



EL SABER DE MIS HIJOS
HARÁ MI GRANDEZA

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE INGENIERÍA

**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA
Y METALURGIA**

**REMOCIÓN DE ARSÉNICO DE UN
CONCENTRADO REFRACTARIO DE ORO Y
PLATA, CON UN TRATAMIENTO ALCALINO
DE NaOH, PREVIO A LA CIANURACIÓN**

Tesis

**Que para obtener el título de:
INGENIERO QUÍMICO**

Presenta

RODOLFO ALBERTO ARANA GARCÍA

Hermosillo, Sonora

Agosto 2016

Repositorio Institucional UNISON



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



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

PÁGINAS PRELIMINARES PARA APROBACIÓN

DEDICATORIA

Con mucho cariño dedico el presente trabajo:

A Dios por permitirme alcanzar una meta importante en mi vida y por darme la oportunidad de estar presente en este tiempo, por brindarme incondicionalmente una familia maravillosa, unos buenos amigos y unos ilustres maestros.

A mis padres y hermanos por su invaluable apoyo, producto de su incansable esfuerzo diario. De no ser por ustedes principalmente, no podría haber llegado tan lejos; a pesar de que hemos vivido un sinfín de dificultades todos juntos como familia, siempre estuvieron cerca de mí para brindarme su amor; por todo esto y más estoy profundamente agradecido de todo corazón.

A mis amigos y compañeros de toda la vida quienes me brindaron su apoyo a lo largo de estos años de carrera, así como haber sido parte de mi historia académica y de mi vida en general.

A todos mis maestros al ser un ejemplo de vida profesional a seguir.

AGRADECIMIENTOS

A Dios por permitirme haber obtenido uno de mis más grandes logros que es el recibir mi título profesional, así como todas las bendiciones que he recibido a lo largo de mi vida.

A mi padre Rodolfo Arana Daniel y a mi madre María Mayela García Solís por su apoyo incondicional e invaluable en el ámbito familiar y económico, así como por toda la educación que me han brindado desde que fui concebido en el seno familiar.

A mis hermanos Erick Gerardo, Miguel Ángel y Juan Pablo por su compañía y los buenos momentos que pasamos juntos como grupo y equipo.

A mis mejores amigos de mi vida: Génesis, Alejandro, Melissa, David y todos los demás; gracias por su incondicional amistad y por todos los momentos que hemos pasado juntos.

A los académicos: Dr. Alejandro Valenzuela Soto, Dr. Agustín Gómez Álvarez y Dr. Guillermo del Carmen Tiburcio Munive por su valioso apoyo en el desarrollo del presente trabajo.

ÍNDICE DE CONTENIDO

	Página
DEDICATORIA	ii
AGRADECIMIENTOS	iii
ÍNDICE DE FIGURAS	vii
ÍNDICE DE TABLAS	ix
RESUMEN	x
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Justificación.....	2
1.2 Objetivo general	3
1.3 Objetivos específicos	3
2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 Concepto de la hidrometalurgia	5
2.2 Mineralogía del oro	7
2.3 Minerales refractarios de oro	8
2.4 Lixiviación.....	9
2.4.1 Cianuración	9
2.4.2 Variables del proceso de cianuración	10
2.4.3 El cianuro: propiedades	10
2.4.4 Cianuración a presión	11
2.5 Arsenopirita.....	12
2.5.1 La naturaleza de la arsenopirita.....	12
2.5.2 Termodinámica de la oxidación de la arsenopirita	13
2.5.3 Mecanismo de oxidación de la arsenopirita.....	15
2.6 Pirita	17
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	19
3.1 Análisis químico del concentrado.....	20
3.2 Caracterización mineralógica del concentrado.....	20

3.3 Prueba de cianuración convencional	20
3.4 Pruebas preliminares de pretratamiento y cianuración	20
3.5 Metodología experimental	21
3.5.1 Diseño de experimentos	23
4. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	24
4.1 Resultados del análisis químico del concentrado	25
4.2 Resultados de la difracción de rayos X del concentrado sin tratamiento	25
4.3 Resultados de la caracterización del concentrado sin tratamiento.....	26
4.4 Resultados de la difracción de rayos X del concentrado tratado	27
4.5 Caracterización mineralógica del concentrado refractario después del tratamiento con NaOH.....	28
4.6 Resultados de las pruebas preliminares de cianuración convencional.....	30
4.7 Comparación entre la cianuración convencional y a presión oxidante	31
4.8 Resultados de la metodología experimental.....	32
4.9 Análisis de resultados con el diseño de experimentos factorial 2 ³	35
4.9.1 Análisis gráfico de resultados	36
4.4.2 Formulación de la ecuación de predicción	41
5. CONCLUSIONES.....	46
BIBLIOGRAFÍA.....	49
ANEXOS	52
ANEXO A. REACTOR PARR SERIE 4520	53
ANEXO B. TÉCNICA PARA DETERMINACIÓN DEL ARSÉNICO POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA	55

ÍNDICE DE FIGURAS

		Pág.
Figura 1	Ejemplo de esquema de obtención de oro por vía húmeda desde sus menas	6
Figura 2	Equilibrio HCN-CN ⁻ versus pH, donde se observa la descomposición del ion cianuro al disminuir el pH y la formación del HCN	11
Figura 3	Arsenopirita	13
Figura 4	Diagrama Eh-pH para el sistema Fe-As-S-H ₂ O a 25 °C	14
Figura 5	Pirita	17
Figura 6	Diagrama Eh-pH para el sistema FeS ₂ y H ₂ O a 25 °C	18
Figura 7	Ejemplo del filtrado para la obtención del concentrado tratado	22
Figura 8	Ejemplos del concentrado tratado en seco	22
Figura 9	Difractograma de Rayos-X con las Especies Mineralógicas Encontradas en el concentrado refractario	26
Figura 10	Imagen en MEB del concentrado refractario	27
Figura 11	Difractograma de Rayos-X con las especies mineralógicas encontradas en una muestra tratada con NaOH	28
Figura 12	Imágenes en MEB de Diferentes Muestras Tratadas con NaOH	29
Figura 13	Extracción de los metales preciosos del concentrado de flotación por cianuración convencional	30
Figura 14	Recuperación del oro del concentrado	31
Figura 15	Porcentajes de extracción de metales preciosos logrados en las corridas	33
Figura 16	Porcentajes de remoción de arsénico	34
Figura 17	Efectos e interacciones sobre la variable de respuesta: remoción de arsénico de una mena aurífera en porcentaje en peso con el diseño factorial 2 ³	37
Figura 18	Efectos e interacciones sobre la desviación estándar sobre la remoción de arsénico de una mena aurífera en porcentaje en peso con el diseño factorial 2 ³	38

Figura 19	Diagrama de Pareto para la remoción de arsénico de una mena aurífera refractaria en porcentaje en peso con el diseño factorial 2^3	39
Figura 20	Comparación entre las remociones experimentales con el modelo de predicción	44
Figura 21	Comparación de porcentajes obtenidos en cada corrida	45
Figura 22	Reactor de Acero Inoxidable marca Parr	54

ÍNDICE DE TABLAS

Página

Tabla I	Condiciones de las variables en estudio del diseño de experimentos	21
Tabla II	Diseño experimental de las corridas	23
Tabla III	Resultados del Análisis Químico del Concentrado Refractario de Flotación de sulfuros	25
Tabla IV	Eliminación de As y % de Extracción de Ag y Au	32
Tabla V	Matriz de datos experimentales de eliminación para el diseño factorial 2^3	35
Figura VI	Efectos de los factores principales y sus interacciones	40
Figura VII	Comparación de los resultados obtenidos mediante la ecuación de predicción y los datos experimentales	43

RESUMEN

A un concentrado tipo refractario obtenido por el proceso de flotación con alto contenido de oro, plata, hierro, azufre y arsénico, se realizó un pretratamiento con NaOH a presión y temperatura, con el objetivo de eliminar el arsénico presente, posteriormente se realizó una lixiviación a presión y temperatura para la recuperación de los valores de interés económico.

El análisis del concentrado reportó una ley de 66.8 g/t de oro, 4973 g/t de plata, 11.2% de arsénico, 36% azufre, 39.49% hierro, 4.2% de Mn, y pequeñas cantidades de Cu, Pb y Zn. Pruebas preliminares y basados en los análisis y bajas recuperaciones del oro y plata indican que es tipo refractario

Se realizó un estudio de caracterización utilizando la difracción de rayos X (DRX) y el microscopio electrónico de barrido (MEB), se observaron distintas especies mineralógicas como la presencia de pirita (FeS_2) masiva, arsenopirita (FeAsS), pequeñas cantidades de esfalerita (ZnS), y otras especies como cobre asociados al arsénico. Posteriormente se dio un pretratamiento oxidativo utilizando el NaOH a presión y temperatura, se caracterizó de nuevo por los métodos antes mencionados, observando cambios significativos en el concentrado, como oxidación y porosidad en la superficie.

Con el objetivo de comparar resultados preliminares, primero al concentrado se le realizó una prueba de lixiviación convencional por 72 horas, para determinar la cinética de recuperación del oro y plata, extrayendo el 6% y 31% de los valores de oro y plata. Posteriormente se realizó una prueba de lixiviación a presión al concentrado, obteniendo una extracción de 19% de oro, y finalmente se realizó un pretratamiento al concentrado utilizando un agente oxidante antes de la lixiviación a presión, y se obtuvo una extracción del 65% de oro.

Se llevó a cabo un análisis tomando como base un diseño de experimentos factorial 2^k , con replica, con valores altos y bajos en cada una de las variables a tratar, donde K nos representa el número de factores, en este caso $K=3$ siendo las variables, la concentración de hidróxido de sodio como agente oxidante en medio alcalino para

la remoción de arsénico, temperatura y presión, con el fin de ver el efecto de estas condiciones en la cinética de eliminación del arsénico matriz del concentrado y recuperación de los valores de oro y plata. Se encontró que las mejores condiciones óptimas en el pretratamiento, son utilizando 15 g de hidróxido de sodio, 150°C de temperatura y 150 psi de presión de oxígeno, bajo esas condiciones se obtuvo la mayor eliminación de arsénico (97.68 %) y la mayor extracción del oro y plata.

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Justificación

Existen minerales y concentrados de oro y plata que son considerados refractario, ya que los valores de interés económico tienen baja recuperación, esto debido a diferentes factores entre los cuales podemos mencionar, que se encuentran encapsulados dentro de la matriz del mineral o concentrado, y por este motivo su extracción por medio de la lixiviación convencional no resulta viable y rentable.

Hoy en día se ha presentado el problema de escasez de reservas minerales de alta ley, lo cual ha orillado al aprovechamiento de minerales de baja ley, especialmente aquellos donde el oro y la plata se presentan como “refractarios”. Para liberar los metales preciosos contenidos en estos minerales, es necesario realizar un tratamiento previo de oxidación o reducción de la matriz sulfurosa, que permita el contacto directo de los metales con el reactivo de lixiviación [1].

Esto nos lleva a la búsqueda de alternativas de procesamiento, para atacar y destruir la matriz del mineral refractario, con la finalidad de liberar los metales valiosos o de interés y además obtener así una mayor extracción de los metales preciosos.

De forma general, la cianuración es un proceso ampliamente utilizado en la recuperación de los metales preciosos, para lo cual el oxígeno es esencial para poder llevar a cabo la reacción de cianuración, el oxígeno puede ser proporcionado por el aire, cuando la reacción se lleva a cabo a la intemperie, o bien cuando se lleva a cabo en recipientes cerrados, puede utilizarse oxígeno gaseoso presurizado, siendo este gas un agente oxidante en el proceso de cianuración [2]. Dicho proceso está basado en la facilidad de disolución del oro y plata, en una solución acuosa alcalina con cianuro, ya sea de sodio o de potasio [3].

Un concentrado puede también contener cianicidas, que son aquellos que consumen reactivos de cianuración sin beneficio para el proceso, impidiendo que éstos puedan disolver los metales preciosos; algunos ejemplos de estos son la pirrotina, la arsenopirita, arsénico, antimonio, hierro y zinc. Dentro de las tecnologías alternativas, que se pueden utilizar como pretratamientos a la cianuración y/o fundición, encontramos la tostación, la oxidación ácida o básica, la oxidación en

autoclave y la biolixiviación. Dichas tecnologías de una u otra manera, llevan a cabo la conversión de los minerales presentes, en especies más nobles para su beneficio de los metales preciosos, lo anterior se obtiene ya que se faciliten la liberación o exposición de las partículas de los metales preciosos; para que luego, entrar en contacto íntimo con la solución lixivante [4].

1.2 Objetivo general

A un concentrado clasificado como refractario, se le realiza un pretratamiento oxidante en medio alcalino con NaOH, para la oxidación y eliminación del arsénico, posteriormente aplicar la cianuración bajo condiciones oxidantes de presión y temperatura moderadas.

1.3 Objetivos específicos

1. Caracterización del concentrado de flotación.
2. Cuantificar el efecto del reactivo NaOH como tratamiento previo a la lixiviación, para remover el arsénico utilizando las siguientes variables: concentración de reactivo, presión de oxígeno y temperatura.
3. Análisis de la recuperación de oro y plata del concentrado, obtenidos en las diferentes condiciones, a fin de determinar las mejores condiciones del pretratamiento.

Se analiza en base a un diseño de experimentos factorial 2^3 , para obtener la influencia de tres de las variables en el tratamiento a presión oxidante, como son la presión de oxígeno, la temperatura y la concentración de NaOH.

2. REVISION BIBLIOGRÁFICA

2.1 Concepto de la hidrometalurgia

La hidrometalurgia, es un procedimiento moderno que pasó de ser una simple ciencia a una técnica, a partir del siglo XIX. Consiste en el procesamiento de concentrados y minerales por medio de tratamientos húmedos, a fin de obtener el mineral o metal de interés o valor, dentro de una disolución, la cual se someterá a una posterior recuperación. En este proceso, se emplean soluciones acuosas, generalmente entre temperaturas que van de 25 a 250°C.

Cualquier proceso por vía húmeda puede contemplar las siguientes etapas:

- Preparación química y/o física de la mena.
- Lixiviación.
- Concentración o purificación (adsorción).
- Precipitación.

Esta técnica de trabajo es adaptable a escala industrial, y puede ser utilizada para tratar minerales de baja ley y menas complejas, con una amplia gama de disolventes a elegir, y con muchas variables que son controlables [5].

El siguiente esquema de la figura 1 ilustra los pasos que se siguen para recuperar el oro por vía húmeda, es decir, con cianuro como lixivante:

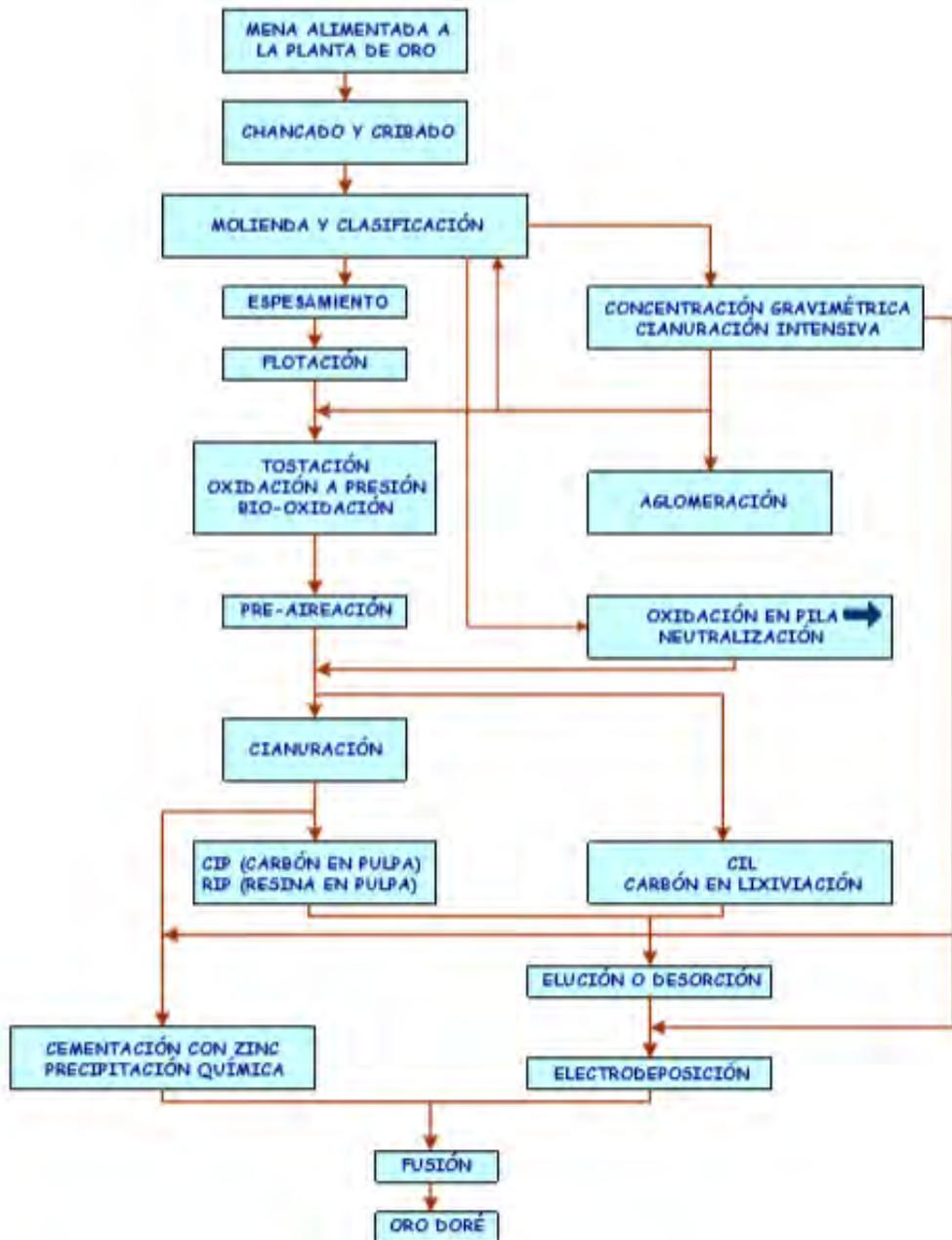


Figura 1. Diagrama para la obtención de oro de un mineral utilizando un proceso hidrometalúrgico [6].

2.2 Mineralogía del oro

El oro, es un metal pesado, blando que posee un color amarillo característico. Es prácticamente inerte ante agentes como el aire, agua, los álcalis y los ácidos. Suele encontrarse en estado elemental en la naturaleza, debido a su no-reactividad con casi todos los compuestos. Su presencia en la corteza terrestre es de 0.0011 ppm [7].

El oro puede tener diferentes ocurrencias en los minerales, como puede ser [8]:

- **Oro libre:** En algunos minerales el oro se encuentra en su estado elemental (Au^0) sin estar encapsulado o incluido por algún otro compuesto contenido en dichos minerales. Las partículas del oro, pueden recuperarse mediante diferentes equipos de separación gravitacional, aunque también puede emplearse la cianuración directa o incluso la amalgamación.
- **Oro asociado a sulfuros metálicos:** En la mayoría de los minerales, el oro está asociado y diseminado dentro de una matriz formada por pirita (FeS_2), pirrotina (FeS), arsenopirita (FeAsS), calcopirita (CuFeS_2), entre otros compuestos metálicos; debido a su diminuto tamaño granular es imposible liberar el oro mediante la molienda.
- **Oro en minerales metálicos y en ganga silíceas:** El oro también puede ser un subproducto de concentrados de otros minerales de interés como el cobre, el zinc y el plomo; a partir de los lodos electrolíticos del proceso de electrorrefinación y también de las escorias de fundición del cobre, se puede observar una buena cantidad de metales preciosos que se pueden recuperar.
- **Oro asociado a minerales de arsénico o de antimonio:** Estos minerales, provocan un alto consumo de cianuro; su eliminación o la rotura de las estructuras formadas por estos minerales es más difícil, por lo que es más factible controlar sus efectos.
- **Teluros de oro y minerales de carbón o arcilla:** Estos compuestos generalmente se encuentran asociados con oro elemental y con sulfuros. Los teluros de oro comprenden la calaverita (AuTe_2), la krennerita ($(\text{Au.Ag})\text{Te}_2$) y la silvanita (AgAuTe_4). Estos compuestos también son insolubles en la

cianuración, por lo tanto si están presentes en el concentrado a tratar, se considera también refractario [9].

2.3 Minerales refractarios de oro

Los minerales refractarios son aquellos en los que al realizar un procedimiento convencional de cianuración, se obtienen valores bajos de porcentaje de extracción. Comprenden los minerales recién extraídos del yacimiento (mina), concentrados de flotación, colas y otras reservas [10].

Existen diversos tipos de refractariedad, y se enlistan a continuación [11]:

- 1. Encapsulamiento físico en pirita o arsenopirita:** Cuando las partículas de oro, cuyo tamaño es submicroscópico, y se encuentran encapsuladas dentro de una matriz de sulfuros, formando así una barrera que impide el contacto entre el cianuro y el oro, se le conoce como encapsulamiento físico. Este tipo de oclusión, es común en menas portadoras de sulfuros tales como pirita y arsenopirita.
- 2. Reacciones secundarias que agotan el cianuro:** La presencia de sulfuros y compuestos cianicidas, propicia la pasivación de la reacción durante la cianuración, ya que consumen excesivo cianuro y oxígeno.
- 3. Limitación de oxígeno:** Ciertos iones, entre los que se encuentran el ion ferroso, el ion sulfuro, ion sulfato, entre otros, tienden a consumir el oxígeno cuando están disueltos, lo que limita la cantidad de este elemento, fundamental para el proceso de cianuración.
- 4. Presencia de carbón orgánico en el mineral:** Son residuos de hidrocarburos pesados, carbón lignítico, carbón grafitico o amorfo, entre otros, tienen la capacidad de adsorber los complejos solubles de oro, y perjudican así la recuperación del metal; a esto se le conoce como preg-robbing.
- 5. Revestimiento de la superficie de las partículas de oro:** Puede presentarse una formación de barreras de diversos compuestos, principalmente óxidos de hierro, antimonio o plomo, lo que impide la disolución del metal precioso.

2.4 Lixiviación

Se denomina tratamiento por lixiviación, a todo proceso metalúrgico de separación, en el que el metal de interés económico, es atacado con un disolvente selectivo adecuado, a partir de la mena o concentrado tratado físicamente; el disolvente no deberá disolver la ganga o material residual, y se obtiene una solución rica o preñada con los valores metálicos disueltos en ella [12].

2.4.1 Cianuración

Consiste en la lixiviación con el uso de soluciones de cianuro sódico o potásico, como medio químico para disolver el oro y la plata, contenidos en menas auríferas/argentíferas de generalmente baja ley [13].

Para poder realizar la cianuración, es necesario que la solución lixiviante contenga los tres componentes químicos esenciales. Estos son:

- El ion cianuro (CN⁻).
- El oxígeno disuelto en la solución (O₂).
- El ion hidroxilo (OH⁻).

Los dos primeros (CN⁻ y O₂), son los reactantes químicos que disuelven a los metales preciosos, en la forma de complejos; este proceso se representa por las ecuaciones de Elsner [14], en la que al final del proceso, se obtiene un complejo metal-cianuro y un hidróxido.

Para el caso del oro:



Para el caso de la plata:



Nótese que es necesario el uso de oxígeno en ambos casos; además la lixiviación de la plata posee una cinética más lenta, por lo que necesita más tiempo de contacto para su disolución.

2.4.2 Variables del proceso de cianuración

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

- Tamaño de partícula.
- Naturaleza física de los sólidos (óxidos, sulfuros, etc.).
- Condiciones de superficie.
- Velocidad de difusión con que el solvente penetra y sale de la partícula del mineral.
- Concentración del solvente.
- Temperatura.
- Tiempo.
- Presión de oxígeno.

2.4.3 El cianuro de sodio: propiedades

El cianuro es muy soluble en agua (solubilidad de 48 g/100 cm³), sin embargo la cantidad que se queda en la solución es dependiente del pH de la misma. Los iones de cianuro hidrolizados en agua forman HCN e iones hidróxilo, con un incremento en el pH, tal y como muestra la ecuación siguiente:



En el diagrama mostrado en la figura se representa la actividad o concentración del ion cianuro CN^- y del HCN expresado como porcentaje del cianuro total $[\text{CN}^-]_{\text{total}}$ contenido en la solución, ello en función del pH de la solución [15].

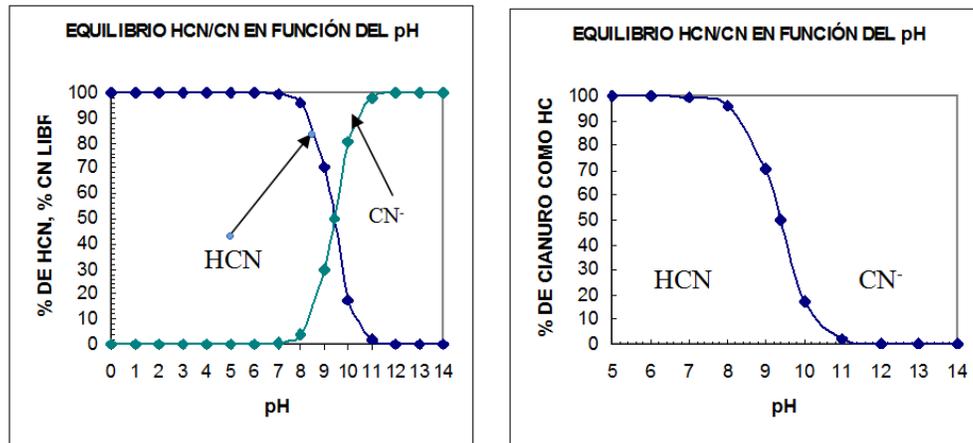


Figura 2. Equilibrio HCN-CN⁻ versus pH, donde se observa la descomposición del ion cianuro al disminuir el pH y la formación del HCN.

Es importante tener en cuenta que el cianuro de hidrógeno tiene una presión de vapor relativamente alta, 100 kPa a 26°C, por lo cual se volatiliza con rapidez en superficie líquida a condiciones ambientales, causando un decrecimiento de la concentración de cianuro en la solución. La velocidad de volatilización depende entonces de la concentración de HCN, en función de la concentración de cianuro total, del pH, del área superficial, de la profundidad de la solución, la temperatura y de los fenómenos de transporte asociados con la mezcla [15].

2.4.4 Cianuración a presión

En este proceso los sulfuros son completamente oxidados, a sulfatos por lixiviación a presión con oxígeno, a altas temperaturas [16]. Los siguientes procesos, se han desarrollado:

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

2.5 Arsenopirita

2.5.1 La naturaleza de la arsenopirita.

La arsenopirita o pirita arsenical, es el mineral más común que contiene arsénico, y se produce en todo el mundo, en abundancia considerable en muchas localidades. Su composición en general, se obtiene de su fórmula teórica de FeAsS , con algunas variaciones en cuanto a S y contenidos que van desde $\text{FeAs}_{0.9}\text{S}_{1.1}$ a $\text{FeAs}_{1.1}\text{S}_{0.9}$ (Morimoto y Clark, 1961). Tiene una masa molecular de 162.83 con una composición química teórica del 34.29% de Fe, 46.01% de As, y 19.69% de S. El As y el S en la arsenopirita existen predominantemente, como un grupo dianionico por la unión covalente entre As y S. El arsénico está presente como As^0 , predominando As^- . La mayoría de azufre está presente como S^- (78%), con S^{2-} (15%), y S_n^{2-} como especies menores. La separación del arsénico del azufre, es más difícil que la separación del hierro, del grupo del arsénico contenido en azufre.

La arsenopirita, casi siempre se presenta como un intercrecimiento de dos o más cristales simples, en sus formas minerales. Tiene un color blanco plateado, y el peso específico de 6.07. La arsenopirita es un semiconductor de banda estrecha, y es de tipo n, si es deficiente en arsénico, mientras que el tipo-p, cuando es rica en arsénico. Su energía libre de formación es $-109.6 \text{ kJ mol}^{-1}$.

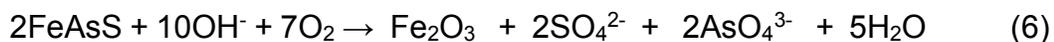
La arsenopirita tiene una importancia económica considerable, cuando se lleva la mayor parte del oro en el mineral. La oxidación de arsenopirita, es de importancia práctica, y teórica en el procesamiento de minerales, y concentrados de oro. Sin embargo, la química de la arsenopirita, en relación a su disolución, flotación y de la electroquímica, ha recibido poca atención, en comparación con los minerales de otros sulfuros, aunque hay una serie de estudios publicados [20].



Figura 3. Arsenopirita [21].

2.5.2 Termodinámica de la oxidación de arsenopirita.

La oxidación en medio alcalino es ventajoso, porque termodinámicamente se requieren potenciales menores, para oxidar arsenopirita, como se indica en el diagrama Eh-pH para el sistema Fe-As-S-H₂O, se muestra en la Figura 4. El rango del potencial de estabilidad de la arsenopirita es de alrededor de -0.6 a 0.2 V. El potencial de reposo de la arsenopirita, se ha encontrado que aumenta con la disminución del pH, de alrededor de -0.01V a un pH de 12 y a 0.15V a pH 9 [22]. Por lo tanto, en medios alcalinos, los oxidantes como el oxígeno, es factible oxidar la arsenopirita a hidróxidos férricos, arseniato (HASO₄²⁻ o AsO₄³⁻ en función del pH), y sulfato con hidróxidos de hierro y arsenitos como productos intermedios. La reacción global para la oxidación alcalina de la arsenopirita, puede ser descrita por la siguiente ecuación (6):



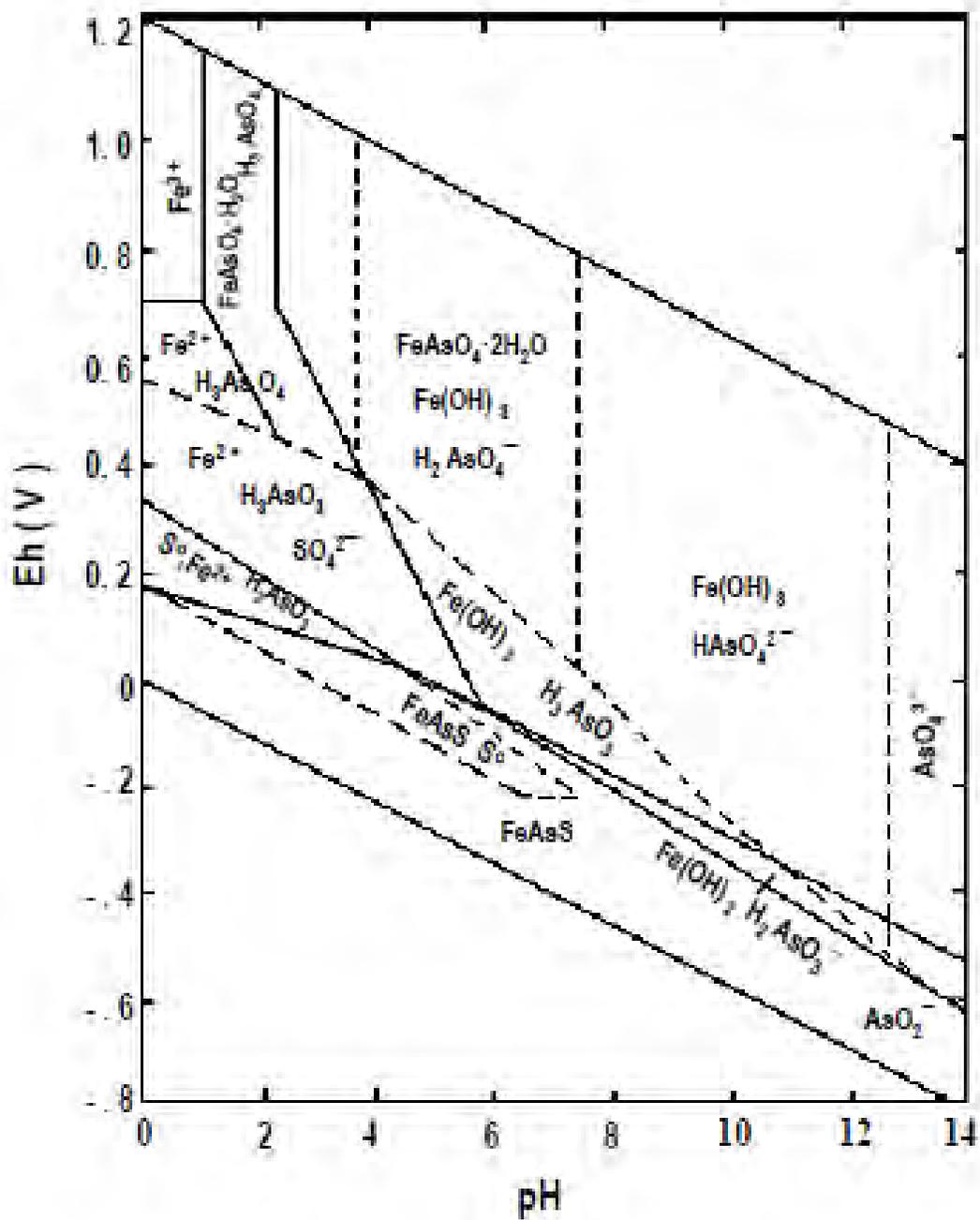


Figura 4. Diagrama Eh-pH para el sistema Fe-As-S-H₂O a 25°C [23].

2.5.3 Mecanismo de oxidación de la arsenopirita.

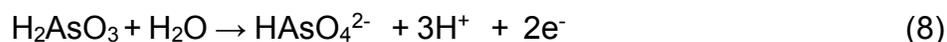
La mayoría de los estudios, se han concentrado en el mecanismo electroquímico de la oxidación de arsenopirita [24]; se ha estudiado la oxidación electroquímica de la arsenopirita, en una solución concentrada de sosa cáustica a 20°C, e informaron de que la oxidación de la arsenopirita, se inicia en el -0.2V. El potencial de oxidación de la arsenopirita, cambia negativamente con el aumento de las temperaturas, y la velocidad de oxidación de la arsenopirita aumento al incrementar la temperatura y la concentración de NaOH.

Los estudios realizados por [25], indican que la oxidación de la arsenopirita, da como resultado la formación de películas de hidróxido de hierro, en la superficie del mineral, a valores de pH superior a 7. El arsénico y el azufre, se oxidan a arseniato y sulfato, respectivamente. [26], informaron de los estudios electroquímicos que han demostrado, que la película de óxido de hierro hidratado, parece ser porosa y obstaculizan parcialmente la posterior oxidación de la arsenopirita. A pH 13.5, al parecer las capas de óxido de hierro precipitado sobre las partículas de sulfuro, son gruesas y porosas, mientras que a pH 7, las capas de óxido son delgadas y densas. La hematita es la fase principal en el producto, después de la oxidación por el oxígeno a presión [27]. [28], han encontrado que el menor potencial de oxidación de la arsenopirita, se produce en las soluciones de sosa cáustica.

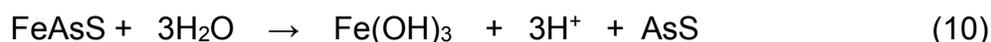
[29], volvieron a investigar el comportamiento electroquímico de la arsenopirita, en medios alcalinos mediante voltametría cíclica, a un pH de 8 a 12, a temperatura ambiente. Su trabajo sugiere que la oxidación anódica de la arsenopirita se produce, por un mecanismo de disolución de dos etapas. El primer paso es descrito por la Ecuación (7):



Con la formación de una capa superficial FeOOH, azufre elemental, y el arsenito (H_2AsO_3). El segundo paso consiste en la oxidación de arsenito (H_2AsO_3), a arseniato (HAsO_4^{2-}), y azufre a sulfato de acuerdo a las siguientes reacciones:



La reacción general, está formada por 14 electrones, lo que confirma la determinación estequiometrica de la medida de disolución de arsenopirita. Ellos también han encontrado que la velocidad de oxidación, es sensible al pH del medio. [30], han argumentado que la oxidación inicial de la arsenopirita, produce hidróxido férrico y un compuesto de rejalgar según la siguiente reacción:



A mayores potenciales, la oxidación de la arsenopirita produce azufre elemental, y el arseniato de acuerdo con la reacción global siguiente:



El hidróxido férrico se precipita, y se mantiene arseniato en la superficie. Ambos azufre elemental y rejalgar (AsS), quedan retenidos en el sustrato de arsenopirita.

Sobre la química de la lixiviación de arsenopirita en medios alcalinos oxigenados, existe poca información al respecto. Se ha encontrado la formación de iones tioarsenito (AsS_3^{3-}) en soluciones alcalinas, durante la oxidación atmosférica de los minerales de oro conteniendo arsénico [31].

Las reacciones de oxidación que tienen lugar en soluciones de NaOH, se sugieren como plantea la ecuación:



con la posterior oxidación de AsS_3^{3-} para SO_4^{2-} y AsO_4^{3-} .

2.6. Pirita.

La pirita es uno de los sulfuros de metal más abundantes, se representa químicamente por la fórmula FeS_2 , y es un sulfuro de los metales de transición binarios, que se encuentran en asociación con diversos minerales. El componente de pirita de hierro, tiene un estado de oxidación de +2.

En consecuencia, se puede deducir que el azufre piritico, está presente como el S_2^{2-} sulfuro de di-anión.

El mineral de pirita, se puede formar en dos estructuras cristalinas diferentes, romboidal y cubicas, las cuales al momento del proceso de oxidación, ambas se comportan de maneras muy distintas [32]. Se sabe que la estructura cubica es más estable que la romboidal, la cual se descompone fácilmente. El mineral de pirita, tiene un característico color bronce y amarillo, y es un semiconductor diamagnético.



Figura 5. Imagen del mineral pirita [33].

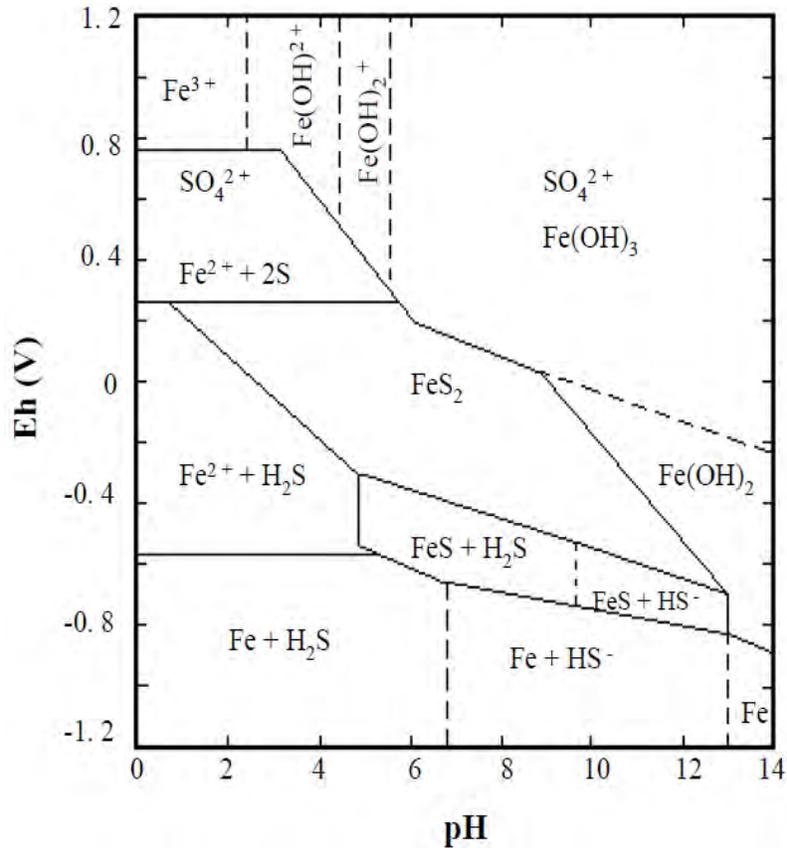


Figura 6. Diagrama Eh-pH para el sistema FeS₂ y H₂O a 25°C [34].

El Diagrama Eh-pH para el sistema FeS₂ y H₂O, puede ser usado para determinar la relación teórica del comportamiento termodinámico de la pirita en un sistema acuoso [35]. Se puede observar que la pirita es estable en un rango relativamente amplio de alrededor de pH 1 a pH 13.

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Se utilizó un concentrado de flotación de sulfuros complejos, el cual contiene pirita y arsenopirita principalmente; este concentrado fue proporcionado por la Compañía Minera William, ubicada en el estado de Coahuila.

3.1 Análisis químico del concentrado

Al concentrado se le realizó un análisis químico, de oro, plata, arsénico, azufre, entre otros.

3.2 Caracterización mineralógica del concentrado

El concentrado de flotación aurífero fue caracterizado mineralógicamente mediante:

- Microscopio electrónico de barrido (MEB).
- Difracción de rayos X:

3.3 Prueba de cianuración convencional

Se realizó una prueba de cinauración convencional por un tiempo de 72 horas para determinar el porcentaje de extracción máximo obtenible. Se tomó una muestra de concentrado de 100 g, 15 % de sólidos, se utilizó cianuro con una concentración de 0.10 %, ajustando el pH a 11, y a RPM = 750.

La extracción obtenida de metales preciosos se compara con las extracciones de las pruebas de cianuración a presión.

3.4 Pruebas preliminares de pretratamiento y cianuración

Para las pruebas se utilizó una autoclave de acero inoxidable con capacidad de un litro, marca Parr, serie 4520, la cual está equipada para controlar la presión, temperatura y velocidad de agitación durante el tratamiento (ver Apéndice A).

Se pesaron 100 g de concentrado y se forma una pulpa con 15 % de sólidos. Se añade solución de NaOH 0.1 M para aumentar el pH a 11.

El reactor se cierra, se le conecta el oxígeno. El reactor se presuriza a 60 lb/pulg² y se ajusta la temperatura, a 60 °C y se agita por una hora. Se filtra al vacío para separar la solución y analizar por arsénico por absorción atómica.

Se realiza un análisis de difracción de rayos X para confirmar la conversión de las especies minerales, así como una microscopía electrónica de barrido para determinar las condiciones superficiales de la muestra tratada.

Para la prueba de extracción de oro con tratamiento previo, se preparó la pulpa con 15 g de NaOH y se procedió a cargar y presurizar el reactor a 120 lb/pulg² y temperatura de 120 °C, esperando un tiempo de agitación de 2 horas, tras filtrar el concentrado pretratado, se sometió a lixiviación con cianuro a 60 lb/pulg² y se ajusta la temperatura, a 60 °C y se agita por una hora. Se filtra al vacío para separar la solución y analizar por arsénico mediante absorción atómica.

3.5 Metodología experimental

Para conocer qué variables influyen en la remoción de arsénico, así como las interacciones que existen entre ellos, se empleó un diseño experimental 2^k, donde k = 3 variables a controlar; los experimentos se realizaron por duplicado a fin de disminuir el error de medición por la lecturas de las soluciones filtradas de lixiviación. El procedimiento de carga para estas corridas es el mismo que para las pruebas preliminares. Las condiciones en las cuales operó el reactor, para la oxidación del concentrado con el uso de NaOH, se presentan en la tabla I y se agitó durante 2 horas.

La lixiviación de cada muestra de concentrado pretratado se llevará a cabo en las siguientes condiciones: NaCN = 10 g, temperatura = 60 °C y presión = 80 lb/pulg². El tiempo de agitación será de una hora.

Tabla I. Condiciones de las variables en estudio del diseño de experimentos.

Variable	Condición alta (+)	Condición baja (-)
A Presión de O ₂	150 lb/pulg ²	80 lb/pulg ²
B Temperatura	150°C	100°C
C NaOH	150 g	10 g



Figura 7. Ejemplo del filtrado para la obtención del concentrado tratado.



Figura 8. Ejemplos del concentrado tratado en seco.

3.5.1 Diseño de experimentos

La tabla del diseño de experimentos 2^3 se muestra a continuación:

Tabla II. Diseño experimental de las corridas

Corrida	FACTOR		
	A	B	C
1,9	-	-	-
2,10	+	-	-
3,11	-	+	-
4,12	+	+	-
5,13	-	-	+
6,14	+	-	+
7,15	-	+	+
8,16	+	+	+

Donde:

A) Presión de O_2 .

B) Temperatura

C) Concentración de NaOH

4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1. Resultados del análisis químico del concentrado

Los resultados obtenidos de la caracterización se muestran en la Tabla VIII.

Tabla III Resultados del Análisis Químico del Concentrado

ELEMENTO	Au	Ag	As	S	Cu	Zn	Fe	Mn	Pb	otros
CANTIDAD	66.8	4973	11.20	36.0	0.14	1.12	39.49	4.20	0.60	7.25
	g/t	g/t	%	%	%	%	%	%	%	%

El concentrado presenta buena ley de oro y plata, sin embargo se muestran cantidades importantes de hierro, azufre y sobretodo arsénico; este último excede los límites permitidos de contenido de arsénico para enviar a las fundidoras.

4.2 Resultados de la difracción de rayos X del concentrado sin tratamiento

El difractograma del concentrado sin tratar se muestra en la figura 9. Se encontraron distintas especies mineralógicas, siendo las predominantes la pirita (FeS_2) y la arsenopirita (FeAsS). También se encontraron esfalerita, trechmantita, y otras especies derivadas del arsénico. Como el As, Fe y S se encuentran en un alto porcentaje, de acuerdo al análisis químico, se puede pensar que los metales están encapsulados dentro de una matriz sulfurosa.

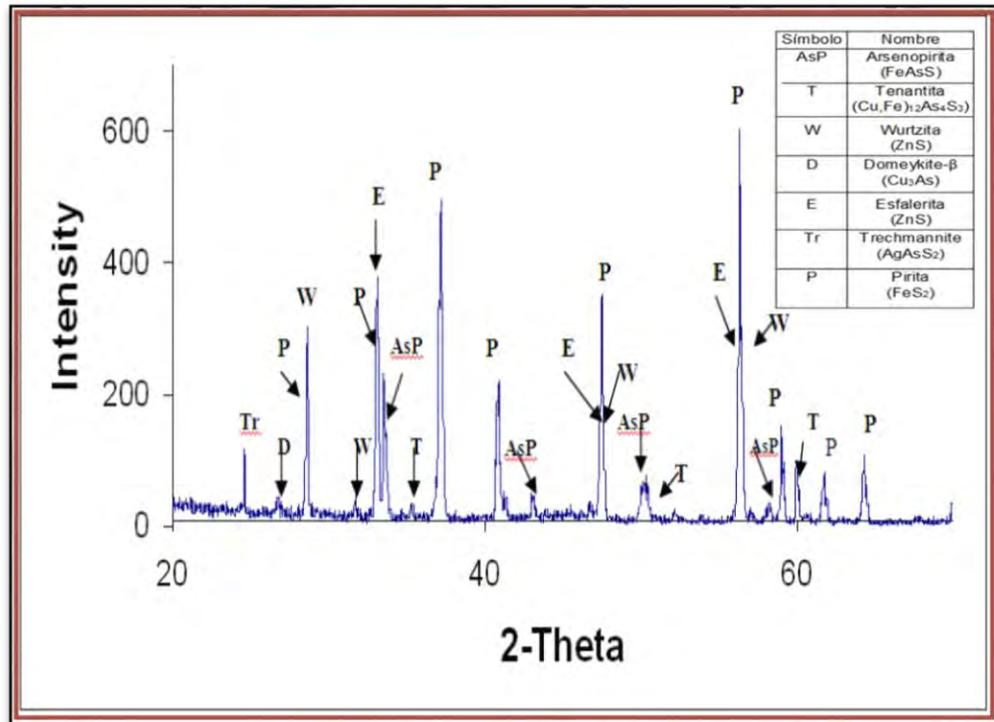


Figura 9. Difractograma de Rayos-X con las Especies Mineralógicas Encontradas en el concentrado refractario

4.3 Resultados de la caracterización del concentrado sin tratamiento

En la Figura 10 se muestra la imagen de MEB de la muestra de concentrado obtenida. Se observan partículas sólidas y compactas, de tamaño máximo aproximado a las 150 micras (menor a -80 mallas); la mayoría de las partículas tienen un tamaño alrededor de 25 micras. Los tamaños de partículas no son homogéneos, son tamaños característicos de un concentrado obtenido por el proceso de flotación.

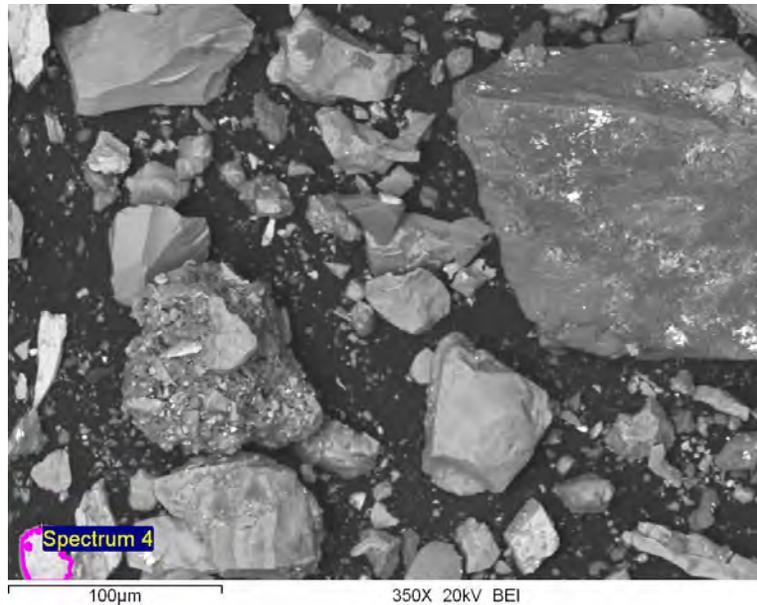


Figura 10. Imagen en MEB del Concentrado Refractario

4.4 Resultados de la difracción de rayos X del concentrado tratado con NaOH

En la figura 11 se observa la imagen del concentrado tratado con NaOH; el él podemos observar que todavía contiene pirita, así como arsénico en forma de arsenopirita y trechmanita. Sin embargo también se aprecia una disminución de la cantidad de estos minerales pues se observan picos de menor intensidad.

No se encuentran las especies Tenantita $(\text{Cu,Fe})_{12}\text{As}_4\text{S}_3$ y D=Domeykite- (Cu_3As) . Asimismo, encontramos nuevas especies como sulfato de hierro e hidróxido de hierro. De acuerdo a estos resultados podemos sugerir que la muestra de concentrado sufrió una oxidación parcial, con la eliminación de una parte de arsénico.

Se concluye que se logró cambiar la composición del concentrado con el tratamiento, por lo que se esperaría una mayor extracción de oro de este concentrado.

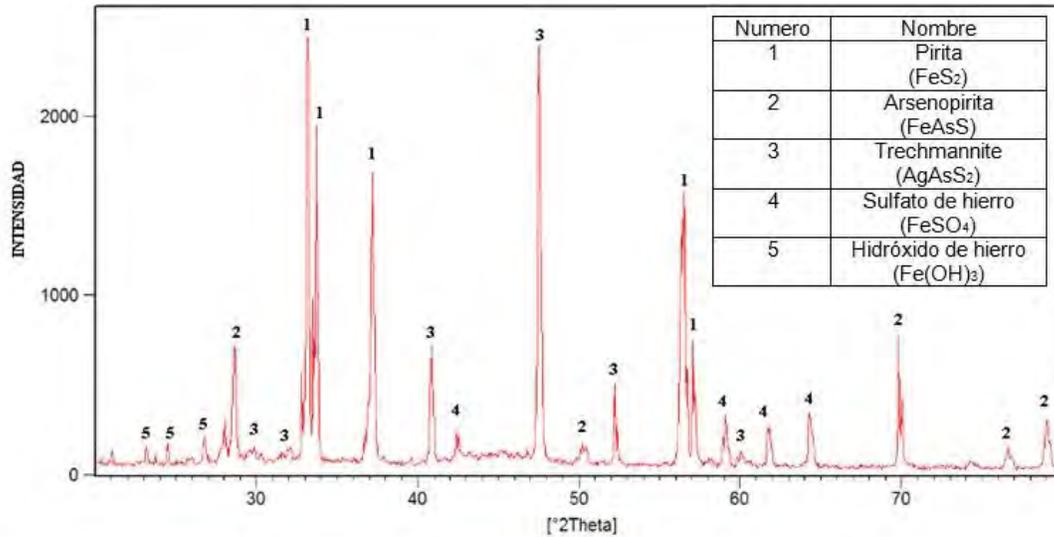


Figura 11. Difractograma de Rayos-X con las Especies Mineralógicas encontradas en una Muestra Tratada con NaOH

4.5 Caracterización Mineralógica del Concentrado Refractario después del Tratamiento con NaOH

En la figura 12 se observan dos imágenes obtenidas del MEB, del concentrado ya tratado con NaOH; se puede apreciar el cambio de la morfología de las partículas del concentrado, la superficie ya no es sólida ni aglomerada.

Se observan partículas semiporosas de tamaños entre 0.5 y 5 micras, con abundancia de partículas de 1 micra. Puede observarse en ambas fotografías cómo cambia la superficie de las partículas del concentrado al oxidarse, transformándose en semi porosa.

Como las partículas del concentrado tratado son de menor tamaño que aquellas del concentrado sin tratamiento, podría concluirse que se logró la reacción de sulfuros y arsénico.

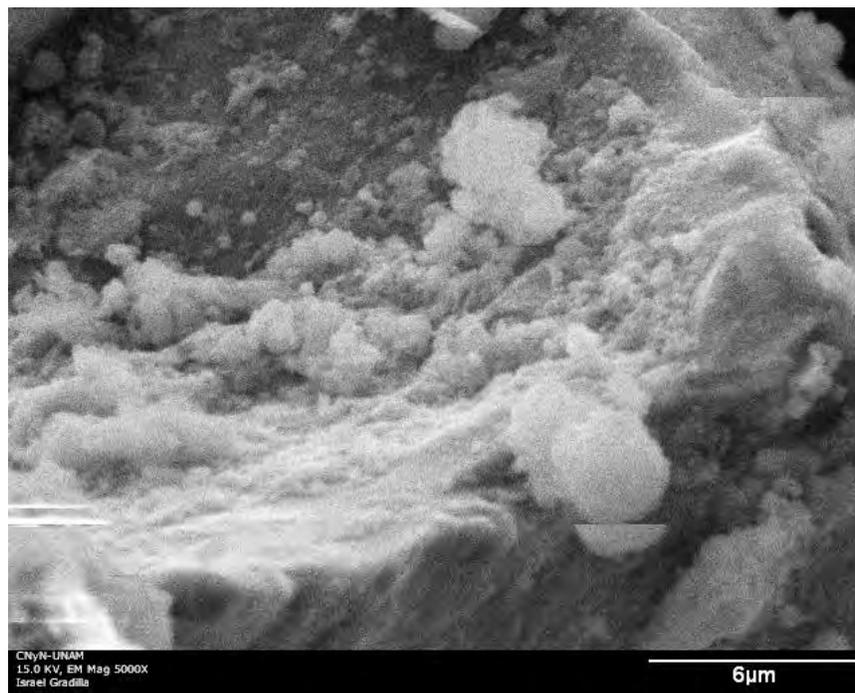
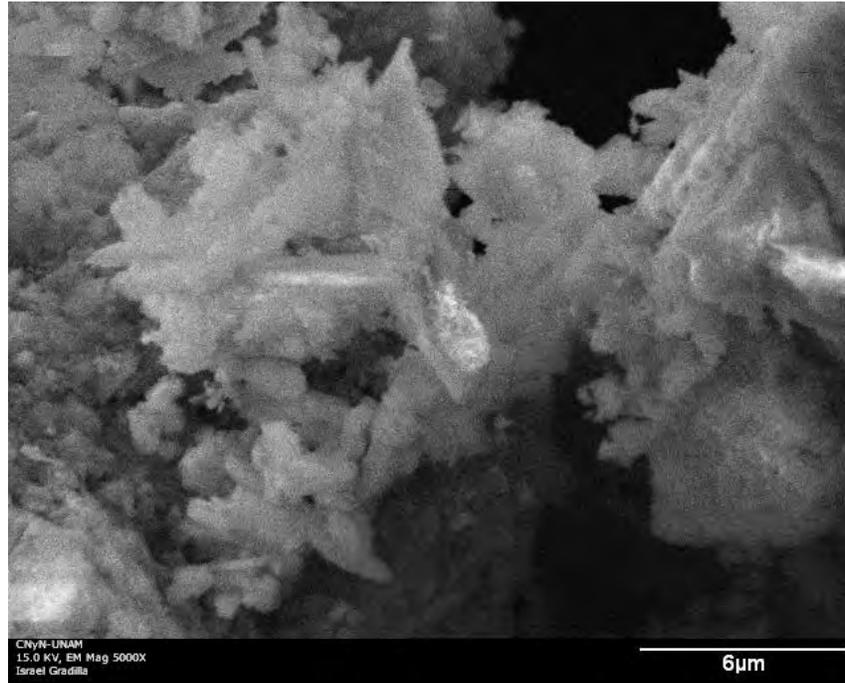


Figura 12. Imágenes en MEB de Diferentes Muestras Tratadas con NaOH

4.6 Resultados de las pruebas preliminares de cianuración convencional.

En la figura 13 se aprecian los resultados obtenidos de la prueba de cianuración convencional, en el cual se grafican los porcentajes de extracción contra el tiempo.

El objetivo de esta prueba preliminar es estudiar el comportamiento del concentrado en la extracción de los valores económicos utilizando el proceso de lixiviación con cianuro. Se puede observar que en las primeras 11 horas se alcanza una recuperación máxima de aproximadamente un 5% para el oro y un 28% de la plata, al finalizar las 72 horas no existió un aumento para el oro manteniéndose estable con 6% de extracción aproximadamente; para el caso de la plata, tras las 72 horas la recuperación máxima fue del 30%. Con estos resultados se concluye que el concentrado tiene características de ser refractario debido a la baja recuperación de los valores antes mencionados. Asimismo, no es necesario las 72 horas de lixiviación agitada sino únicamente 11 horas para tener valores representativos.

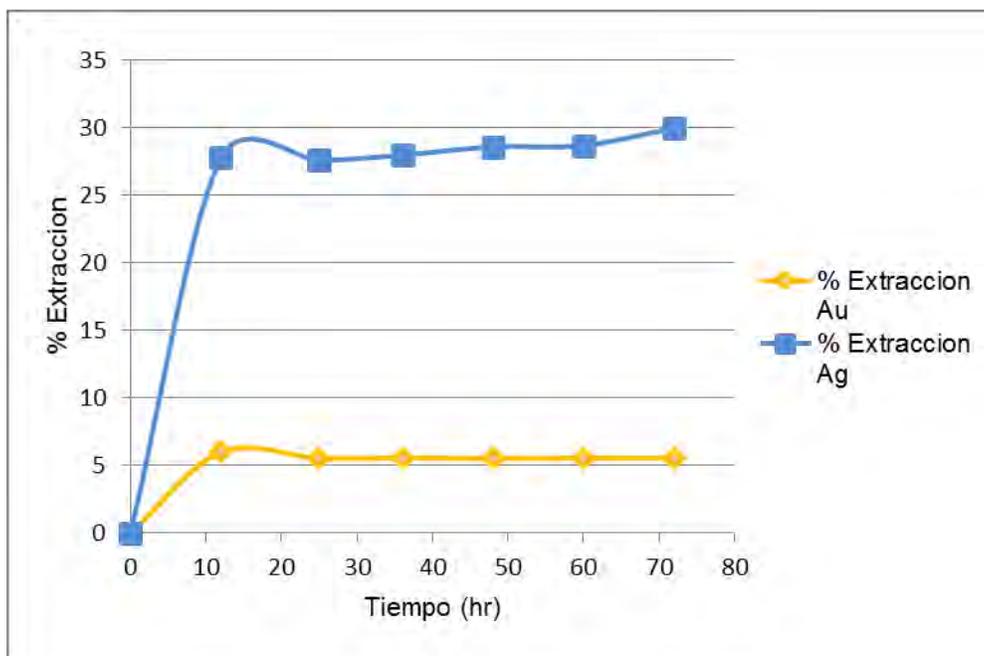


Figura 13. Extracción de los Metales Preciosos del Concentrado de Flotación por Cianuración Convencional Condiciones: muestra = 100 g, [NaCN] = 0.10%, sólidos = 15%, pH = 11, t = 72, rpm = 750.

4.7 Comparación entre la cianuración convencional y cianuración a presión oxidante

La Figura 14 presenta una gráfica comparativa de los porcentajes de extracción de oro de tres muestras de concentrado sometidas a cianuración en condiciones diferentes. La primera prueba consistió en una lixiviación convencional a presión y temperatura ambiente; la segunda prueba fue una lixiviación a presión y temperatura utilizando un reactor; la tercera muestra de concentrado también se procesó a presión y temperatura, dentro de un reactor, pero a diferencia de la segunda muestra, el concentrado fue pretratado con el fin de eliminar el arsénico presente.

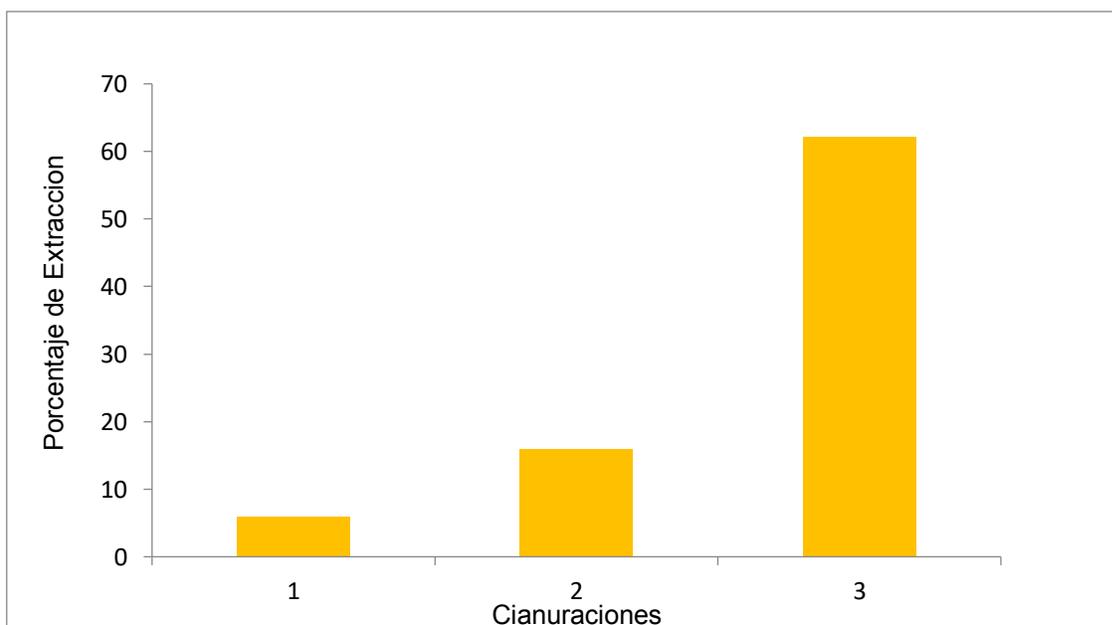


Figura 14. Recuperación de oro del concentrado: (1) Cianuración convencional, (2) Cianuración a presión (60°C y 60 lb/pulg²) sin pretratamiento y (3) Cianuración a presión (60°C y 60 lb/pulg²) con pretratamiento (120°C y 120 lb/pulg²) y un tiempo de dos horas.

En la cianuración convencional se obtuvo un porcentaje máximo de 6% de extracción; en la cianuración a presión se logró aumentar casi tres veces la extracción (aproximadamente 17%), pero sigue siendo baja la extracción. Con el método de pretratamiento y cianuración se obtuvo una extracción de 65 % con lo que se aprecia notablemente la mejoría en la recuperación.

Como podemos observar, la lixiviación a presión aumenta el porcentaje de recuperación de oro del concentrado sin tratamiento, y si a este concentrado le aplicamos un pretratamiento con carbonato de sodio, esta recuperación del oro se incrementa notablemente.

4.8 Resultados de la metodología experimental

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

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

Numero de experimento	% de eliminación de As.	% de extracción de Au.	% de extracción de Ag.
1	97.28	67.16	88.36
2	97.30	77.81	84.24
3	97.27	78.04	89.51
4	97.47	79.65	87.04
5	97.32	80.80	86.55
6	97.16	81.05	83.81
7	97.52	90.95	82.24
8	97.60	77.03	84.86

Se analizó el arsénico dando un promedio de 0.28% \pm 0.02% de contenido remanente en el concentrado tratado.

El arsénico eliminado promedio fue de 97.5 % \pm 0.1%.

Los resultados del presente trabajo son analizados en base a un diseño de experimentos factorial de 2^3 , con la finalidad de observar el impacto de cada una de las 3 variables operacionales, del proceso de oxidación a presión, como son la concentración de reactivo empleada (A), la temperatura dentro del reactor (B) y la presión de oxígeno (C).

En las siguientes gráficas se muestran las recuperaciones de los metales preciosos, obtenida en las diferentes corridas experimentales.

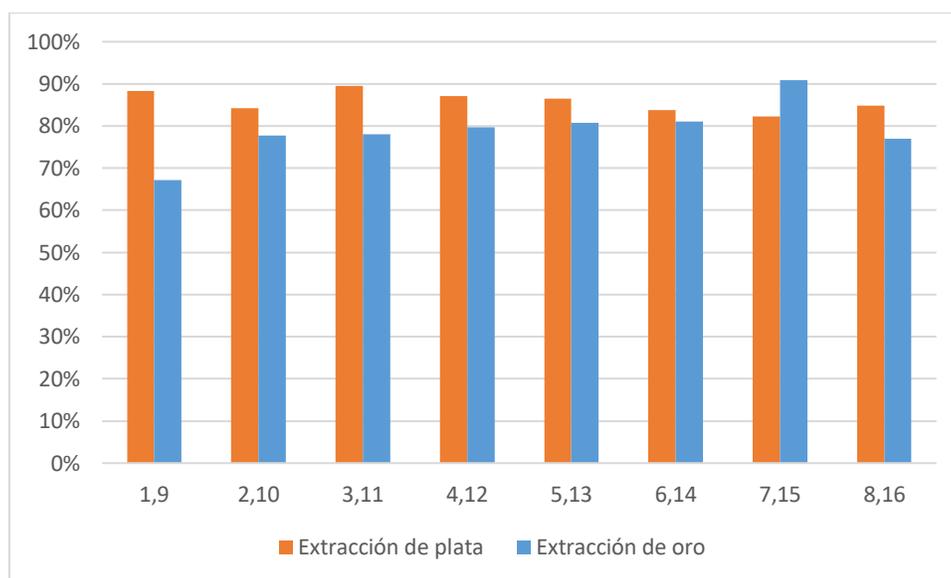


Figura 15. Porcentajes de extracción de metales preciosos logrados en las corridas.

La figura 16 muestra las eliminaciones de arsénico en porcentaje en peso del arsénico; el gráfico muestra que se ha logrado una muy buena eliminación de este elemento del concentrado, pues sus valores oscilan entre el 97.33 % y el 97.61%.

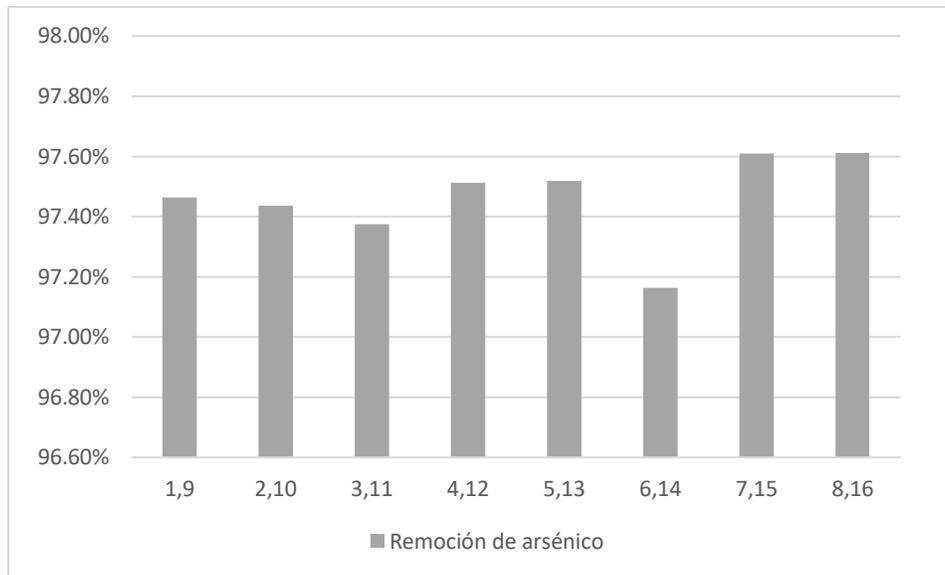


Figura 16. Porcentajes de remoción de arsénico.

4.9 Análisis de resultados con el diseño de experimentos factorial 2³.

A continuación se presentan las tablas que representan la matriz de diseño factorial para la remoción de arsénico, así como los resultados obtenidos para cada réplica experimental, el promedio de los resultados y la desviación estándar de cada corrida. Pueden observarse valores de remoción de 97.33 a 97.61%, con desviaciones estándar muy pequeños.

Tabla V. Matriz de datos experimentales de eliminación para el diseño factorial 2³.

Corrida	Concentración de reactivo NaOH g (A)	Temperatura °C (B)	Presión de oxígeno psia (C)	Y1 (%)	Y2 (%)	\bar{Y} (%)	σ
1	10	100	80	97.64	97.28	97.46	0.26
2	15	100	80	97.58	97.30	97.44	0.20
3	10	150	80	97.48	97.27	97.38	0.14
4	15	150	80	97.56	97.47	97.51	0.06
5	10	100	150	97.72	97.32	97.52	0.28
6	15	100	150	97.33	97.33	97.33	0.00
7	10	150	150	97.70	97.52	97.61	0.12
8	15	150	150	97.63	97.60	97.61	0.02

4.9.1. Análisis gráfico de resultados

Este análisis fue realizado para determinar y apreciar los efectos de cada una de las variables analizadas.

Las figuras 17 y 18 muestran el efecto de cada variable y cada una de sus interacciones sobre la eliminación de arsénico lograda en la oxidación a presión, así como la desviación estándar de éstas.

La figura indica que la variable B (Temperatura) tiene mayor influencia en la eliminación de arsénico, siendo también significativo el efecto causado por el factor A (presión de oxígeno), así como las interacciones AB, AC y BC; las variables de menos influencia son la C (Concentración de NaOH) y la interacción ABC.

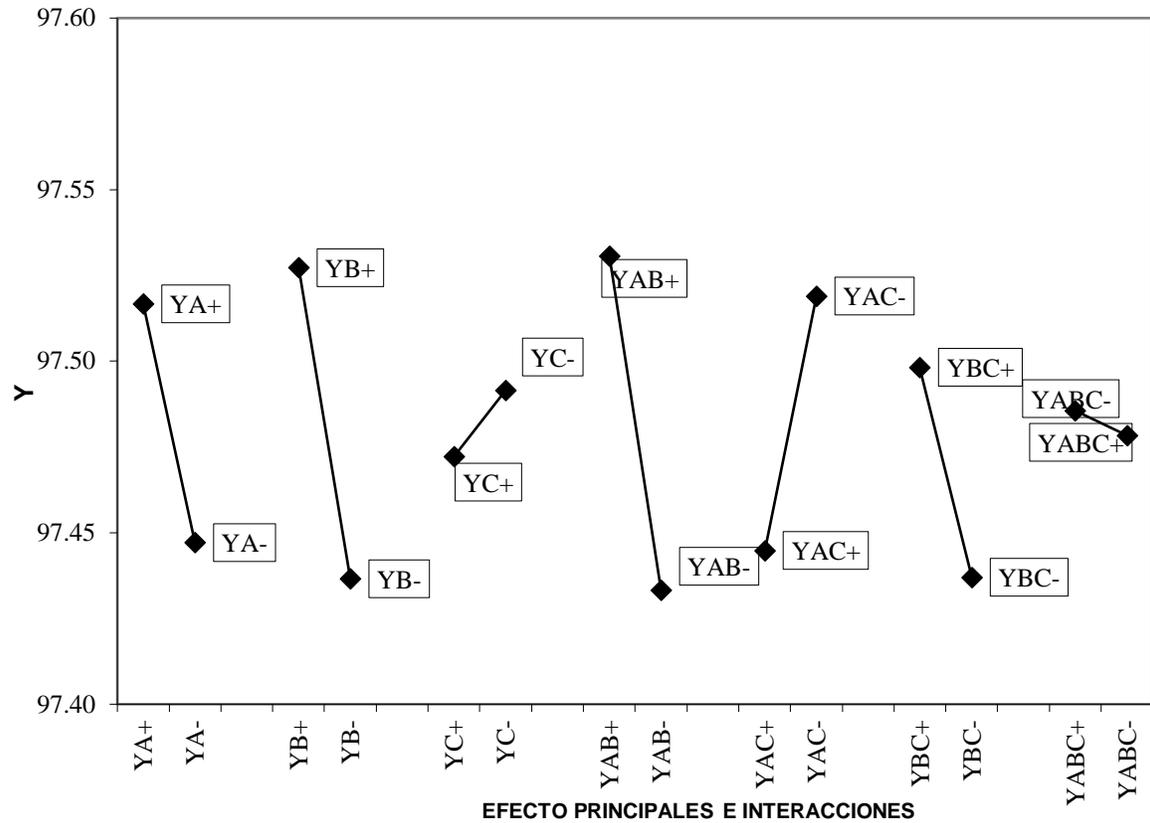


Figura 17. Efectos e interacciones sobre la variable de respuesta: remoción de arsénico de un concentrado aurífero en porcentaje en peso con el diseño factorial 2^3 , A = Presión de oxígeno, B = Temperatura y C = Concentración de NaOH.

Efecto de los factores sobre la desviación estándar

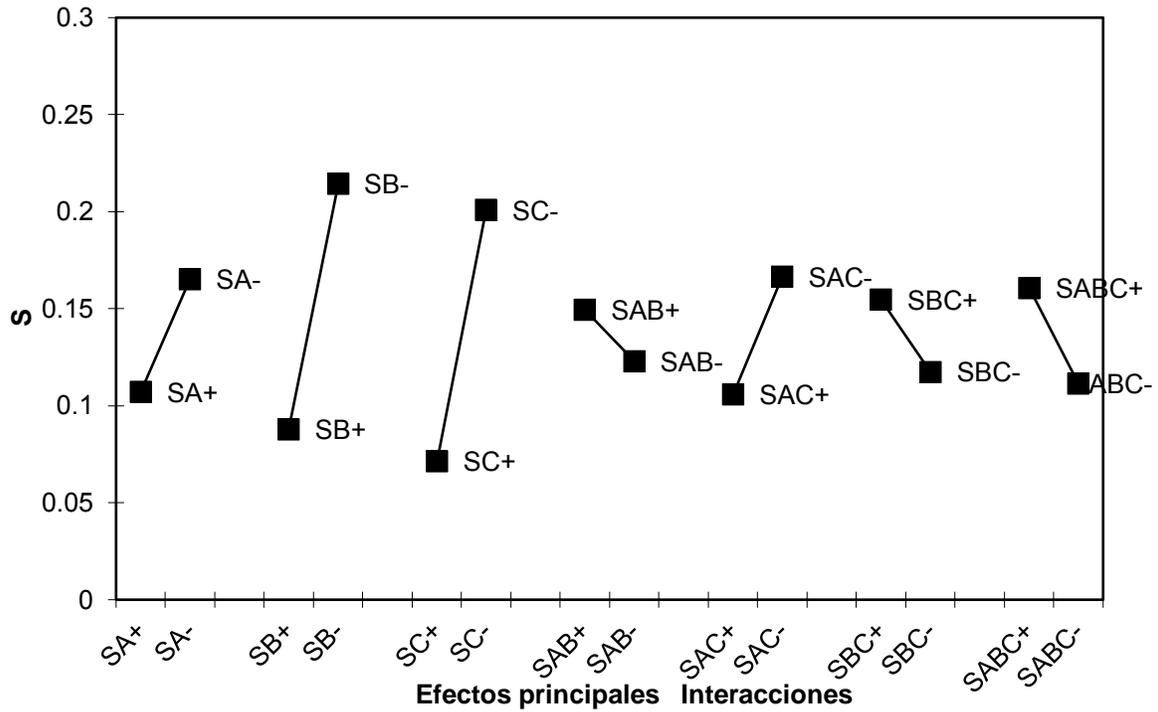


Figura 18. Efectos e interacciones sobre la desviación estándar sobre la remoción de arsénico de un concentrado aurífero, en porcentaje en peso con el diseño factorial 2^3 , A = Presión de oxígeno, B = Temperatura y C = Concentración de NaOH.

Diagrama de Pareto

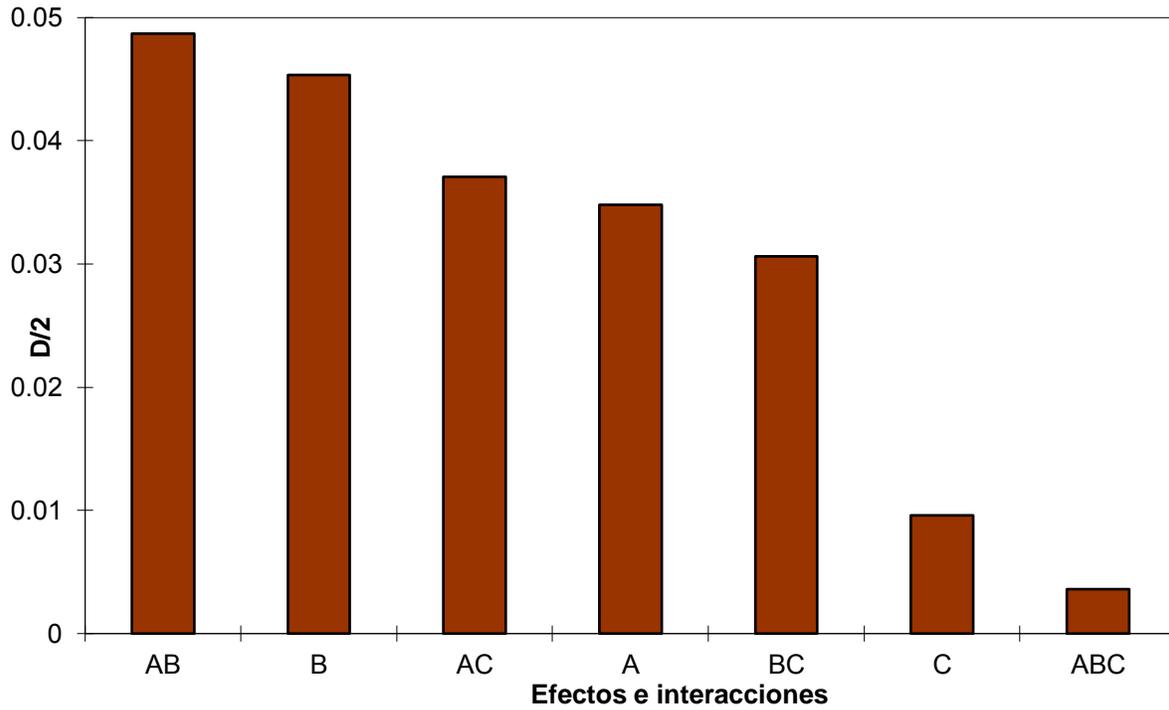


Figura 19. Diagrama de Pareto para la remoción de arsénico de un concentrado aurífero refractaria en porcentaje en peso con el diseño factorial 2^3 , A = Presión de oxígeno, B = Temperatura y C = Concentración de NaOH.

La siguiente tabla ilustra los efectos de cada variable más sus interacciones, sobre la remoción de arsénico.

Tabla VI. Efectos de los factores principales y sus interacciones

Factor/Interacción	Efecto
A	0.035
B	0.045
C	0.010
AB	0.049
AC	0.037
BC	0.031
ABC	0.004

El diagrama de Pareto de la figura 19 nos proporciona una mejor visualización de los efectos de los factores sobre la variable de respuesta; este diagrama consta de los factores graficados contra la mitad de la diferencia del efecto sobre la remoción, la cual fue calculada así:

$$|\Delta/2| = \frac{\bar{Y}_+ - \bar{Y}_-}{2}$$

Donde Y+ y Y- son, respectivamente, los efectos promedio del factor en su nivel superior e inferior, sobre la variable de respuesta.

Dichos diagramas confirman nuestras observaciones con las gráficas de efectos; las variables que más influyen para la remoción de arsénico es la interacción AB, el factor B, la interacción AC, el factor A y la interacción BC. Los demás valores pueden descartarse para los siguientes análisis, al ser poco influyentes. La interacción presión de oxígeno-temperatura es la más influyente ya que

El hecho de que la interacción temperatura-concentración de NaOH sea muy influyente es que el NaOH es un reactivo muy efectivo en la eliminación de minerales indeseables para el proceso de cianuración los cuales están contenidos en

concentrados como son los sulfuros de hierro y arsénico. Estos minerales son indeseables ya que dificultan el proceso al ser muy reactivos con el cianuro causando un excesivo consumo del citado reactivo; asimismo consumen el oxígeno de la solución de cianuro. Esto lleva a una reducción de la velocidad de disolución de los metales preciosos. También, como se esperaba, al emplear una concentración más alta de NaOH, aumentó el porcentaje de eliminación del arsénico.

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

4.9.2. Formulación de la ecuación de predicción

La ecuación de predicción reúne toda la información analizada en base a los factores y su influencia sobre la variable de respuesta; ésta sólo tomará en cuenta los factores e interacciones más significativos para así predecir la respuesta con algún valor de factor distinto, el cual deberá estar ubicado dentro del rango encerrado por los niveles inferior y superior de cada variable.

Las ecuaciones de predicción a formar son las siguientes:

$$Y_{Ar} = \bar{Y} + (\Delta_{A/2})A + (\Delta_{AC/2})AC + (\Delta_{BC/2})BC + (\Delta_{B/2})B + (\Delta_{AB/2})AB$$

Donde:

- Y_{Ar} valor calculado por la correlación.
- \bar{Y} = Promedio global de las respuestas
- A, B, C = Factores codificados en los dos niveles
- Δ = Diferencia entre los promedios de respuesta en los niveles alto y bajo

Se codificaron los factores en sus dos niveles usando la relación siguiente:

$$X = \frac{2(x - \bar{x})}{x_a - x_b}$$

Donde \bar{x} es el valor promedio entre los niveles superior e inferior, x_a es el nivel superior y x_b es el nivel inferior.

Para el valor superior del factor A:

$$X = \frac{2(15 - 12.5)}{15 - 10} = 1$$

Para el valor inferior del factor A:

$$X = \frac{2(10 - 12.5)}{15 - 10} = -1$$

Al seguir un procedimiento análogo para cada factor, observamos que para los niveles superiores, el valor codificado es 1, y para los niveles inferiores, el valor codificado es -1.

La ecuación de predicción resultante es:

$$Y = 97.48 + 0.0348A + 0.0453B + 0.0487AB + 0.0371AC + 0.0306BC$$

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

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

$$Y = 97.48 + 0.0348(+1) + 0.0453(+1) + 0.0487(+1) + 0.0371(+1) + 0.0306(+1)$$

$$Y = 97.68\%$$

Este valor es muy cercano al valor experimental de la respuesta promedio (Siendo Y= 97.61%) para el tratamiento evaluado, por lo que se acepta el modelo. De igual manera se calcularon para todas las pruebas restantes y los resultados se observan en la Tabla VIII, así como en la figura 20.

Tabla VII. Comparación de los resultados obtenidos mediante la ecuación de predicción y los datos experimentales.

Corrida	Eliminación de As Experimental (%)	Eliminación de As calculada con la ecuación de predicción. (%)	Diferencia entre la Eliminación experimental y la Eliminación calculada.
1	97.46	97.52	0.06
2	97.44	97.38	0.06
3	97.38	97.45	0.07
4	97.51	97.44	0.07
5	97.52	97.42	0.10
6	97.33	97.43	0.10
7	97.61	97.54	0.07
8	97.61	97.68	0.07

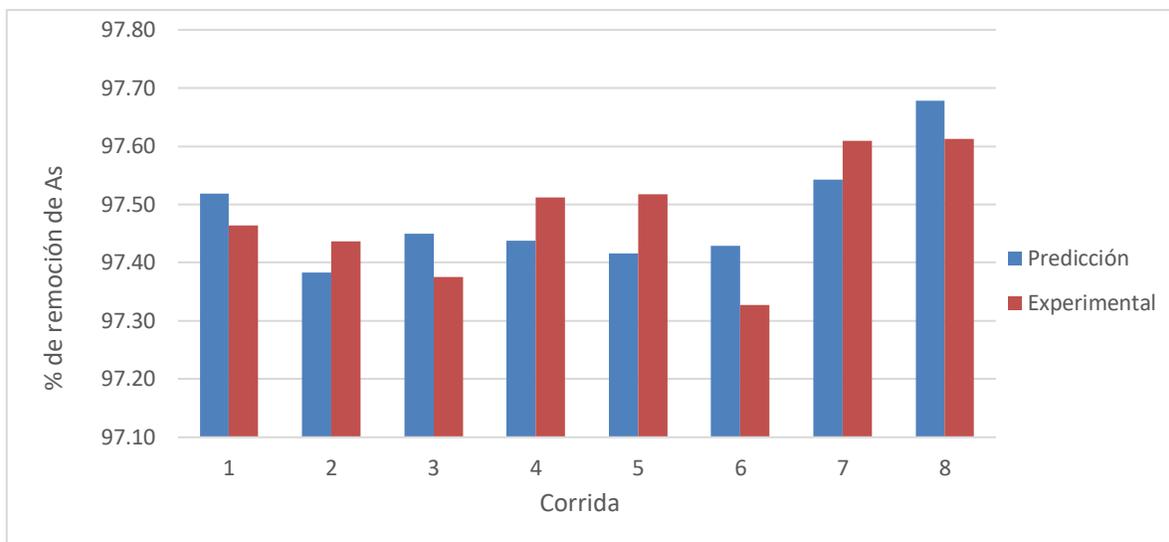


Figura 20. Comparación entre las remociones experimentales con el modelo de predicción.

Con esto se demuestra que la correlación encontrada, así como la asociación de factores puede ser utilizada con confiabilidad para la predicción del porcentaje de eliminación de arsénico a cualquier otro nivel de los factores analizados.

Adicional a estos datos de eliminación de arsénico, tenemos los datos de extracción de metales preciosos (oro y plata) mostrados en la figura 21, que se obtienen en la cianuración a presión oxidante, del residuo previamente tratado, como se puede observar, al aumentar la eliminación del arsénico, a la par se incrementa la extracción de los metales preciosos.

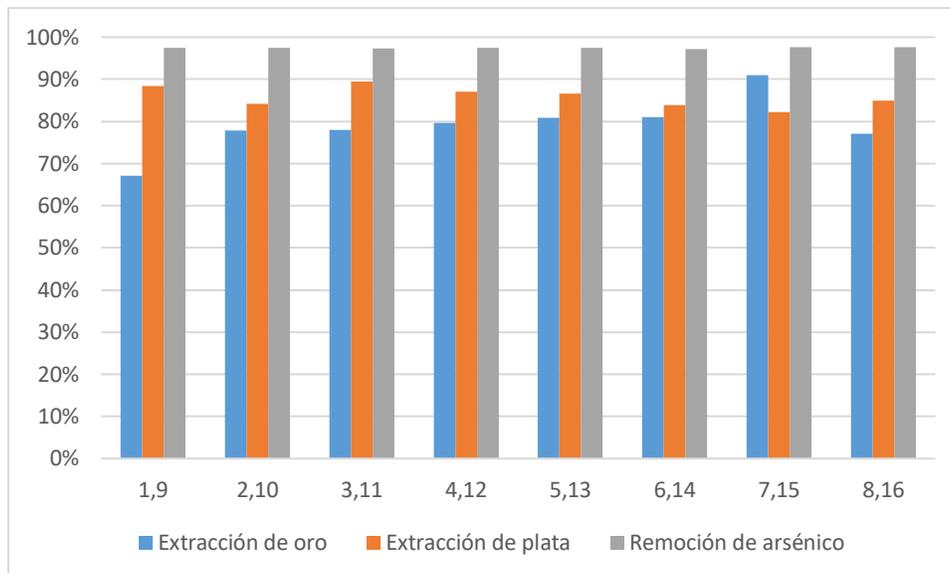


Figura 21. Comparación de porcentajes obtenidos en cada corrida.

Se puede notar que en las muestras donde se logró remover la mayor cantidad de arsénico, se obtuvo mayor extracción de los metales preciosos; tal es el caso de la corrida 8 y su duplicado 16; sin embargo es recomendable la realización de nuevas pruebas con diferentes reactivos y otros tiempos de residencia para obtener las condiciones óptimas para el desarrollo del proceso.

5. CONCLUSIONES

En el presente trabajo acerca del tratamiento a un concentrado refractario, a partir de soluciones con NaOH en un reactor a presión oxidante, se ha concluido lo siguiente:

- El análisis químico indica que se tiene buena ley de oro y plata en el concentrado (66.8 g/t y 4973 g/t respectivamente), por lo que el proceso de extracción podría resultar viable utilizando el método de concentración a presión y con un pretratamiento.
- La caracterización mineralógica del concentrado de flotación, permite afirmar que el oro se encuentra asociado en sulfuros de hierro, formados principalmente por las especies de pirita, arsenopirita.
- En la cianuración convencional del concentrado de flotación de sulfuro, con una duración de 72 horas se obtuvo una baja recuperación de oro, igual al 6%, por lo que es necesario aplicar un pretratamiento a la cianuración para recuperar el metal precioso.
- El arsénico fue eliminado de manera efectiva, y en consecuencia se logró incrementar la extracción de los metales preciosos en el proceso de cianuración a presión. Se disminuyó el contenido de arsénico desde 11.2 % hasta un valor de 0.28 % \pm 0.02%; el porcentaje extraído fue de 97.5 % en promedio.
- La extracción máxima de oro fue de 90.95 % y la extracción máxima de plata fue de 89.51 %. Se logró obtener una extracción significativamente elevada en comparación con el 6 % de extracción de oro y el 32 % de plata con la cianuración convencional.
- La ecuación de predicción resultante con este diseño factorial es la siguiente:

$$Y = 97.48 + 0.0348A + 0.0453B + 0.0487AB + 0.0371AC + 0.0306BC$$

Esta correlación proporciona buenas aproximaciones con respecto a los datos obtenidos experimentalmente, lo que significa que posee un alto grado de confiabilidad al utilizarla para predecir porcentajes de eliminación de arsénico a diferentes condiciones de operación.

- La temperatura y la presión de oxígeno tuvieron un efecto significativo sobre la eliminación del arsénico del complejo del concentrado de sulfuro, de acuerdo al análisis de los resultados.
- Se puede inferir que la temperatura de reacción tiene un efecto significativo sobre la eliminación de arsénico, se puede deducir que la velocidad de lixiviación aumenta rápidamente con el incremento de la temperatura.
- Para este diseño factorial 2^3 , la mejor prueba tomando el criterio de maximización de la respuesta y minimización de la desviación estándar resultó ser: Concentración de NaOH (15g), presión (150 lb/plg²) y por último una temperatura (150 °C), con una reducción de As de 97.61 %.
- Este análisis muestra que el NaOH, es un reactivo adecuado para pretratar, complejos de arsénico que contienen los minerales de sulfuro.

Se recomiendan nuevos estudios, donde se utilicen otros reactivos o combinación de ellos para pretratamientos, en otros concentrados y minerales de alta ley. Además se propone utilizar valores diferentes de las variables controladas (concentración, temperatura y presión) y también analizar el efecto del tiempo de agitación para observar efectos en la eliminación de arsénico.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Ballester, A.; Verdeja, L; Sancho, J. Metalurgia Extractiva Vol.1 Fundamentos. Ed. Synthesis, Espuma. 2000.
- [2] Habashi, F. Kinetics and mechanism of gold and silver dissolution in cyanide solution. Bulletin 59 Montana College of Mineral Science and Technology 1967.
- [3] Szczygiel, S. Metalurgia no ferrosa. 1ª Edición. Ed. Limusa México 1984.
- [4] Arias, V.; Coronado, R; Puente, L. Refratariedad de Concentrados Auríferos. Pag. 6. 2005
- [5] Ballester, A.; Verdeja, L; Sancho, J. Metalurgia Extractiva Vol.2 Procesos de obtención. Ed. Synthesis, Espuma. 2000.
- [6] Ing. Nataniel Linares G. Procesamiento de minerales con oro y plata. Capítulo 3. 2011
- [7] Metalurgia extractiva del oro. Tecsup Virtual. Capítulo 2. 2011
- [8] Ballester, A.; Verdeja, L; Sancho, J. Metalurgia Extractiva Vol.2 Procesos de obtención. Ed. Synthesis, Espuma. 2000.
- [9] Guay, W, J., The treatment of refractory gold ores containing carbonaceous materials and sulphurs. In: W.J. Schilit, W.C.Larson and J.B. Hiskey (Editors), Proc. 110th AIME Meet. Gold and silver Leaching, REcovery and Economics (Chicago, III) SME-AIME 1981.
- [10] M. G. Alymore, Treatment of a refractory gold-copper sulfide concentrate by copper ammoniacal thiosulfate leaching. 2001
- [11] Baylon, A., Chávez, s., Medina, R., 2000, Obtención de metales preciosos a partir de residuos sólidos de minerales o relaves, Marzo, 2010.
- [12] López Aburto V.M, Apuntes de Procesos de Concentración de Minerales. Pg. 317, 335-316. 2016.
- [13] Ing. Nataniel G. Procesamiento de minerales con oro y plata. Pg. 9-10. 2011.

- [14] Félix Badilla Elías. Lixiviación de minerales de oro y plata, óxidos y sulfurosos con soluciones de cianuro de sodio y BIO-D Leachent. 1990.
- [15] Ing. Nataniel G. Procesamiento de minerales con oro y plata. Pg. 17-23. 2011.
- [16] C. G. Anderson, "Alkaline Sulfide Recovery of Gold Utilizing Nitrogen Species Catalyzed Pressure Leaching", Hydrometallurgy 2003, Vancouver, B.C. October 2003.
- [17] Kontopoulos, A. And Stefanikis, M., Process selection for the Olympias refractory gold concentrate. In; M.C Jha and S.D. Hill (Eds.), Precious Metals'89. TMS 1988. Pp. 179-209.
- [18] Still, H.A., Process for treating complex ores, U.S. Pat., 951,741. 1960
- [19] Bhakta., P., Langhans, J. and Lei, P.V Alkaline oxidative leaching of gold-bearing arsenopyrite ore. Pap Presented at SME Annu. Meet, 1989.
- [20] C. M. V. B. Almeida and B. F. Giannet, Electrochemical study of arsenopyrite weathering. LaFTA - Laborato ´rio de Fí ´sico-Quí ´mica Teo ´rica e Aplicada, Instituto de Cie ˆncias Exatas e Tecnologia da Universidade Paulista, R. Dr. Bacelar 1212, 04026-002, Sa ˜o Paulo, SP, Brazil. 2002.
- [21] <http://www.mineral-s.com/tienda/arsenopirita/arsenopirita-siderita/-50mm-p-12158.html>
- [22] Sánchez y Hiskey, 1991.
- [23] Atlas of Eh - pH diagrams. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology Research Center for Deep Geological Environments Naoto TAKENO. 2005.
- [24] Kostina y Chernyak, 1976.
- [25] Beattie y poling, 1987.
- [26] Bhakta et al, 1989.
- [27] Hiskey y Sánchez, 1995.

[28] Bhakta et al., 1989.

[29] Sánchez y Hiskey (1991)

[30] Wang et al. (1992)

[31] Nagy et al, 1966; Rossofsky, 1993

[32] Lawson, 1982;. Mishra y Osseo-Asare, 1988

[33] <http://www.flormoon.com.ar/cristal-pirita/>

[34] Atlas of Eh - pH diagrams. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology Research Center for Deep Geological Environments Naoto TAKENO. 2005

[35] Tao et al, 1994

[36] <http://www.parrinst.com/es/products/stirred-reactors/series-4520-1-2l-bench-top-reactors/>

ANEXOS

ANEXO A

REACTOR PARR SERIE 4520.

Información de la página de catálogo [36]:

Estos son los reactores más grandes de Parr que se pueden manejar en un banco de trabajo. Estos se pueden equipar con un cierre de junta tórica auto-sellante para temperaturas hasta de 225°C o con una junta plana de PTFE para temperaturas más altas hasta 350°C. Una versión de junta plana HP (alta presión) ha sido añadida para una presión máxima de trabajo de 2900 psi (200 bar) a 350°C. Tenemos disponibles los diseños de recipientes de cabeza fija y movable. Un elevador neumático opcional está disponible para el cilindro 2 litros y el calefactor. Hay que señalar, sin embargo, que el Modelo de 2 litros de cabeza fija es alto y puede no ser conveniente operarlo a la altura estándar del banco. Le recomendamos usar un soporte de piso.

Con su diámetro mayor, estos reactores de tamaño mediano tienen suficiente espacio para las modificaciones especiales, como: serpentín de refrigeración interna, válvula de drenaje inferior (no para el de 2 litros de banco), válvula de bola para puerto de carga de sólidos, dispositivos de adición de catalizador, condensadores, y mucho más.

La transmisión de agitador magnético estándar de estos Modelos 4520 funciona bien para las mezclas de reacción con viscosidades hasta 25,000 centipoises. Para cargas más pesadas de agitación, estos reactores se pueden equipar con transmisiones magnéticas más grandes, motores más potentes, y trenes de transmisión capaces de entregar el torque de agitación adicional.



Figura 22. Reactor de Acero Inoxidable marca Parr.

ANEXO B

TÉCNICA PARA DETERMINACIÓN DEL ARSÉNICO POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA.

Fundamento:

La muestra de roca o mineral con un tamaño de -100 mallas (0.149 mm) se digiere con ácido nítrico y clorato de potasio, desprendiendo óxidos de nitrógeno. Posteriormente es transformado a sulfato de arsénico ($\text{As}(\text{SO}_4)_3$) mediante la digestión con ácido sulfúrico. El arsénico se determina por el método de absorción atómica a una longitud de onda de 193.7 nm utilizando corrector de fondo para eliminar las interferencias moleculares.

Material:

- Vaso de precipitado de 250 ml.
- Pipetas volumétricas de 1 y 2 ml.
- Matraces volumétricos de 100 ml.
- Embudos de filtración.
- Papel Whatman No. 40 con un diámetro de 12.5 cm.
- Gendarme de plástico.

Reactivos:

- Ácido Nítrico Concentrado $[\text{HNO}_3]$
- Ácido Sulfúrico Concentrado $[\text{H}_2\text{SO}_4]$
- Clorato de Potasio $[\text{KClO}_3]$
- Solución madre de arsénico de 1000 mg/l.
- Estándares de arsénico de 10, 20 y 50 ppm en solución de ácido sulfúrico al 1 % y sulfato de cobre al 0.1 %.

Equipo:

- Campana de digestión con sistema de extracción de gases
- Parrilla de calentamiento

- Equipo de absorción atómica

Procedimiento:

- i) Pesar 0.5000 +- 0.0001 g de muestra molida a un tamaño menor de 100 mallas y colocarla en un vaso precipitado.
- ii) Anadir 20 ml de Ácido Nítrico Concentrado y colocar en parrilla durante 15 min.
- iii) Anadir 100 mg de clorato de potasio y seguir calentando hasta una reducción de volumen a 1 ml. Enfriar a temperatura ambiente.
- iv) Anadir 2 ml de Ácido sulfúrico y calentar nuevamente hasta la aparición de vapores blancos y espesos.
- v) Calentar hasta reducir volumen a 0.5 ml. Enfriar a temperatura ambiente.
- vi) Filtrar la muestra con papel Whatman No.42 y aforar.

Para calcular el porcentaje de arsénico se emplea la siguiente fórmula:

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

Donde:

Vi = Volumen de afore inicial [ml].

L= Lectura [mg/ml].

W= Peso de la muestra [g].

F = Factor de 1×10^3 para convertir de g a mg.