 mV. Finalmente, Figura3.15-D muestra que el pH del sistema aumento hasta 0.56 al inicio de la reacción redox y luego disminuyó a medida que se produjo la oxidación de la arsenopirita, de lo anterior podemos decir que $NaClO_2$ genero ClO_2 en la pulpa ácida.

Los análisis de composición química, difracción de rayos X, distribución de tamaño de partícula, y SEM, tanto al mineral de arsenopirita como a sus residuos oxidados, mostraron pequeños precipitados amorfos de los subproductos de oxidación, como: $FeAsO_4 \cdot 7H_2O$, H_3AsO_3 , y $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 7H_2O$. Los óxidos férricos drenados cubrían la superficie de la arsenopirita sin reaccionar a una concentración baja de H_2SO_4 que impidió continuar la reacción de oxidación-reducción. Al aumentar las concentraciones de H_2SO_4 y $NaClO_2$ las partículas más finas de arsenopirita se oxidaron primero, el ClO_2 erosiona gradualmente las partículas que no han reaccionado, hasta que se oxidan por completo. Como vemos de los resultados anteriores, la presencia de ClO_2 presenta gran ventaja, al ser una oxidante fuerte y amigable con el medio ambiente, toma un papel importante como un método para la extracción de metales preciosos en minerales refractarios como la arsenopirita.

3.3.4.- Flotación selectiva de pirita mediante uso de permanganato de potasio.

Los intentos de separar estos dos sulfuros han incrementado al pasar de los años y a la complejidad que presentan los yacimientos actuales, en 1944 American Cyanamid Company había desarrollado y patentado la adición de permanganato de potasio a suspensiones de pirita, pirrotita y arsenopirita con el propósito de lograr una separación de pirrotita de los otros sulfuros.

La Universidad de Columbia Británica en 1984 se refirió al uso de permanganato, peróxido de hidrógeno e hipoclorito para deprimir la arsenopirita y hacer flotar la pirita de forma selectiva. El efecto del pH en esta también se hizo destacar, sin embargo, no se proporcionó un procedimiento adecuado de adición del oxidante en un sistema industrial. El proceso de separación plantea la depresión de todos los sulfuros y posteriormente reactivar selectivamente

la pirita con un colector adecuado. La depresión total de sulfuros es lograda durante el acondicionamiento de la pulpa, al adicionar permanganato de potasio hasta alcanzar un potencial de oxi-reducción controlado, por una duración determinada, se airea la pulpa adicionada con una pequeña dosificación de espumante, se recogen los minerales flotados obteniendo así un concentrado más rico. La activación selectiva de la pirita se llevó a cabo mediante la adición del promotor di-sec-butil-ditiofosfato de sodio: Mercaptobenzo-tiazol sódico (A-404).

El uso de un electrodo redox, con el propósito de controlar con precisión la oxidación superficial de la arsenopirita es fundamental para inhibir la adsorción del colector, y por lo tanto su flotación, mientras tanto, la superficie de la pirita no se oxida en la misma medida y su flotación se ve menos afectada, lo que permite separarla de la arsenopirita.

El concentrado pirita-arsenopirita para esta investigación fue obtenido a partir de la flotación de 15 kg de mena molida por 33 minutos ($75 \mu\text{m}$), en una celda de flotación de laboratorio de 35 L. Utilizándose xantato de amílico de potasio (PAX) como colector, A-238 como colector de oro (Solvay), metil isobutil carbinol (MIBC) como espumante, carboximetilcelulosa (CMC) como depresor, y A404 como promotor de sulfuros. El concentrado primario, limpiado a través de 2 a 3 etapas limpias, finalmente generó un producto final de aproximadamente 200 a 500 gramos (*Subramanian, Connelly et al., 2005*).

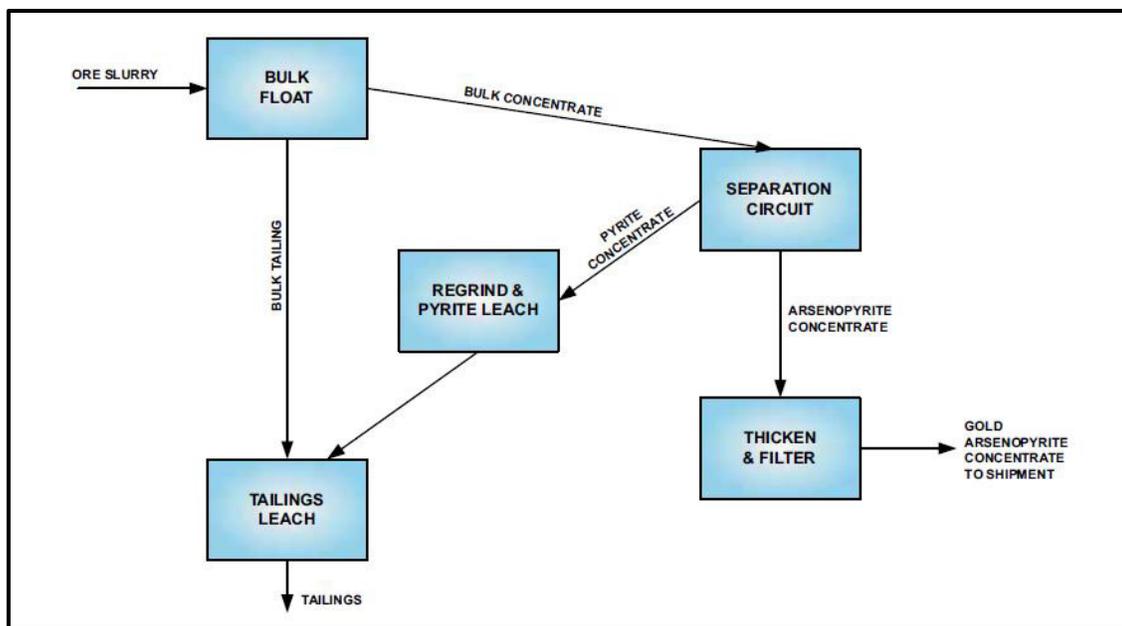


Figura 3.16.- Diagrama de flujo de separación del concentrado Bulk (*Subramanian, Connelly et al., 2005*).

Para proceder a la separación de pirita (FeS_2) de arsenopirita (AsFeS), el concentrado colectivo se acondicionó en 0.50-2.0 % de solución de permanganato de potasio (KMnO_4) a un potencial ORP controlado de 450 mV. La etapa de acondicionamiento se fijó en 10 minutos, el consumo de permanganato de potasio fue alto durante los primeros 5 minutos, posteriormente, se adicionó espumante y activó el aire para coleccionar los minerales flotantes. El producto flotado se combinó con el concentrado de pirita, previo a ser molido y cianurado, las colas de este paso fueron entonces acondicionados durante 5 minutos con el promotor A-404 y se flotó durante 10

minutos. El concentrado de esta etapa fue predominantemente pirita y cantidades menores de arsenopirita. Este último, fue adicionalmente acondicionado con KMnO_4 a 400 mV y promotor A-404, para obtener un concentrado de pirita más limpio. Las colas de ambos pasos se combinaron para representar la fracción concentrada de arsenopirita, que posteriormente serían enviadas a fundición, mientras que el concentrado de piritas sería enviado a trituración y finalmente a lixiviación.

Tabla 3.2 resume la distribución general de los productos de oro resultantes de la concentración y la recuperación por lixiviación con cianuro de sodio en estos productos.

Tabla 3.2.- Distribución de oro en productos.

<u>PRODUCTO</u>	<u>Au (%)</u>	<u>Recuperación filtrada (%)</u>	<u>Recuperación de oro (%)</u>
<u>Alimentación</u>	<u>100</u>		
<u>Concentrado de pirita</u>	<u>47</u>	<u>90</u>	<u>42.3</u>
<u>Concentrado de arsenopirita</u>	<u>39</u>	<u>15</u>	<u>5.9</u>
<u>Jales o Colas</u>	<u>14</u>	<u>50</u>	<u>7.0</u>
<u>Producción de oro = oro sin lixiviación de pirita, oro ex - lixiviación de colas y oro de ex - lixiviación de arsenopirita.</u>			<u>55.2</u>

Por su parte la Tabla 3.3 lista los parámetros operativos para las etapas anteriormente descritas.

Tabla 3.3.- Parámetros de operación (*Subramanian, Connelly et al., 2005*).

Parámetros de Operación Planta Industrial			
Acondicionamiento de concentrado	Tiempo de retención		5 a 20 min
	Densidad de pulpa		10 – 30% sólidos
	Fuerza de permanganato		0.5 - 5% en peso
	Redox		400 - 550 mV
Separación por flotación pirita y arsenopirita.	Espumante		2 - 20 g/Ton
	Coleccionista		2 - 20 g/Ton
	Retención en etapa I		5 -15 min
	Retención en etapa II		5 - 15 min

El potencial redox bajo diferentes adiciones de permanganato vario dentro del intervalo de 400 a 550 mV, aunque el valor del potencial redox de 450 mV fue el mejor, ya que mostró una oxidación selectiva de la superficie de arsenopirita y no inhibió la posterior flotación de la pirita.

El consumo del permanganato de potasio vario con el potencial redox, tiempo de acondicionamiento y contenido de sulfuro en la pulpa, entre un consumo de 0.5 a 5.0 por ciento en peso de la concentración de sulfuros, para una separación eficaz de la pirita y arsenopirita.

3.4.- Cianuración

El proceso de cianuración es actualmente uno de los métodos de extracción de oro y plata más utilizados, este consiste en la disolución de los metales preciosos de un mineral molido en una solución alcalina diluida de cianuro.

La cianuración en montones, introducida en 1970 como una vía para reducir costos, confirmó ser capaz de transformar grandes cantidades de mineral de baja ley en reservas probadas. Este proceso consistente en el apilamiento de mineral y regado por espacio de 90 a 120 días ha permitido el tratamiento de mineral con leyes tan bajas como 0.25-0.30 g Au/Ton, con recuperaciones entre 60-80%.

3.4.1.- Química de la cianuración

El análisis químico es indispensable para el control y seguimiento del proceso de disolución del oro y la plata por cianuración, ya que este se encuentra formando diferentes compuestos, cada uno de ellos con diferente estabilidad, y por lo tanto diferente toxicidad, diferentes métodos de análisis y diferentes métodos de eliminación.

Como resultado del proceso de cianuración, la degradación natural de los efluentes del proceso o del tratamiento químico de estos, se forman diferentes compuestos solubles relacionados con el cianuro, entre los cuales se encuentra el cianuro libre y los complejos metálicos de cianuro, tiocianato, cianato y amoniaco.

Los principales compuestos relacionados con el cianuro son:

- El cianuro, comprende al ácido cianhídrico (HCN^-) y el ión cianuro (CN^-) presentes en la solución.
- Los complejos metálicos de cianuro son aquellos compuestos metal-cianuro solubles que, según su estabilidad, se clasifican en fuertes o estables (hierro, oro, cobalto, etc.) y débiles (cobre, zinc), véase Tabla 3.4.

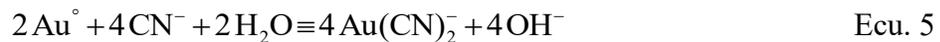
Tabla 3.4.- Constantes de estabilidad de algunos cianocomplejos (Reynolds, 1945).

ION DEL METAL	COMPLEJO	CONSTANTE DE DIS. (k_{Ds})
Zn^{2+}	$\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$	1.99×10^{-17}
Ag^+	$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$	7.94×10^{-22}
Au^+	$\text{Au}(\text{CN})_2^-$	5.01×10^{-39}
Cu^+	$\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$	5.01×10^{-31}
Ni^{2+}	$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$	5.01×10^{-32}
Fe^{2+}	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	3.98×10^{-36}
Hg^{2+}	$\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$	3.16×10^{-42}
Fe^{3+}	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	2.51×10^{-44}
Co^{3+}	$\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$	1.00×10^{-64}

- Cianuro total (CN_T) es aquel cianuro presente en la solución, en todas las formas, incluyendo los cianuros estables.

- El tiocianato (SCN^-), su presencia se debe a la reacción del cianuro con átomos de azufre inestable, durante la aireación previa o durante la lixiviación.
- El amoníaco (NH_3), su presencia se debe principalmente a la hidrólisis del cianato. El amónico libre forma complejos solubles con muchos metales pesados como cobre, níquel, plata, zinc, por consiguiente, su presencia en los efluentes puede inhibir la precipitación de estos metales a valores básicos de pH por encima de 9, que es el intervalo de precipitación de los iones metálicos.

Entre las reacciones de disolución propuestas para la cianuración sobresalen aquellas en presencia y ausencia de oxígeno, ver reacciones siguiente, Ec. 4 y 5:



La cianuración del oro y la plata son reacciones heterogéneas, las cuales pueden ser interpretadas en términos de diagramas de Pourbaix E_h/pH . La Figura 3.17 muestra el diagrama de E_h/pH para el sistema Au-CN- H_2O a 25°C , el que indica que cuando el cianuro está presente en un medio acuoso, el proceso de cianuración convencional es conducido a valores de pH de 10 o más, un medio ligeramente oxidante será suficiente para disolver el oro.

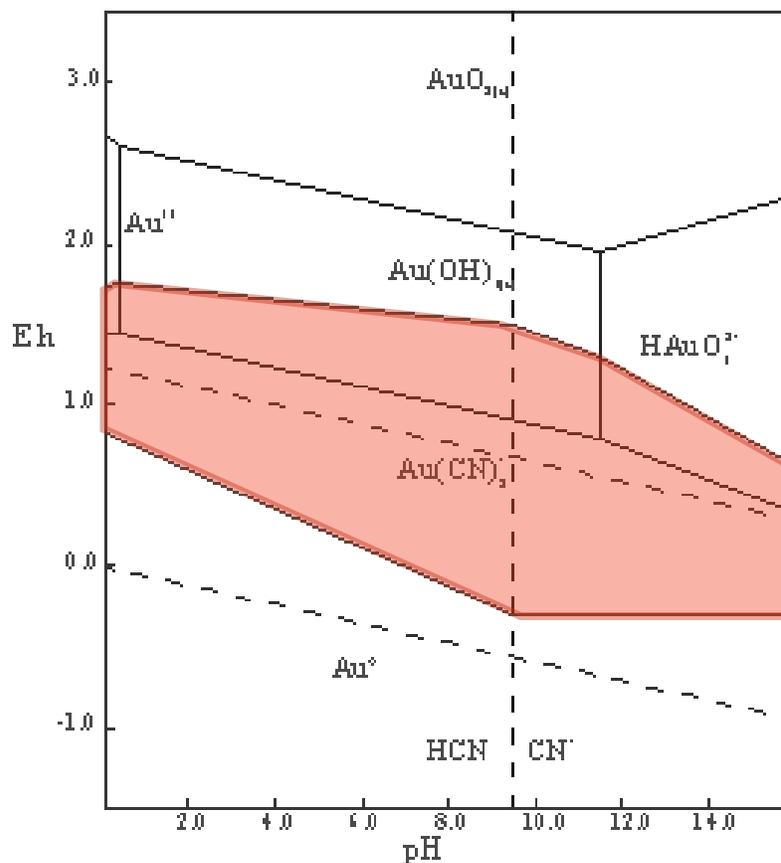
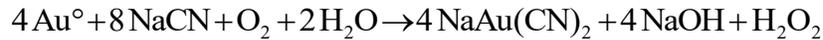


Figura 3.17.- Diagrama Eh-pH para el sistema Au- H_2O - CN^- (Haque, 1992).

La solubilidad del oro en soluciones cianuradas fue reconocida en 1783 por Scheele y fue estudiada en los años 1840 y 1850 por Elkington & Bagnation, Elsner y Faraday. La disolución de oro en soluciones aireadas de cianuro y el papel del oxígeno en el mecanismo de la reacción fue investigada por Elsner en 1846 y la reacción fue escrita como sigue (*Frías, Davis et al., 2015*):

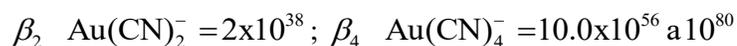


El suministro de oxígeno durante la etapa inicial de disolución en soluciones de cianuro es de primordial importancia para evitar la formación de películas pasivantes, además el uso de oxígeno líquido, con otros oxidantes como: H_2O_2 , CaO_2 , Na_2O_2 u O_3 son propuestos para acelerar la disolución de oro y alcanzar altas recuperaciones en pocas horas (*Haque, 1992*).

Entre los factores que afectan la disolución del oro se incluyen: concentración de cianuro, oxígeno disuelto, pH, temperatura, grado o nivel de agitación y las características del mineral, como: tamaño de partícula y la presencia de impurezas en solución. Estudiar el comportamiento de estos factores nos permite establecer la compatibilidad de las menas con el proceso de cianuración, así como obtener los índices tecnológicos para la extracción eficiente de oro y plata contenidos en la misma.

Además de lo anteriormente mencionado, es importante agregar el aspecto electroquímico del proceso, así como sus avances. Con relación al primero, debe decirse que, hasta antes de 1977, los procesos de disolución de metales y minerales eran exclusivamente explicados en términos de modelos no-oxidativos. Esto imponía ciertas limitaciones en cuanto a la explicación de los mecanismos de disolución. La disolución de un sólido puede definirse como no-oxidativa cuando los estados de oxidación del soluto son idénticos en solución y en el estado sólido. Contrariamente, una disolución es oxidativa (o reductiva) cuando el soluto tiene diferentes estados de oxidación en el sólido y en solución. Un requisito indispensable en este tipo de disoluciones es la transferencia de electrones a través de la interface sólido/solución o sólido/sólido. En la actualidad, es aceptado generalmente que estas reacciones ocurran como resultado de la oxidación anódica del mineral y la reducción catódica del oxidante a un potencial mixto (*Wadsworth y Miller, 1979; Habashi, 1999*).

Con frecuencia, la disolución en cianuro se entiende solo en términos de un ión cianuro (CN^-) que con el oro forma complejos altamente estables,



lo anterior, ciertamente es esencial de un sistema lixiviante, que además debe poseer características como,

1. Solubilidad ilimitada,
2. Ser selectivo,
3. Sea posible reciclarlo o reutilizar
4. Químicamente estable y no corrosivo.

Además de alta estabilidad, el cianuro genera una atmósfera reductora, de manera que tanto el oxígeno del aire o líquido, de moderado potencial químico puede oxidarlo; en medio básico el oxígeno tiene un $E^{\circ} = 0.34$ Voltios. Las Figuras 3.18 y 3.19 muestran el efecto de la concentración de cianuro durante la disolución de oro y el potencial de mezclado (E_m) que se

desarrolla cuando las corrientes anódica y catódica son iguales. El incremento en la concentración de cianuro, ver Figura 3.18, paulatinamente aumenta la densidad de corriente anódica, es decir mejora la disolución del oro, no obstante, más allá de 0.025% de concentración KCN la densidad permanece casi invariable e igual a 2.5 mA, posiblemente, como bien sabemos el control de velocidad se hace dependiente de la concentración de oxígeno (Fleming, 2014).

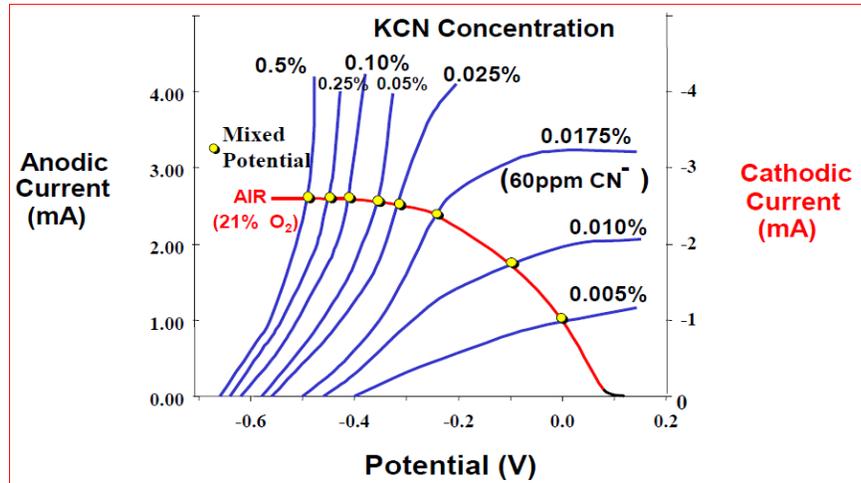


Figura 3.18.- Efecto de la concentración de cianuro en la disolución de oro (Fleming, 2014).

El potencial de mezclado al que $i_a = i_c$ (líneas azul y roja continuas), véase Figura 3.19, acoplamiento de las medias reacciones de disolución de oro y reducción de oxígeno ocurre a aproximadamente -0.600 Voltios. El potencial de mezclado puede variar en presencia de algunos iones, las sales de plomo desplazan las curvas anódica y catódica de manera tal que incrementan la velocidad de disolución de oro.

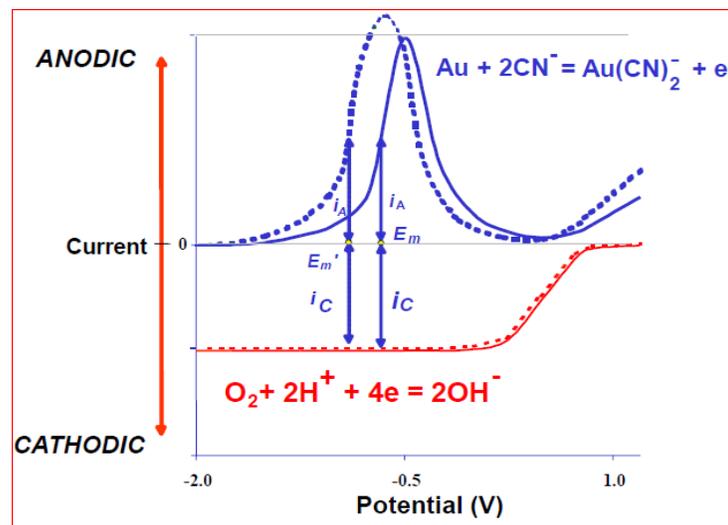


Figura 3.19.- A igual corriente anódica y catódica se desarrolla el potencial mixto de mezclado (Fleming, 2014).

De acuerdo con Deschenes (2016), en los últimos 25 años, la mayor parte del desarrollo en la cianuración de oro se produjo en respuesta a: disminución del grado de depósitos; cambio de la

minería de superficie a la minería subterránea; creciente complejidad del tratamiento y la preocupación por limitaciones ambientales. La investigación en la “*industria del oro*” se ha centrado en el uso de nuevos equipos como el IsaMill para liberar oro finamente diseminado en sulfuros para la posterior lixiviación, optimización de la adición de reactivos (por ejemplo, cianuro, oxígeno y nitrato de plomo). Uso de estrategias metalúrgicas para medir y controlar estos parámetros, así como la automatización y el control de los procesos.

Esfuerzos para introducir analizadores de cianuro en línea se hicieron a fines de la década de 1980. Sin embargo, su progreso fue lento. Los analizadores requirieron pruebas adicionales para ser confiables y efectivos y así obtener resultados de titulación más precisos. En lo que refiere al análisis de oxígeno disuelto en línea (DO), los sensores se integraron a fines de la década de 1980, simultáneamente con la adición de oxígeno líquido y varios dispositivos de inyección, ver figura siguiente, Figura 3.20 (Deschenes, 2016).

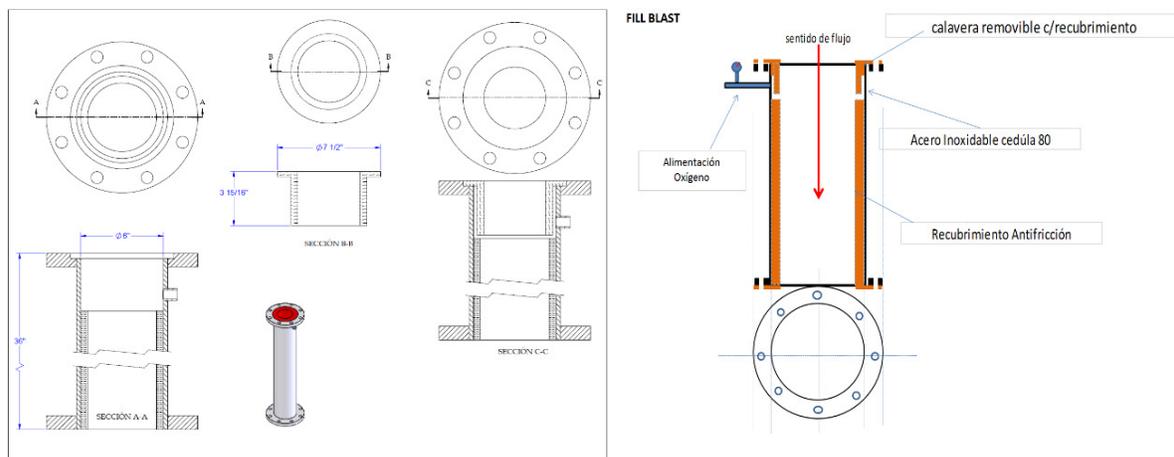


Figura 3.20.- Detalles del Flit-Blast, suministro de oxígeno líquido (Prieto y Elorza, 2013).

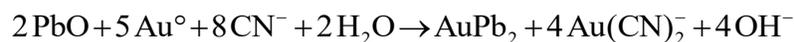
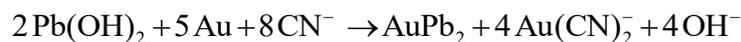
Yen y Aghamirian (2005), investigaron los beneficios de usar mayores niveles de oxígeno en pulpas que contienen sulfuros minerales y sus iones disueltos. El estudio sugirió que los minerales de sulfuro podrían dividirse en tres grupos dependiendo sobre su efecto en la lixiviación de oro: un grupo que tiene un efecto negativo (estibina, calcocita y pirrotita); un grupo que no reduce gravemente o mejora en gran medida la lixiviación del oro (pirita, calcopirita, arsenopirita y esfalerita); y un grupo que mejora la lixiviación de oro (galena) (Aghamiriam y Yen, 2005).

El efecto de los minerales de sulfuro y varios iones también se investigó evaluando el comportamiento anódico del oro. Se descubrió que, en una solución de cianuro, la superficie de oro puro mostró signos de pasivación, mientras que una aleación de oro no mostró evidencia de pasivación. Pequeñas concentraciones de sulfuro disminuyeron la disolución del oro, mientras que iones cuproso y ferrocianuro no tuvieron efecto (Aghamiriam y Yen, 2005; Deschenes, 2016).

El plomo, las sales de mercurio, el bismuto y los iones de talio aceleran la velocidad de disolución del oro. La adición de sales de plomo a las soluciones de cianuro ha sido una práctica común (utilizada durante más de 60 años) dirigida a contrarrestar el efecto nocivo de los

sulfuros, mientras que mercurio, bismuto y talio no se usan debido a su alta toxicidad. A través de los años, muchos investigadores han reportado el uso de sales de plomo tanto en el proceso de cianuración como durante la cementación de los metales preciosos, hoy día, el uso de sales de plomo y sus beneficios han sido elucidados y constatados a través de estudios electroquímicos (*Johnson; O'Connell, 1934; Merrill-Crowe, 1936; Haden, 1938; Deschenes, 2016*). El método más común utilizado para controlar la adición de nitrato de plomo se basa en la relación entre el contenido de oro del residuo de lixiviación, la concentración de OD y la concentración de cianuro libre de la solución de lixiviación. Debido a que la concentración de plomo siempre es muy baja (< 0.1 mg/L), no es posible utilizar el análisis del plomo disuelto para controlar su adición. El análisis de la superficie del oro utilizando la espectroscopía de fotoelectrones de rayos-X (XPS) indica que el plomo precipita en la superficie de minerales de oro y sulfuro en varias formas.

Las siguientes reacciones muestran que el plomo reacciona con el oro para formar AuPb₂, AuPb₃ y plomo metálico, que claramente aceleran la disolución del oro. También se ha encontrado plomo metálico en la superficie de oro. Su presencia también depolariza la reducción de oxígeno (*Deschenes, 2016*).



La adición de nitrato de plomo resulta en una aceleración significativa de la cinética de disolución de oro, incluso en presencia de concentraciones relativamente altas de rejalgar, pirrotita y calcopirita. Aunque el oxígeno mejora eficientemente la cinética de lixiviación en presencia de minerales de sulfuro, no puede sustituir al nitrato de plomo en términos de eficacia. La adición de nitrato de plomo reduce o elimina significativamente la cantidad de precipitados en la superficie.

Otro avance de los últimos años ha sido el control de cianuro, básicamente el impacto ha sido en la reducción en su consumo. El CyanoStat fue el primer titulador comercial instalado, la mina de Golden Giant operó este hasta finales de los 80's. Durante este mismo periodo, el analizador Zelweiger era de uso común en algunas localidades de Australia, tales como: Mt Morgan y KCGM (*Ellis y Senanayake, 2004*). Años más tarde el uso del CyanoStat se derrumbó ya que se encontró que era no-realístico o poco confiable. Una versión australiana, basada en el mismo principio, espectrofotometría, llamado analizador Alkay tampoco fue exitosa (*Kaye y Jackson, 1991*). El CyanCor y el CyanoChem, analizadores en línea, fueron la nueva generación de analizadores automáticos introducidos y usados sobre bases continuas en Canadá (*Dufresne et al., 1994; McMullen et al., 1999*).

Muchos factores retrasaron la adopción de esta nueva tecnología, entre alguna razones podemos mencionar las siguientes:

- Fácil titulación de cianuro libre,
- Altos requerimientos de capital asociados con la instalación de un analizador en línea en planta, y

- Falta de confiabilidad e incertidumbre, así como la mano de obra requerida.

Los reportes de implementaciones exitosas y la reducción en las presiones para reducir los costos de operación han contribuido a que, el uso del análisis de cianuro en línea se haya extendido. Analizadores instalados en unidades como: mina Dome, New Britannia, y Musselwhite han contribuido a reducir el consumo de cianuro. En 1999 se estimó que aproximadamente el 30% de unidades minero-metalúrgicas de oro en Canadá usaban medidores de cianuro en línea (*Deschênes y Putz, 1999*). En Australia este número se estimó ser de 50%, sin duda las mejoras en el diseño del equipo en línea han contribuido al desarrollo de controles más sofisticados en la adición de cianuro. En los pasados diez (10) años, la mayoría de las nuevas operaciones, así como algunas ya existentes instalaron e hicieron uso del análisis en línea y de la adición de cianuro de manera automática.

CAPÍTULO 4

EXPERIMENTACIÓN

En este capítulo se describe la secuencia experimental sobre la muestra de residuos de oro derivados de la operación minero-metalúrgica Noche Buena, primeramente, se expone el esquema experimental, materiales y reactivos utilizados en pruebas, equipo(s) de pruebas, así como procedimientos y condiciones de estas, cuando sea necesario, se apoyará la descripción con ilustraciones, diagramas, y gráficos.

4.1. Esquema experimental

El plan de pruebas se diseñó para desarrollar un esquema de tratamiento que permita concentrar por flotación los minerales de metales base: plomo y zinc, a concentrados vendibles, y, además, concentrar-extraer los minerales de Au-Ag, los cuales se encuentran íntimamente asociados a los minerales de ganga pirita-arsenopirita.

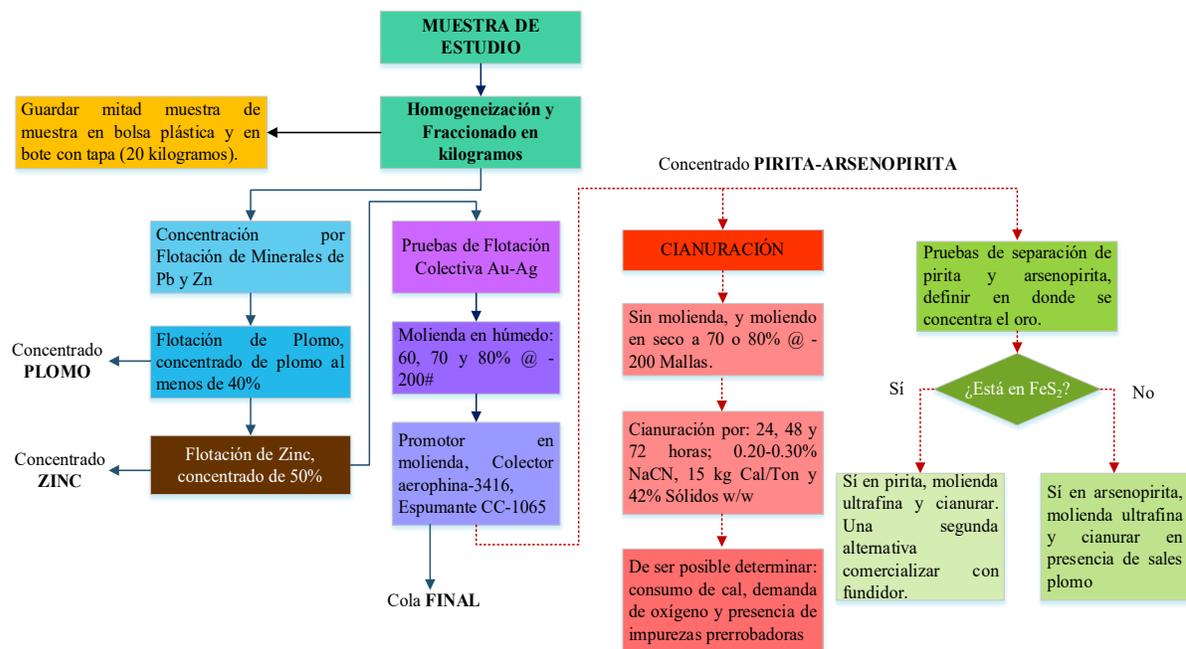


Figura 4.1.- Diagrama de bloques del proceso experimentación a los jales de Noche Buena.

El diagrama de bloques de la Figura 4.1, muestra el esquema general de experimentación para el retratamiento de residuos. No obstante, dada la importancia económica de los metales preciosos, la experimentación-resultados aquí reportada solo se centró en la concentración por flotación y separación de las especies minerales de pirita y arsenopirita; a las que el oro se encuentra asociado, siendo las pruebas realizadas las listadas a continuación.

- A. Caracterización física, química y mineralógica de muestra.
- B. Pruebas de remolienda.
- C. Pruebas de flotación colectiva pirita-arsenopirita,
- D. Pruebas de flotación cíclicas.
- E. Pruebas de flotación selectiva, separación pirita y arsenopirita
- F. Pruebas de cianuración, y molienda ultrafina-cianuración.

4.2.- Equipos de prueba

Flotación

Las pruebas de flotación fueron realizadas en una celda de flotación FLSmidth de aireación forzada, véase Figura 4.2. Celda provista con botón de encendido, justo a un lado de este se localiza otro botón, el cual permite fijar la velocidad del impulsor a una velocidad dada, comúnmente entre 500 a 700 rpm; mayores velocidades a esta causan vórtices o excesiva pérdida de pulpa.

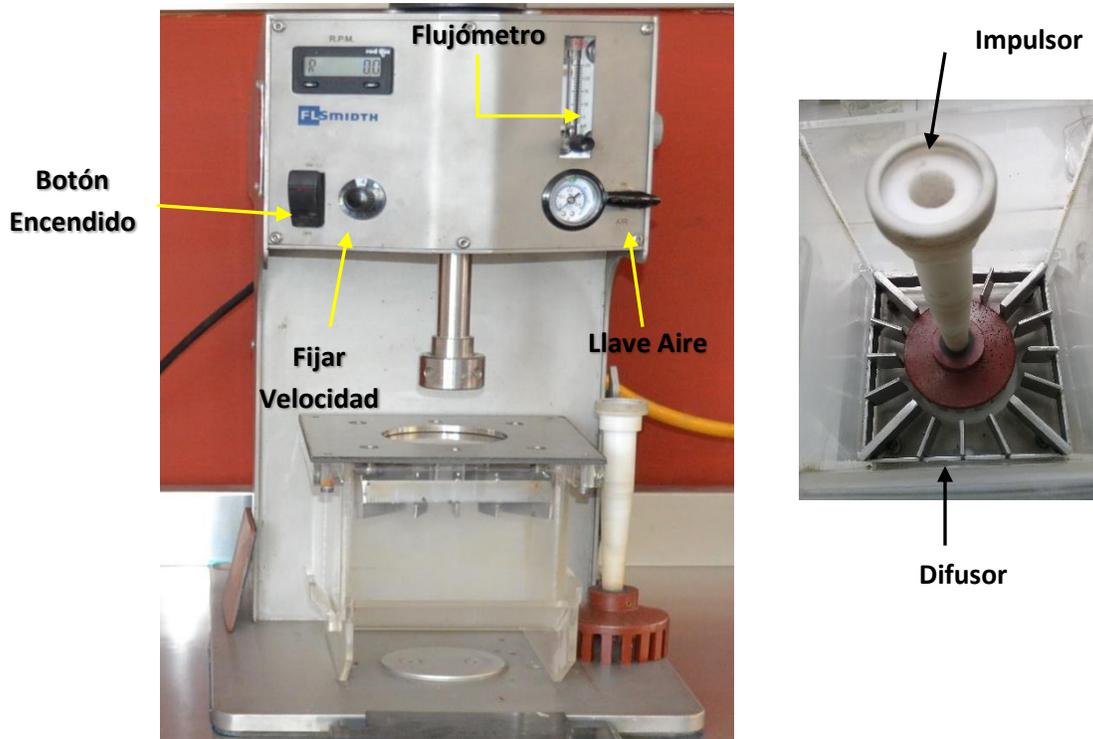
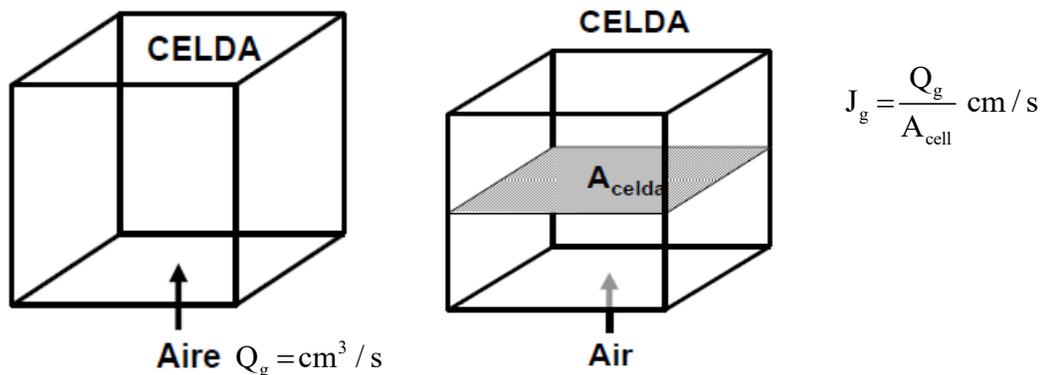


Figura 4.2.- Celda y partes de flotación FLSmidth: botón de encendido, botón velocidad, flujómetro, llave aire, celda-difusor-impulsor.

El flujo de aire está condicionado al tamaño de la celda, específicamente al área de celda, de manera que la velocidad de aire en celda sea de 0.5-2.5 cm/s. Por ejemplo, para la celda de un litro con dimensiones transversales de 17.5 cm x 17.5 cm, se tiene,



- J_g , independiente del tamaño de celda.
- Rango típico, 0.5-2.5 cm/s

$$J_g = \frac{10000 \text{ cm}^3 / \text{min}}{17.5 \times 17.5 \text{ cm}^2} = \frac{166.67 \text{ cm}^3 / \text{s}}{306.25 \text{ cm}^2} = 0.54 \text{ cm} / \text{s}$$

Durante pruebas, puede haber necesidad de ajustar el flujo de aire, esto con la intención de que la espuma se colecte mediante una paleta, no es recomendable se deje derramar. Si el flujo de aire es demasiado alto, se corre el riesgo de inconsistencia entre prueba y prueba. Las velocidades de paleteo durante prueba se mantuvieron, según lo mostrado en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1.- Velocidades de paleteo en pruebas de flotación.

Etapa de Flotación	Velocidad Paletadas /min
Primario	28
Agotativa	28
Limpias	38

Lixiviación

Las pruebas de cianuración se realizaron tanto en botellas como en agitadores. En el primer caso la máquina de agitación lo fue un banco de rodillos, con una capacidad para 8 frascos de prueba a la vez. El banco tiene dimensiones de 64 cm x 100 cm x 100 cm de altura, y posee ocho rodillos de 12 cm Φ x 89 cm de largo, impulsados todos ellos por un motor de 1 H.P., ver Figura 4.3. Los recipientes de prueba los constituyen frascos de vidrio color ámbar con un volumen útil de 3.78 litros, la velocidad impartida por la máquina a frascos es de 80 rpm.

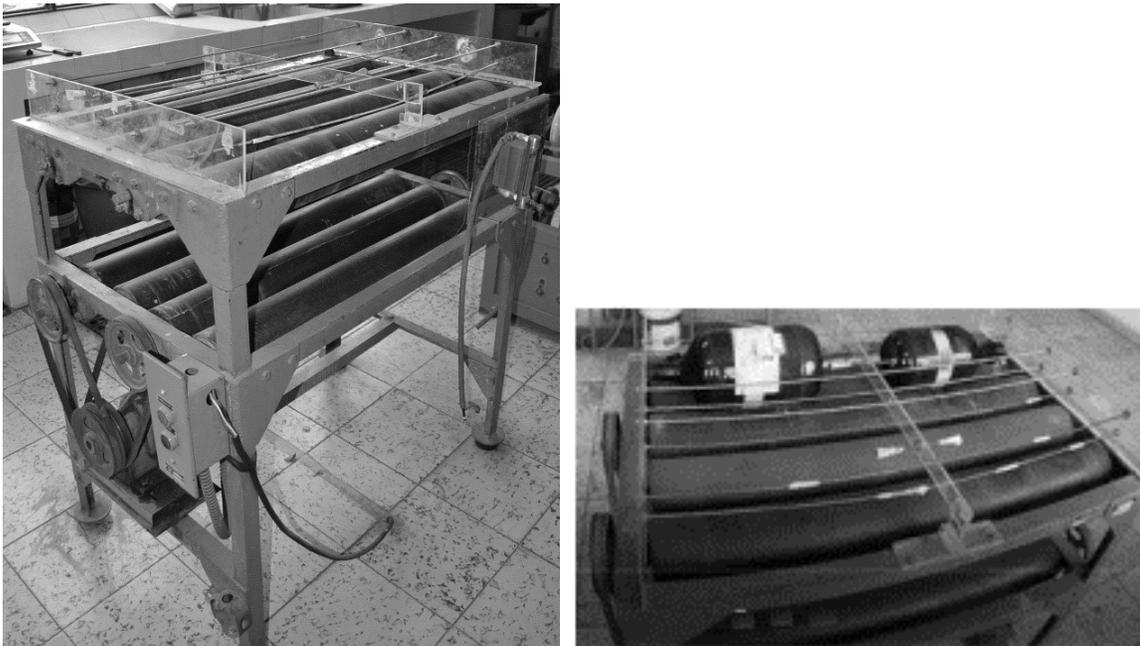


Figura 4.3.- Fotografía mostrando detalles del sistema de lixiviación dinámica en botellas-banco de agitación.

Además de las pruebas en botella, se cuenta con un sistema para lixiviación dinámica constituido por un recipiente de plástico con capacidad de 3 L. La agitación del sistema se provee mediante un cabezal de agitación Caframo de torque constante con motor de 1/2 HP, al que se adosa una flecha-propela tipo turbina de seis alabes y 5 cm de diámetro. La toma de muestras se realiza a través de la salida localizada en la parte baja del recipiente. La Figura 4.4 muestra una fotografía del sistema para pruebas de lixiviación dinámica en tanque-cabezal.

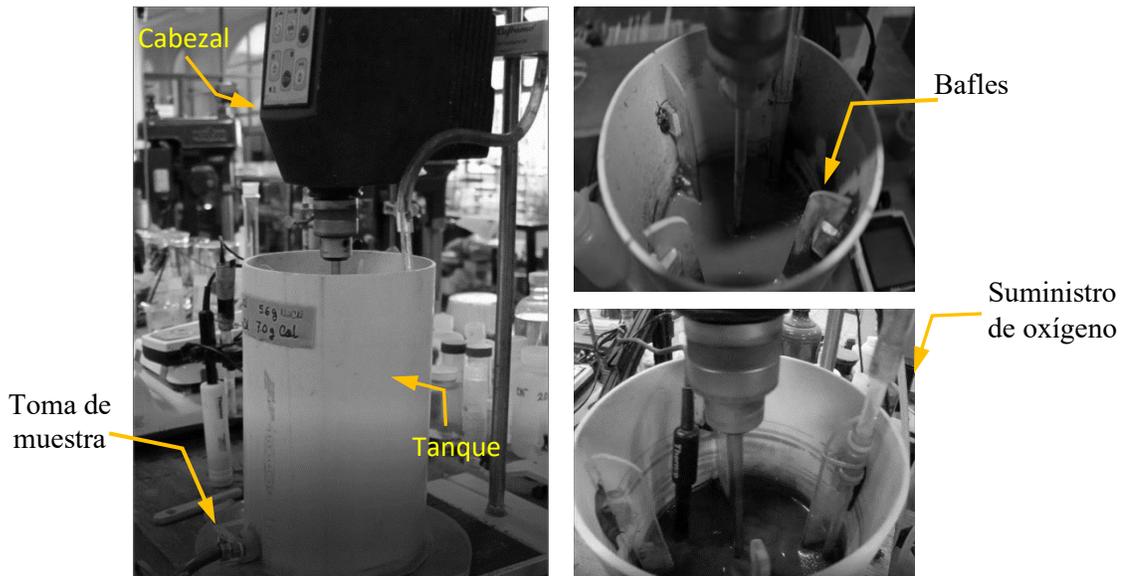


Figura 4.4.- Fotografía mostrando detalles del sistema de lixiviación dinámica en tanque-cabezal.

Molienda

Las moliendas son llevadas a cabo en un molino de bolas de 8" x 8", ver Figura 4.5, con una carga de bola de 10.25 kg. El mecanismo de trabajo de este molino, rotación, lo provee un banco de 4 rodillos de velocidad variable, recubiertos de neopreno, impulsados estos por un motor de 1/2 HP. La velocidad de operación del molino es de 70 r.p.m., 75% de su velocidad crítica.



Figura 4.5.- Fotografías banco de rodillos para molino de bolas 8"x8".

Equipos Auxiliares

Como equipos auxiliares para la realización de pruebas, se cuenta con los enseguida listados:

- Balanza analítica de 200 gramos de capacidad máxima, y precisión ± 0.0001 g.
- Compresor de aire Coleman de 103 litros de capacidad. Provisto de control automático de llenado (< 125 lb/pulg²), presión de salida regulable entre 40-90 lb/pulg².
- Filtros de presión Denver de 15 y 20.5 cm de diámetro, presión de trabajo de 60-70 lb/pulg², Figura 4.6.
- Horno de secado (30x40 cm), capacidad de un 1.3 pies cúbicos, encendido externo y con control de temperatura hasta 290 °C.
- Quebradoras de quijada y cono, metate, y pulverizador.

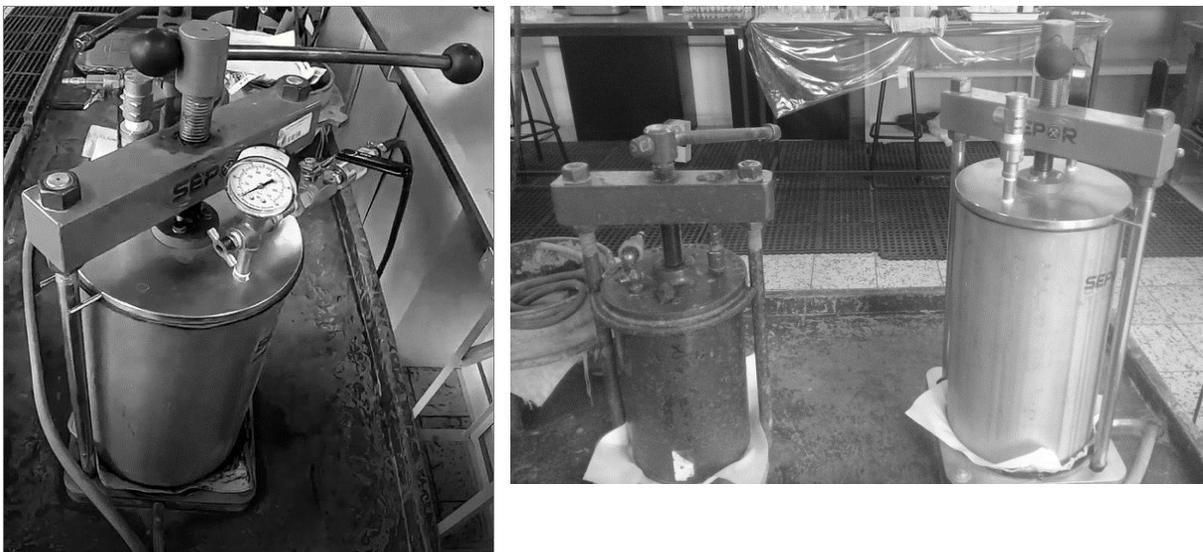


Figura 4.6.- Filtros de presión Denver y Sepor, su presión máxima de trabajo es de 80 Lb/pulg².

Materiales y Reactivos

Entre los reactivos utilizados se tienen los usados para flotación: colectores, promotores, espumante, modificadores, aquellos para lixiviación y los requeridos para la digestión y análisis químicos, la Tabla 4.2 resume lista de los principales reactivos, así como sus características relevantes

Tabla 4.2- Lista de reactivos empleados en digestión de muestras, pruebas de concentración por flotación y lixiviación.

REACTIVO	PROPIEDAD/USO	PUREZA	MARCA
HNO ₃	Oxidante, digestión muestras análisis.	64-66%	Karal
HCl	Compleja y mantiene en solución cationes	36.5-38.0%	Karal
H ₂ SO ₄	Modificados de pH	97.4%	Fermont
H ₂ O ₂	Oxidante, 50% Volúmenes	99.0%	Fisher

NaCN	Disolución de metales preciosos.	> 95.0%	Sigma Aldrich
Cal	Álcali protector.	48.0% de CaO soluble	Comercial
A-31	Promotor, Ácido Dicrosilitiofosfórico y Ácido Cresílico	99.95%	Solvay
A- 3416	Disobutil-ditiofosfinato de sodio, Ditiofosfato di-isobutil sódico, Monotiofosfato di-isobutil sódico.	99.95	Solvay
XAP	Colector: Xantato amílico de potasio	95.0%	Alquimet
MIBC	Espumante	99.9%	Solvay
Teutón-240	Espumante, base mezcla de alcoholes	99.0%	Teutón
Estándar ORP	Solución estándar ORP, 200 mV.	Estándar	HACH
AgNO ₃	Solución titulante CN ⁻ libre.	99.5%	Golden Bell
C ₂ H ₂ O ₄	Solución titulante álcali protector, %CaO.	98.5%	Monterrey
Fenolftaleína	Indicador, titulación álcali protector	99.0%	Fisher
Rodanina	Indicador, titulación cianuro libre CN ⁻ .	99.0%	

4.3.- Procedimientos de prueba

4.3.1.- Caracterización Física, Química y Mineralógica de Muestra

El material de prueba, fue extraído del confinamiento de residuos de las antiguas operaciones de Noche Buena a través de un exhaustivo muestreo. Este último consistente, primeramente, en la sistemática perforación de pozos, secado, pesado y finalmente homogeneización y composición de las porciones extraídas en proporciones definidas, que toman en cuenta la segregación que tiene lugar durante el confinamiento, ver Figura 4.7 (Muir, Mitchell et al., 2016; Pérez-Pérez, García-Dobarganes et al., 2017).

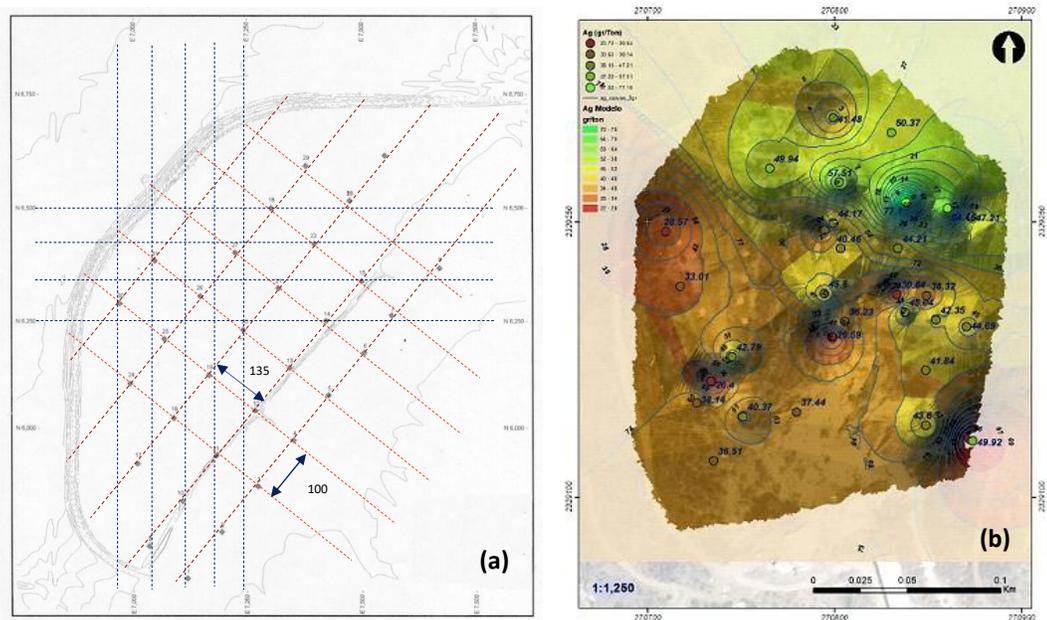


Figura 4.7.- Puntos muestreo de (a) residuos ferrosos y (b) residuos de oro-plata.

La muestra primaria se obtuvo de la perforación de 34 barrenos con profundidades variables de 6 a 14 metros. Cada dos metros de barrenación constituyeron una muestra (5-8 kilogramos), totalizando estas 161 con una masa total de aproximadamente 1.5 toneladas. Una porción de 50-60 kg del compuesto general fue provista para su caracterización mineralógica a SGS Estados Unidos, y similar masa fue entregada para su estudio metalúrgico al Departamento de Minas, UGTO.

Caracterización Física

La determinación de distribución de tamaño de partícula se realizó en húmedo, lavando una porción sobre la malla 325, el sobretamaño fue secado y enseguida fraccionado. Por su parte, la fracción -325#, una vez filtrada, secada, y pesada se desgrumó. Finalmente, al igual que las fracciones retenidas en mallas se afinó 100% @ -150 mallas para su ensaye químico. La distribución de tamaño partícula es mostrada en forma gráfica en la Figura 4.8; % Acumulativo (-) vs. Tamaño Partícula (micras), el K_{80} de muestra resultó ser de 160 micras, lo que clasifica como residuos finos (~ 70% @ 74 micras).

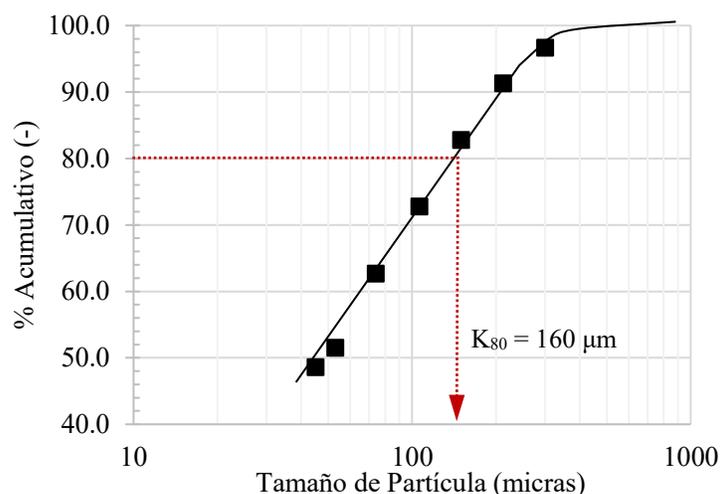


Figura 4.8.-Distribución de tamaño de partículas de los residuos de oro de Nochebuena.

Caracterización Química

La muestra fue provista con un anexo digital, con información de su caracterización química y mineralógica, no obstante, una vez homogeneizada esta y pesada en porciones de un kilogramo se repitieron análisis químicos sobre una porción representativa. La Tabla 4.3, lista los ensayos químicos incluidos en el anexo digital, así como los realizados en el Departamento de Minas.

Tabla 4.3.- Concentración de metales base y preciosos en muestra de residuos.

MUESTRA	Ley g/Ton		Ensayes %				Fuente
	Au	Ag	Pb	Zn	Cu	Fe	
Jales	3.05	42	1.99	0.844	0.05	9.11	Anexo
Jales	2.77	15.43				8.61	Depto. Minas

La toma de muestras se realizó en 34 pozos con diferente profundidad, distribuidos en una superficie de 5 hectáreas (50 000 m²), el material corresponde a jales depositados en una presa,

generados del proceso concentración por flotación sobre mineral extraído de mina en la Melchor Ocampo, Zac. Los datos de muestreo fueron manejados estadísticamente por el software Datamine, como ejemplo se muestran los de oro en el histograma de la Figura 4.9.

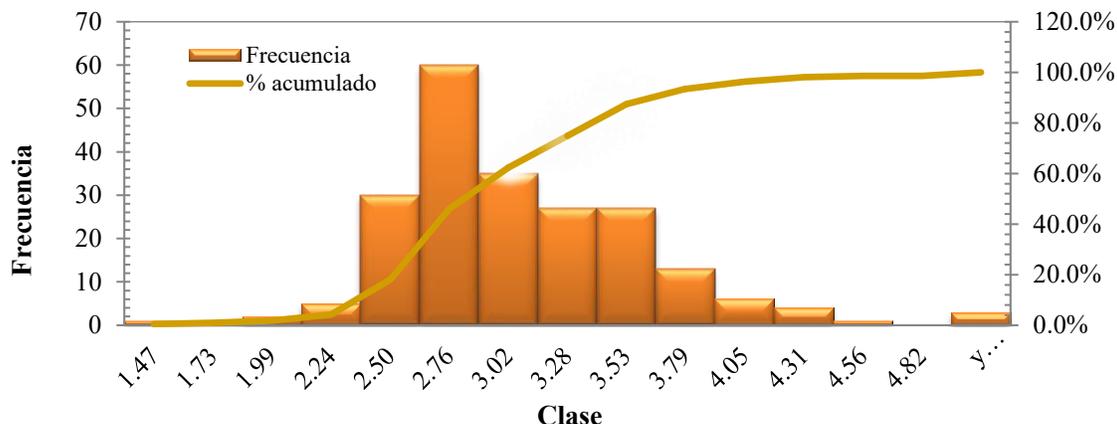


Figura 4.9.- Histograma de los datos de oro, se observa una amplia dispersión con un rango de 3.61 lo que da como resultado que el 97.7% de los valores se agrupan en un rango de dos desviaciones estándar (*Grammatikopoulos y Downing, 2019*).

El análisis cuantitativo del material mediante microscopía electrónica de barrido (QEMSCAN) realizado indica que, la muestra consiste principalmente de calcita (34.6%), cuarzo (22.3%), wollastonita (9.2%), micas (2.0%), tremolita (1.9%), feldspato K (1.7%), plagioclasa (1.7%), otros silicatos (1.2%), y cantidades traza de talco, óxidos-Fe, otros óxidos, otros carbonatos, cloritas, arcillas y otros minerales. Pirita (14.1%) es el principal sulfuro seguido por arsenopirita (3.9%), galena (3.3%), esfalerita (1.0%), y otros sulfuros (0.12%) (*Grammatikopoulos y Downing, 2019*).

Cada una de las fracciones resultantes de la determinación de distribución de tamaño partícula, fue analizada químicamente: Au y Ag por vía seca-gravimetría y Pb, Cu, Zn y Fe por absorción atómica, los resultados son resumidos en Tabla 4.4 y Figura 4.10. De acuerdo con lo esperado, las distribuciones fierro-oro muestran una correspondencia de aproximadamente 1:1 (1:1.08).

Tabla 4.4.- Distribución de tamaño de partícula valorado, residuos Nochebuena, Zac.

Malla	Tamaño (micras)	Peso%	Acum(-)	Ley (g/Ton)			% Distribución		
				Au	Ag	Fe	Au	Ag	Fe
+50	300.0	3.36	96.6	0.97	23.1	2.36	1.17	5.03	0.92
+ 70	212.0	5.36	91.3	0.44	32.5	1.96	0.85	11.27	1.22
+ 100	150.0	8.52	82.8	0.65	23.5	2.94	2.01	13.00	2.91
+ 150	106.0	10.02	72.7	1.22	9.9	5.41	4.42	6.41	6.29
+ 200	74.0	10.09	62.7	2.10	9.1	7.79	7.63	5.95	9.12
+ 270	53.0	11.17	51.5	2.83	11.0	10.04	11.40	7.93	13.03
+ 325	45.0	2.91	48.6	3.34	12.6	11.43	3.50	2.38	3.86
- 325		48.59	0.0	3.94	15.3	11.09	69.02	48.04	62.63
Total		100.00		2.77	15.43	8.61	100.0	100.0	100.0

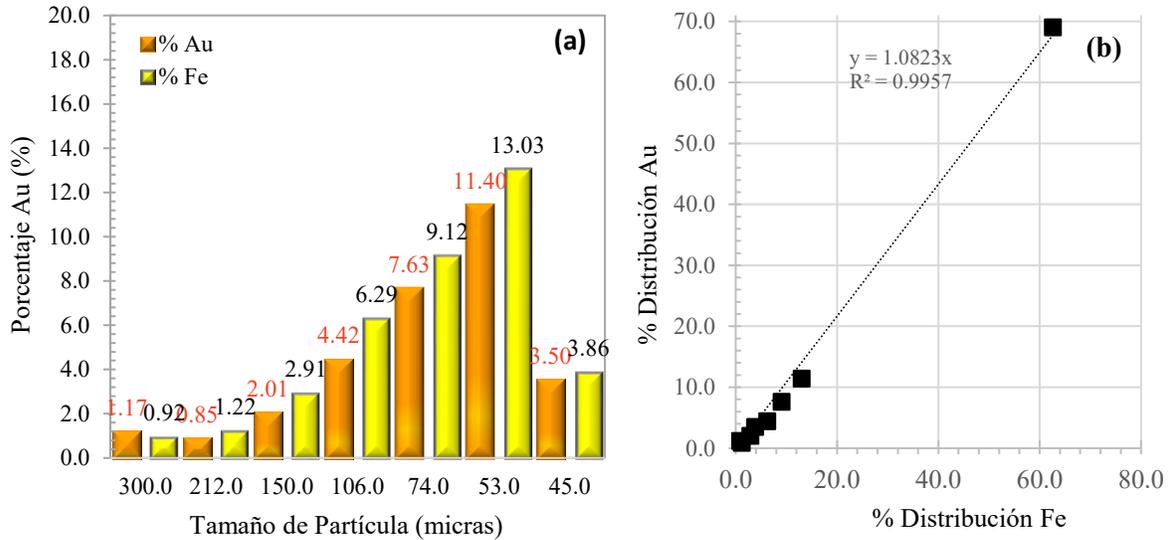


Figura 4.10.- (a) Distribuciones de oro y hierro con respecto a tamaño de partícula y (b) Relación entre la distribución de hierro y oro, aproximadamente 1:1.

Caracterización Mineralógica

El análisis de difracción de rayos-X de arcillas, realizado sobre una porción pulverizada con fines de determinar la composición global, como complemento al QUEMSCAN, indicó que los residuos de oro de Noche Buena, consisten principalmente de minerales como: calcita, cuarzo, yeso, entre otros, la Tabla 4.5 resume los resultados de la difracción de rayos-X.

Tabla 4.5.- Resultados del análisis de difracción de rayos-X (*Grammatikopoulos y Downing, 2019*).

Muestra	Mayor	Moderado	Menor	Trazas
Noche Buena	Calcita	Cuarzo, Wollastonita	Pirita, mica, yeso, arsenopirita	Montmorillonita, galena, calcopirita

De los metálicos observados, se tiene que, la pirita libre y liberada (> 80% liberada) contabiliza aproximadamente 90%, galena 80%, esfalerita 65% y arsenopirita por 78%, ver Figura 4.11.

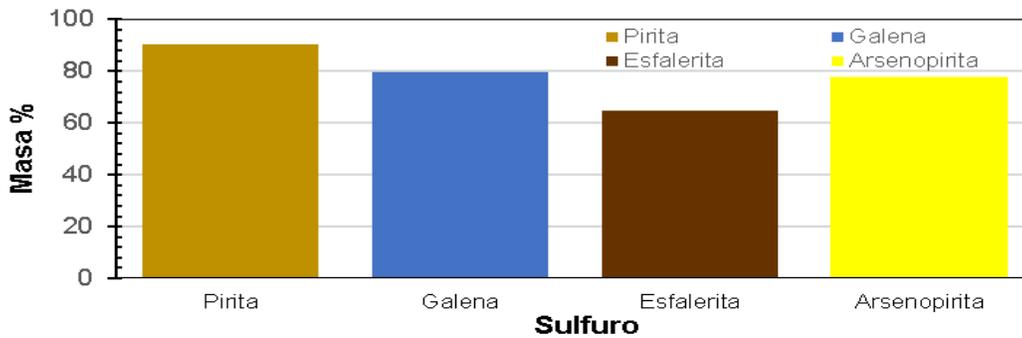


Figura 4.11.- Porcentaje de liberación de las principales especies en los residuos de oro Noche Buena (*Grammatikopoulos y Downing, 2019*).

Pirita (FeS₂): La pirita libre y liberada representa aproximadamente el 90%. El resto de la pirita se presenta como partículas complejas intermedias (aproximadamente 7%) y menos de 1% con otros minerales. La mayor parte de la pirita libre y liberada ocurre entre 25 y 150 μm, disminuye en las clases de 150-225 μm, y una cantidad significativa en la +250. Las partículas intermedias (medios³) ocurren en cantidades menores en diferentes clases de tamaño, pero principalmente por debajo de 150 μm. La liberación de pirita de residuos de oro Nochebuena, reportada en informe por la empresa SGS es mostrada en la Figura 4.12.

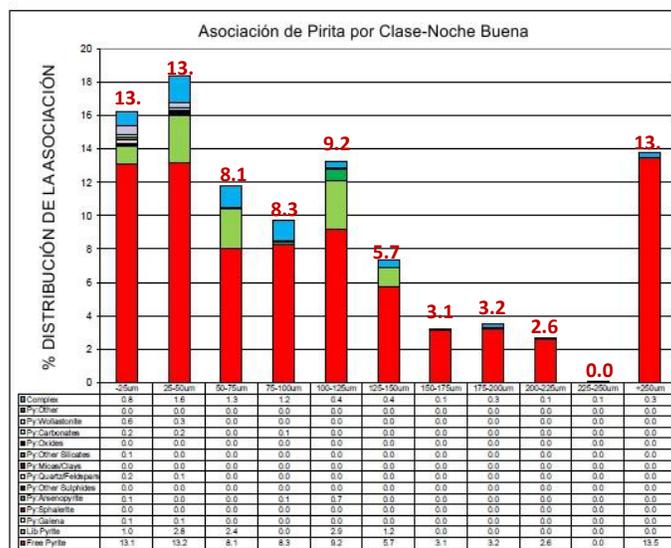


Figura 4.12.-Liberación y asociación de pirita por clase (Masa % normalizada) de la alimentación de Tauro (*Grammatikopoulos y Downing, 2019*).

Arsenopirita (FeAsS₂): Las características de liberación y asociación de arsenopirita en muestra se resumen a lo siguiente, la arsenopirita libre y liberada representa aproximadamente el 78%. El resto de la arsenopirita se presenta como partículas complejas medios (12%), asociada a pirita (7%) y a wollastonita (1%).

La Figura 4.13 ilustra las características de liberación y asociación de arsenopirita en la muestra por clases de tamaño. La mayor parte de la arsenopirita libre y liberada ocurre en las clases correspondientes a 10 hasta 115 μm, y en menores proporciones entre las clases 115 a 130 μm. Las partículas medianas se observan en diferentes clases de tamaño, pero ocurren principalmente en las clases 10 a 130 μm, y una proporción menor en la clase +145 μm.

Existe una alta probabilidad que el oro esté asociado con los sulfuros. Luego entonces el oro podría recuperarse junto con los sulfuros. Ahora bien, la presencia de altas cantidades de pirita y arsenopirita podría indicar la presencia de oro en solución sólida en alguna de estos.

³ Medios, denominanse así a las partículas constituidas por dos especies minerales, p.e.: pirita-arsenopirita, pirita-silíce, entre otros.

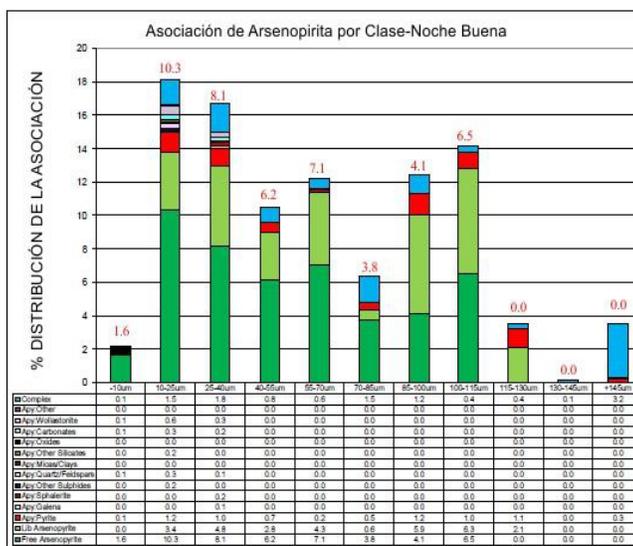


Figura 4.13.- Liberación y asociación de arsenopirita por clase de tamaño para la alimentación Noche Buena, normalizada (Grammatikopoulos y Downing, 2019).

4.3.2.- Procedimientos de pruebas de flotación

El estudio de retratamiento de estos residuos de oro se planeó, dadas sus leyes (concentraciones) de metales base y preciosos: plomo ~2%, zinc ~0.9%, oro 3.0 y plata 42 g/Ton, a concentrar por flotación productos de plomo, zinc y piritas-arsenopiritas-oro. Los dos primeros deberán cumplir con las especificaciones de venta en el mercado, ver Tabla 4.6, mientras que en el tercero se debe buscar maximizar la recuperación del metal noble-precioso.

Tabla 4.6.- Especificaciones de calidad, grado y recuperación de concentrados de metales base en el país (Habashi, 2017).

PRODUCTO	GRADO (%)	% Recuperación	Observaciones
Concentrado Plomo	40-60	> 75.0	Ley de Pb, 0.5-3.0%
Concentrado Cobre	26-28	> 75.0	Ley de Cu, 0.6-1.1%
Concentrado Zinc	> 48.0	> 70.0	Ley de Zinc, 1-4%.
Concentrado de Au-Ag	180-250 g Au/Ton o > 7 000 g Ag/Ton	> 80.0	Leyes Au y Ag, 0.70-3.0 y 20-400 g/Ton
Concentrado Fierro	> 62.0% ~ 69% DRI	%R.W. > 65%	Ley Fe, mayor de 40%
Concentrado CaF ₂	Grado Metalúrgico > 60.0% Grado Cerámico 85-96% Grado Ácido > 97.1%	70-75% 65-70% ~ 60%	Ley de CaF ₂ , 50.0%-70.0%

Note: Las características de calidad, grado y recuperación son inversas, es decir, una ley baja implica que, para dar un grado vendible, la recuperación deberá ser sacrificada.

Debido a los contenidos de oro en residuos, los cuales para una masa de 1.3 millones de toneladas ascienden a aproximadamente 3900 kilos del metal, la minera propietaria de los residuos priorizo el obtener un concentrado de **piritas-arsenopiritas-oro** con la mayor

recuperación posible, y posteriormente someterlo a una separación con la finalidad y esperanza de maximizar el grado de oro, sea en un concentrado de arsenopirita o en uno de pirita.

El tratamiento de residuos de oro, por su relevancia económica, debe considerar un buen muestreo, y un trabajo exploratorio metalúrgico veraz, en conjunto estos dos elementos deben llevar el proyecto al siguiente nivel de factibilidad.

El trabajo metalúrgico clasifica los residuos en base al tamaño de partícula en: finos, arena o roca, los primeros pueden ser reclamados por minado hidráulico-bombeo, mientras que los dos últimos deberán ser transportados. Además, el trabajo metalúrgico debe considerar que las recuperaciones serán bajas, debiéndose plantear alternativas de tratamiento económicas, p.e. flotación-molienda ultrafina-lixiviación con cianuro de sodio. Procesos de concentración por flotación-tostación-lixiviación, solo son viables para altas capacidades y grandes tonelajes en reservas, la Figura 4.14, resume las alternativas de recuperación de oro asociado a piritas y/o arsenopiritas (Suárez, 2006; Muir, Mitchell et al., 2016).

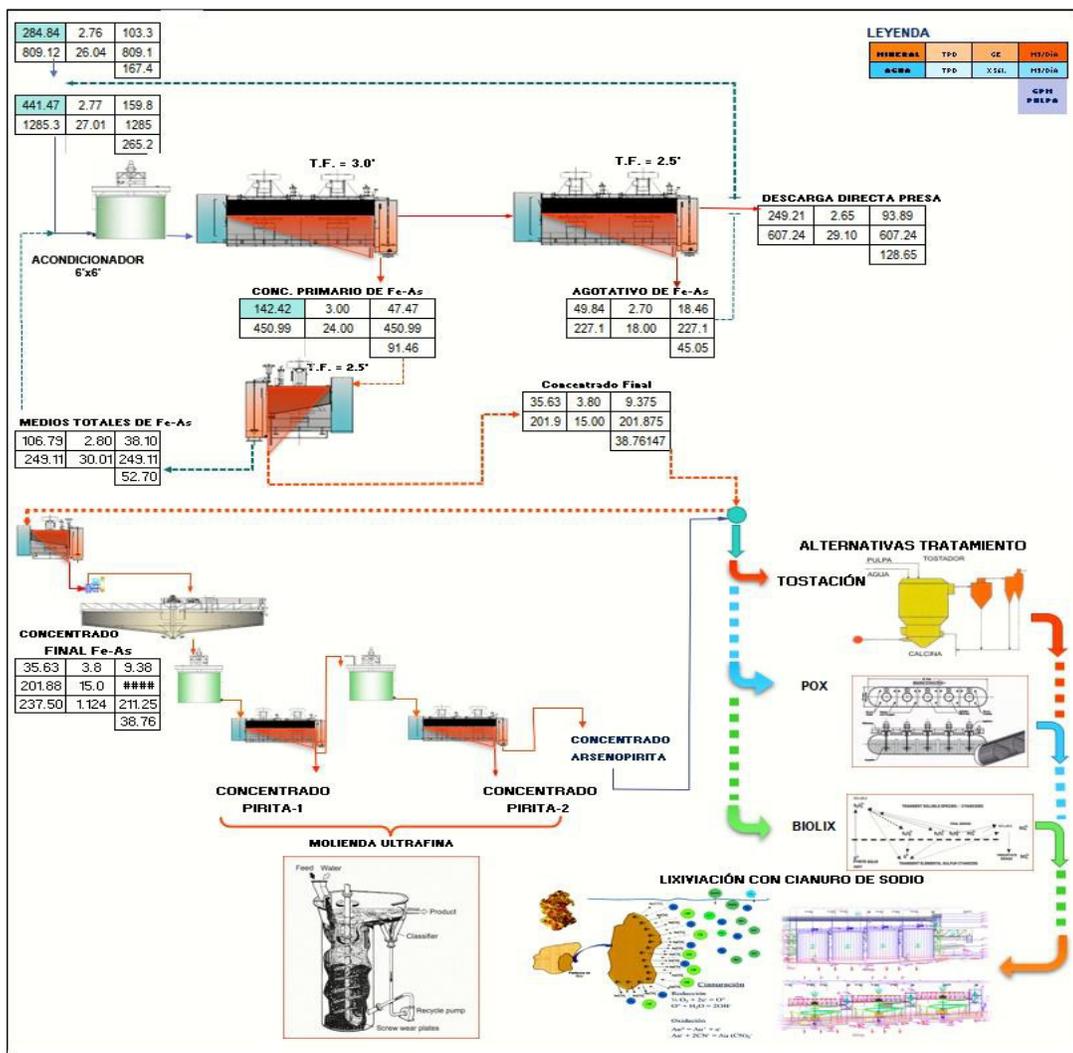


Figura 4.14.- Alternativas de tratamiento para concentrados de pirita-arsenopirita-oro.

Pruebas de Flotación Colectivas Pirita-Arsenopirita-Au

La recuperación del oro en los residuos de Nochebuena está asociada; dada la íntima asociación pirita-arsenopirita, a la concentración de piritas-arsenopiritas. Ambas especies tienen propiedades de flotabilidad similares así que la concentración por flotación lo fue una colectiva o Bulk. Además, dado que la concentración de oro en los residuos es “alta”, 3.0 g Au/Ton, se contempla realizar la separación del concentrado colectivo, ello con la idea de facilitar su comercialización. Las pruebas de separación se realizaron sobre masas definidas del concentrado colectivo oro-pirita-arsenopiritas, siendo estas de 150 o 200 gramos.

Existen diversos procedimientos estándar o normados para llevar a cabo pruebas de flotación, como las propuestas por *ASTM Coal Standar* y la del *ISO Committee on Coal Testing*. La primera de estas normas propone el uso de una celda en la que tanto la remoción de espuma como el nivel de pulpa en celda son realizadas de manera automática. Lo anterior permite obtener resultados consistentes y hace que las diferencias en resultados sean única y exclusivamente debidas a la(s) variable(s) en estudio (*Crozier, 1992*). En ausencia de una celda automática las pruebas se realizan de manera que estas sean lo más consistente posible, para ello se establece un diagrama de flujo estándar base, los reactivos se preparan a concentraciones definidas y acordes a las cantidades a adicionar, p.e. 5% para ZnSO₄ y CuSO₄ y 1% para NaCN y xantato. Aquellos en presentación líquida al 100%, se agregan usando jeringas y son pesados ponderando el valor de 10 gotas, tanto vertical como horizontalmente. La colección de espuma se hace a velocidades específicas, primarios y agotativos 28-30 paletadas por minuto y limpias 38-40, la Figura 4.15 muestra el diagrama de bloques de las pruebas de flotación realizadas a los residuos de oro de Noche Buena (*Crozier, 1992; Prieto y Elorza, 2013*).

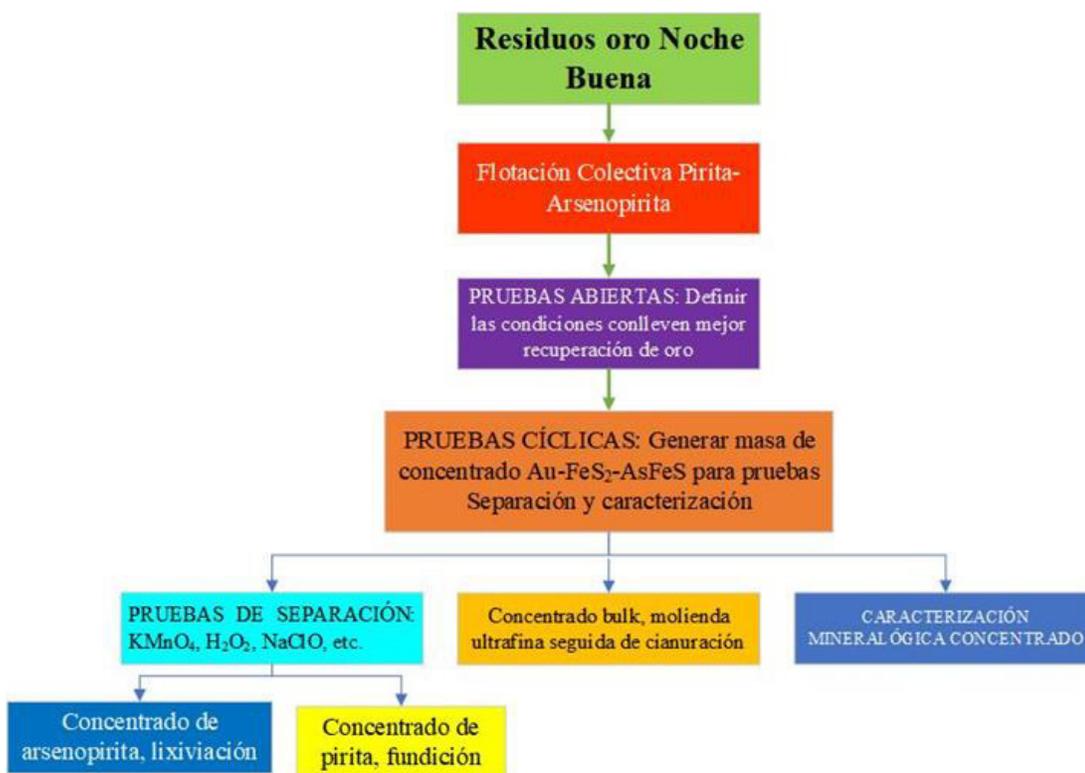


Figura 4.15- Esquema general de pruebas para concentrar el oro contenido en los residuos de Noche Buena.

Pruebas Flotación Colectivas FeS_2 - $AsFeS$ - Au Abiertas: se realizaron tres pruebas de flotación colectivas abiertas a diferentes tiempos de molienda: 8, 12, y 16 minutos, respectivamente. El diagrama de flujo y condiciones de prueba usadas; basadas en estudios previos sobre materiales similares es mostrado en Figura 4.16 y listadas en Tabla 4.7, respectivamente (Elorza, Islas-González et al., 2018).

Dado que no se flotarían los metales base se usó sulfato de zinc ($ZnSO_4$) y flotó a pH ácido. Cada prueba se realizó según lo siguiente, se cargó un kilogramo de muestra al molino, en seguida se agregaron 600 mL de agua, se agregaron 400 g/Ton de $ZnSO_4$ y 30 g/Ton de Aerofloat-31 se muele por el tiempo de prueba definido, p.e. 8 minutos.

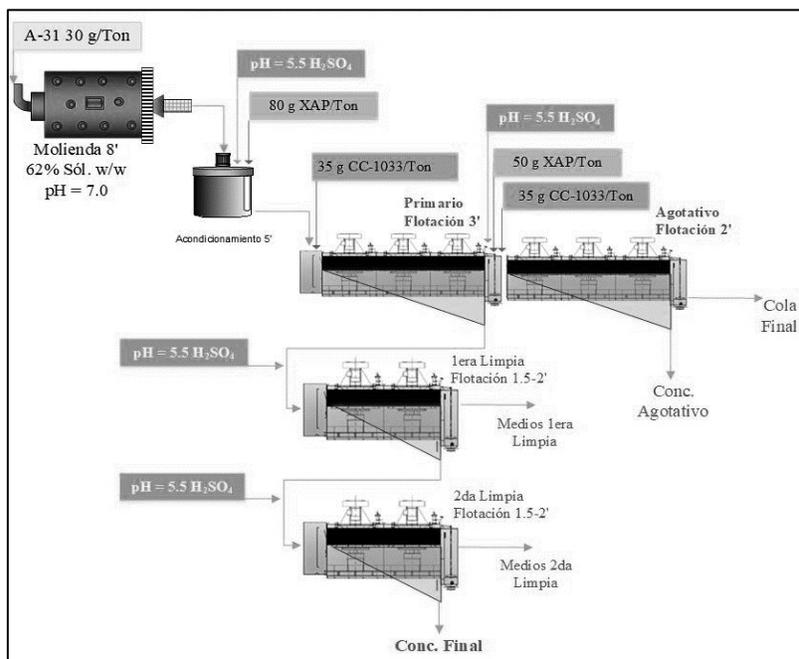


Figura 4.16.- Diagrama de flujo de las pruebas de flotación colectiva FeS_2 - $AsFeS$ - Au .

Tabla 4.7.- Esquema de reactivos y su adición en las diferentes etapas de prueba.

ETAPA	pH	Tiempo (min)	CONSUMO DE REACTIVOS (g/Ton)			
			A-31	$ZnSO_4$	XAP	CC-1033
Molienda	nat	8.0	30.0	400.0		
Acondicionamiento	5.5	5.0			80.0	
Primario	5.5	3.0				35.0
Agotativo	5.5	2.0			50.0	35.0
1era Limpia	5.5	1.5				
2da Limpia	5.5	1.5				

Al término de la molienda, véase Figura 4.17, con ayuda de agua se descargan contenidos en celda de flotación de un litro, enseguida se coloca bajo el pedestal, se atornilla el impulsor, y activa la agitación a 500 min. Una vez en agitación se ajusta el pH de pulpa al pH de 5.5 con

ácido sulfúrico, se agregan 80 g/Ton de xantato amílico de potasio (XAP), acondicionándose por un espacio de cinco minutos. Al final de este tiempo, se agrega espumante CC-1033 en la cantidad de 35 g/Ton, se abre la llave de aire a 9 L/min ($J_g = 0.5 \text{ cm/s}$), y se colecta la espuma de la etapa primaria por espacio de 3 minutos. Para la etapa agotativa se ajusta pH a 5.5, se agregan 50 g XAP/Ton, 35 g CC-1033/Ton y se colecta la espuma a razón de 28 paletadas/min por dos (2) minutos. De la pulpa que resta en celda se extraen 200 mililitros de pulpa, está constituye la cola de flotación, una vez filtrada, seca y afinada es enviada, junto con el resto de los productos para su análisis químico.



Figura 4.17.-Adición de reactivos y molienda de muestras: 400 g ZnSO_4 /Ton, 30 g A-31/Ton, 600 mL H_2O y molino de 8"×8".

El concentrado primario es trasvasado a una celda de medio litro, se coloca el difusor, se activa la agitación, completa el volumen de pulpa con agua, se ajusta pH a 5.5 y se flota-colecta el concentrado de primera limpia por espacio de 1.5 a 2 minutos, las colas de esta etapa son los medios de 1era limpia. Sobre el concentrado de primera limpia se lleva a cabo una segunda etapa de limpia, el tiempo de flotación, como en el caso previo es de dos (2) minutos. La Figura 4.18 muestra fotografías de una flotación colectiva de FeS_2 -AsFeS-Au.



Figura 4.18.- Fotografías mostrando una flotación colectiva pirita-arsenopirita- oro.

Al termino de prueba, los productos son filtrados, según una secuencia de menor a mayor concentración, es decir: cola final, concentrado agotativo, medios de limpias y concentrado final. Una vez filtrados, son colocados en la estufa a una temperatura entre 75-100 °C para ser secados, pesados y finalmente afinados 100% @ 150 mallas. Una porción es analizada por Au-Ag por vía seca y otra por Ag, Pb, Cu, Zn y Fe vía absorción atómica.

Prueba de Flotación Colectivas FeS_2 -AsFeS-Au Cíclicas: una prueba cíclica se diferencia de una abierta, primeramente, en que los productos intermedios: concentrado agotativo y medios de 1era y 2da limpia, son recirculados en cascada hacia atrás, la Figura 4.19 muestra el diagrama de flujo de una prueba cíclica típica. Comúnmente, en los ciclos subsecuentes (2do, 3ero...n), las dosificaciones de colector y espumante se reducen en aproximadamente 10-20% con respecto al ciclo inicial, p.e. la cantidad de xantato a primario para el segundo ciclo será de 65 g/Ton en lugar de 80 g/Ton. Resumiendo, el procedimiento general de prueba es, moler el material de prueba por el mejor tiempo determinado, realizar las etapas de flotación según diagrama de flujo, al termino de ello, cola y concentrado final son filtrados, etiquetados como productos de 1er ciclo y puestos a secar. Los productos intermedios: concentrado agotativo y medios de 1ra y 2da limpia se mantienen en sus recipientes para su recirculación al segundo ciclo.

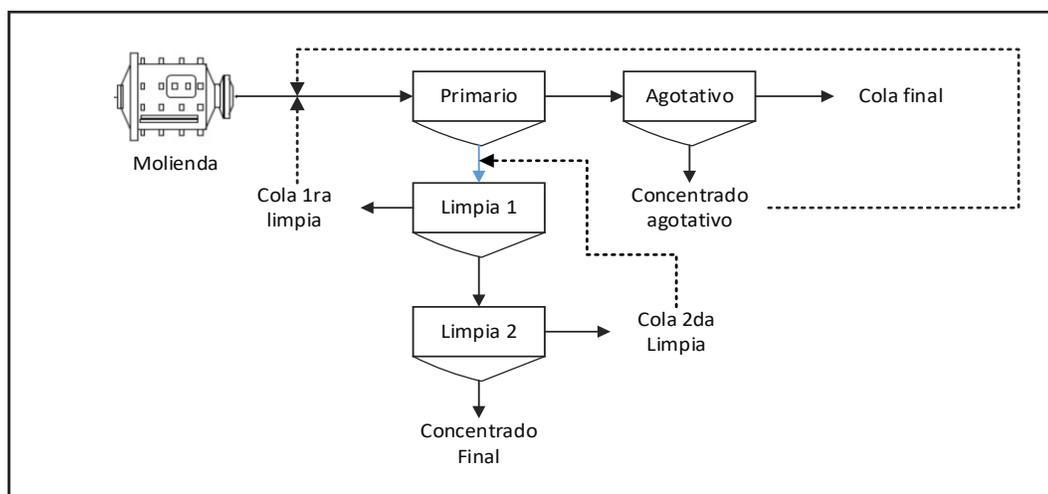


Figura 4.19.-Diagrama de flujo de prueba cíclica, concentrado agotativo y medios de limpias se recirculan en cascada hacia atrás.

Para el segundo ciclo, se realiza una segunda molienda a un kilogramos de muestra, finalizada esta se junta con el concentrado agotativo y medios de 1era limpia, y se hace la flotación primaria, enseguida se flota la etapa agotativa, las colas de esta última constituyen las colas de 2do ciclo. El concentrado primario se junta con los medios de la segunda limpia y se realiza la primera limpia sobre esta mezcla, finalmente a este concentrado de primera limpia se le da la segunda limpia, obteniéndose así el concentrado final de segundo ciclo. Como en el caso anterior, cola y concentrado final son filtrados, etiquetados y puestos a secar, los productos intermedios son reciclados al tercer ciclo, el proceso es repetido hasta completar al menos cuatro ciclos. Finalizada la prueba se filtran productos, etiquetan, secan, pesan y preparan para

su análisis químico. La realización de pruebas cíclicas tiene como objetivos: (a) estimar la recuperación a obtener a nivel industrial y (b) ajustar la dosificación de reactivos. En adición a estos, en nuestro caso, se suma la necesidad de obtener suficiente masa de concentrado colectivo para realizar pruebas de separación selectiva. Es conveniente recalcar que, para mejorar la recuperación del metal precioso el tiempo de molienda debió extenderse a 24 y 30 minutos.

Pruebas de Separación Pirita-Arsenopirita: las pruebas de separación se realizan con la finalidad de definir el destino que pudiera darse al producto: oro-arsenopirita, venta a fundiciones externas al país; oro-pirita, fundiciones del país o molienda ultrafina seguida de cianuración. De acuerdo con la empresa propietaria de los residuos, estos tienen el ofrecimiento de compra de un producto de alta ley de oro, sin importar este sea un producto oro-arsenopirita u oro-pirita.

Considerando lo anterior, y las leyes de oro (3.0 g/Ton), arsenopirita (3.9%) y pirita (14.1%) en residuos, la concentración del primero en una u otra especie, se tendría un concentrado de mayor ley de oro en la segunda que en la tercera. De acuerdo con la revisión bibliográfica realizada, existen muy pocas operaciones industriales en las que son llevadas a cabo separaciones pirita-arsenopirita, por demás está decir que las condiciones bajo las que se realizan deben ser cuidadosamente controladas. No obstante, el estado de desarrollo de la instrumentación para el control de procesos y las nuevas propuestas de separación; estas últimas más estables y selectivas, nos hacen ser optimistas de posibilitar, en caso necesario, la separación pirita-arsenopirita.

Las pruebas de separación se realizaron usando masas de 150 o 200 gramos de concentrado colectivo. La Figura 4.20, ilustra el diagrama de flujo seguido en pruebas de separación. El procedimiento que se llevó a cabo fue el siguiente. Se pesó una masa de concentrado de 150 o 200 gramos, se transfirió a la celda de medio kilogramo, se agregó agua hasta dos pulgadas por debajo del labio de derrame, se ajustó el pH a un valor específico, acorde con el sistema oxidante a utilizar, p.e., para KMnO_4 el pH se ajustó a 5.5.

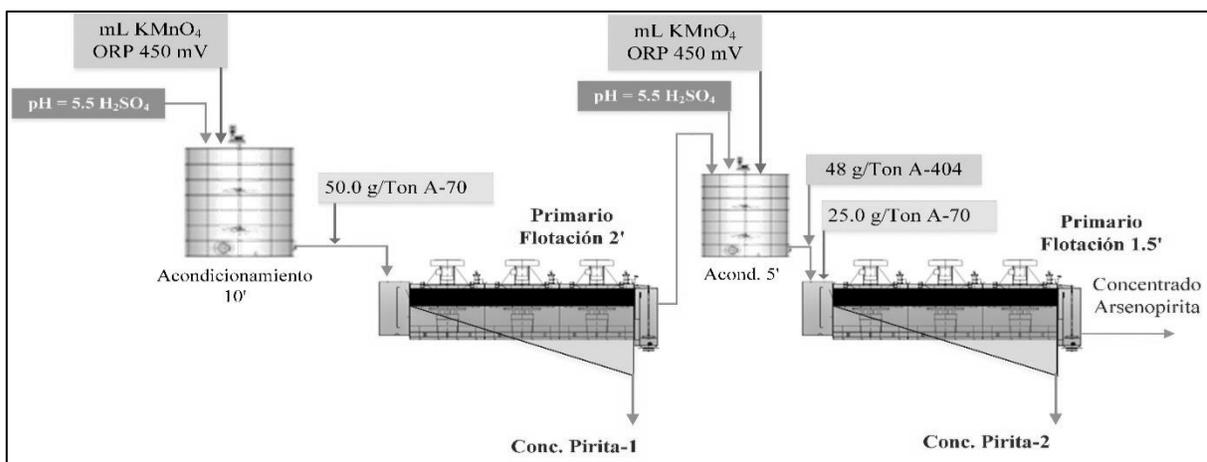


Figura 4.20.- Diagrama de flujo seguido durante pruebas de separación, ORP se busca mantener en 450 mV, lo que cambia es el reactivo oxidante KMnO_4 , H_2O_2 , NaClO (Suárez, 2006; Ruizeng, Jiali et al., 2020; Forson, Zanin et al., 2021).

Ajustado el pH, se coloca probeta de ORP en celda y se agrega solución KMnO_4 hasta alcanzar el valor de 450 mV, se acondiciona por un tiempo de diez (10) minutos, al término se agrega espumante MIBC y se colecta-flota por espacio de dos (2) minutos el primer concentrado de pirita. Previo a la colección del segundo concentrado, se ajusta pH a 5.5, ORP se mantiene entre 430-470 mV, se adicionan 28 g A-404/Ton, se da un tiempo de acondicionamiento de 5 minutos, finalizados estos se agrega espumante y se flota el segundo concentrado de pirita por dos (2) minutos.

La Figura 4.21 muestra una secuencia fotográfica de una prueba de separación FeS_2 -AsFeS en la que se usó como agente oxidante agua oxigenada (H_2O_2), los pH's de trabajo pueden ser 11 o 6. En nuestro caso, el pH se ajustó a 6 con ácido sulfúrico, el oxidante se agregó-gotea mediante bureta, en este medio la separación fue bastante estable, no así cuando se realizó a pH de 11.

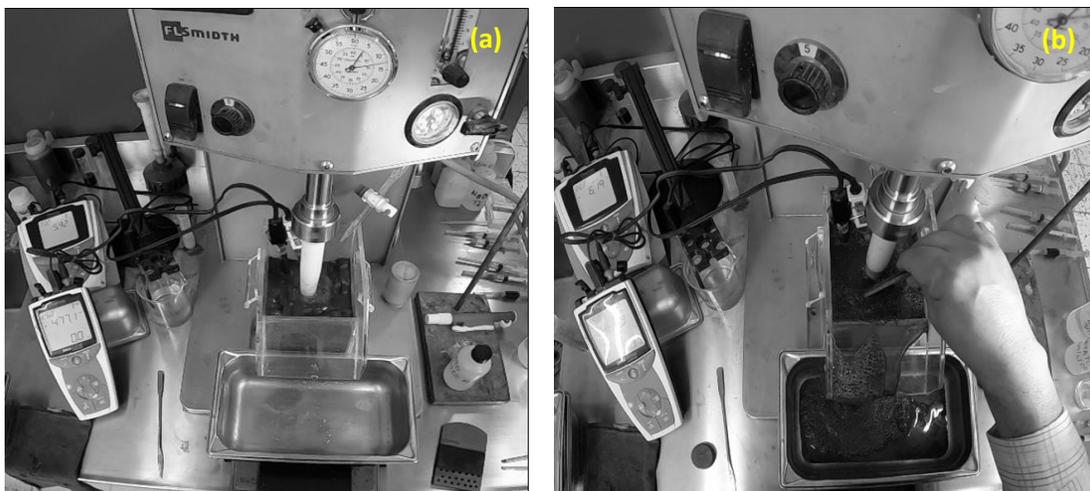


Figura 4.21.- Realización de prueba de separación del concentrado colectivo oro-pirita-arsenopirita, (a) acondicionamiento de pulpa, oxidante H_2O_2 , y (b) colección de concentrado de pirita.

4.3.3.- Pruebas de cianuración

Aunque es altamente probable que el oro en residuos con una moderada a alta concentración de sulfuros de pirita y arsenopirita se encuentre íntimamente asociado u ocluido en estos, razón por la cual no fue posible recuperarlo, cabe la posibilidad de que el oro sea accesible a la acción disolvente del sistema cianuro-oxígeno. La evaluación metalúrgica de primera etapa para residuos de oro debe contemplar pruebas de cianuración, con y sin remolienda y en exceso de cianuro, además, es recomendable conducir estas sin y con carbón activado, esto último con vistas a establecer presencia de pre-robo y respuesta al proceso de carbón en lixiviación (*Contreras, 1967; McClelland, 1988; Muir, Mitchell et al., 2016*).

Pruebas de Lixiviación con Cianuración en Agitadores: Las pruebas de cianuración se realizaron sobre porciones de un kilogramo, sin moler y molida por dieciséis (16) minutos. Ambas pruebas fueron realizadas en recipientes de 3.785 litros, a una dilución de 1.86:1 (35%

sólidos w/w). El procedimiento general de pruebas es ilustrado en el diagrama de bloques de Figura 4.22.

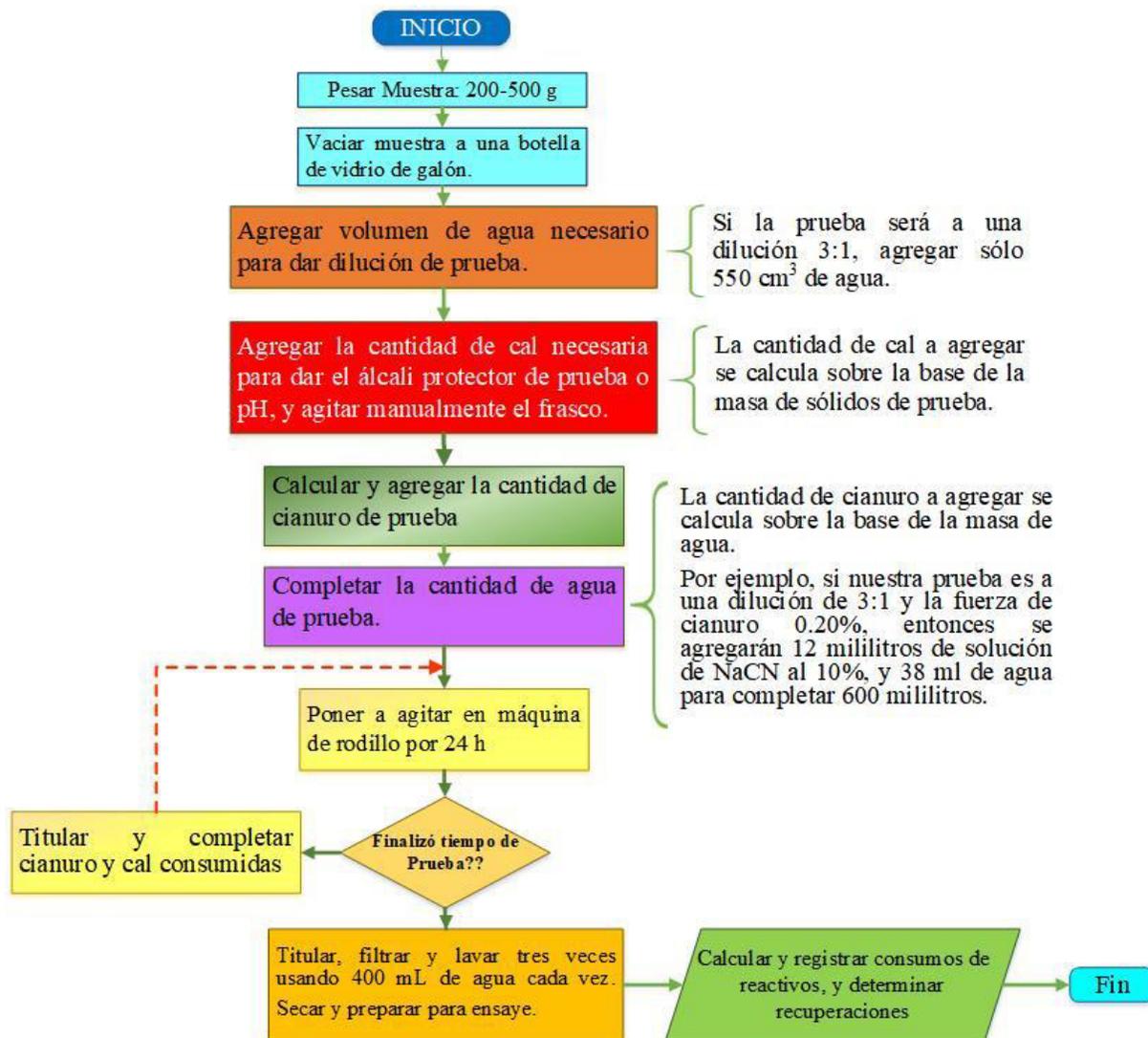


Figura 4.22.- Diagrama de flujo de procedimiento general de pruebas lixiviación con cianuro de sodio (Contreras, 1967; McClelland, 1988; Muir, Mitchell et al., 2016).

Para la muestra sin moler, primeramente, una porción de un kilogramo fue cribada por la malla 20 (850 µm), y una vez retirada la materia orgánica se vació al agitador, previamente a este último se le agregaron 1860 mililitros de agua de la red municipal. Enseguida las cantidades de cal y cianuro para dar un álcali protector de 0.05 % CaO y 0.30% NaCN, fueron agregadas. Las concentraciones de álcali y cianuro se fijaron con base a las determinaciones de cal y experiencia con el proceso de lixiviación con cianuro, para el caso y dada las cantidades de sólidos y agua de prueba, las masas de cal y cianuro fueron como sigue (Contreras, 1967; McClelland, 1988):

0.05% Álcali Protector	Cal 9.0 kg/ton, 9.0 g de cal (48% CaO Soluble)
0.30% NaCN	5.58 g de NaCN

Agregados los sólidos de prueba al agua, se activa la agitación, esta proveída a través de un cabezal y flecha-propela, y se fija la velocidad de agitación a 500 rpm. Enseguida, se agrega la cal, se mide el pH y el oxígeno disuelto de pulpa. Posteriormente se agrega el cianuro y por último se abre el suministro de oxígeno, fijando este a 20 cm³/min.

Transcurridas las primeras 24 horas, y en el caso de pruebas en agitadores, a través de la salida provista en la parte baja del agitador, se extraen 40 a 50 mililitros de muestra, véase Figura 4.23. Se filtra la pulpa, del filtrado se toman 25 mililitros y se titulan por cianuro libre y álcali protector, las concentraciones y título de soluciones de nitrato de plata y ácido oxálico, así como los cálculos relacionados con sus consumos y reposición son mostrados en la sección de análisis químicos. Los sólidos retenidos sobre filtro son lavados tres veces, cada vez con 80 mililitros de agua destilada, al término de su lavado se secan.

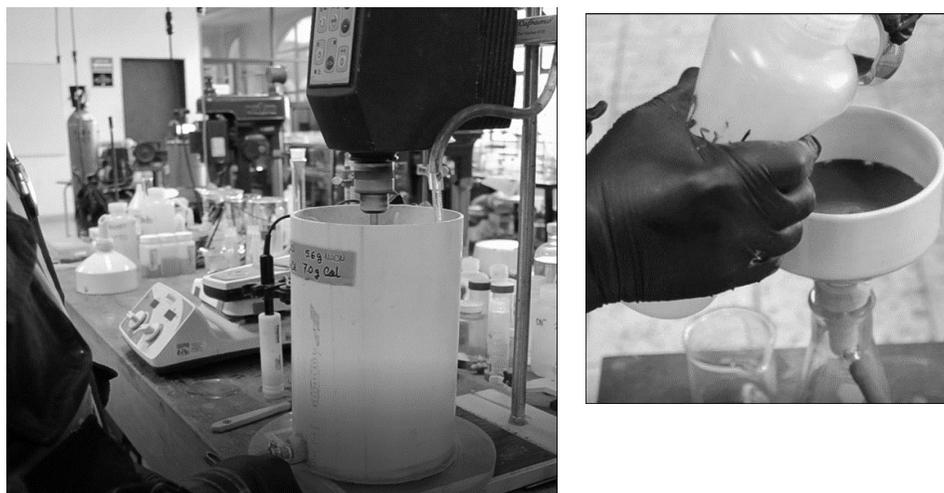


Figura 4.23.- Sistema de agitación, extracción muestra, filtrado y lavado de sólidos para ensaye químico (Elorza, 2020).

Al final de prueba, sea 24, 48 o 72 horas, el total de sólidos son filtrados y secados. Como en el caso de las alícuotas extraídas, las colas de prueba son lavadas tres veces, se secan, pesan y se toma una porción de 100 gramos para análisis químico, en el caso de metales preciosos el análisis químico será por gravimetría (vía seca).

Pruebas de Lixiviación con Cianuro en Botellas:

En el caso de que las lixiviaciones con cianuro de sodio se hagan en botellas, el procedimiento es básicamente el mismo, salvo con las siguientes diferencias. Para tamaños o muestras consideradas como finos (75-80% @-200 mallas) o arenas (10-20% @-200 mallas), las masas a tratar en botellas de vidrio de un galón son de 300 a 500 gramos, con estas últimas el porcentaje de sólidos de prueba está condicionado 30-35% w/w. La agitación a botellas es proveída por una máquina de rodillos, la que posibilita poder llevar a cabo hasta ocho pruebas a la vez, la Figura 4.24 muestra la secuencia de preparación de botellas y su agitación mediante una máquina de agitación. Las pruebas en bidones de plástico son realizadas con masa de hasta 2 kilogramos, y tamaños mínimos de ¼”, estas pruebas se realizan sobre menas o residuos de roca, las cuales pudieran ser susceptibles de lixiviarse en patios a tamaño grueso, p.e. 5/8-3/4”.

Condiciones

Molienda: sin molienda

Masa muestra, 300 g

Cal, 9.0 kg/Ton

% Sólidos 42 (Dil. 1.38:1)

[NaCN], 0.30%

? Gramos Cal = $0.30 \text{ kg} \times 9 \text{ g/kg} = 2.7$

? Agua = $300 \times 1.38 = 414 \text{ g o mL}$

? Gramos NaCN = 0.30 g/100 g
Solución x 414 gramos de H₂O = 1.24



Figura 4.24.- Cianuración en botellas de vidrio o plástico, las primeras para lixiviación de finos o arenas, y las segundas pueden lixiviar partículas de hasta $\frac{1}{4}$ ".

4.4.- Análisis químicos y titulación de NaCN-CaO

Los análisis de oro y plata se realizaron por gravimétrica (vía seca), en el laboratorio certificado "Corporación Química Platinum S.A. de C.V.", por su parte los de Ag, Pb, Cu, Zn y Fe se realizaron por absorción atómica, en los laboratorios del Departamento de Minas, una breve descripción de cada uno de ellos es resumida a continuación.

Análisis Vía Seca

El ensaye a través de la flama consiste en pesar cantidades de 5 a 20 gramos de una muestra. En seguida se vacían en crisoles donde se mezclan con 60 gramos de una mezcla de litargirio (PbO) y fundentes tales como bórax, harina, sílice, nitrato de potasio, etc. La proporción de fundentes es determinada a partir de ciertas cantidades base. Una vez mezclados los materiales en el crisol,

se funden en la mufla, al cabo de 45 minutos se vacían los contenidos en una payonera, ver Figura 4.25. Solidificada la mezcla, con ayuda de un martillo las masas metálicas son conformadas a botones, comúnmente llamados “payones”. Estos últimos son copelados sobre pequeños recipientes-copelas, hasta que solo queda en el fondo de estas un minúsculo botón de doré. El doré se pesa y se pone en contacto con una disolución de HNO_3 diluido (3:1 y 7:1) para que la plata se disuelva. Las masas registradas antes y después de la disolución son usadas para calcular las leyes de oro y plata contenidas en el producto analizado (Pérez-Lozano, 2015).

La aparente simplicidad del método de vía seca no refleja el cúmulo de experiencia que debe contar el ensayador a fin de que sus análisis sean confiables-precisos. Una dificultad común en los ensayadores es el adecuar la carga de fundente al mineral a ensayar, es frecuente que sus etapas iniciales éstos se enfrentan a falta de separación de la fase metálica y escoria. No obstante, una vez que este alcanza cierta proficiencia, le es fácil seleccionar la carga en función de la observación del aspecto macroscópico y coloración de la muestra. Como punto final de este párrafo, resumiremos algunas sugerencias-experiencias que a través de los años hemos observado en el análisis de metales preciosos. La primera de ellas es en relación al encuartamiento, término con el que se designa al proceso de añadir plata para el ensaye de una muestra cuando la proporción plata:oro es menor a 7:1. Así, para tener resultados precisos tanto de oro como de plata, se sugiere realizar dos ensayos por muestra, sólo en un caso se agregará plata-debidamente pesada y registrada, realizada la fusión, copelación y pesado de dorés, a uno se le atacará para obtener el oro y al otro se le restará el peso de oro para obtener el ensaye de plata. Segundo, agregar plata en una relación mayor a 7:1, origina que conforme se disuelve la plata, el oro se disgregue en finas partículas, lo que causa pérdidas durante el lavado-decantado y secado, esto se puede evitar reduciendo la adición de plata a tener una relación en masa de plata:oro de 5:1.

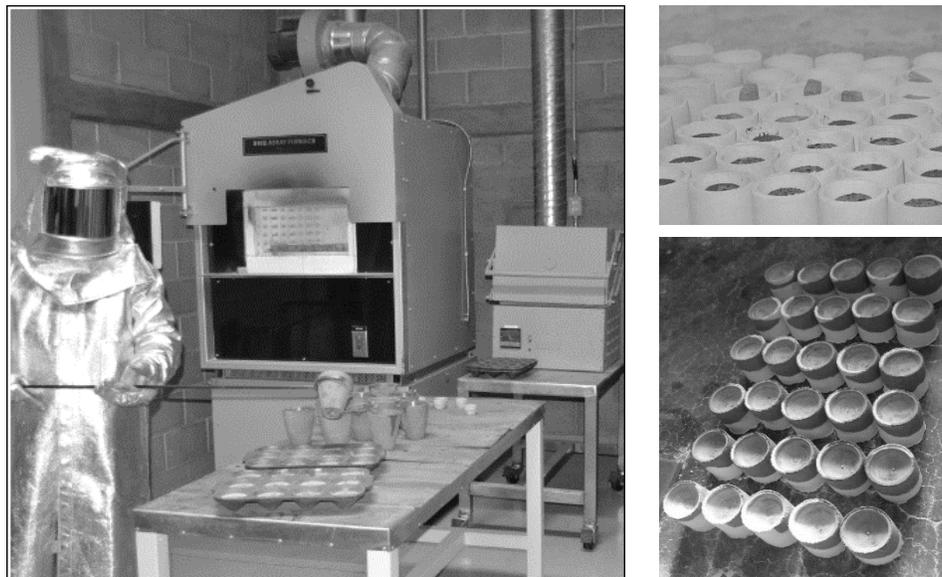


Figura 4.25.- Fusión de muestra y copelación de payones durante el ensayo de oro-plata por gravimetría (vía seca).

La precisión de los análisis de oro y plata está relacionada con la capacidad de la microbalanza y las masas de muestras, la Tabla 4.8 resume las concentraciones mínimas detectables al análisis pesando 20, 10 y 5 gramos. La primera de estas pesadas se lleva a cabo para cabezas, colas muestras de geología. Las masas de 10 y 5 gramos se hacen para concentrados y medios de limpias, en todos los casos las muestras se requieren hayan sido afinadas 100% @ -150 mallas (106 micras) (Haffy, Riley et al., 1965).

Tabla 4.8.- Concentración mínima de oro y plata reportable en muestras, usando microbalanza con capacidad de pesado de 0.000 001 gramos.

Producto	Masa (g)	Peso Ag (g)	Ag ^{Mín} (g/Ton)	Peso Au (g)	Au ^{Mín} (g/Ton)
Cabezas y colas	20.0	0.000 100	5.0	0.000 005	0.25
Concentrados, productos intermedios	10.0-5.0	0.000 100	10.0	0.000 005	0.50
Muestras de geología	50.0-20.0	0.000 100	5.0	0.000 005	0.10

Análisis Vía Humeda-Absorción Atómica (AA)

Las determinaciones elementales de Pb, Cu, Zn y Fe se realizan vía absorción atómica, siguiendo las normas 3500-PbB, -CuB, -ZnB y -FeB (Clesceri, Greenberg et al., 1989). En cada caso se pesa una determinada cantidad de muestra, 0.100 - 1.000 g, y se digiere en caliente con ácidos (190-200 °C). En el primer ataque se agregan 10 mL de ácido nítrico, llevándose hasta sequedad. Enseguida se levanta la pasta agregando 20 mL de ácido clorhídrico, se llevan a ebullición y se dejan ahí por espacio de cinco minutos. Realizada la digestión, cada muestra se filtra (papel filtro Whatman 41 o 42), se afora y se agita. Dado que no todos los metales se encuentran en las mismas cantidades, de cada analito concentrado se preparan una o dos alícuotas. Las diluciones se hacen según la concentración esperada del metal en solución (1/10 ó 1/20, etc.). Regularmente, es común tomar 5 mL del analito concentrado, se vacían luego en matraz volumétrico y se llevan a 100 mL con agua destilada o desionizada según el caso. Para el análisis de zinc, o cuando la cantidad del elemento es grande, se suele preparar una segunda alícuota de igual factor de dilución a la de la primera, es decir 5 mL en 100 mL.

Dos puntos importantes durante la digestión de muestras son los siguientes:

- (a) Las parrillas deben mantenerse en la posición "4" del reostato del control de temperatura (180-200 °C). Agregado el ácido nítrico se deben tapar los vasos y mantenerse así por espacio de 20 a 30 minutos. Esto último minimiza la evaporación del ácido y permite que la acción oxidante-digestión sea lo más severa y completa posible, transcurrido el tiempo se destapan los vasos, los vidrios se colocan hacia arriba manteniendo relación con su vaso, y se procede a llevar a sequedad los contenidos. Esta evaporación deberá ser a temperatura controlada de manera que se evite que los contenidos se proyecten sobre las paredes del vaso.
- (b) Si la cantidad de sulfuros es grande es recomendable agregar 10 mL de ácido clorhídrico, y llevar a sequedad. Después de este primer ataque, se agregarán los 10

mL de ácido nítrico y se sigue el proceso de digestión arriba descrito. Si los metales están incluidos en cuarzo, es conveniente digerir primeramente en ácido fluorhídrico usando vasos de teflón, debiéndose ajustar la temperatura a que ésta no sobrepase el límite permisible de deformación de este material (180 °C).

Finalmente se preparan estándares terciarios de los elementos a cuantificar y se procede a su análisis-lectura en el aparato de absorción atómica, AAnalyst-200 de Perkin Elmer. Las lecturas de absorbancias de estándares son usadas para graficar la curva de calibración y así obtener una ecuación que permita determinar concentración a partir de la absorbancia leída. Una vez leída y registrada la absorbancia de nuestros analitos problema se calculan las concentraciones en solución, y de estas los ensayos o tenores en sólidos, la Figura 4.26 muestra secuencia de fotos de análisis vía absorción atómica.

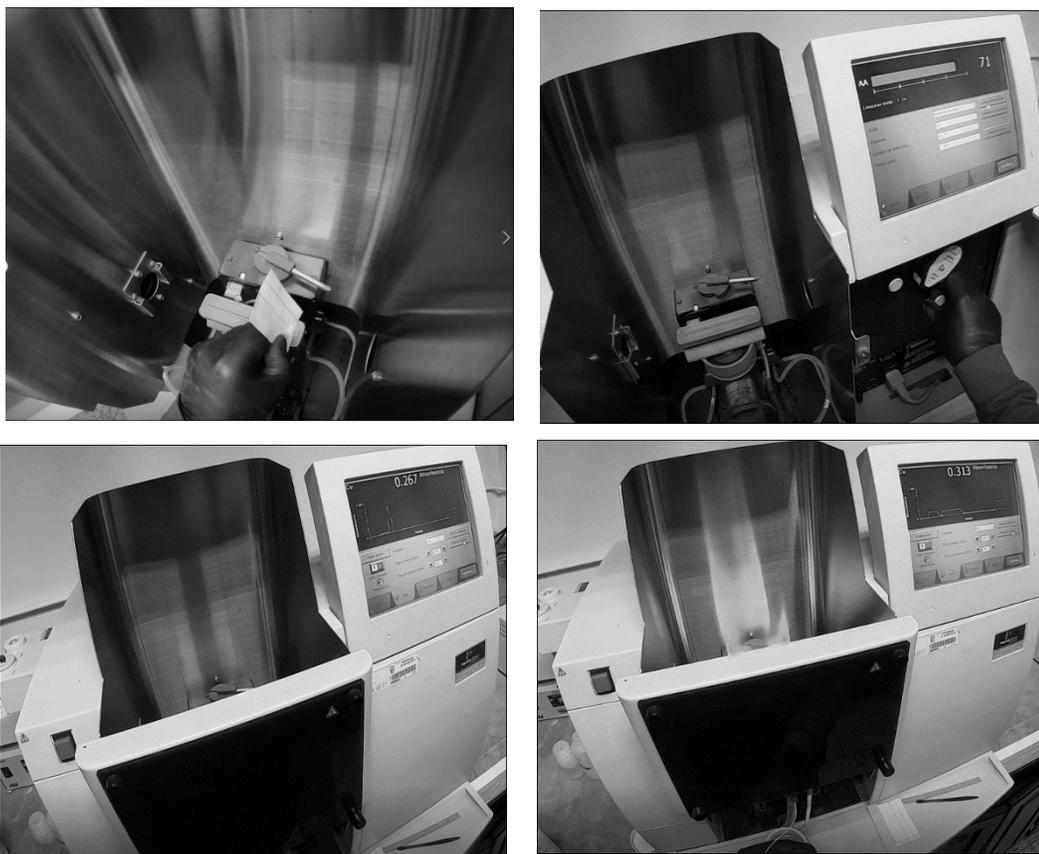


Figura 4.26.- Secuencia de análisis químico de analitos vía absorción atómica: (a) Alineación quemador; (b) maximización energía lámpara; (c) optimización de nebulizador usando un estándar de cobré de 1.2 ppm (absorbancia esperada ≥ 0.20), y (d) lectura de estándares y analitos problema (Elorza, 2020).

El equipo, puede también generar su propia línea o curva de calibración, sea lineal o bien no-lineal, en dicho caso la rutina de calibración consume un poco más de tiempo, pero no se tendrá la necesidad de tener que trazar curva, solicitar línea de tendencia, etc. en otras palabras las lecturas arrojadas por el equipo de AA son en mg/L y se usan directamente para calcular la concentración sea en g/Ton o porcentaje (%), las relaciones a usar son las abajo listadas.

$$? \frac{\text{g Ag}}{\text{Ton}} = \text{Conc. Analito} \frac{\text{mg}}{\text{L}} (\text{Volumen Analito}) \left[\frac{1}{\text{Masa muestra (g)}} \right] \left(\frac{1 \text{g}}{1000 \text{mg}} \right) \left(\frac{1 \times 10^6 \text{g}}{\text{Ton}} \right)$$

$$? \frac{\text{g Ag}}{\text{Ton}} = 0.38 \frac{\text{mg}}{\text{L}} (0.100 \text{ L}) \left[\frac{1}{0.5043(\text{g})} \right] \left(\frac{1 \text{g}}{1000 \text{mg}} \right) \left(\frac{1 \times 10^6 \text{g}}{\text{Ton}} \right) = 75.4$$

$$? \% \text{Fe} = 18.2 \frac{\text{mg}}{\text{L}} (75.0) (0.100 \text{ L}) \left[\frac{1}{0.5018(\text{g})} \right] \left(\frac{1 \text{g}}{1000 \text{mg}} \right) \times 100 = 27.2$$

Factor Dilución

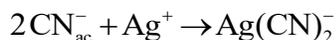
Análisis de Cianuro Libre

Las determinaciones de cianuro libre en soluciones son posible de realizar usando métodos como:

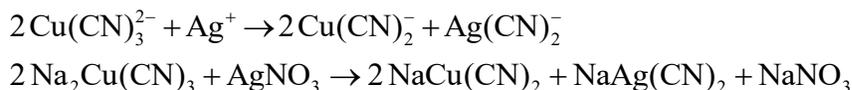
- Colorimetría $\geq 0.005 \text{ mg/L}$ [0.03 mg/L]
- Electrodo $\geq 0.05 \text{ mg/L}$ [0.03 mg/L]
- **Titulación $\geq 0.40 \text{ mg/L}$ [1.00 mg/L]**

El análisis por colorimetría requiere de una inversión en “kits”, estos representan un costo alto y permanente. Las determinaciones con electrodo son una buena alternativa, dada su precisión, son de uso común tanto en determinaciones de cianuro total como de investigación, esto principalmente por el cuidado que debe tenerse con los electrodos, fuerza iónica de soluciones analizar.

Dadas las concentraciones usadas tanto en pruebas como en operación, y facilidad del método, la titulación con nitrato de plata (AgNO_3) es la más comúnmente usada. La titulación del cianuro libre usando soluciones de nitrato en plata está basada en la siguiente reacción:



Para la titulación de cianuro libre alguna literatura sugiere la preparación de soluciones de nitrato de 4.333 g AgNO_3/L , asimismo propone que el volumen de solución a titular sea de 25 mL. Cuando se sospecha de “altas” cantidades de cobre se indica se utilice como indicador un 1 mL de solución de yoduro de potasio al 1%, o bien algunos de los métodos alternativos de titulación en presencia de electrodo de plata y de referencia. Los complejos de cobre al estar presentes se disocian durante la titulación de cianuro libre; pasan de estados de coordinación alta a baja, y en consecuencia la solución observa tener más cianuro libre del que realmente tiene, lo anterior es ilustrado por la ecuación siguiente, la primera en forma iónica y la segunda en forma molecular (*Contreras, 1967; Clesceri, Greenberg et al., 1989*):



En el caso de preparar la solución de AgNO_3 como se indica, y se tome 25 mL de solución para su titulación, cada mililitro consumido de AgNO_3 es igual 0.01% NaCN. En ocasiones, como es el caso de las soluciones para la cianuración de concentrados, en las que las concentraciones de

cianuro son iguales o mayores a 1% de NaCN, se debe valorar a qué concentración se preparará la solución titulante y cuánto se usará de solución en la titulación, p.e. una sugerencia podría ser 13.05 g AgNO₃/L y titular 10 mL.

Con base a la estequiometría de la reacción de titulación y partiendo de una solución de 4.297 g AgNO₃/L las siguientes líneas establecen la estequiometría en la determinación del cianuro libre en soluciones.

$$? \frac{\text{moles CN}^-}{\text{mL sol. AgNO}_3} = \frac{4.297 \times 10^{-3} \text{ g AgNO}_3}{\text{mL}} \left[\frac{1 \text{ mol AgNO}_3}{169.8654 \text{ g AgNO}_3} \right] \left[\frac{2 \text{ moles CN}^-}{1 \text{ mol Ag}^+} \right] = 5.0593 \times 10^{-5}$$

$$? \frac{\text{mg CN}^-}{\text{mL sol. AgNO}_3} = 5.0593 \times 10^{-5} \text{ moles CN}^- \left[\frac{26.017 \text{ g CN}^-}{1 \text{ mol CN}^-} \right] \left[\frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} \right] = 1.3163$$

Tabla 4.9.- Equivalencias de CN⁻ y KCN, titulando diferentes volúmenes de solución y usando una solución de nitrato de 4.297 g/L.

VOL. ALICUOTA	[CN ⁻] ppm	[KCN] ppm
10 mL	131.6	329.70
15 mL	87.8	219.96
25 mL	52.7	132.03
30 mL	43.8	109.73

Similarmente, para cianuro de sodio, pero usando una solución de nitrato de 0.437 g/L y titulando diferentes volúmenes de solución se tiene las concentraciones listadas en Tabla 4.10.

Tabla 4.10.- Equivalencias de CN⁻ y NaCN, titulando diferentes volúmenes de solución y usando una solución de nitrato de 0.437 g/L.

VOL. ALICUOTA	[CN ⁻] ppm	[NaCN] ppm
10 mL	13.4	25.22
15 mL	8.9	16.76
25 mL	5.4	10.09
30 mL	4.4	8.41

La titulación de cianuro libre fue propuesta por primera vez por Liebing en 1851, en el punto final de su titulación, correspondiente a la formación estequiométrica del complejo principal AgCN₂¹⁻, aparece un precipitado de precipitado de AgCN, así que la reacción posee su propio agente indicador. La titulación de Liebing es única, combina dos importantes factores: una constante de estabilidad de complejo alta (Log β₂ = + 20.54) y un producto de solubilidad bajo (Log K_{so} = -15.92), ver Figura 4.27 (Butler, 1961).

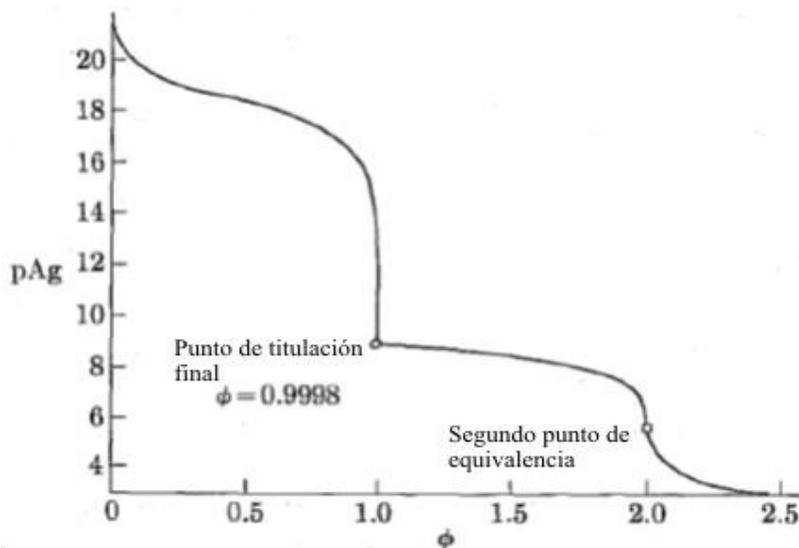


Figura 4.27.- Titulación de Liebig, pAg en función de la fracción titulada, a ϕ igual a 0.998 ocurre la primera aparición de precipitado, la solución se vuelve opalescente, tomándose éste como punto final de titulación (*Butler, 1961*).

El uso de la yoduro de potasio durante la titulación de soluciones de cianuro, las que además contienen apreciables cantidades de cobre, sugiere que el primero es adicionado con la finalidad de que, una vez neutralizado el cianuro libre, el yoduro de plata, el cual tiene un menor producto de solubilidad que cianuro de plata precipite inmediatamente con cualquier exceso de plata. Otros indicadores sugeridos es el caso de la rodanina⁴, cinco a siete gotas de una solución de 0.1% en acetona, permitirán la adecuada titulación del cianuro libre, al pasar de un color amarillo a un color salmón.

Por último, es recomendable recalcar que, cuando las soluciones contienen apreciables cantidades de cobre, la titulación de cianuro libre se haga chequeando contra métodos alternativos como los propuestos por Boltz, Nava, entre otros (*Breuer, Sutcliffe et al., 2010*).

Determinación de Alkali Libre

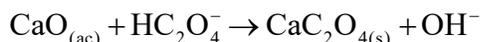
Realizada la determinación de cianuro, la de álcali se efectúa sobre la misma muestra. Para ello primeramente se agregan de cinco a diez gotas de fenolftaleína⁵; en caso de haber álcali libre “CaO” la solución se torna color rosa fúsa, y enseguida se titula usando solución de ácido oxálico (5.625 g/L) hasta que la solución se vuelve incolora. Si se toman 25 mL de solución para titular cianuro y álcali, el porcentaje de este último en solución es igual, a los mililitros

⁴ El indicador de **rodanina** se prepara disolviendo 0.10 gramos de esta sal u orgánico en 100 mililitro de acetona.

⁵ La **fenolftaleína** se prepara disolviendo un gramo de fenolftaleína en alcohol y enseguida se afora a 100 mL con agua destilada.

consumidos de ácido multiplicados por 0.01% nos da el porcentaje de CaO libre. Los valores de álcali protector se recomiendan estén entre 0.05 a 0.10% para menas de oro-plata y $\leq 0.05\%$ para menas de oro. El exceso o deficiencia de álcali libre en una solución de cianuración tiene efectos como: (a) en exceso se ha reportado que la extracción de metales preciosos se ve reducida, sea por la formación de compuestos insolubles sobre las superficies a disolver o por la disolución de impurezas, las que consumen el oxígeno y cianuro de manera ávida, y (b) su deficiencia permitirá la hidrólisis del cianuro o bien que el HCN predomine. El ácido cianhídrico no compleja-disuelve los metales preciosos, al menos no en el caso de plata, la cual es posible precipite en caso de no haber un **pH básico** y cianuro como CN^- (*Contreras, 1967*).

La adición de cal a una prueba de cianuración y su seguimiento en términos de álcali protector requiere que esta sea totalmente caracterizada, es decir se conozca enteramente el porcentaje de cal total, así como la cal soluble, siendo este último valor el que determina su adición o control en términos de álcali. Industrialmente, el álcali es controlado con base a la titulación de soluciones de cianuración y al pH de la pulpa. La reacción de titulación del porcentaje de CaO libre en una pulpa está dada por la siguiente reacción,



el ácido oxálico usado como titulante se prepara disolviendo 5.625 gramos de ácido oxálico en un litro de agua, siendo su título de 0.01% CaO/mL de solución ácida,

$$[\text{HC}_2\text{O}_4^-] = 0.0625 \frac{\text{moles}}{1000 \text{ mL}} = 0.0625 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{mL}}$$

$$? \text{ g Ca}^{2+} = 0.0625 \times 10^{-3} \text{ mol} \left(\frac{40.0}{1 \text{ mol Ca}^{2+}} \right) = 2.5 \times 10^{-3}$$

$$\%[\text{CaO}] = \frac{2.5 \times 10^{-3} \text{ g} \left(\frac{100 \text{ g}}{100 \text{ g}} \right)}{25 \text{ mL}} = \frac{0.01 \text{ g}}{100 \text{ g}} = 0.01$$

Industrialmente no hay reportes de efectos adversos por exceso de adición de cal, no obstante, la información histórica de algunas unidades reporta múltiples problemas por uso excesivo de cal, resaltando: incrustamiento, aumento en la dureza del agua, entre otros. Como recomendación, es aconsejable trabajar a álcalis protectores entre 0.05-0.10%, ello permitirá mantener condiciones que eviten hidrólisis del cianuro y se tenga una operación estable.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

México ha escalado posiciones como uno de los más importantes productores de cobre a nivel mundial logrando el séptimo lugar con una participación del 3.8% y 3.2% de diatomita; octavo sitio en cadmio, con un 3.9%; oro, 3.3%; barita, 4.0% y 3.0% de sal.

A nivel mundial, y de acuerdo con datos del Mineral Commodity Summaries (USGS) la producción de oro cayó ligeramente 1.2%, en 2019, alcanzando un volumen de 105.6 millones de onzas, con un precio máximo por onza de 1 mil 543 dólares. China consolidó su posición líder en producción de oro a nivel mundial, con una participación del 12.8% al subir de 401t a 420t en la comparación interanual. Australia, fue segundo lugar con 10.0%; Rusia tercer lugar con 9.4%; Estados Unidos, aportó 6.1% en el cuarto lugar, Canadá en quinto con 5.5%; Indonesia, aportó el 4.9% en el sexto puesto; destacaron Perú en el séptimo puesto con una participación 4.0% y Ghana en el mismo sitio; *México se ubicó en el octavo lugar con una participación de 3.3% a nivel mundial y permanecen entre los 10 principales productores de oro.* Los metales preciosos aportaron el 43.7% del valor de la producción nacional (Valor de la producción total fue de 99 mil 817 millones de pesos) (INEGI, 2020).

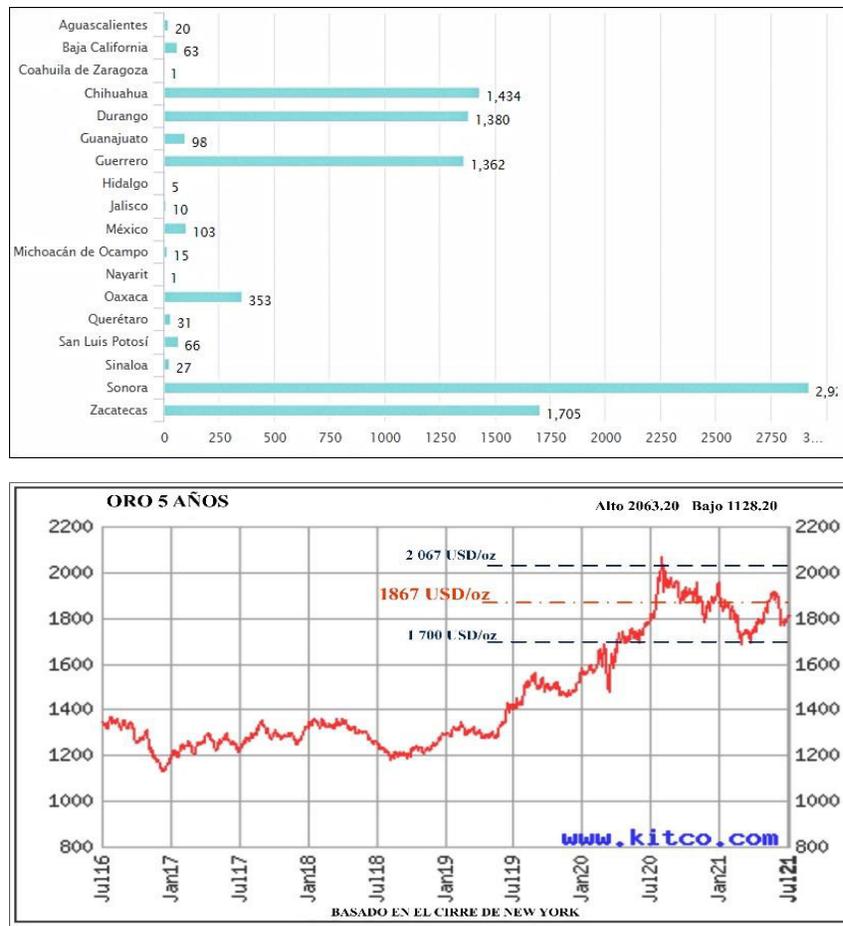


Figura 5.1.- Producción de oro por entidades federativas y su cotización en los últimos cinco (5) años (INEGI, 2020; Kitco, 2021).

La pandemia de Covid-19 ha provocado una crisis profunda mundial, presionando al alza las cotizaciones del oro, haciendo que los países apliquen diversas políticas para incentivar la economía. En México, la producción de oro entre 2015-2019, acumula una caída acumulada de 40.5%, de mantenerse los números negativos, el resultado representaría la quinta caída anual consecutiva en este indicador (*Fleming, 2014; Morales, 2020*).

Una manera de contravertir este resultado es impulsar la exploración, la cual descendió de 2013 a 2016, además, impulsar o promover proyectos encaminados al aprovechamiento de menas de oro refractarias, residuos de operaciones antiguas, entre otros. En este contexto, el estudio realizado sobre los residuos de Noche Buena, son de considerar por su concentración de oro y tonelaje de residuos a tratar.

5.1.- Muestreo y cubicación de residuos

El muestreo y el trabajo metalúrgico de residuos de oro constituyen piezas fundamentales para determinar o llevar un proyecto al siguiente nivel de viabilidad. Con este entendido, la compañía propietaria de los residuos de Noche Buena realizó un muestreo sistemático, siguiendo una cuadrícula de muestreo, además cada punto de muestreo incluyó muestras a diferentes profundidades, la Tabla 5.1 lista una relación parcial de muestras y sus ensayos, todas ellas correspondientes al Bloque-2.

Tabla 5.1.- Relación parcial de ensayos de barrenos 1 a 3, Bloque-2 (*Grammatikopoulos y Downing, 2019*).

MUESTREO TAURO-SGS 2019										SGM OXIDOS	
BARRENO	FROM	TO	SAMPLE ID	Au	Ag	Pb (ppm)	Zn (ppm)	As (ppm)	Fe (%)	PbO %	ZnO %
BLOQUE 2											
1	0	2	B1 0-2	2.54	14	2110	3330	>10000	8.25	0.12	0.09
	2	4	B1 2-4	2.66	14	2180	3310	>10000	9.13		
	4	6	B1 4-6	2.93	16	2210	3080	>10000	9.63		
	6	8	B1 6-8	2.65	15	2060	2430	>10000	9.68	0.13	0.07
	8	10	B 8-10	2.55	17	2930	3110	>10000	8.19		
	10	12	B1 10-	2.78	20	3340	4510	>10000	8.82		
	12	14	B1 12-	3.45	34	6530	10000	>10000	11.9	0.48	0.57
2	0	2	B2 0-2	2.54	16	2250	2330	>10000	7.57		
	2	4	B2 2-4	2.71	16	2160	2590	>10000	8.66		
	4	6	B2 4-6	2.27	14	2040	2850	>10000	7.98		
	6	8	B2 6-8	2.57	16	2230	2960	>10000	8.73		
	8	10	B2 8-10	2.34	15	2260	2900	>10000	7.77		
	10	12	B2 10-	2.6	16	2510	3130	>10000	8.58	0.17	0.10
	12	14	B2 12-	2.71	17	2730	3920	>10000	8.75		
3	0	2	B3 0-2	2.11	19	2630	2810	>10000	7.57		
	2	4	B3 2-4	1.77	23	3600	4200	>10000	7.85		
	4	6	B3 4-6	0.915	24	3700	4110	>10000	8.05		
	6	8	B3 6-8	2.32	28	4400	4680	>10000	8.02	0.34	0.19

En total se definieron y muestrearon 35 barrenos, de estos 4 barrenos se tomaron en el Bloque-1, 11 en Bloque-2, 8 en el Bloque 2-3 y 12 en Bloque-4. Siendo el total de muestras tomadas y analizadas 215. El análisis estadístico de las concentraciones químicas de muestras se manejó con el programa de software Datamine. La estadística descriptiva de cada elemento y su Pareto correspondiente, resultó en el análisis químico de los residuos listado a continuación, Tabla 5.2.

Tabla 5.2.- Relación análisis químico compuesto residuos Noche Buena (Grammatikopoulos y Downing, 2019).

Muestra	Ley g/Ton		Ensaye %					
	Au	Ag	Pb	Zn	As	Fe	PbO	ZnO
Residuos	2.49	46.71	1.99	0.88	N/A	8.60	0.35	0.29

La cubicación del depósito; realizada por SGS, conjuntando mediciones, topografía del sitio, análisis químicos y el uso de software expofeso, arrojó los tonelajes listados en Tabla 5.3.

Tabla 5.3.- Cubicación y tonelaje de los residuos de Nochebuena (Grammatikopoulos y Downing, 2019).

VOLUMEN SEGÚN ESTUDIO TOPOGRAFICO					SGS (161 muestras de 35 barrenos)					
BLOQUE	m ³	DENSIDAD	TONELADAS	%	Au g/t	Ag g/t	Pb %	Zn %	Fe %	As (ppm)
1	30,534	2.2	67 176	5%	2.88	53.23	0.48	0.51	7.41	N/A
2	134,608	2.2	296 138	23%	2.93	21.17	0.32	0.56	10.95	N/A
3	75,578	2.2	166 271	13%	3.00	19.16	0.27	0.29	9.76	N/A
4	339,229	2.2	746 303	58%	2.56	47.83	0.49	0.64	8.89	N/A
TOTALES	579,949	2.2	1 275 887	100%	2.84	35.35	0.39	0.50	9.25	0.00
			PONDERADO		2.72	38.19	0.42	0.57	9.40	0.00

A partir de las muestras extraídas se prepararon compósitos, el primero de ellos fue destinado- enviado a SGS de Canadá para su caracterización mineralógica y un segundo para el estudio metalúrgico, resultados del cual son resumidos en los siguientes párrafos.

Con base a la masa de residuos cuantificada y las leyes de metales preciosos; los contenidos de estos, aun bajo un escenario moderado, solo 50% de recuperación y la cotización promedio en el periodo 2017-2019 (1 300 USD/oz, 41.8 USD/g), el valor económico de estos sería el enseguida calculado,

$$\text{Valor Económico Residuos} = \text{Tonelaje} \times \text{Ley Au} \times \% \text{Recuperación} \times \text{Cotización Au}$$

$$\text{Valor Económico Residuos} = 1\,275\,887 \times 2.72 \times 0.50 \times 41.8 = 72.5 \times 10^6 \text{ USD}$$

por demás esta decir que el valor económico de residuos es alto, asimismo lo es su volumen-tonelaje, lo que hace necesario realizar el estudio metalúrgico que justifique el siguiente nivel de evaluación del proyecto.

5.2.- Resultados de flotación colectiva

Dado que la prioridad es definir la recuperación de oro y el tratamiento que tendrá el producto oro-piritas-arsenopiritas, las pruebas de concentración colectiva tomaron como esquema básico uno similar al de las operaciones industriales de la localidad, modificado y adecuado para

concentrar los residuos de oro del Monte de San Nicolás, la Tabla 5.4 lista los parámetros de prueba y la Figura 5.2 muestra el diagrama de flujo.

Tabla 5.4.- Reactivos, dosificaciones y puntos de adición.

ETAPA	pH	Tiempo (min)	CONSUMO DE REACTIVOS (g/Ton)			
			A-31	ZnSO ₄	XAP	CC-1033
Molienda	nat	8.0, 12, 16.0	30.0	300.0		
Acondicionamiento	5.5	5.0			80.0	
Primario	5.5	3.0				35.0
Agotativo	5.5	2.0			50.0	35.0
1era Limpia	5.5	1.5			10	
2da Limpia	5.5	1.5			10	

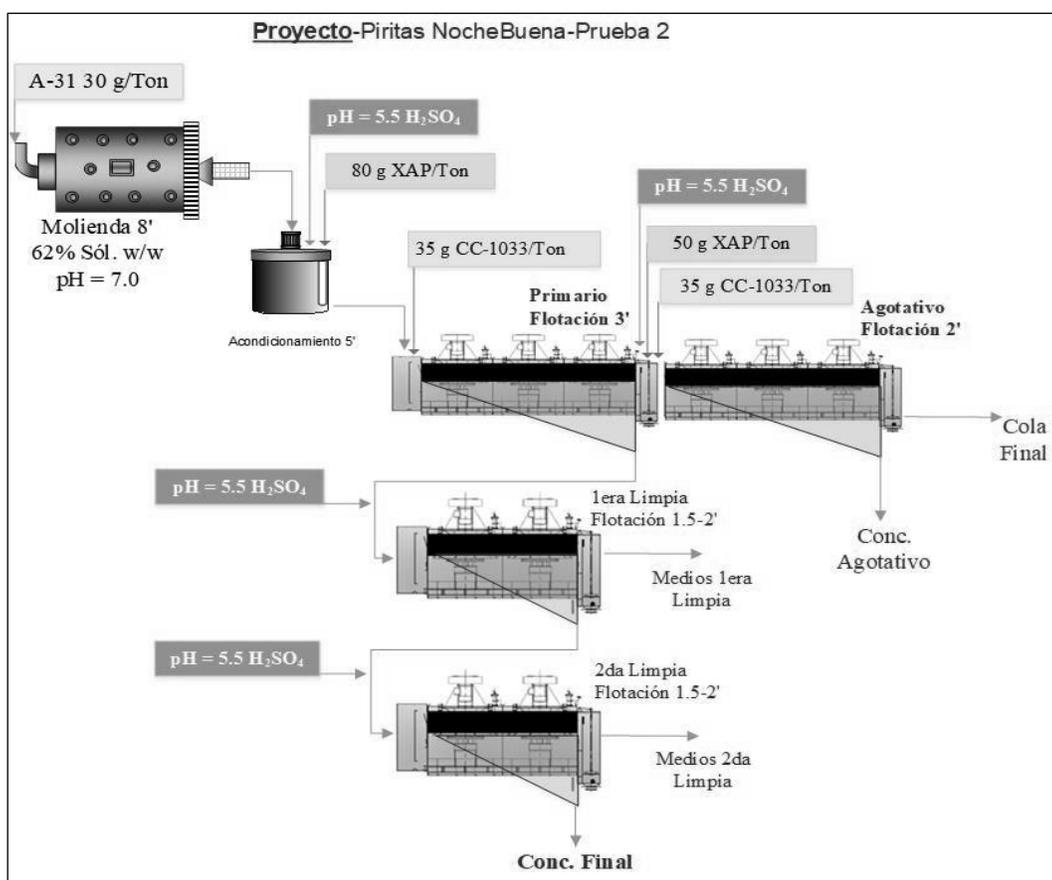
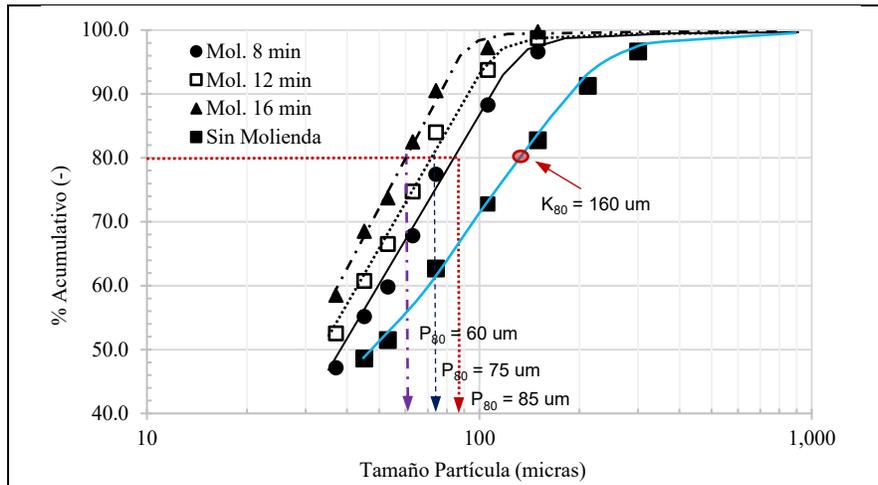


Figura 5.2.- Diagrama de flujo de flotación colectiva de los residuos Noche Buena, comprendiendo las etapas: primario, agotativo y dos o tres limpias.

Por su tamaño, $K_{80} = 160 \mu\text{m}$, los residuos se clasifican como finos, no obstante, es necesario remoler para mejorar la liberación y por ende la recuperación de oro. Los resultados de pruebas: Pba-1, Pba-2 y Pba-3 remoliendo 8, 12 y 16 minutos, respectivamente, observaron como mejor recuperación de oro 74%. La Tabla 5.5 resume los resultados de estas pruebas a diferentes tiempos de molienda.

Tabla 5.5.- Distribuciones de tamaños y resultados de pruebas de flotación colectiva piritas-arsenopiritas-oro.



Pba-1: Molienda 8 minutos ($K_{80} = 85 \mu\text{m}$)

PRODUCTO	Peso (%)	LEY (g/Ton)		LEYES (%)			
		Au	Ag	Pb	Cu	Zn	Fe
Cabeza Ensayada	100.0	3.05	1.25	1.99	0.050	0.844	9.11
Concentrado Final	8.40	9.57	32.91	0.41	0.043	0.89	44.94
Conc. Agotativo	9.20	5.60	39.60	0.97	0.038	1.27	20.09
Medios	8.20	4.40	59.49	0.87	0.051	1.66	16.13
Cola Final	74.20	0.84	19.25	0.33	0.018	0.57	4.72
Total		2.30	25.57	0.440	0.025	0.751	10.45
PRODUCTO	Peso (%)	DISTRIBUCION %					
		Au	Ag	Pb	Cu	Zn	Fe
Cabeza Ensayada	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Concentrado Final	8.40	34.9	10.8	7.8	14.7	10.0	36.1
Conc. Agotativo	9.20	22.4	14.2	20.3	14.2	15.6	17.7
Medios	8.20	15.7	19.1	16.2	17.0	18.1	12.7
Cola Final	74.20	27.1	55.9	55.7	54.2	56.3	33.5
Total		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

Pba-2: Molienda 12 minutos ($K_{80} = 75 \mu\text{m}$)

PRODUCTO	Peso (%)	LEY (g/Ton)		Ensayes (%)			
		Au	Ag	Pb	Cu	Zn	Fe
Cabeza Ensayada	100.00	3.05	1.25	1.99	0.050	0.844	9.11
Concentrado Final	9.40	8.25	28.85	0.41	0.032	0.76	44.86
Conc. Agotativo	9.00	4.84	53.62	0.62	0.033	1.38	14.52
Medios	9.40	4.45	62.85	0.66	0.042	1.56	15.80
Cola Final	72.20	1.09	22.80	0.38	0.013	0.53	3.66
Total	100.00	2.42	29.91	0.431	0.019	0.725	9.65
PRODUCTO	Peso (%)	DISTRIBUCION %					
		Au	Ag	Pb	Cu	Zn	Fe
Cabeza Ensayada	100.00	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Concentrado Final	9.40	32.1	9.1	8.9	15.6	9.9	43.7
Conc. Agotativo	9.00	18.0	16.1	13.0	15.4	17.1	13.5
Medios	9.40	17.3	19.8	14.4	20.4	20.2	15.4
Cola Final	72.20	32.6	55.0	63.7	48.6	52.8	27.4
Total	100.00	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

Pba-3: Molienda 16 minutos ($K_{80} = 60 \mu\text{m}$)							
PRODUCTO	Peso (%)	LEY (g/Ton)		L E Y E S (%)			
		Au	Ag	Pb	Cu	Zn	Fe
Cabeza Ensayada	100.00	3.05	1.25	1.99	0.050	0.844	9.11
Concentrado Final	9.80	8.13	34.00	0.38	0.032	0.80	45.55
Conc. Agotativo	9.80	2.81	28.81	0.56	0.031	1.07	11.48
Medios	13.40	2.76	41.78	0.59	0.038	1.36	13.52
Cola Final	67.00	0.70	20.46	0.32	0.014	0.46	3.53
Total	100.00	1.91	25.46	0.387	0.021	0.670	9.76
PRODUCTO	Peso (%)	DISTRIBUCION %					
		Au	Ag	Pb	Cu	Zn	Fe
Cabeza Ens.	100.00	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Concentrado Final	9.80	41.7	13.1	9.5	15.2	11.7	45.7
Conc. Agotativo	9.80	14.4	11.1	14.3	14.7	15.7	11.5
Medios	13.40	19.3	22.0	20.6	24.7	27.2	18.6
Cola Final	67.00	24.5	53.8	55.6	45.4	45.5	24.2
Total	100.00	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

Con base a los resultados de pruebas abiertas, y con el fin de tener masa suficiente de concentrado colectivo para llevar a cabo la separación piritas de arsenopiritas, se realizaron pruebas cíclicas. Los resultados de estas permitirán estimar la recuperación operacional, y los concentrados colectados (~ 350 g) usados en pruebas de separación que definan la asociación oro-sulfuro y el destino-proceso final. La Figura 5.3 ilustra el diagrama de flujo y condiciones de prueba cíclica, Pba-4, y la Tabla 5.5 resume el balance metalúrgico de una de ellas.

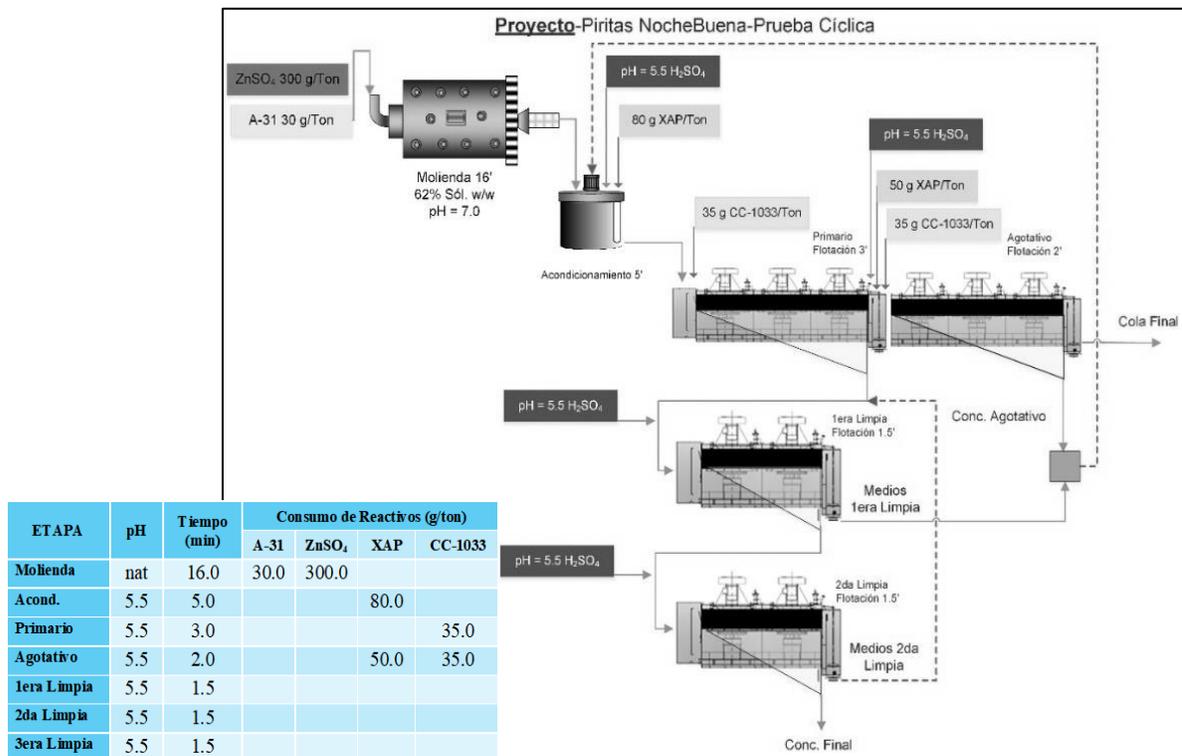


Figura 5.3.- Diagrama de flujo de prueba cíclica sobre los residuos de oro de Noche Buena: Pba-4, remolienda 16 y 24 minutos.

Tabla 5.5.- Resultados de prueba cíclica de flotación colectiva, Pba-4 remoliendo 16 minutos.

PRODUCTO	Peso (%)	LEY (g/Ton)		DISTRIBUCIÓN %	
		Au	Ag	Au	Ag
Cabeza Ensayada	100.00	3.05	1.25	100.00	100.00
Conc. Final-1	1.51	10.38	50.00	5.94	2.50
Conc. Final-2	2.19	10.25	55.27	8.50	4.01
Conc. Final-3	2.44	10.38	52.91	9.61	4.28
Conc. Final-4	2.51	10.26	54.00	9.78	4.51
Conc. Agotativo	4.02	4.83	42.49	7.37	5.67
Medios 1era Limpia	4.27	4.76	63.48	7.72	9.01
Medios 2da Limpia	1.23	3.28	34.77	1.54	1.42
Cola Final-1	18.71	1.50	25.00	10.65	15.52
Cola Final-2	21.05	1.65	25.00	13.13	17.46
Cola Final-3	20.72	1.56	25.00	12.22	17.19
Cola Final-4	21.35	1.67	26.00	13.54	18.42
TOTAL	100.00	2.64	30.13		
Conc. Final-4	10.5	10.26	54.00	41.94	19.65
Cola Final-4	89.5	1.67	26.00	58.06	80.35
TOTAL	100.0	2.60	29.00	100.00	100.00

Las recuperaciones de flotación colectiva Au-FeS₂-AsSFe son bajas, es necesario extender el tiempo de remolienda a 20 y 24 minutos. Además, para incrementar grado y recuperación de oro, las etapas de limpia deben incrementarse a tres, y, los medios de todas ellas, así como el concentrado agotativo recircularse a la alimentación. La Figura 5.4 muestra el diagrama de flujo incluyendo tres limpias, y la Tabla 5.6 resume los resultados obtenidos en dos pruebas siguiendo este último esquema, Pba-5 y Pba-6.

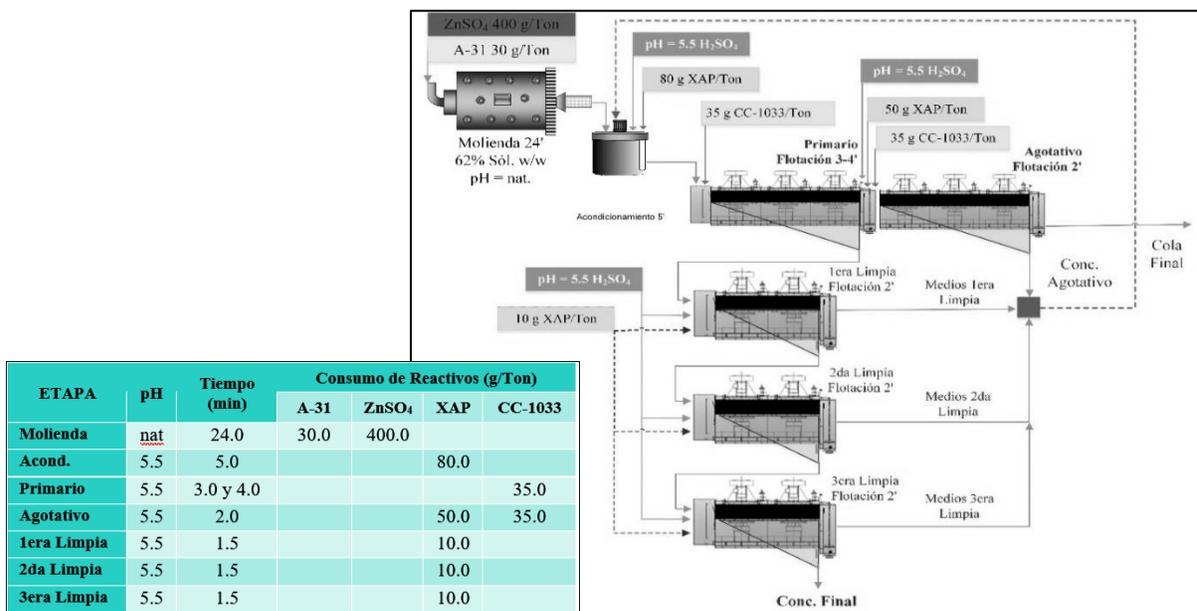


Figura 5.4.- Diagrama de flujo de flotación colectiva Au-FeS₂-AsFeS; 24 minutos de remolienda, tres limpias y recirculación de medios y concentrado agotativo a alimentación.

Tabla 5.6.- Resultados pruebas colectivas, Pba-5 y Pba-6 con tiempos de remolienda de 24 minutos.

Pba-5: 24 minutos de remolienda y 3 minutos de flotación primaria.					
PRODUCTO	Peso (%)	LEY (g/Ton)		DISTRIBUCION %	
		Au	Ag	Au	Ag
Cabeza Ensayada	100.00	3.05	25.00	100.00	100.00
Concentrado Final	6.50	10.16	29.33	26.52	8.91
Conc. Agotativo	12.30	3.38	22.42	16.68	12.89
Medios 1era Lim	12.80	3.54	33.25	18.21	19.90
Medios 2da Lim	3.60	4.56	42.43	6.59	7.14
Medios 3era Lim	1.10	5.99	70.99	2.64	3.65
Cola Final	63.70	1.15	15.95	29.36	47.50
	100.00	2.49	21.39	100.00	100.00

Pba-6: 24 minutos de remolienda y 4 minutos de flotación primaria.					
PRODUCTO	Peso (%)	LEY (g/Ton)		DISTRIBUCION %	
		Au	Ag	Au	Ag
Cabeza Ensayada	100.00	3.05	25.00	100.00	100.00
Concentrado Final	9.70	11.55	66.95	38.93	25.60
Conc. Agotativo	12.30	3.10	18.50	13.25	8.97
Medios 1era Lim	13.80	3.54	28.35	16.98	15.42
Medios 2da Lim	4.20	4.00	40.52	5.84	6.71
Medios 3era Lim	1.00	5.25	65.85	1.82	2.60
Cola Final	59.00	1.13	17.50	23.17	40.70
	100.00	2.88	25.37	100.00	100.00

De los resultados arriba resumidos, correspondientes a las pruebas Pba-5 y Pba-6, se observa que en la primera (Pba-5) las distribuciones de oro y plata en colas son de aproximadamente 30 y 50%, respectivamente, mientras que para la Pba-6; extendiendo el tiempo de flotación en primario a cuatro (4) minutos, las distribuciones reducen en diez (10) unidades porcentuales, es decir 23% para Au y 41% para la plata.

Considerando estos resultados como importantes y en harás de obviar tiempo, se usaron estos para estimar las recuperaciones operacionales. Los cálculos se basaron en el procedimiento de balance de materia denominado pseudo-equilibrio, consistente este en asumir grados y masas en equilibrio y recircularlos de acuerdo con el diagrama de flujo base. El ciclaje se extiende por siete a diez etapas, el punto final de equilibrio ocurre cuando al pasar de un ciclo a otra ya no hay cambio de masas, o bien cuando, considerando el sistema total, la masa de entrada es igual a la de salidas, es decir se cumple la ecuación Entradas-Salidas = 0.0, véase Figura 5.5,

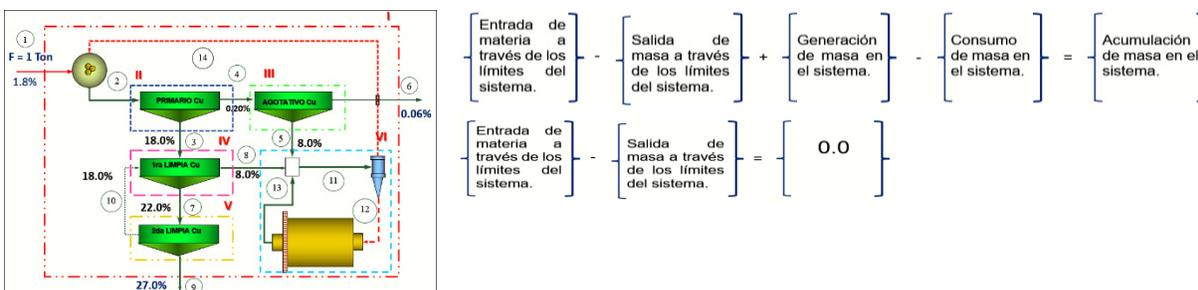
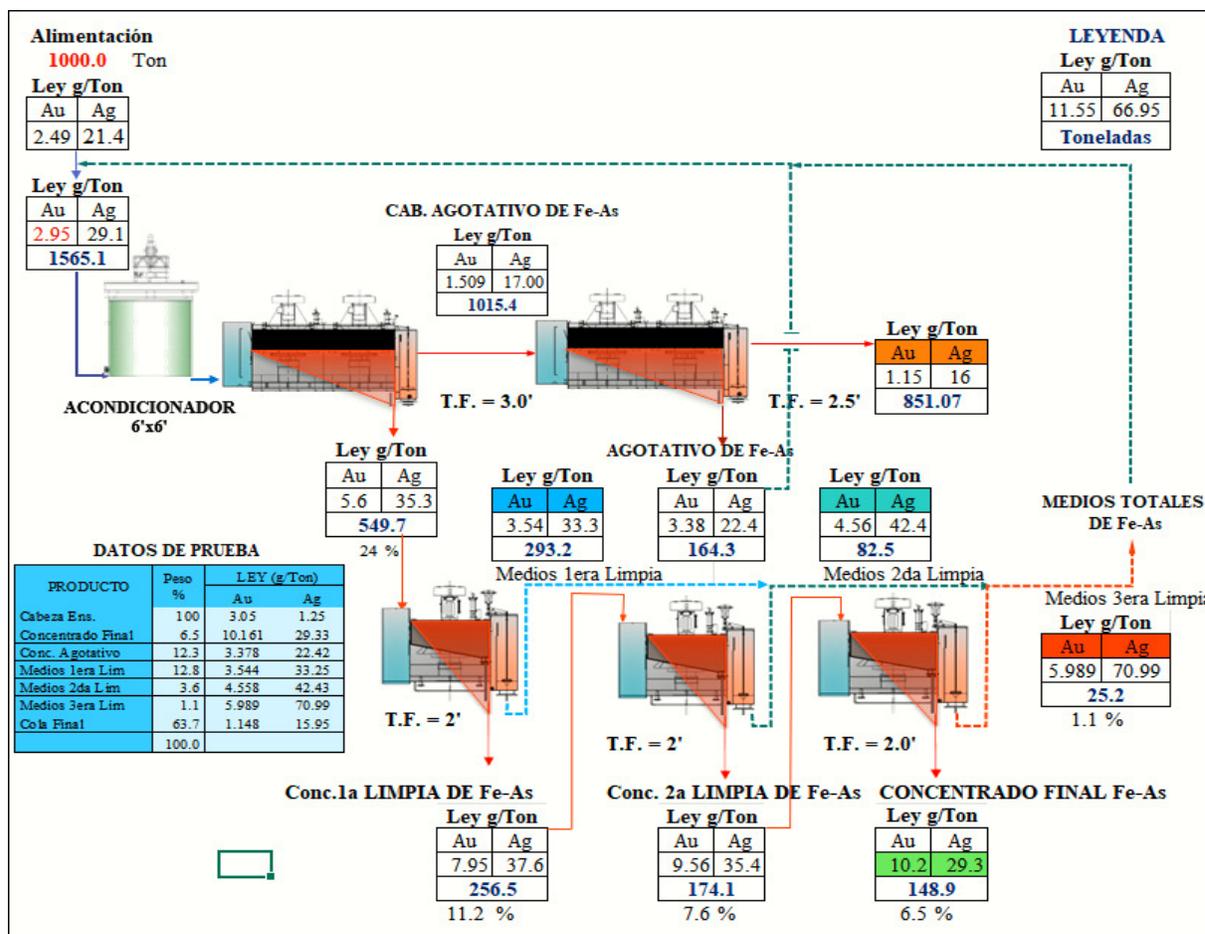


Figura 5.5.- Ecuaciones de balance de materia general y de sistemas no-reactivos o físicos.

La Tabla 5.7 resume el balance de materia y metalúrgico al reciclar matemáticamente, los productos intermedios de la prueba 5 (Pba-5).

Tabla 5.7.- Balance de materia y metalúrgico basado en resultados de prueba cinco, Pba-5.



PRODUCTO	Peso (Ton)	Peso %	LEY (g/Ton)		% Distribución	
			Au	Ag	Au	Ag
Alimentación Ensayada	100.0			100.00	100.00	100.0
Concentrado Colectivo Final	14.9	10.161	29.33	60.76	24.34	14.9
Cola Final	85.1	1.148	15.95	39.24	75.66	85.1
Alimentación Calculada	100.0	2.490	17.94	100.00	100.00	100.0

5.3.- Resultados pruebas separación

Para definir la asociación oro-sulfuro y su posible mercado de venta, sobre porciones del concentrado Au-FeS₂-AsFeS resultante (~ 450-600 g) se realizaron pruebas de separación piritarsenopirita y una caracterización mineralógica. Los resultados de las primeras, así como lo más sobresaliente de la caracterización son resumidos a continuación.

La separación del concentrado colectivo tiene importancia comercial, el arsénico es un elemento de alto riesgo ambiental, y requiere precauciones especiales en las operaciones de fundición. Actualmente uno de los pocos usos del arsénico es como preservador de madera, la producción

excedente de trióxido de arsénico es confinado en bloques de cemento o bien permafrost; en nuestro país, un concentrado de pirita-oro podría ser comercializado. La Figura 5.6 ilustra el diagrama general de pruebas de separación, y la Tabla 5.8 resume los resultados de separación usando KMnO_4 (Pba-7) y H_2O_2 (Pba-9) como oxidantes, El oxidante peróxido de hidrógeno a pH de 6.0 mostró ser una opción de separación bastante más aceptable que usando permanganato de potasio (KMnO_4).

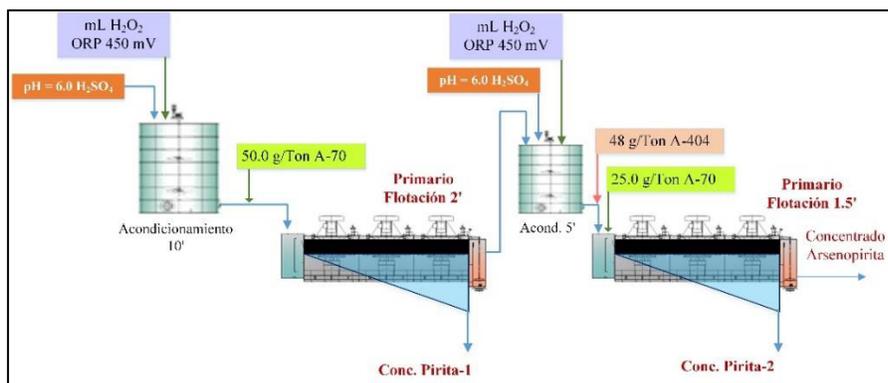


Figura 5.6.- Diagrama de flujo de separación pirita-arsenopirita usando como oxidante peróxido de hidrógeno a pH de 6.0.

Tabla 5.8.- Resultados de las pruebas de separación, usando permanganato de potasio y peróxido de hidrógeno.

Prueba-7: 200 gramos, oxidante KMnO_4 , pH = 5.5.									
MUESTRAS	PESO %	Ensayes g/Ton		Ensayes %		Distribución %			
		Au	Ag	Fe	As	Au	Ag	Fe	As
Cabeza	100.00	9.94	109.22						
Pba-7 Conc.1 (FeS_2 -Au)	5.08	8.83	257.45	25.18	4.08	4.4	13.9	4.1	4.0
Pba-7 Conc.2 (FeS_2 -Au)	6.09	8.35	218.57	23.48	4.37	5.0	14.2	4.5	5.1
Pba-7 Cola (AsFeS)	88.83	10.4	76.06	32.41	5.31	90.6	71.9	91.4	90.9
Total	100.00	10.2	93.9	31.50	5.19	100.0	100.0	100.0	100.0

Prueba-8: 150 gramos, oxidante KMnO_4 , pH = 5.5.									
MUESTRAS	PESO %	Ensayes g/Ton		Ensayes %		Distribución %			
		Au	Ag	Fe	As	Au	Ag	Fe	As
Cabeza	100.00	9.94	109.22						
Pba-8 Conc.1 (FeS_2 -Au)	24.03	7.52	80.12	37.13	2.36	17.5	29.4	27.3	11.6
Pba-8 Conc.2 (FeS_2 -Au)	5.84	10.6	134.63	30.61	5.85	6.0	12.0	5.5	7.0
Pba-8 Cola (AsFeS)	70.13	11.3	54.80	31.32	5.69	76.6	58.6	67.2	81.4
Total	100.00	10.3	65.5	32.67	4.90	100.0	100.0	100.0	100.0

Prueba-9: 150 gramos, oxidante H_2O_2 (41 mL al 50%), pH = 8.0 (Na_2CO_3)									
MUESTRAS	PESO %	Ensayes g/Ton		Ensayes %		Distribución %			
		Au	Ag	Fe	As	Au	Ag	Fe	As
Cabeza	100.00	9.94	109.22						
Pba-9 Conc.1 (FeS_2 -Au)	15.75	9.88	181.17	32.69	6.29	14.8	43.3	17.3	21.6
Pba-9 Conc.2 (FeS_2 -Au)	16.44	9.92	90.42	34.06	5.69	15.5	22.5	18.8	20.3
Pba-9 Cola (AsFeS)	67.81	10.8	33.20	28.04	3.94	69.7	34.2	63.9	58.1
Total	100.00	10.5	65.9	29.77	4.60	100.0	100.0	100.0	100.0

Prueba-10: 150 gramos, oxidante H ₂ O ₂ (6 mL al 50%), pH = 6.0									
MUESTRAS	PESO %	Ensayes g/Ton		Ensayes %		Distribución %			
		Au	Ag	Fe	As	Au	Ag	Fe	As
Cabeza	100.00	9.94	109.22						
Pba-10 Conc.1 (FeS ₂ -Au)	69.80	6.88	53.02	34.87	0.95	47.5	75.5	72.6	12.0
Pba-10 Conc.2 (FeS ₂ -Au)	11.41	9.15	33.25	33.13	5.24	10.3	7.7	11.3	10.8
Pba-10 Cola (AsFeS)	18.79	22.7	43.88	28.75	22.76	42.2	16.8	16.1	77.2
Total	100.00	10.12	49.05	33.5	6.20	100.0	100.0	100.0	100.0

De las pruebas de separación podemos resumir lo siguiente, tanto el permanganato como el agua oxigenada a pH alcalino presentan problemas para mantener el potencial a un valor fijo de + 450 mV, lo anterior se da porque el sistema; masa de concentrado colectivo-agua, tiene un pH menor de siete (ácido), así que al tratar de ajustar el medio a 8, el potencial óxido-reducción aumenta, debiéndose entonces dosificar más oxidante, finalmente el exceso de oxidante causa también la depresión de pirita.

El uso de agua oxigenada como oxidante a pH de 6.0 resultó ser más estable y controlable, los resultados de la prueba diez (Pba-10) de separación muestran que, la cola o concentrado de arsenopirita contiene el 77.2% del arsénico, mientras que el concentrado de pirita tiene el 22.8%. Lo anterior resulta conveniente ya que el concentrado de pirita tiene una ley que podría ser aceptable para un fundidor de casa, no obstante, solo el 60% del oro se encontraría con este concentrado. Como parte final de estas pruebas de separación, las leyes y distribuciones de las especies de interés en los concentrados de pirita y arsenopirita son listadas y resumidas en Tabla 5.9, ello como posibles alternativas de venta para alguna fundición o empresa dedicada a la compra-venta de concentrados, por ejemplo Trafigura, Hazesa de Louis Dreyfus.

Tabla 5.9.- Alternativas de posibles concentrados a comercializar.

Alternativa-1:

PRODUCTO	Peso %	Leyes g/Ton		Ensayes %		% Distribución			
		Au	Ag	Fe	As	Au	Ag	Fe	As
Conc. Pirita-Arsenopirita	100.00	10.52	65.91	29.77	4.60	60.8	24.3	n.d.	n.d.

Alternativa-2:

PRODUCTO	Peso %	Leyes g/Ton		Ensayes %		% Distribución			
		Au	Ag	Fe	As	Au	Ag	Fe	As
Concentrado Pirita	81.21	7.20	50.24	34.63	1.55	57.8	83.2	83.9	22.8
Concentrado Arsenopirita	18.79	22.7	43.88	28.75	22.76	42.2	16.8	16.1	77.2

Alternativa-3:

PRODUCTO	Peso %	Leyes g/Ton		Ensayes %		% Distribución			
		Au	Ag	Fe	As	Au	Ag	Fe	As
Concentrado Pirita	69.80	6.88	53.02	34.87	0.95	47.5	75.5	72.6	12.0
Concentrado Arsenopirita	30.20	17.58	39.86	30.40	16.14	52.5	24.5	27.4	88.0

5.4.- Caracterización mineralógica de concentrado colectivo Au-FeS₂-AsFe

El oro es un elemento que por su concentración a la que suele presentarse, resulta difícil precisar su ocurrencia y asociación. Anglo American Corporation fue la primera compañía en aplicar un procedimiento de diagnóstico “oro secuencial”, para identificar forma(s) y asociación(es) de oro. Actualmente, a esta se suman muchas otras, p.e. Gasparrini, Lorenzets, Aragón, entre otras (Gasparrini, 1993; Lorentzen, 1995; Aragón, 2017; Aragón, 2021).

Con base a experiencias previas con residuos o colas de proceso con piritas y/o arsenopiritas que contienen oro, es necesario concentrarlo a fin poder definir la forma en que se encuentra y asociación a través de una caracterización mineralógica denominada de “oro invisible” (Yang, Blum et al., 1998; Aragón y Garfías, 2006; Benzaazoua, Marion et al., 2007; Ojeda, 2013; Aragón, 2017).

El llamado “oro invisible” asociado a pirita, puede estar asociado a cristales de pirita en tres formas diferentes:

1. Micro a nano inclusiones de Oro metálico finamente diseminado dentro de pirita
2. Oro químicamente combinado a la estructura cristalina de la Pirita, es decir, en solución sólida.
3. Micro inclusiones de Arsenopirita aurífera, localizadas a lo largo de fracturas y en el interior de zonas ricas en arsénico dentro de Piritas.

En estos casos y especialmente en el último, el “oro invisible” sólo puede caracterizarse a través de técnicas como la Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) de manera indirecta, las zonaciones internas que aparecen en los cristales de pirita están asociadas a la presencia de oro; y en este caso, la ocurrencia del “oro invisible” está íntimamente asociada a la distribución de arsénico en la pirita, por lo cual la zonación se hace presente. Aunque existen otras técnicas como la Espectrometría de Masas de Iones Secundarios (SIMS), la cual puede revelar la distribución directa de oro dentro de pirita o arsenopirita en pirita, véase Figura 5.7; ésta técnica resulta sumamente costosa además de ser poco accesible; y aunque también es posible cuantificar este oro, se necesitan estándares de referencia; sin embargo, lo anterior se puede solventar con la determinación por MEB que comprueba que se trata de pirita-arsenopirita auríferas a través de las zonaciones internas (Yang, Blum et al., 1998; Chouinard, Paquette et al., 2005), y con el análisis químico del concentrado de pirita que constata la presencia de oro.

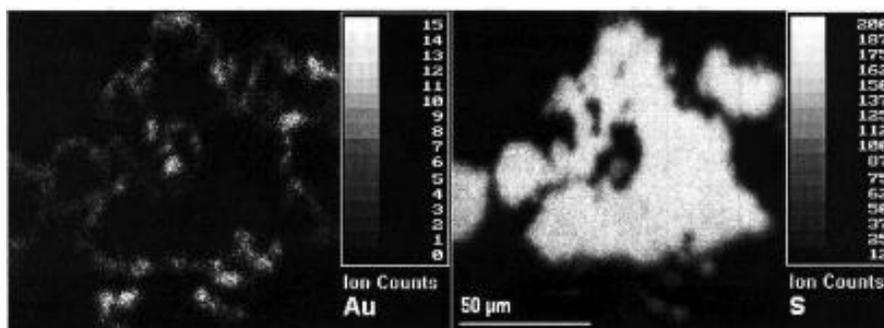


Figura 5.7.- Imágenes obtenidas por la técnica SIMS que revelan la distribución de oro y azufre dentro de pirita aurífera (Chouinard, Paquette et al., 2005).

Entonces, para un estudio realizado por la técnica de MEB, se debe tener en cuenta que, en el caso de tener piritas auríferas arsenicales, se pueden presentar cristales de pirita con texturas internas que revelen zonaciones que están asociadas a la presencia de “oro invisible”, es decir, se tienen “cristales de pirita y arsenopirita auríferas”.

Las texturas internas están asociadas a variaciones en la composición química promedio dentro de los cristales de pirita. Estas variaciones sólo se observan al microscopio electrónico de

barrido bajo el modo de electrones retrodispersados con alto contraste. Las zonaciones observadas consisten en alternancias de zonas claras y oscuras que corresponden respectivamente a zonas enriquecidas o no en Arsénico (y/o \pm Antimonio) y Azufre. A continuación, la Figura 5.8 muestra microfotografías de piritas con zonación, lo cual es indicativo que son piritas auríferas (Aragón, 2021).

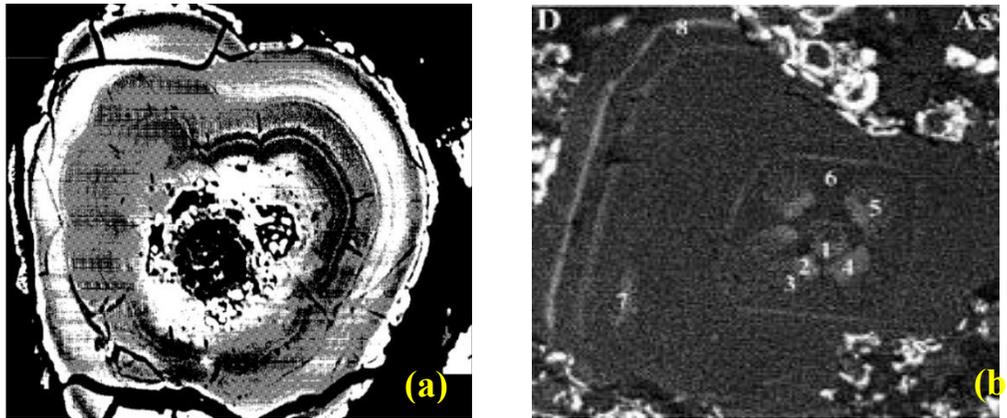


Figura 5.8.- (a) Imagen de electrones retrodispersados de pirita oolítica que muestra zonación debido a variaciones en la composición $\text{FeS}_2\text{-AsS-S}$, lo cual es característico de piritas auríferas (Fleet y Mumin, 1997), y (b) zonación observada en pirita que muestra bandas y zonas enriquecidas en arsénico, típico de piritas auríferas (Chouinard, Paquette et al., 2005).

En las piritas auríferas arsenicales y en donde se observa una clara zonación debida a las variaciones en la composición de arsénico, la relación As-S presenta un comportamiento lineal, lo cual indica la presencia de oro en solución sólida dentro de la arsenopirita contenida en cristales de pirita, lo que da lugar a la zonación y que es una característica de las piritas auríferas; en la Figura 5.9 se muestra este comportamiento (Benzaazoua, Marion et al., 2007).

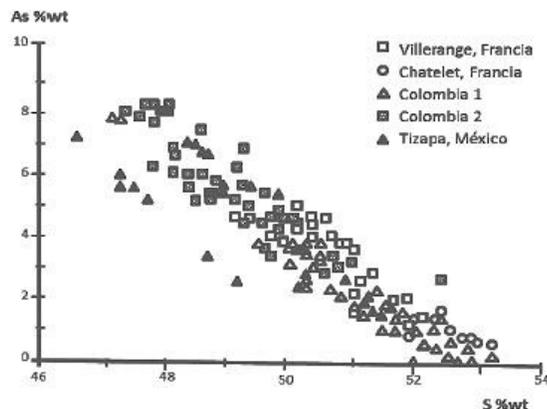


Figura 5.9.- Comportamiento lineal de la relación As-S en partículas de pirita auríferas de diferentes yacimientos en el mundo.

Por otra parte, cuando los cristales de pirita no son auríferos o son muy pobres en oro, entonces las zonaciones no son evidentes o están ausentes, y la arsenopirita que pudiera estar presente se encontraría simplemente diseminada de manera aleatoria; el comportamiento de la relación As-

S ya no es lineal según se observa en la Figura 5.10, lo cual es típico de piritas no auríferas, también se hace una comparación entre piritas auríferas y no auríferas.

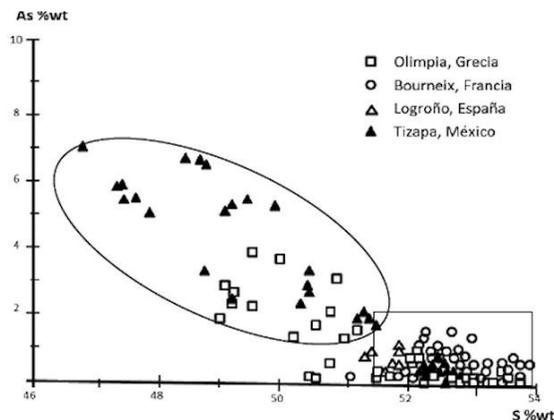


Figura 5.10- Dentro de la elipse se muestra el comportamiento lineal de la relación As-S en partículas de pirita auríferas de diferentes yacimientos en el mundo, así como piritas pobres o sin oro dentro del rectángulo (Fleet y Mumin, 1997; Aragón, 2021).

Con base a estos antecedentes, estudios previos y preparada la muestra de concentrado colectivo, se utilizó el detector de electrones retrodispersados del MEB para la localización de partículas de oro por la diferencia del número atómico alto del oro con respecto al número atómico promedio de minerales más ligeros. Además, el empleo del detector de electrones retrodispersados se enfocó a la obtención de imágenes de alto contraste en partículas de pirita con el propósito de identificar zonaciones internas que normalmente están asociadas a variaciones en la composición de arsénico en pirita, lo cual guarda una relación directa con la presencia de “oro invisible” (Aragón, 2021).

Juntamente con MEB se empleó la técnica de microanálisis por espectrometría de fluorescencia de rayos X por energía dispersa (EDS) para la identificación de las especies minerales que guardan relación con la presencia de oro, ya sea como partículas discretas u “oro invisible”. Los detalles morfológicos y texturales fueron observados cambiando alternativamente el detector de electrones retrodispersados con el de electrones secundarios (detalles topográficos), enseguida se presentan los resultados obtenidos sobre la muestra de concentrado Au-FeS₂-AsFeS.

Características Texturales de la Pirita

Las partículas de Pirita son abundantes y se presentan en tamaños de 10 a 120 µm, además, se presentan prácticamente libres. Sus características texturales se presentan a continuación en Tabla 5.10.

Tabla 5.10.- Características texturales de la pirita (Aragón, 2021).

Asociación	Proporción (%)	Tipo de Unión	Tamaño (µm)	
			Promedio	Variación
<i>Pirita Libre</i>	99.0	Libre	35	10-120
<i>Pirita-Galena</i>	1	Inclusiones de Galena < 2 µm	50	40-80

La Figura 5.11 muestra microfotografías que exponen aspectos generales de la pirita, sobresale el hecho de que la galena se presenta sobre algunas partículas de la primera.

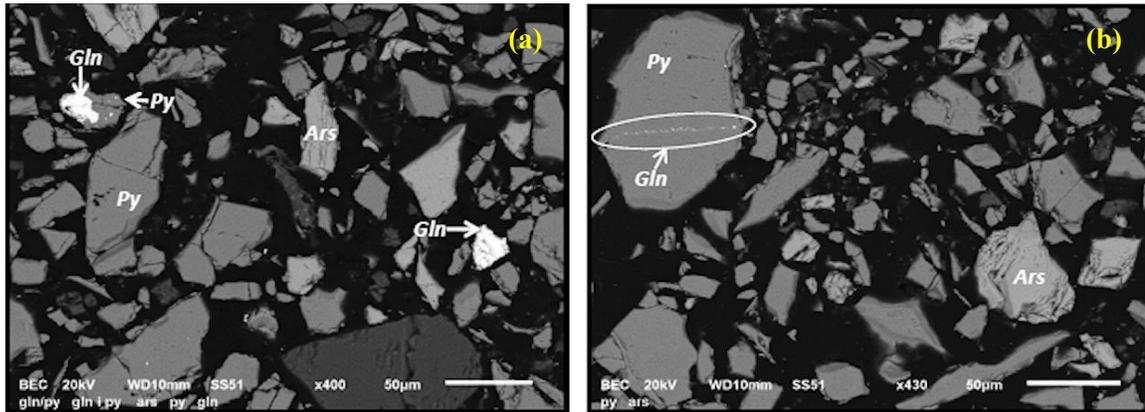


Figura 5.11.- (a) Ocasionalmente la Pirita (Py) presenta asociación con Galena (Gln) como se observa a la izquierda. 400 X, y (b) A la izquierda, finísimas inclusiones de Galena (Gln) dentro de Pirita (Py), y partículas libres de Pirita (Py) y Arsenopirita (Ars), 430X (Aragón, 2021).

Características Texturales de la Arsenopirita (AsFeS)

Las partículas de Arsenopirita son abundantes y se presentan en tamaños de 40 a 60 μm , además, se presentan libres. Las características texturales se muestran a continuación en la Tabla 5.11,

Tabla 5.11.- Características texturales de la arsenopirita (Aragón, 2021).

Asociación	Proporción (%)	Tipo de Unión	Tamaño (μm)	
			Promedio	Variación
Arsenopirita Libre	100.0	Libre	50	40-60

Las microfotografías en Figura 5.12 presentan aspectos generales de partículas de arsenopirita.

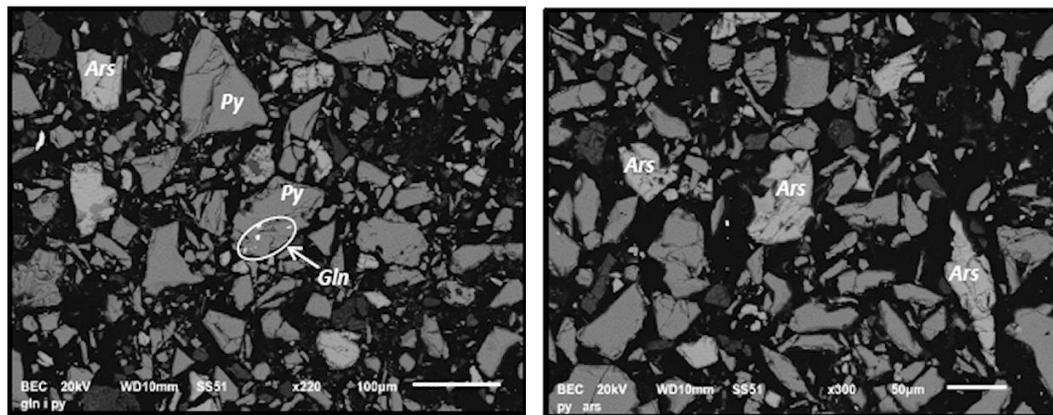


Figura 5.12.- (a) Partículas de pirita libres (Py) y Arsenopirita (Ars), al centro inclusiones de galena (Gln) dentro de Pirita (Py) 200x, y (b) Arsenopiritas diseminadas y libres, rodeadas de partículas de Pirita (Py) 300x (Aragón, 2021).

Estado Mineralógico del Oro

Del estudio realizado por MEB-EDS, se resume lo siguiente (Aragón, 2021):

1. No se encontraron partículas de minerales de oro nativo o electrum. No obstante, las partículas de pirita al ser observadas bajo el modo de electrones retrodispersados del microscopio electrónico de barrido, muestran características muy peculiares, las cuales se describen en el siguiente punto. Cabe mencionar que, además de pirita, se tiene un alto contenido de arsenopirita.
2. Se encontraron características texturales especiales en las partículas de pirita, ya que se logró detectar que poseían zonaciones internas, que están asociadas a la pirita de tipo aurífero, según se observa en las siguientes imágenes en Figura 5.13,

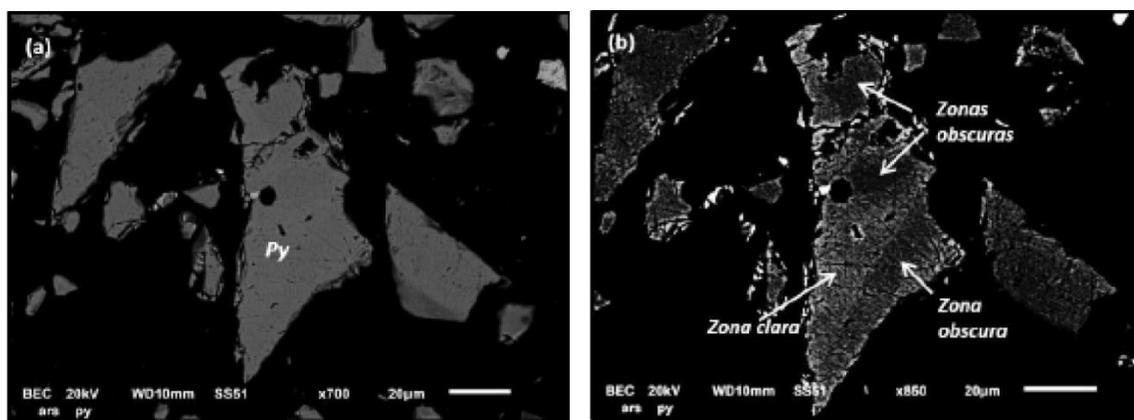


Figura 5.13.- Partículas de pirita de concentrado de pirita-arsenopirita de residuos de oro de Nochebuena, imágenes de electrones retrodispersados en contraste normal (a), y de alto contraste (b) que muestra las bandas alternadas de zonación (claros y oscuros), las cuales están asociadas a la naturaleza aurífera de estas partículas de pirita.

Las bandas de zonación que se muestran en la Figura 5.14 presentan alternancias o zonas de tonos de gris distintos por variaciones en la composición del contenido de arsénico.

3. Por otro lado, el análisis de algunos puntos en zonas claras y oscuras de partículas de pirita, véase Figura 5.14, es decir, zonas enriquecidas y empobrecidas en arsénico respectivamente; son resumidos en Tabla 5.12. Esto se realizó para verificar si el tipo de comportamiento de la relación As-S es lineal, lo que se confirmó en Figura 5.15, lo que constata la naturaleza aurífera de estas piritas con características texturales peculiares.

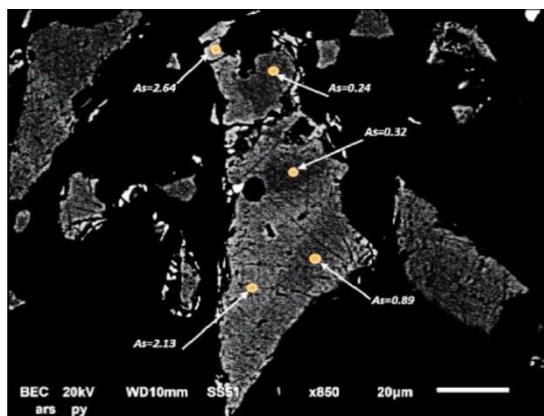


Figura 5.14.- Vista detallada de partícula de pirita presentando zonación, diferentes porcentajes de arsénico.

Tabla 5.12.- Microanálisis EDS en % en peso de partículas auríferas de pirita con zonaciones que dan lugar a variaciones en el contenido de arsénico, lo cual está asociado a la presencia de oro.

Punto	S	As	Fe	Suma
1	55.27	1.10	43.63	100
2	55.40	1.30	43.30	100
3	53.93	1.50	44.57	100
4	55.84	0.89	43.26	100
5	55.25	2.27	42.48	100
6	56.40	0.32	43.27	100
7	54.50	2.64	42.86	100
8	55.79	2.55	41.66	100
9	55.73	1.39	42.88	100
10	53.94	3.10	42.95	100
11	53.33	3.70	42.97	100
12	56.15	0.85	43.01	100
13	54.71	2.13	43.16	100
14	54.91	2.44	42.65	100
15	56.36	0.24	43.40	100
16	56.45	0.06	43.49	100
17	55.05	1.98	42.97	100
18	56.43	0.08	43.50	100
19	55.36	1.85	42.79	100
20	55.78	1.16	43.06	100

4. Para visualizar el comportamiento de la relación As-S, de los datos del microanálisis de partículas de pirita de la Tabla 5.12, se graficó la relación As-S para mostrar el tipo de comportamiento de la pirita, y como se observa el comportamiento es de tipo lineal ($r^2 = 0.93$), lo cual es típico de las piritas auríferas.

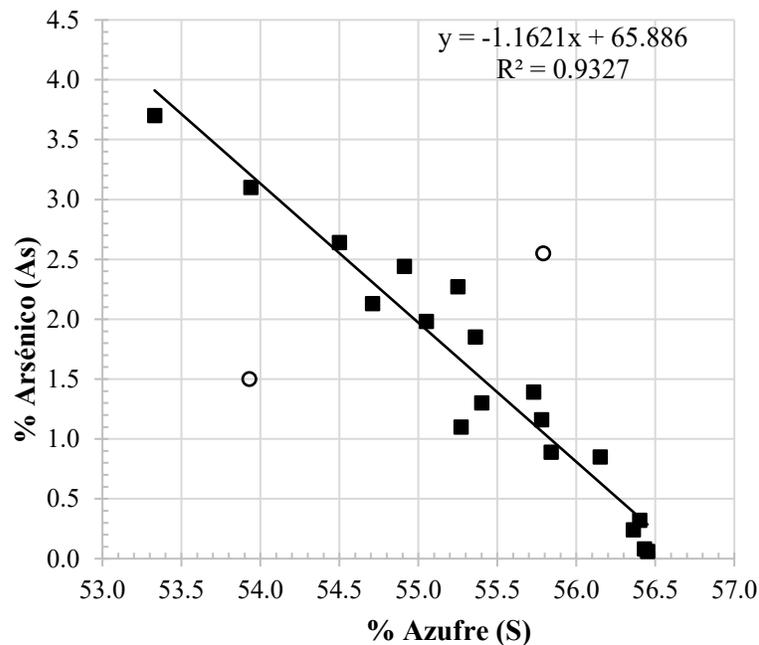


Figura 5.15.- Comportamiento lineal de la relación As-S en partículas de pirita que muestran zonación interna, lo que indica la naturaleza aurífera de la pirita arsenical, en donde este “oro invisible” está presente y asociado químicamente a las partículas de pirita.

Por otra parte, además de las zonaciones en pirita, también se analizaron partículas de Arsenopirita, esto con la finalidad de constatar que la composición correspondiera únicamente a la de Arsenopirita (FeAsS), la cual, por la naturaleza de este tipo de muestra, el oro también podría encontrarse dentro de la red cristalina de la arsenopirita, sin embargo, no se detectaron señales que indicaran la presencia de oro.

Resumiendo, el oro se encuentra dentro de partículas de pirita arsenical, en donde es posible apreciar las zonaciones características, al observarse las partículas de pirita bajo el modo de electrones retrodispersados, para resaltar por contraste de tonalidades las zonas enriquecidas de arsénico, en donde las zonas más claras en tonalidad contienen más arsénico; esta variación en la composición fue constatada por el microanálisis EDS. Estas características texturales son típicas de la pirita aurífera, lo cual corresponde y está asociado al llamado “oro invisible”.

5.5.- Pruebas de lixiviación con NaCN de los residuos de oro

Se realizaron dos pruebas de cianuración sobre porciones de un kilogramo cada una, la primera de ellas fue una porción de residuos sin moler, y la segunda porción se molió por dieciséis (16) minutos. En cada caso las pruebas se efectuaron en recipientes cilíndricos de 3 litros, los resultados de una y otra son resumidos a continuación, ver Tabla 5.13.

Tabla 5.13.- Resultados de la lixiviación con cianuro de sodio sobre residuos sin moler ($K_{80} = 160 \mu\text{m}$) y moliendo dieciséis (16) minutos ($P_{80} = 60 \mu\text{m}$).

Tiempo Lix.- NaCN	Muestra	Leyes g/Ton		% Distribución		Consumos kg/Ton	
		Au	Ag	Au	Ag	NaCN	Cal
48 h	Residuos Au- S/Moler	2.90	19.80	0.66	23.43	3.16	6.68
	Cola S/Moler	2.88	15.16				
48 h	Residuos Au-16'	2.90	19.80	5.00	70.05	4.52	9.44
	Cola 16'	2.66	5.93				

No se hizo determinación del consumo de cal sobre los residuos, tampoco se realizó prueba de cianuración en presencia de carbón activado. En el primer caso, se obvió porque la matriz de los residuos es calcita, por otro lado, los residuos son resultado de una concentración por flotación de metales base y no se observa materia orgánica.

Sobre las colas de lixiviación con cianuro de los residuos sin moler se realizó tanto el análisis químico global, así como el análisis de Au-Ag sobre cada fracción, los análisis obtenidos fueron usados para calcular las recuperaciones en cada fracción, los valores corroboran los resultados arriba reportados, e indican que no hay oro libre, véanse Tabla 5.14 y Figura 5.16. Con molienda, la liberación es mínima, la recuperación de oro es de 5%, cuatro unidades porcentuales más que sin moler, contrariamente la de plata incrementa hasta 70%. El consumo de cianuro es alto, esto como resultado de la presencia de sulfuros como pirita, arsenopirita, galena y esfalerita en altas a moderadas concentraciones.

Tabla 5.14.- Análisis químico valorado de alimentación y colas de lixiviación de residuos, sin moler.

Residuos Au-Alimentación Lixiviación						
Malla	Tamaño (micras)	Peso%	Ley (g/Ton)		% Distribución	
			Au	Ag	Au	Ag
+ 50	300	3.36	0.97	23.1	1.17	5.03
+ 70	212	5.36	0.44	32.5	0.85	11.27
+ 100	150	8.52	0.65	23.5	2.01	13
+ 150	106	10.02	1.22	9.9	4.42	6.41
+ 200	74	10.09	2.10	9.1	7.63	5.95
+ 270	53	11.17	2.83	11	11.4	7.93
+ 325	45	2.91	3.34	12.6	3.50	2.38
-325	38	48.59	3.94	15.3	69.02	48.04
Total		100	2.77	15.43	100.00	100.00

Residuos Au-Cola Lixiviación						
Malla	Tamaño (micras)	Peso%	Ley (g/Ton)		% Distribución	
			Au	Ag	Au	Ag
+ 50	300	4.76	0.48	31.6	0.95	10.13
+ 70	212	6.42	0.30	18.4	0.79	7.95
+ 100	150	9.32	0.54	24.53	2.08	15.39
+ 150	106	6.42	0.78	5.12	2.06	2.21
+ 200	74	12.22	2.05	14.25	10.34	11.72
+ 270	53	10.97	2.73	20.74	12.39	15.32
+ 325	45	3.31	3.22	28.24	4.41	6.30
-325	38	46.58	3.48	9.88	66.97	30.98
Total		100.00			100.000	

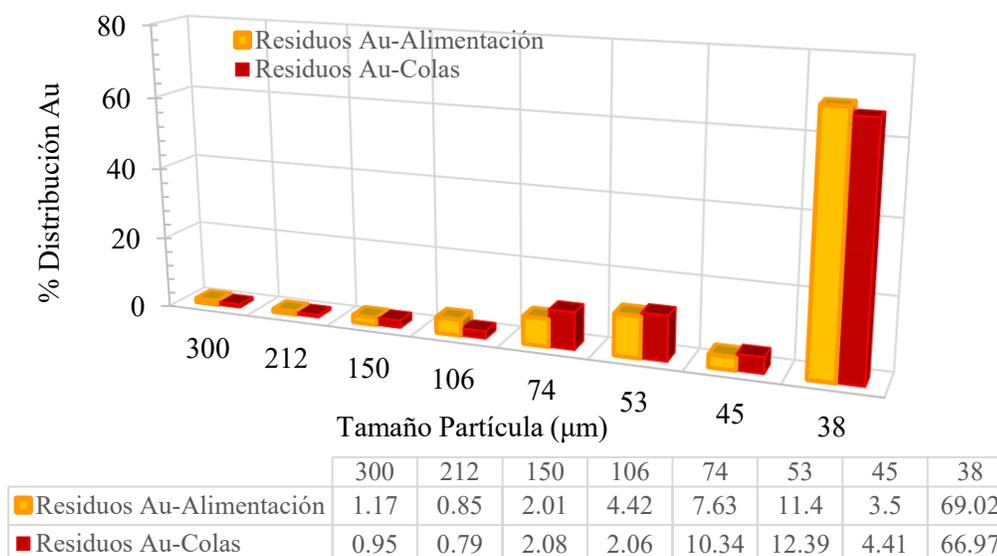


Figura 5.16.- Gráfico de las distribuciones de oro vs. tamaño de partícula de alimentación y cola de lixiviación con cianuro, muestra sin moler.

5.6.- Lixiviación con cianuro de sodio del concentrado colectivo FeS₂-AsFeS-Au, sin remoler y remoliendo a 15 µm

Como con los residuos sin concentrar, se realizaron dos pruebas de cianuración sobre el concentrado de pirita-arsenopirita-oro obtenido de la flotación colectiva. Una de las pruebas se realizó con la muestra sin remoler con tiempo de tratamiento de 48 horas, esto por considerar que un material con presencia de arsenopirita consumirá tanto cianuro como el oxígeno, lo que reduce o inhibe la disolución de los metales preciosos. Para la segunda prueba, la muestra se remolió hasta un tamaño de partícula promedio entre 10 a 15 micras y con un tiempo de tratamiento de 60 horas. La Tabla 5.15 resume las recuperaciones de metales preciosos y el consumo de cianuro en pruebas de lixiviación sobre el concentrado colectivo.

Tabla 5.15.- Resultados de la lixiviación con cianuro de sodio sobre concentrado colectivo sin remoler y con remolienda 10 a 15 micras.

Tiempo Lix.- NaCN	Muestra	Leyes g/Ton		% Distribución		Consumos kg/Ton	
		Au	Ag	Au	Ag	NaCN	Cal
48 h	Cabeza-Conc. S/Remol	10.13	22.18	1.79	90.2	7.96	9.35
	Cola-Conc- S/Remol	9.95	2.18				
60 h	Cabeza-Conc. Remolido	10.13	28.85	11.15	100.0	22.56	14.08
	Cola-Conc. Remolido	9.00	0.0				

Además de los análisis químicos de los metales preciosos realizados por gravimetría, sobre las cabezas y colas de lixiviación con cianuro del concentrado colectivo pirita-arsenopirita sin remoler y con remolienda se realizaron determinaciones elementales vía absorción atómica de Zn, Pb, Cu, Ag y Fe, los resultados son resumidos en la Tabla 5.16.

Tabla 5.16.- Resultados de la lixiviación con cianuro de sodio sobre concentrado colectivo sin remoler y con remolienda 10 a 15 micras Cu, Zn, Fe, y Pb.

MUESTRAS	Ensayes %			
	Cu	Zn	Fe	Pb
Cabeza Conc-A	0.042	0.150	67.43	0.308
Cabeza Conc-B	0.039	0.155	67.72	0.318
Cola Cianc. S/Remolienda-A	0.029	0.139	68.45	0.253
Cola Cianc. S/Remolienda-B	0.029	0.137	68.94	0.261
Cola Cian.Remolida-A	0.018	0.126	67.00	0.314
Cola Cian.Remolida-B	0.018	0.128	66.30	0.319

MUESTRAS	% Distribución			
	Cu	Zn	Fe	Pb
Cabeza Conc	100.00	100.00	100.00	100.00
Cola Cianc. S/Remolienda	29.27	9.80	n.d.	17.90
Cola Cian. Remolienda 15 µm	56.10	17.00	1.40	n.d.

Los únicos elementos que muestran disoluciones congruentes son cobre y zinc, el hierro de pirita y arsenopirita, dada su alta concentración indica que sin remolienda prácticamente no hay

disolución, contrariamente al tamaño fino observa una extracción de 1.40% del hierro. En cuanto al plomo el cual debiese ser insoluble en cianuro de sodio, es el tamaño de partícula grueso el que muestra una extracción de aproximadamente 18.0%, mientras que al tamaño fino no indica recuperación alguna, la razón de su disolución en soluciones de cianuro se debe a que una proporción de este se encuentra como óxido de plomo.

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES

En este capítulo se presentan las conclusiones de este estudio, como preámbulo a estas, creemos conveniente puntualizar algunas particularidades sobre los residuos de oro, objeto de esta investigación. Los residuos de oro de Noche Buena localizados en Melchor Ocampo, Zacatecas, se encuentran íntimamente asociados a sulfuros de pirita o arsenopirita, lo que lo clasifica como *oro invisible*, una caracterización mineralógica estándar no puede precisar a cuál de los sulfuros se encuentra asociado-ocluído el oro.

Con base a experiencias previas, para poder determinar la asociación oro-sulfuro es necesario concentrar por flotación un colectivo de Pirita-Arsenopirita-Au ($\text{FeS}_2\text{-AuFeS-Au}$); obtener un producto de mayor grado de oro, y finalmente realizar una determinación indirecta, denominada técnica de electrones retrodispersados o “determinación indirecta de oro invisible”. La separación del concentrado colectivo se realiza con la finalidad de definir el destino que pudiera dársele al concentrado Au-sulfuro.

6.1 Conclusiones

Esta investigación tuvo como objetivo definir y desarrollar un proceso de concentración-extracción de los metales base-preciosos a partir del retratamiento de los residuos de pirita-arsenopirita de Noche Buena, Zacatecas. La alternativa propuesta lo fue una flotación selectiva plomo-zinc, seguida de la flotación colectiva de un concentrado pirita-arsenopirita-oro ($\text{FeS}_2\text{-AsFeS-Au}$). Este último someterlo a su separación utilizando alguna de las muchas alternativas de flotación-oxidación existentes, como: permanganato de potasio, peróxido de hidrógeno, Na_2CO_3 -humeato de sodio, dióxido de cloro (NaClO_2), entre otros, de los que finalmente pueda ser posible la extraer el metal precioso (*Subramanian, Connelly et al., 2005; Zaizheng, Yimin et al., 2019; Ruizing, Jialei et al., 2020; Forson, Zanin et al., 2021*). Definido el mineral huésped de los valores de oro, realizar molienda ultrafina seguida de cianuración al concentrado bulk $\text{FeS}_2\text{-AsFeS-Au}$, y finalmente proponer una alternativa de tratamiento para el producto que contenga los valores de oro.

No obstante que, los tenores de plomo y zinc en residuos son de *considerar*, 0.42% y 0.57%, respectivamente, no se realizó su flotación, los poseedores de los residuos de oro de Nochebuena establecieron como prioridades las siguientes: (a) elucidar el mineral huésped del oro, (b) grado-recuperación de los valores de oro en concentrado y, (c) propuesta de tratamiento para extraer el metal noble. Así, nuestras conclusiones las desglosamos siguiendo el orden de prioridades establecidos.

Muestra de Residuos de Oro de Noche Buena

La distribución de tamaño de partícula que presentan los residuos de Nochebuena, $K_{80} = 63\%$ @ -74 μm los clasifica como finos. Su muestreo en el lugar; comisionado a SGS, comprendió un total de 35 barrenos con profundidades de 14 metros, seccionándose cada uno de estos en siete muestras: 0-2 metros, 2-4 metros... hasta 12-14 metros. Los barrenos se localizaron en función de la magnitud del área de confinamiento y teniendo en cuenta la secuencia en la que

es común confinar los residuos de un proceso de concentración y/o extracción, es decir gruesos a bordo y finos a estanque.

El total de muestras obtenidas (215 muestras) de muestreo de residuos derivaron en cuatro (4) bloques de residuos, los cuales totalizan 579 949 m³, los que con un peso volumétrico 2.2 Ton/m³ dan 1 275 887 Ton de residuos con las concentraciones elementales ponderadas siguientes, ver Tabla 6.1.

Tabla 6.1.- Relación de análisis químicos ponderados de los residuos de oro Noche Buena (SGS, 2018).

SGS (161 muestras de 35 barrenos)				
Au g/t	Ag g/t	Pb %	Zn %	Fe %
2.72	38.19	0.42	0.57	9.40

Del estudio y análisis de los datos de muestreo se puede concluir que la información sobre los residuos de oro de Nochebuena es creíble, representativa y estadísticamente robusta. Por lo anterior, las porciones de muestra pueden ser consideradas como un recurso sobre el cual es factible de realizar un estudio y generar resultados para determinar un proyecto financieramente atractivo. Con lo primero en mente, minera Tauro S. A. de C.V. preparó compósitos de sus residuos de oro, dos ellos se destinaron uno para caracterización mineralógica y otro para realizarle un estudio metalúrgico en la Escuela de Minas, Guanajuato (60 kilogramos).

Caracterización Mineralógica de los Residuos de Nochebuena

La mineralogía en el beneficio y/o extracción de minerales es una herramienta que permite la valoración cualitativa-cuantitativa de las asociaciones minerales y características mineralógicas de los minerales en las menas, con el objeto de seleccionar y optimizar el proceso de tratamiento metalúrgico para obtener una mayor recuperación de los elementos de interés económico. Esto último gracias a la posibilidad de interrelacionar las propiedades físicas, químicas y mineralógicas de las materias primas y su comportamiento a los diferentes procesos metalúrgicos (Lara y Monroy, 2002).

Con la finalidad de proveer información relevante de las especies de interés a concentrar-recuperar se compartió el estudio de caracterización realizado, del que resumimos las generalidades y particularidades siguientes. La pirita libre y liberada (>80% liberada) contabiliza aproximadamente 90%, galena 80%, esfalerita 65% y arsenopirita por 78%, véase Figura 6.1.

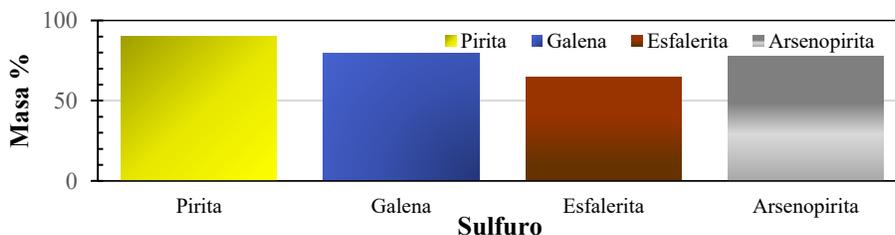


Figura 6.1.- Porcentaje de liberación de las principales especies minerales de interés los jales de Nochebuena (Grammatikopoulos y Downing, 2019).

Las particularidades de la caracterización sobre los potenciales huéspedes del oro, dada su extensión lo resumimos a los siguiente:

Pirita (FeS₂): La pirita libre y liberable representa aproximadamente el 90%. El resto de la pirita se presenta como partículas complejas intermedias (aproximadamente 7%) y <1% con otros minerales. La mayor parte de la pirita libre y liberable ocurre entre <25 y 150 µm, menos en las clases de 150-225 µm, y una cantidad significativa en la +250. Las partículas intermedias ocurren en cantidades menores en diferentes clases de tamaño, pero principalmente por debajo de 150 µm. Dichos gráficos indican la posible necesidad de re-molienda de los sulfuros para liberarlos aún más.

Arsenopirita (FeAsS₂): La arsenopirita libre y liberable representa aproximadamente el 78%. El resto de la arsenopirita se presenta como partículas complejas medianas (12%), pirita (7%) y wollastonita (1%).

Empero la minuciosa caracterización realizada, no fue posible definir la asociación oro-sulfuro existente, los residuos son resultado de una operación en donde se concentró por flotación una mena polimetálica, recuperándose plomo, cobre, zinc y plata, los valores de oro residuales en estos, se infiere son consecuencia de las asociaciones pirita-oro, resultado de dos eventos de deposición o mineralización, que dan origen a oro *nativo* e *invisible*, el primero suele recuperarse junto con los metales base, mientras que el “*invisible*” se reporta en colas y se asocia íntimamente a la ganga sulfurosa, sea pirita y/o a la arsenopirita.

La presencia tanto de *oro nativo* como *invisible*, junto con inclusiones microescala de oro dentro de minerales de sulfuros en estos yacimientos, infieren una complicada evolución del oro (*Deditius, Utsunomiya et al., 2011*). El oro visible ocurre en vetas de cuarzo, así como dentro de rocas carbonosas. Asimismo, el contenido en granos de arsenopirita se presenta en zonas de lollingita⁶ y también ocurre dentro de rocas carbonáceas (*Sahoo y Venkatesh, 2014*). Por su parte el oro invisible en los granos de pirita y arsenopirita se localiza en espacios delimitados y ocurre como inclusiones submicroscópicas a lo largo de porciones zonales y grietas de sulfuros, lo cual indica una actividad de fluido tardía y removilización de oro durante el metamorfismo. En estos depósitos las concentraciones de oro invisible varían desde 900 hasta 3600 ppm en arsenopirita y 700 a 2300 ppm en pirita (*Williams, 2007*). Por su parte Gasparrini, indica que el oro muestra preferencias por ciertos minerales huésped, siendo esta la siguiente (*Gasparrini, 1993*),



La recuperación-extracción de los valores de oro debió circunscribirse, primeramente, a una concentración por flotación de un concentrado colectivo oro-pirita-arsenopirita, su separación, la que elucidase la asociación oro-sulfuro y una propuesta de tratamiento.

⁶ La **lollingita**, **löllingita**, es un mineral **arseniuro**, por tanto de la clase de los **minerales sulfurosos**, y dentro de esta pertenece al llamado "grupo de la lollingita". Fue descubierta en 1845 en una mina de **Lölling**, en el estado de **Carintia (Austria)**, siendo nombrada por la localidad donde se descubrió. Sinónimos poco usados son: arsenosiderita, hüttenbergita, leucopurita, loellingita.

Concentración por Flotación de un Concentrado Colectivo Au-FeS₂-AuFeS y Separación

Pirita y arsenopirita son minerales de ganga comunes en las menas de sulfuros polimetálicas, por lo que sus mecanismos de flotación, pudiéramos aseverar, son ampliamente conocidos. Con base a la información de estos, así como la de operaciones industriales que tienen etapas de flotación de piritas destinadas a la recuperación de la fracción de oro contenidas en estas, como: minera Williams (5 g Au/Ton, oro incluida en arsenopirita); minera Peñasquito (0.25 g Au/Ton, 40% en pirita); Fresnillo PLC, entre otras, se estableció el diagrama de flujo y parámetros de prueba mostrados en Figura 6.2.

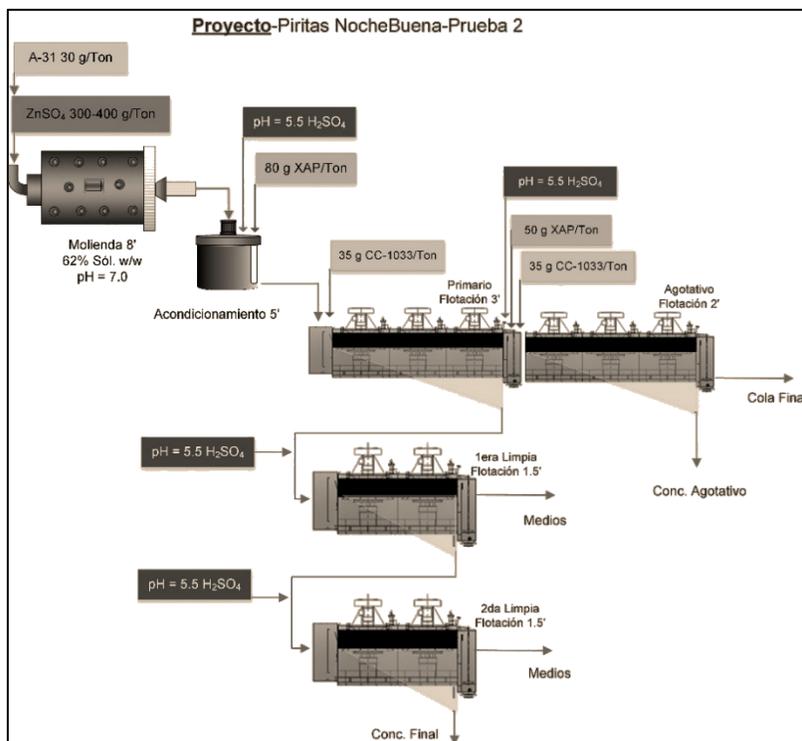


Figura 6.2.- Diagrama de flujo para la concentración por flotación de un colectivo FeS₂-AuFeS-Au de los residuos de oro de Noche Buena.

Los resultados obtenidos en pruebas preliminares abiertas, con tiempos de remolienda de 8, 12 y 16 minutos mostraron concentrados de grado y recuperación baja. Siendo los mejores resultados los correspondientes a la remolienda de 16 minutos: 10 g Au/Ton y 41.7%, respectivamente. Esperando mejorar las características de calidad de la etapa de concentración, se extendió el tiempo de remolienda a 20, 24 y 30 minutos, las etapas de limpia se incrementaron a tres. Bajo este esquema modificado, véase Figura 6.3, los medios de limpias, así como el concentrado agotativo deben ser recirculados a la cabeza de flotación, de manera que el grado y recuperación de oro en concentrado colectivo será el mayor posible.

La estimación de la recuperación posible de alcanzar a nivel industrial se determinó recirculando matemática los productos a partir de los resultados de una prueba abierta con 24 minutos de remolienda, la Tabla 6.2 resume los leyes de productos y grado-recuperación del concentrado colectivo final.

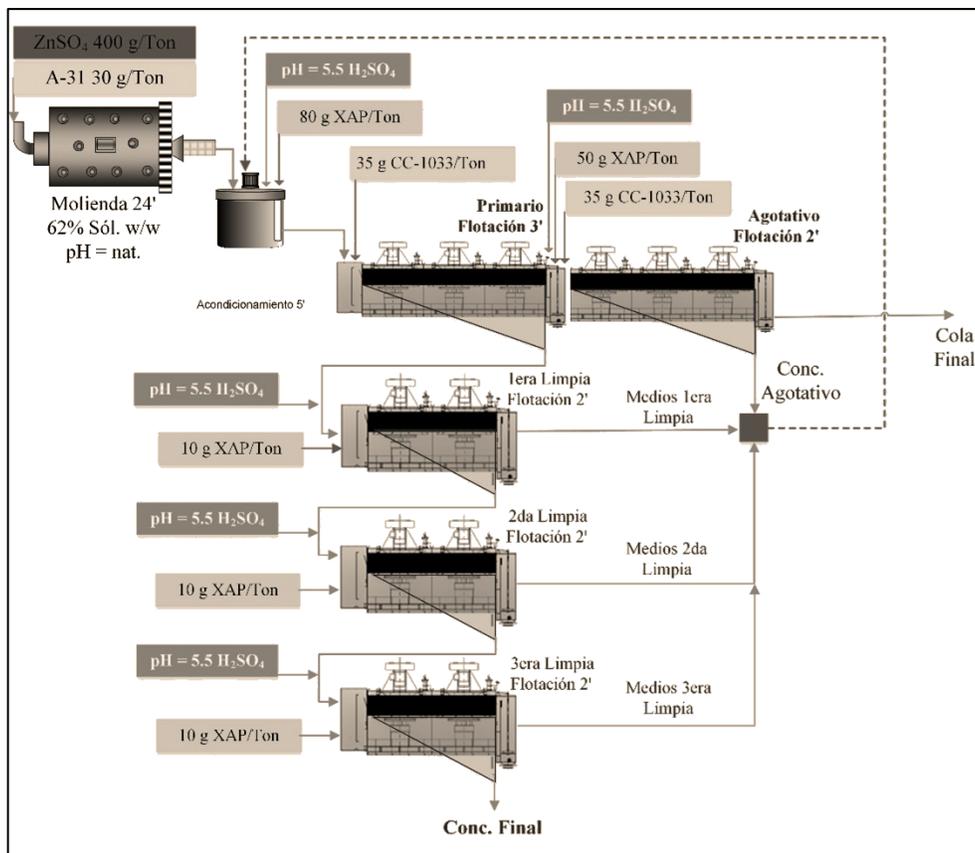


Figura 6.3.- Diagrama de flujo para concentrar los residuos de oro de Noche Buena.

Tabla 6.2.- Resultados de la estimación del grado y recuperación del concentrado colectivo con tres limpiezas.

PRODUCTO	Peso (Ton)	Peso %	LEY (g/Ton)		% Distribución	
			Au	Ag	Au	Ag
Alimentación	1000.0	100.0			100.00	100.00
Concentrado Final	148.9	14.9	10.161	29.33	60.76	24.34
Cola Final	851.1	85.1	1.148	15.95	39.24	75.66
Total	1000.0	100.0	2.490	17.94	100.00	100.00

Extendiendo el tiempo de flotación del primario a cuatro minutos, la recuperación de oro estimada incrementa en ocho unidades porcentuales, la Tabla 6.3 resume las cifras estimadas.

Tabla 6.3.- Resultados de la estimación de grado y recuperación del concentrado colectivo remoliendo 24 minutos, flotación primaria de cuatro minutos y tres limpiezas.

PRODUCTO	Peso (Ton)	Peso %	LEY (g/Ton)		% Distribución	
			Au	Ag	Au	Ag
Alimentación	1000.0				100.00	100.00
Concentrado Final	174.2	17.4	11.548	66.95	67.97	46.97
Cola Final	825.8	82.6	1.148	15.95	32.03	53.03
Total	1000.0	100.0	2.960	24.84	100.00	100.00

Pruebas de Separación Pirita-Arsenopirita

La separación del concentrado colectivo pirita-arsenopirita se realizó sobre un compósito de los concentrados obtenidos de pruebas cíclicas con tiempos de remolienda de 16 minutos. Las pruebas de separación se llevaron a cabo a un ORP controlado de +450 mV en presencia de oxidantes como permanganato de potasio (KMnO_4) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2), este último resultado ser bastante controlable a un pH de 6.0. La cola o concentrado de arsenopirita contiene el 77.2% del arsénico, mientras que el concentrado de pirita tiene el 22.8%. Lo anterior resulta conveniente ya que el concentrado de pirita tiene una ley 7.20 g Au/Ton que podría ser aceptable para un fundidor de casa, con una recuperación de 57.8% Au en este concentrado.

Es importante mencionar que los resultados de separación obtenidos pueden ser mejorados al incrementar liberación (remolienda 24 o 30 minutos). Por otro lado, la separación permitió determinar que el oro se asocia a la pirita, por lo que el concentrado final podría llegar tener un grado máximo de 15 g Au/Ton.

Cianuración de los Residuos de Oro Sin y Remoliendo a 60 μm

Los residuos de oro de acuerdo con su distribución de tamaño de partícula se clasifican en finos (~75% @ -74 μm), arenas (10-20% @ -74 μm) y roca. En los dos primeros casos, debido a que ya han sido tratados la concentración de oro posiblemente sea baja, no obstante, es recomendable realizar una lixiviación con cianuro sobre porciones de muestra, sin y con carbón activado durante estas. Las pruebas de lixiviación con cianuro no deben ser exhaustivas, ya que su finalidad es definir cuánto del oro accesible o visible no fue posible de recuperar.

Las pruebas de cianuración sobre dos porciones de muestra, sin y remoliendo (16 min), realizadas bajo condiciones de 42% de sólidos, 0.30% de concentración de cianuro, 9 kg Cal/Ton y un tiempo 48 horas, observaron mínimas extracciones del oro contenido: 0.66% sin moler muestra ($k_{80} = 160 \mu\text{m}$) y 5.0% remoliendo muestra por dieciséis minutos ($k_{80} = 60 \mu\text{m}$), la recuperación de plata; equivalente a 0.27 g Au/Ton⁷, alcanzó un valor 70% remoliendo. Esta baja extracción de oro implica que la asociación oro-sulfuro es del tipo invisible, por lo que, definitivamente, es necesario concentrar los minerales huéspedes pirita-arsenopirita.

Cianuración del Concentrado Colectivo $\text{FeS}_2\text{-AsFeS-Au}$ Sin Moler y Molienda Ultrafina

Las recuperaciones de la lixiviación con cianuro del concentrado colectivo pirita-arsenopirita-oro sin y con remolienda ultrafina (15 μm) fueron bajas, 1.73 y 11.15 % respectivamente. El tamaño de las partículas de oro incluidas en el sulfuro huésped es posible sea de una micra o menos, y se considerará de alta refractario.

Esto también reforzado por el análisis mineralógico realizado al concentrado por el Dr. Aragón, en el que se establece que el oro se encuentra dentro de partículas de pirita arsenical, de acuerdo

⁷ Las cotizaciones para calcular oro equivalente fueron: 1810 USD/oz Au y 24.68 USD/oz Ag, agosto de 2021, www.kitco.com.

con el microanálisis EDS y la técnica de electrones retrodispersados, las características presentes en este concentrado son típicas de piritas auríferas y está asociado al llamado “oro invisible”, presente en cristales de pirita en forma micro o nano inclusiones o en solución sólida.

6.2.- Esquema de tratamiento propuesto

El esquema de tratamiento deberá contemplar la concentración por flotación de los metales base plomo y zinc, y una concentración por flotación de un colectivo de Au-FeS₂-AuFeS, la extracción de los valores de oro contemplaría alternativas como tostación o lixiviación a presión, ver Figura 6.4.

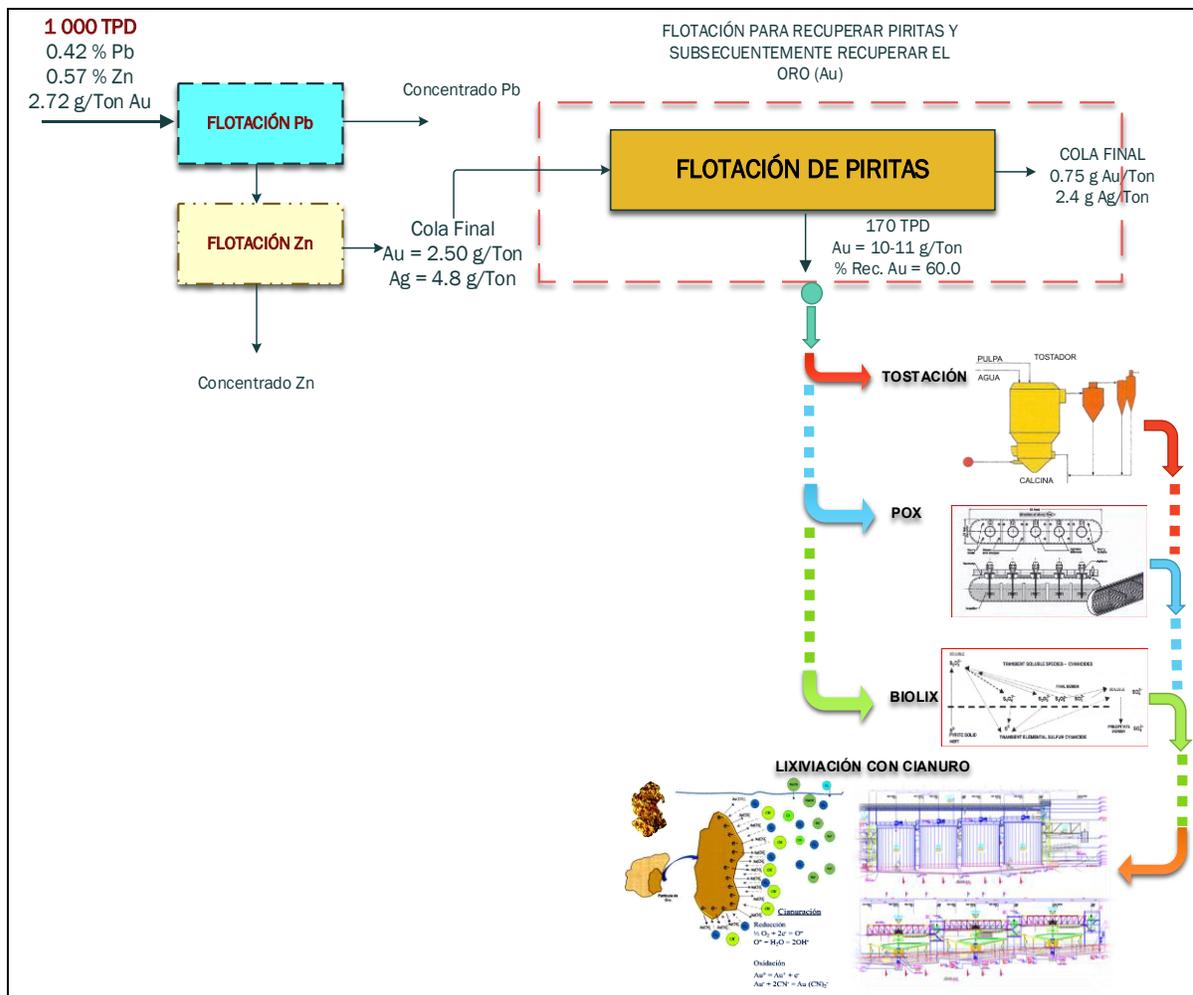


Figura 6.4.- Esquema de tratamiento para los residuos de oro Noche Buena.

La tostación del concentrado colectivo tiene un costo de operación menor que la lixiviación a presión, no obstante, la primera tiene una recuperación diez unidades porcentuales menos que la lixiviación a presión, es decir, para esta última la recuperación de oro es de 90.0%. El costo de capital de una operación de tostación o lixiviación a presión no está al alcance de una operación de retratamiento, por lo que la empresa deberá buscar quién le maquile o compre su concentrado colectivo.

6.3.- Trabajo a futuro

Hoy día las operaciones de tostación de menas son posibles, solo que, para que sean rentables las operaciones los tonelajes a procesar deben ser de 10 000 TPD, y por ende un tonelaje de reservas probadas de 50 Mton, lo que asegure una vida del proyecto de al menos 10 años. Así, el trabajo a futuro sobre los residuos de oro de Noche Buena lo podemos resumir a lo siguiente

1. Definir las etapas de flotación de plomo y zinc, el grado del primero deberá ser al menos de 40%, mientras que el de zinc 50%.
2. Ya que el oro se asocia al sulfuro de hierro, evaluar la depresión de arsénico a través del uso de algún depresor comercial, p.e. 7006 de Solvay, Orion 99 y 100.
3. Incrementar el tiempo de remolienda a 30 minutos y maximizar la recuperación de oro en el concentrado colectivo sulfuros-oro.

Referencias

- Adams, A. D. (2016). Overview of the Gold Mining Industry and Major Gold Deposits. Gold Ore Processing, Project Development and Operations. M. Adams, Elsevier, **pág.:** 25-30.
- Adamson, A. W. (1967). Physical Chemistry of Surfaces. New York, Interscience Publisher.
- Aghamiriam, M. M. and M. T. Yen (2005). "A study of gold anodic behavior in the presence of various ion and sulfide minerals in cyanide solution." Minerals Engineering **18**, **pág.:** 89-102.
- Alymore, M. (2014). Hydrometallurgy 2014, 7th International Symposium. Thiosulfate leaching of Gold. Victoria, British Columbia, Canada, **pág.:**1-155.
- Alymore, M. G. and D. M. Muir (2001). "Thiosulfate Leaching of Gold-A Review." Minerals Engineering **14(2)**: 135-174.
- Allan, G. C. and J. T. Woodcock (2001). A review of the flotation of native gold and electrum, Minerals Engineering Elsevier Science. **14**, **pág.:** 961-962.
- Aragón, A. P. (2017). Determinación del Estado Mineralógico del Oro en Mineral de Concentrado de Hierro de la Unidad Peñasquito. San Luis Potosí, Instituto de Metalurgia de la U.A.S.L.P. , **pág.:** 1-11.
- Aragón, A. P. (2021). DETERMINACIÓN DEL ESTADO MINERALÓGICO DEL ORO EN CONCENTRADO DE PIRITA-ARSENOPIRITA DE LOS JALES DE NOCHE BUENA, TAURO CP. San Luis Potosí, SLP, Instituto de Metalurgia de la UASLP, **pág.:**1-25.
- Aragón, A. P. and A. B. Garfias (2006). Caracterización de Especies de Oro y Plata en Muestra de Jales por Microscopía Electrónica de Barrido. San Luis Potosí, Instituto de Metalurgia de la U.A.S.L.P., **pág.:**1-14.
- Arias Arce, V., R. Coronado Falcón, L. Puente Santibáñez and D. Lovera Dávila (2005). REFRACTARIEDAD DE CONCENTRADOS AURÍFEROS. Revista del Instituto de Investigación FIGMMG Universidad Nacional Mayor de San Marcos. **8**, **pág.:** 5 -14.
- Baquero, J. C. (2016). Proyecto Minero de Cobre las Cruces de Sulfuros Secundarios a Primarios (PMS). España, First Quatum, Minerals LTD.
- Benzaazoua, M., P. Marion, F. Robaut and A. Pinto (2007). "Gold-Bearing arsenopyrite and pyrite in refractory ores: analytical refinements and new understanding of gold mineralogy." Mineralogical Magazine Volume **71(2)** , **pág.:**123-142.
- Bockris, J. O. M. and A. K. N. Reddy (1970). Modern Electrochemistry. New York.
- Breuer, P. I., C. A. Sutcliffe and R. I. Meakin (2010). "Cyanide measurement by silver nitrate titration: Comparison of rhodanine and potentiometric end-points." Hydrometallurgy, **pág.:** 1-6.
- Butler, J. N. (1961). Introduction to Complex Formation Equilibria. Ionic Equilibrium A Mathematical Approach. United States of America, Addison-Wesley Publishing Company.
- Castellón, C. I., E. C. Piceros, N. Toro, P. Robles, A. López-Valdivieso and R. I. Jeldres (2020). "Depression of Pyrite in Seawater Flotation by Guar Gum." Metals **10**, **pág.:** 1-15.
- Clesceri, L. S., A. E. Greenberg and R. R. Trussell (1989). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.
- Contreras, I. C. (1967). Experimentación de Minerales de Oro y Plata por el Proceso de Cianuración. México. C. d. F. Minero. México, Comisión de Fomento Minero, **pág.:** 1-35.
- Cornwell, W. G. and R. J. Hisshion (1976). "Leaching of telluride concentrate for gold, silver, and tellurium Emperor process." Transactions of the Society of Mining Engineers of AIME **260**, **pág.:**108-112.

- Crozier, R. D. (1992). Flotation, Theory, Reagents and Ore testing. Oxford, England, Pergamon Press.
- Chanturiya, V. A., A. A. Federov, T. N. Matveyeva, T. V. Nedosekina and T. A. Ivanova (2003). Proceedings of the 22nd International Mineral Processing Congress (IMPC). Theoretical Aspects of Gold-Bearing Sulfides Selective Flotation, Cape Town, South Africa.
- Chouinard, A., J. Paquette and A. E. Williams-Jones (2005). "CRYSTALLOGRAPHIC CONTROLS ON TRACE-ELEMENT INCORPORATION IN AURIFEROUS PYRITE FROM THE PASCUA EPITHERMAL HIGH-SULFIDATION DEPOSIT, CHILE-ARGENTINA." The Canadian Mineralogists **Volumen 43**, pág.: 951-963.
- Deditius, A. P., S. Utsunomiya, M. Reich, S. E. Kesler, R. C. Ewing, R. Hough and J. Walshe (2011). "Trace metal nanoparticles in pyrite." Ore Geology Reviews(42) , pág.: 32-46.
- Demopoulos, G. P. and V. G. Papangelakis (1990). Acid Pressure Oxidation of Refractory Gold Minerals Carriers. Gold Metallurgy. D. o. M. a. M. Engineering, McGill University, Montreal, Quebec. Canada H3A247, pág.: 341-357.
- Demopoulos, G. P., V. G. Papangelakis, B. R. Buchanan and P. R. Mainwaring (1990). Direct Solubilization of Refractory Gold by Pressure Chloride Leaching. Gold Metallurgy. D. o. M. Engineering, McGill University, Montreal. Canada, pág.: 603-627.
- Deschenes, G. (2016). Advances in Cyanidation of Gold. Gold Ore Processing, Project Development and Operations. M. D. Adams, Elsevier, pág.: 429-457.
- Deschenes, G., J. Rajala, A. R. Pratt, H. Guo, M. Fulton and S. Mortazavi (2011). "Advances in the cyanidation of silver." Minerals and Metallurgical Processing **28**(1), pág.: 37-43.
- Dixon, D. G. (2014). Hydrometallurgy 2014. Modeling Leaching Kinetics: Fundamentals and Case Studies. Victoria, British Columbia, pág.: 1-125.
- Dong, Z., Y. Zhu, Y. Han, P. Gao, X. Gu and Y. Sun (2019). "Chemical oxidation of arsenopyrite using a novel oxidant—Chlorine dioxide." Minerals Engineering **139**, pág.: 1-10.
- Dong, Z., Y. Zhu, Y. Han, P. Gao, X. Gu and Y. Sun (2019). "Chemical oxidation of arsenopyrite using a novel oxidant—Chlorine dioxide." Minerals Engineering **139**, 105863.
- Elgillani, D. A. and M. C. Fuerstenau (1968). "Mechanisms Involved in Cyanide Depression of Pyrite." Transaction, AIME **241**, pág.: 437.
- Elorza, E. (2006). Tratamiento de colas de menas refractarias de oro-plata de matriz pirítica mediante ozonización-cianuración. Metalurgia. Saltillo, Centro de Investigación y Estudios Avanzados, Unidad Saltillo. **Doctorado**, pág.: 1-120.
- Elorza, E. (2020). Cianuración de los residuos de oro de Noche Buena. Prácticas de hidrometalurgia. Guanajuato, Gto., Departamento de Ingeniería en Minas, Metalurgia y Geología.
- Elorza, E. (2020). Concentración Gravimétrica. Notas en la Contingencia. Universidad de Guanajuato. Guanajuato, pág.: 1-44.
- Elorza, E. (2020). Práctica I- Absorción Atómica. Departamento de Ingeniería en Minas, Metalurgia y Geología, Universidad de Guanajuato.
- Elorza, E., C. Islas-González, M. Salazar-Hernández and V. García-Torres (2018). Relevancia de Factores de Flotación en la Recuperación de los Metales Preciosos Contenidos en los Jales del Monte de San Nicolás, Gto., Bajo un Diseño de Cuadro Latino. XIX ENCUENTRO SOBRE PROCESAMIENTO DE MINERALES M. y. G. Departamento de Ingeniería en Minas, U. d. Guanajuato. and I. T. d. Pachuca. San Luis Potosí.

- Ellis, S. and G. Senanayake (2004). "The effects of dissolved oxygen and cyanide dosage on gold extraction from a pyrrhotite-rich ore." Hydrometallurgy **72**, pág.: 39-50.
- Fleet, M. E. and A. H. Mumin (1997). "Gold-bearing arsenian pyrite and marcasite and arsenopyrite from Carlin Trend gold deposits and laboratory synthesis." American Mineralogist **82**(1-2), pág.: 182-193.
- Fleming (2014). Gold Hydrometallurgy Short Courses on Extractive Metallurgy. Cánada, SGS, pág.:1-112.
- Forson, P., M. Zanin, W. Skinner and R. Asamoah (2021). "Diferencial flotation of pyrite and arsenopyrite : Effect of hydrogen peroxide and collector type." Minerals Engineering (163), pág.: 1-11.
- Forson, P., M. Zanin, W. Skinner and R. Asamoah (2021). "Diferencial flotation of pyrite and arsenopyrite: Effect of hydrogen peroxide and collector type." Minerals Engineering **163**, 106808.
- Forward, F. A. and J. Halpern (1955). "Acid Pressure Leaching of Uranium Ores." JOM **7**(3), pág.: 463-466.
- Free, M. L. (2013). Chemical Fundamentals of Hydrometallurgy. Hydrometallurgy, Fundamentals and Applications. M. a. M. S. The Minerals. United States of America, John Wiley & Sons Forson, P., M. Zanin, W. Skinner and R. Asamoah (2021). "Diferencial flotation of pyrite and arsenopyrite: Effect of hydrogen peroxide and collector type." Minerals Engineering **163**, 106808, pág.:21-40.
- Frías, M. F., F. B. Davis, J. C. Suárez, E. M. Serrano, R. A. Fariñas, Y. C. Piedra, M. Velázquez, I. C. D. Garrido, J. A. Alonso and E. H. Liriano (2015). "Estudio de la cinética de lixiviación de oro y plata por cianuración de una mena cuarzosa de origen epitermal." Recuperado de [http://www.redciencia.cu/geobiblio/paper/2015-Figueredo-plata% 20y% 20oro. pdf](http://www.redciencia.cu/geobiblio/paper/2015-Figueredo-plata%20y%20oro.pdf).
- Fuersteanau, D. W. (1962). Froth Flotation. New York.
- Fuersteanau, M. C., M. C. Kuhn and D. A. Elgillani (1968). "The Role of Dixanthogen in Xanthate Flotation of Pyrite." Transaction, AIME **238**: 153.
- Gasparrini, C. (1993). Gold and Other Precious Metals from Ore to the Market. Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag.
- Glenn, B., W. Grieve, D. Jones and K. Maythew (2007) The new CESL gold process, pág.: 1-15
- GoldHub (2021). "History of Gold." Retrieved 19 Marzo, 2021.
- Grammatikopoulos, T. and S. Downing (2019). An Investigation into, MINERALOGY OF A COMPOSITE SAMPLE, TAURO CABEZA, MEXICO Lakefield, Ontario, Cánada, SGS México, pág.: 1-59.
- Forson, P., M. Zanin, W. Skinner and R. Asamoah (2021). "Diferencial flotation of pyrite and arsenopyrite: Effect of hydrogen peroxide and collector type." Minerals Engineering **163**, 106808.
- Grewal, I., M. V. Kleek and S. MacAlister (2014). Gravity recovery of gold from within grinding circuits. Canada: pag.:1-8.
- Guang, H., W. Shuming, W. Han and F. Qicheng (2020). "Interaction mechanism of tannic acid with pyrite surfaces and its response to flotation separation of chalcopyrite from pyrite in a low-alkaline medium." Journal of Materials Research and Technology **9**(3), pág.: 4421-4430.
- Habashi, F. (1966). "The theory of cyanidation." Transactions Society of Mining Engineers(September), pág.: 236-239.

- Habashi, F. (1967). Kinetics and Mechanism of Gold and Silver Dissolution in Cyanide Solutions. Butte, Montana, Department of Metallurgy, Montana College of Mineral Science and Technology, pág.: 42.
- Habashi, F. (1971). "Pressure Hydrometallurgy: key to better and non-polluting processes." Mining Engineering Journal **172**, pág.: 96-100.
- Habashi, F. (1980). Kinetics of Heterogeneous Reactions. Principles of Extractive Metallurgy. G. a. Breach. New York, Gordon and Breach Science Publishers Ltd. **Vol.I General Principles**, pág.: 111-146.
- Habashi, F. (1987). "Historical Metallurgy Notes: One Hundred Years of Cyanidation." CIM Bulletin **80(905)** , pág.: 108.
- Habashi, F. (1999). Electrode Processes. Kinetics of Metallurgical Processes. Canadá, Laval University, pág.: 327-353.
- Habashi, F. (1999). Hidrometallurgy. Principles of Extractive Metallurgy. N.Y., Gordon and Breach. **2**, pág.: 184-193.
- Habashi, F. (2016). Gold, An Historical Introduction. Gold Ore Processing, Project Development and Operations. M. D. Adams, Elsevier, pág.: 1-20.
- Habashi, F. (2017). Metals from Ores: An Introduction. Aspects Mining Minerals Science. L. University. Canadá, pág.: 1-8.
- Haden, T. (1938). "The Control of the alkalinity of cyanide pulps-recent work at Morro Velho." The Institute of Mining and Metallurgy(Bulletin No 401) , pág.: 16.
- Haffy, J., L. B. Riley and W. D. Goss (1965). A Manual on Fire Assaying and Determination of the Noble Metals in Geological Materials. USA, Bureau of Mines, pág.: 2-41.
- Hamilton, I. and L. V. Ketelhodt (2018). XRT TEST WORK REPORT FRESNILLO – GOLD ORE WASTE ROCK SORTING TEST WORK OPORTUNITY NO: 12011. Walton, Kentucky, U.S.A., Steinert, pág.: 1-27.
- Han, K. N. (2002, Electronic 2009). Interfacial phenomena. Fundamentals of Aqueous Metallurgy. Littleton Co, USA, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, pág.: 1-67.
- Haque, K. E. (1992). "The Role of Oxygen in Cyanide Leaching of Gold Ore." CIM Bulletin **85** (963), pág.: 31-38.
- Havlik, T. (2006). The current state and prospects of hydrometallurgical processes. Hydrometallurgy, Principles and applications. Cambridge, England, Woodhead Publishing Limited, pág.: 479-354.
- Hedley, N. and H. Tabachnick (1968). Chemistry of Cyanidation. Mineral Dressing Notes. New Jersey, pág.: 1-54.
- Hiskey, J. B. (2014). Hidrometallurgy, Background and Historical Perspective. U. o. Arizona. Canadá, pág.:1-48.
- Hur, J. (2021). "The Gold History." Retrieved 19 Marzo, 2021.
- INEGI (2020). "Producción minero-metalúrgica 2020." Retrieved 12 de Julio, 2021.
- INEGI (2021). Producción minerometalúrgica. INEGI, Secretaria-Economía.
- Islas, C. A. and E. Elorza (2018). Relevancia de Factores de Flotación en la Recuperación de los Metales Preciosos Contenidos en los Jales del Monte de San Nicolás, Gto., bajo un Diseño de Cuadro Latino U. d. Guanajuato. Guanajuato, Verano de Investigación Delfín, pág.:1-28.
- Johnson, E. H. Rand Metallurgical Practice, pág.: 249.

Kaye, P. and R. Jackson (1991). Randol Forum Cairns '91. Optimization of the gold recovery process e automatic measurement and control by the Alkay On-Line Analyser. R. Forum. Golden, Co. , pág.: 337-339.

Kesler, S. E. and A. C. Simon (2016) Mineral resources, economics and the environment.

King, R. P. (1982). Principles of Flotation, South African, Institute of Mining and Metallurgy.

Kitco (2021). "Gráfico precios oro, últimos cinco (5) años." https://www.kitco.com/charts/popup/au1825nyb_.html. Retrieved 13 Julio, 2021.

Lara, C. and M. F. Monroy (2002). Estrategias de investigación en Industria Peñoles en el Campo de la Biotecnología Aplicada al Procesamiento de Minerales. XI Encuentro sobre procesamiento de Minerales, San Luis Potosí, S.L.P., UASLP.

Levenspiel, O. (1972). Chemical Reactions Engineering. New York, John Wiley & Sons.

Liu, R., J. Li, Y. Wang and D. Liu (2020). "Flotation separation of pyrite from arsenopyrite using sodium carbonate and sodium humate as depressants." Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects **595**: 124669.

López Valdivieso, A. and J. L. Reyes Bahena (2005). "*Flotación de calcopirita, pirita y molibdeno en minerales de cobre tipo pórfidos*." from <https://www.911metallurgist.com/blog/wp-content/uploads/2016/05/Flotaci%C3%B3n-de-cobre.pdf>.

Lorentzen, L. (1995). "Some guidelines to the design of a diagnostic leaching experiment." Minerals Engineering **8**(3) , pág.: 89-93.

Lorösch (2001). Alternative Lixiviants. Gold Leaching. P. Bateman, The Gold Institute, pág.: 291-333.

Lynch, A. J. and L. Elber (1980). "MODELLING AND CONTROL OF MINERAL PROCESSING PLANTS." Mining, Mineral and Metal Processing Montreal, pág.: 25-33.

Lynch, A. J., J. S. Watt, J. A. Finch and G. E. Harboty (2004). History of Flotation Technology. Froth Flotation a Century of Innovation. G. J. y. R.-H. Y. C. Fuerstenau. Society for Mining, Metallurgical and Explorations, pág.: 65-91.

Macrotrends (2021). "Gold Prices- Last 10 years." Retrieved 26 Marzo, 2021.

Marsden, J. O. and C. I. House (2006). The Chemistry of Gold Extraction. Littleton Colorado, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc.

Marsden, J. O. and C. I. House (2006). The chemistry of gold Extraction, Littleton.

Mason, P. G. (1990). "Energy Requirements for the Pressure Oxidation of Gold-Bearing Sulfides." Journal of Metals(September) , pág.:15-18.

McClelland, G. E. (1988). Testing of Ore. Introduction to Evaluation, Design and Operation of POREVIOUS Metal Heap Leaching Projects. I. P. G. H. y. J. E. K. Dirk J. A. van Zyl. Littleton, Denver, Colorado, Society of Mining Engineers, Inc., Littleton, Colorado, pág.: 61-67.

Merrill-Crowe (1936). Simultaneous Clarification-Precipitation Process. T. M.-C. Engineering. San Francisco, pág.:1-21.

Molleman, E. and D. Dreisinger (2002). "The treatment of copper-gold ores by ammonium thiosulfate leaching." Hidrometallurgy **66**, pág.:1-21.

Morales, R. (2020). "Producción de oro en México acumula 5 años de caídas." El Economista. Retrieved 13 Julio, 2021.

Muir, A., J. Mitchell, S. Flatman and C. Sabbaga (2016). Retreatment of Gold Residues. Gold Ore Processing, Project Development and Operations. M. Adams. United States of America, Elsevier, pág.:709-728.

Muir, A., J. Mitchell, S. Flatman and C. Sabbaga (2016). Retreatment of Gold Residuos. Gold Ore Processing, Project Development and Operations. M. D. Adams, Elsevier, pág.: 709-728.

NBS-Technical (1983). Selected values of chemical Thermodynamic Properties,. D. o. Standards. United States of America, National Bureau of Standar. **Tables for Elements**, pág.: 35-53.

O'Connell, V. T. (1934). "Sulfide Cyanidation." Mining Magazine **Vol. 51**, pág.: 315.

Ojeda Escamilla, C., A. López Valdivieso and S. Song (2001). FLOTACIÓN Y DEPRESIÓN DE ARSENOPIRITA DE SULFUROS METÁLICOS AIMMGM, AC. XXIV Convención Internacional, Acapulco, Guerrero.

Ojeda, M. C. (2013). Estudio de caracterización mineralógica de muestra procedente de una unidad minera. San Luis Potosí, Instituto de Metalurgia de la UASLP, pág.: 1-10.

Oro, I. (2021). Retrieved 24 Marzo, Marzo, 2021.

Pérez-Lozano, F. d. J. (2015). Tratamiento de una mena refractaria de oro-plata asociada a carbón. Departamento de Ingeniería en Minas, Metalurgia y Geología. Guanajuato, Gto., Universidad de Guanajuato. **Ingeniero Metalúrgico**, pág.:1-106.

Pérez-Pérez, P. F., J. E. García-Dobarganes, M. G. Caudillo and E. Elorza (2017). ESTUDIO MINERO METALÚRGICO PARA DETERMINAR LA VIABILIDAD TÉCNICA DE BENEFICIO DE LOS DEPÓSITOS DE JALES MINERALES, Ubicados en la Comunidad del Monte de San Nicolás del municipio de Guanajuato, Gto. Guanajuato, Departamento de Ingeniería en Minas, Metaurgia y Geología, pág.:1-64.

Pletcher, D. (1991). A First Course in Electrode Processes. Southampton SO9 5NH, England, The Electrochemical Consultancy.

Pourbaix, M. (1974). Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, NACE Cebelcor.

Prieto, M. J. and E. R. Elorza (2013). Cinética de flotación de la mena de Palmarejo y su aplicación industrial. Departamento de Ingeniería en Minas, Metalurgia y Geología. Guanajuato, Universidad de Guanajuato. **Licenciatura**, pág.:1 -136.

Radmehr, V., M. J. K. Seyed, M. K. Reza and M. Reza-Tavakoli (2013). "Ammonia Leaching: A New Approach of Copper Industry in Hydrometallurgical Processes." Journal Inst. Eng. India, Springer, pág.: 95-104.

Reed-Marchant, G. (1980). "THE 80's-MICROPROCESSORS, DISTRIBUTED CONTROL AND ADVANCED INSTRUMENTATION FOR THE MINERALS INDUSTRY " Mining, Mineral and Metal Processing Montreal, pág.:15-25.

Reynolds, G. F. (1945). "Brief Chemistry of Cyanidation." The Canadian Institute of Mining and Metallurgy XLVIII (Transactions), pág.: 146-155.

Roine (2002). HSC Chemistry Database, Outotec: Software elaborar diagramas Eh-pH.

Rojo, J. and G. Garrido (2001). Optimizing Gold Cyanidation by Pressurizing Pulp and Oxygen. VI Southern Hemisphere Meeting on Mineral Technology, XVIII Brazilian Meeting on Mineral Dressing and Extractive Metallurgy, Rio de Janeiro-Brazil.

Ruizeng, L., L. Jiali, W. Yunwei and L. Dianwen (2020). "Flotation separation of pyrite from arsenopyrite using sodium carbonate and sodium humate as depressants." Colloids and Surfaces A(595), pág.: 1-6.

- Ruizing, L., L. Jialei, W. Yunwei and L. Dianwen (2020). "Flotation separation of pyrite from arsenopyrite using sodium carbonate and sodium humate as depressants." Colloids and Surfaces A, pág.: 1-5.
- Sahoo, P. R. and A. S. Venkatesh (2014). "Indicator carbonaceous phyllite/graphitic schist in the Archean Kundarkocha gold deposit, Singhbhum orogenic belt, eastern India: Implications for gold mineralization vis-a-vis organic matter." Journal Earth Systems Science **123**(7) , pág.: 1693-1703.
- Schlesinger, M. E., M. J. King, K. C. Sole and W. G. Davenport (2011). Extractive Metallurgy of Copper. Amsterdam, The Netherlands, Elsevier.
- SGS (2018). Muestreo para UGTO. SGS.
- Sohn, H. Y. and M. E. Wadsworth (1979). Rate Processes of Extractive Metallurgy. New York and London, Plenum.
- Suárez, E. B. (2006). Recuperación del Au-Ag de unos Jales con Matriz Pirítica y Arsenopirita. Departamento de Ingeniería en Minas, Metalurgia y Geología. Guanajuato, Universidad de Guanajuato. **Licenciatura**, pág.: 1-100.
- Subramanian, K. N., D. E. Connelly and K. Y. Wong (2005). "Separation of Pyrite and Arsenopyrite in a Gold Sulfide Concentrate." Centenary of Flotation Symposium, pág.: 1-8.
- Subramanian, K. N., D. E. G. Connelly and K. Y. Wong (2005). Separation of Pyrite and Arsenopyrite in a Gold Sulfide Concentrate. Centenary of Flotation Symposium. Australasian Institute of Mining and Metallurgy, pág.: 1045–1052. .
- Thomas, K. G. and A. P. Cole (2016). Roasting Developments-Especially Oxygenated Roasting. Gold Ore Processing, Project Development and Operations. M. Adams. United States of America, Elsevier, pág.: 373-392.
- Thomas, K. G. and M. S. Pearson (2016). Pressure Oxidation Overview. Gold Ore Processing. M. D. Adams, Elsevier, pág.: 341-358.
- Torres Trejo, J. (2019). "Explotación del oro en placeres, vetas y rocas." Arqueología Mexicana(144) , pág.: 19-23.
- Vaziri-Hassas, B. and J. D. Miller (2019). "The effect of carbon dioxide and nitrogen on pyrite surface properties and flotation response." Minerales Engineering **144**.
- Wadsworth, M. E. and J. D. Miller (1979). Hydrometallurgical Processes. Rate Processes of Extractive Metallurgy. H. Y. S. y. M. E. Wadsworth. New York & London, Plenum Press, pág.: 133-241.
- Wagman, D. D., W. H. Evans, V. B. Parker, R. H. Schumm and R. L. Nuttall (1968). Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties. Technical Notes 270-3, 270-4 y 270-5. United States, National Bureau of Standards.
- Warnica, D., A. Cole and S. Bunk (2006). Design of Barrick Goldstrike's Two-Stage Roaster. Mineral Processing Plant Design, Practice, and Control. D. N. H. y. D. J. B. Andrew L. Mular. Littleton Colorado, Society for Mining, Metallurgy & Exploration. **Vol. 2**, pág.: 1493-1509.
- Weir, D. R. and M. G. Berezowsky (1984). "Gold Extraction from Refractory Concentrates.", pág.: 1-26.
- Williams, N. C. (2007). "The role of decarbonization and structure in the Callie gold deposit. Tanami Region of northern Australia." Mineral Deposita **42**, pág.: 65-87.
- Wills, B. A. and J. A. Finch (2016). Froth Flotation. Wills' Mineral Processing Technology, An Introduction to the Practical Aspects of Ore Treatment and Mineral Recovery, Elsevier, pág.: 265-368.

Woods, R. (1988). *Flotation of sulfide minerals*: Pyrite electrode resting potential (circles), reversible potential for formation of the dimer of xanthates, dithiocarbamates and dithiophosphates and the maximum flotation pH of pyrite (vertical lines).

Xiaopeng, N., C. Jianhua, L. Yugiong, X. Liuyin, S. Heyun and R. Renman (2019). "Correlation of surface oxidation with xanthate adsorption and pyrite flotation." Applied Surface Science **495**.

Yang, S., N. Blum, E. Rahders and Z. Zhenru (1998). "The nature of invisible gold in sulfides from Xiangxi Au-Sb-W ore deposit in northwestern Hunan, People's Republic China." The Canadian Mineralogist **36**(5), pág.: 1361-1372.

Yannopoulos, J. (1991). The Extractive Metallurgy of Gold. New York, Van Nostrand Reinhold.

Yufan, M., P. Yongjun and A. L. Rolf (2016). "The depression of pyrite in selective flotation by different reagent systems—A Literature review." Mineral Engineering **96-97**, pág.: 143-156.

Zaizheng, D., Z. Yimin, H. Yuexin, G. Pen, G. Xiaotian and S. Yongsheng (2019). "Chemical oxidation of arsenopyrite using a novel oxidant-Chlorine dioxide." Minerals Engineering(139), pág.: 1-10.

Zhao, C., C. Xumeng and P. Yongjun (2018). "The role of sodium sulfide in the flotation of pyrite depressed in chalcopyrite flotation." Mineral Engineering **119**, pág.: 93-98.

Zhou, J., B. Jago and C. Martin (2004). "Establishing the Process Mineralogy of Gold Ores." SGS MINERALS.