



UNIVERSIDAD DE SONORA
DIVISIÓN DE INGENIERÍA

POSGRADO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA

**Estudio Cinético para la Extracción de Oro en una Matriz
Sulfurosa Utilizando Lixiviación Oxidativa a Presiones
Moderadas**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERIA

PRESENTA:

JUAN CARLOS SOTO URIBE

HERMOSILLO, SONORA

SEPTIEMBRE DEL 2013

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



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



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

UNIVERSIDAD DE SONORA

APROBACION DEL JURADO

de la tesis presentada por:

JUAN CARLOS SOTO URIBE

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

4/09/2013
Fecha



Dr. Jesús Leobardo Valenzuela García
Presidente

4/09/2013
Fecha



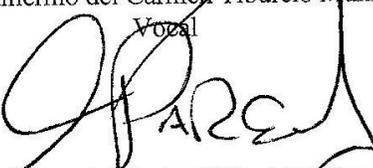
Dr. Martín Antonio Encinas Romero
Secretario

4/09/2013
Fecha



Dr. Guillermo del Carmen Tiburcio Munive
Vozal

4/09/2013
Fecha



Dr. José Refugio Parga Torres
Sinodal Externo

UNIVERSIDAD DE SONORA
AUTORIZACION DEL EXAMEN DE GRADO

Septiembre 2, de 2013.

Por la presente se hace constar que el estudiante **JUAN CARLOS SOTO URIBE**, ha cumplido satisfactoriamente con los requisitos académicos correspondientes para la realización del Examen de Grado del programa de Maestría en Ciencias de la Ingeniería: Ingeniería Química.



DR. FRANCISCO JAVIER ALMENDARIZ TAPIA
COORDINADOR
MAESTRIA EN CIENCIAS DE LA INGENIERIA

RESUMEN

En este trabajo se presenta el estudio cinético de la extracción de oro de un mineral sulfurado utilizando lixiviación oxidativa a presión, con la finalidad de hacer más eficaz el proceso de extracción de oro. Se trabajó con un concentrado piritoso proveniente de la mina Velardeña en el estado de Durango, el cual contiene valores metálicos de oro y plata ocluidos en la matriz sulfurada.

El concentrado de pirita fue caracterizado por microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos X y energía de dispersión de rayos X, así como ensayos al fuego. La muestra se sometió a cianuración convencional a condiciones atmosféricas, y lixiviación oxidativa a presión bajo diferentes condiciones temperatura, presión y concentración de cianuro. Los resultados experimentales obtenidos por la difracción de rayos x muestran a la pirita y cuarzo como especies minerales principales. Las pruebas de lixiviación oxidativa a presión (usando oxígeno) se realizaron en un reactor Parr de 1 litro, con controlador de temperatura Controller Parr 4848, el intervalo de temperatura utilizada es de 40 a 75 °C., y de 0.5 a 1.1 MPa de presión de oxígeno, con concentraciones de cianuro de 0.4 a 0.8% en peso. Los resultados de extracción de oro muestran extracciones de oro superiores al 85%.

Los resultados experimentales obtenidos fueron modelados utilizando el modelo cinético de núcleo decreciente. Los resultados cinéticos de la extracción de oro muestran que el proceso de disolución se encuentra gobernado por control mixto según el modelo de núcleo decreciente, esto es en base a, que la difusión a través de la capa de productos y la reacción química en la superficie son las etapas controlantes. La expresión para este modelo de control mixto es: $1 + (1 - X)^{\frac{1}{3}} + B \left[1 - \frac{2}{3} \alpha - (1 - \alpha)^{2/3} \right] = k_m t$. La energía de activación para el control mixto es de 21.61 kJ/mol. Se ha estudiado la influencia de la temperatura, presión, tamaño de partícula y concentración de cianuro sobre la velocidad de reacción.

ABSTRACT

In this paper, the kinetic study of the extraction of gold from a sulphide ore using pressure oxidative leaching, with the purpose of making more efficient the process of gold mining. It worked with a pyrite concentrate from the mine Velardeña in the state of Durango, which contains values of gold and silver metal occluded sulfur matrix.

The pyrite concentrate was characterized by scanning electron microscopy, X-ray diffraction, energy X-ray scattering and fire assay. The sample was subjected to a conventional cyanidation atmospheric conditions and oxidative pressure leach under different temperature, pressure and concentration of cyanide. The experimental results obtained by x-ray diffraction showed to pyrite and quartz as main mineral species. Oxidative leach test pressure (using oxygen) were performed in a 1 liter Parr reactor with Parr Controller Temperature controller 4848, the temperature range used is 40 to 75 ° C , and 0.5 to 1.1 MPa oxygen pressure , with cyanide concentrations 0.4 to 0.8 % wt. The results show gold extraction gold extractions greater than 85%.

The experimental results were modeled using the declining core kinetic model. The kinetic results of the extraction of gold shows that the dissolution process is governed by mixed control according decreasing core model, this is based on, that diffusion through the product layer and chemical reaction on the surface are the controlling steps. The expression for the mixed control model is: $1 + (1 - X)^{\frac{1}{3}} + B \left[1 - \frac{2}{3} \alpha - (1 - \alpha)^{2/3} \right] = k_m t$. The activation energy for mixed control is 21.61 kJ / mol. We have studied the influence of temperature, pressure, particle size and concentration of cyanide on the reaction rate.

TABLA DE CONTENIDO

	Página
RESUMEN	iv
ABSTRACT	v
LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABLAS	x
NOMENCLATURA	xi
AGRADECIMIENTOS	xii
1. INTRODUCCION Y OBJETIVOS	1
1.1. Objetivos	3
2. REVISION BIBLIOGRAFICA	4
2.1. Química de la disolución de oro.	6
2.2. Cianuración.	7
2.3. Minerales refractarios.	8
2.4. Pretratamiento de minerales refractarios.	10
2.4.1. Tostación.	10
2.4.2. Biooxidación.	11
2.4.3. Oxidación química.	12
2.4.4. Oxidación a presión.	13
2.5. Lixiviación oxidativa a presión.	14
2.6. Modelo cinético para la lixiviación.	16
2.7. Investigaciones relacionadas.	22
3. METODOLOGIA	26
3.1. Desarrollo Experimental.	26
3.1.1. Muestreo y análisis granulométrico.	26
3.1.2. Caracterización de la muestra.	26
3.1.3. Pruebas de lixiviación convencional a condiciones ambientales.	27
3.1.4. Pruebas de lixiviación oxidativa a presiones moderadas.	28

4. RESULTADOS Y DISCUSION	30
4.1. Resultados de caracterización.	30
4.2. Resultados de análisis granulométrico.	32
4.3. Resultados lixiviación convencional a condiciones ambientales.	34
4.4. Resultados de pruebas de lixiviación oxidación a presiones moderadas.	35
4.4.1 Efecto de la temperatura y presión.	35
4.4.2 Efecto de la concentración de cianuro.	37
4.5. Cinética de extracción de oro.	41
4.6. Influencia del tamaño de partícula.	49
5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	52
6. ANEXOS	54
7. BIBLIOGRAFIA	58

LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1	Representación esquemática de la celda de corrosión local a una superficie de oro en contacto con una solución de cianuro que contiene oxígeno.	6
2	Diagrama de recuperación de oro.	9
3	Diagrama Eh-pH para el sistema Fe-S, a 25° C, (Fe)=1M; (S)=1M.	15
4	Modelo de núcleo decreciente.	16
5	Equipo experimental para pruebas de lixiviación convencional a condiciones ambientales.	27
6	Reactor a presión Parr 4050 y controlador 4850.	28
7	Equipo experimental para las pruebas de lixiviación oxidativa a presión.	29
8	Resultado de Difracción de rayos X de la muestra.	30
9	Imagen de SEM y EDS para una región de la muestra.	31
10	Distribución de tamaños en porcentaje en peso.	32
11	Ley de oro para cada fracción de tamaño.	33
12	Extracción de oro por lixiviación convencional a 0.6% de NaCN y 20% en sólidos.	34
13	Efecto de a temperatura en la extracción de oro a concentración de cianuro de 0.6% en peso y 20% de sólidos.	35
14	Efecto de la presión de oxígeno en la extracción de oro a concentración de cianuro de 0.6% en peso y 20% de sólidos.	36
15	Efecto de la concentración de cianuro en la extracción de oro presión de 0.8 MPa y 20% de sólidos.	37
16	Imagen SEM y EDS de la muestra en la región señalada.	38

17	DRX de muestra lixiviada a presión de 0.8 MPa, 40 °C y 0.6 % de cianuro.	39
18	Figura 18. Imagen SEM del concentrado a) antes y b) después de la oxidación.	40
19	Extracción de oro frente a tiempo a diferentes temperaturas, a presión de oxígeno de 0.8 MPa, 0.6% en peso de cianuro.	41
20	Representación en función del tiempo de las fracciones X del lixiviado de oro para el modelo por control por reacción química para diferentes temperaturas.	42
21	Representación en función del tiempo de las fracciones X del lixiviado de oro para el modelo de control por difusión para diferentes temperaturas.	43
22	Representación en función del tiempo de las fracciones X del lixiviado de oro para el modelo de control mixto para diferentes temperaturas.	44
23	Determinación de la energía de activación a partir ecuación de Arrhenius y de los resultados de k_s por control por reacción química.	46
24	Determinación de la energía de activación a partir ecuación de Arrhenius y de los resultados de k_d del modelo por control por difusión a través de la capa de productos.	47
25	Determinación de la energía de activación a partir ecuación de Arrhenius y de los resultados del modelo de control mixto.	48
26	Extracción de oro en función del tiempo a diferentes tamaños de partícula, a concentración de cianuro del 0.6% en peso y 0.8 MPa de presión.	49
27	Representación en función del tiempo de las fracciones X de oro por la Ec. 36 para diferentes tamaños de partícula en pruebas realizadas a 55° C, presión de oxígeno de 0.8 MPa y 0.6% en peso de cianuro.	50
28	Constante de velocidad k_m en función del inverso del diámetro de la partícula.	51

LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
1	Constantes de estabilidad para la selección de complejos de Au (I).	7
2	Valores típicos de E_a para reacciones fluido-sólido.	21
3	Energía de activación en procesos en metalurgia extractiva.	21
4	Parámetros en la pruebas de lixiviación a presión	29
5	Composición de la muestra.	30
6	Valores de la pendiente y coeficiente de correlación (R^2) de la Fig. 20.	43
7	Valores de la pendiente y coeficiente de correlación (R^2) de la Fig. 21.	44
8	Valores de la pendiente y coeficiente de correlación (R^2) de la Fig. 22	45
9	Comparación de coeficientes de correlación R^2 de los datos cinéticos para los controles del modelo de núcleo decreciente.	45
10	Valores de la pendiente y coeficiente de correlación (R^2) de la Fig.23.	46
11	Valores de la pendiente y coeficiente de correlación (R^2) de la Fig. 24.	47
12	Valores de la pendiente y coeficiente de correlación (R^2).de la Fig. 25.	48
13	Energía de activación para las etapas limitantes de control.	48
14	Valores de la pendiente y coeficiente de correlación (R^2) de la Fig. 27.	50

NOMENCLATURA

A	Área superficial del sólido.
C	Concentración de la solución.
k'	Constante de rapidez.
k_0	Concentración de sitios reactivos en la superficie del sólido.
V	Volumen molar.
n	Número de moles residuales en el núcleo no reaccionado.
α, X	Fracción reaccionada, conversión. (X)
k_d	Parámetro cinético para control por difusión en la capa de productos.
D_e	Coeficiente de difusión efectiva.
σ	Factor estequiométrico.
δ	Espesor de la capa límite-
C_i	Concentración inicial de oro en la solución.
n	Orden de reacción respecto a la disolución del oro.
r_0	Radio de la partícula.
d	Diámetro de la partícula.
k_r	Parámetro cinético para control por reacción química.
t	Tiempo de reacción (min).
k_s	Constante de velocidad de la reacción química.
ρ	Densidad del mineral.
B	Constante del modelo de control mixto.
	$B = \frac{kr_0}{2D_e}$
k	Constante de velocidad de Arrhenius.
E_a	Energía de activación.
T	Temperatura ($^{\circ}$ K).
R	Constante de los gases ideales, 8.314 J/K mol.

AGRADECIMIENTOS

A mis Asesores

Dr. Jesús Leobardo Valenzuela García, Dr. Martin Encinas Romero, Dr. Guillermo Tiburcio Munive, Dr. José Refugio Parga Torres.

Por su valiosas contribuciones y aportaciones que enriquecieron el tema. Por su trabajo que invirtieron en este trabajo.

Agradecimientos especiales

Dr. Agustín Gómez Álvarez, Dr. Alejandro Valenzuela, Dra. Flérida Mejía, Sr. Chalupe, a todos aquellos que colaboraron de alguna manera en realizar este trabajo.

Al Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia y al Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales.

**Este trabajo se desarrolló con el apoyo del programa
de
BECAS-CRÉDITO de CONACYT**

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Durante más de 100 años, el cianuro ha ocupado un lugar destacado como agente lixivante del oro, debido a su alta eficiencia y un costo relativamente bajo. Las soluciones diluidas de cianuro de sodio, en el rango de 100-500 ppm, se utilizan en la lixiviación en tanque y la lixiviación en pilas. El mecanismo de disolución de oro en solución de cianuro es esencialmente un proceso electroquímico (Syed, 2012; Thomas, 2005).

Algunos minerales no permiten la disolución del oro y plata por el cianuro y consumen altas cantidades de cianuro. Tal es el caso de algunos minerales de oro y plata, los cuales son refractarios a los procesos convencionales de extracción, lo cual hace difícil su recuperación, mostrando poca economía en su procesamiento por altos gastos de reactivos lixiviantes y menor extracción de valores.

Los minerales refractarios requieren un tratamiento previo a la lixiviación convencional, con el fin de convertirlas en especies más afines a la lixiviación convencional. Estos pretratamientos involucran la oxidación de la matriz refractaria mediante procesos de tostación, biooxidación, oxidación química utilizando agentes oxidantes tal como el oxígeno y ozono.

En el tratamiento de minerales sulfurosos de oro y plata de la mina Velardeña en la región minera del Estado de Durango, el proceso de cianuración ha sido utilizado con bastante éxito; sin embargo, debido a la naturaleza de este tipo de minerales, se han encontrado dificultades en el tratamiento de los minerales considerados refractarios.

La oxidación a presión se refiere a la oxidación de sulfuros, como la pirita (FeS_2), a elevadas temperatura y presión. La oxidación del mineral o concentrado lo hace más

susceptible para la recuperación de oro por cianuración. Por lo tanto, en oxidación a presión del mineral o concentrado no se recupera directamente oro, es una etapa que mejora la recuperación de oro en la cianuración.

La lixiviación de oro con cianuro es la opción más viable para el tratamiento de menas de oro. Sin embargo, algunas desventajas del proceso de cianuración, son primeramente que las velocidades de lixiviación son lentas. Segundo, las soluciones de cianuro no son eficientes para la lixiviación de menas consideradas refractarias.

Por esto en este trabajo se estudia la oxidación a presión y cianuración simultánea, es decir, en una etapa se lleva a cabo la oxidación y la cianuración. También se estudia la influencia varios factores que definen la extracción de oro, tal como presión, temperatura, concentración de cianuro, tamaño de partícula.

1.2 Objetivos

Objetivo general

- Realizar el estudio cinético para la extracción de oro del mineral sulfuroso por lixiviación oxidativa a presión.

Objetivos específicos.

- Determinar las especies mineralógicas del concentrado mediante su caracterización.
- Comparar la cinética de la lixiviación convencional en relación con la lixiviación oxidativa a presión.
- Estudiar el efecto de las variables que determinan la cinética de lixiviación:
 - Temperatura.
 - Presión.
 - Concentración de cianuro.
 - Tamaño de partícula.
- Modelar mediante el modelo de núcleo decreciente los resultados cinéticos para determinar el mecanismo de control del proceso de lixiviación oxidativa a presión.

CAPÍTULO 2

REVISIÓN BIBLIOGRAFICA

La Minería, a través de los siglos, ha formado parte de la historia y desarrollo económico de México, siendo promotora y soporte de la expansión regional en diferentes épocas. Dentro de la industria minero-metalúrgica mexicana, la extracción de valores metálicos no ferrosos (oro, plata, plomo y cinc) ha tenido gran importancia, debido a la creciente demanda de metales en el mercado nacional e internacional, por ser la segunda fuente generadora de divisas para el país (Parga y Carrillo 1996).

En México existen muchas menas de baja ley y otras en las que el oro y plata se encuentran ocluidos o asociados a minerales de hierro, arsénico, manganeso y silicio, los cuales se clasifican como depósitos refractarios auríferos y argentíferos. Por lo tanto, cualquier innovación tecnológica para el mejor procesamiento de estos minerales supondría múltiples beneficios para el país. Muchos de los minerales de oro y plata presentan características refractarias a los procesos convencionales de extracción, lo cual hace difícil su recuperación. Una situación bastante común que da la refractariedad de tales minerales, es la distribución del oro y plata en sulfuros de hierro, formados principalmente especies de pirita, arsenopirita o ambas a la vez (Salinas *et al.* 2004).

En comparación con otros métodos de lixiviación para recuperación de metales preciosos, la cianuración sigue siendo el método predominante para la extracción oro y plata de minerales. Sin embargo, la cianuración en condiciones ambientales no es adecuada para los minerales refractarios; por lo tanto, de acuerdo con la caracterización del mineral, se utilizan una variedad de tratamientos previos para aumentar la eficiencia de la disolución. En general, los minerales de oro refractario se clasifican en minerales de carbonosos, sulfurosos y telurados. El mineral refractario más común es la mena sulfurada. Cada uno de estos minerales refractarios, a su vez, requiere un procedimiento especial para la extracción de oro y plata. Los métodos más utilizados para incrementar

la eficiencia en la cianuración convencional aplicados en minerales de sulfuro son la bio-oxidación, la oxidación a presión y tostación (Saba et al. 2011).

Cuando el tratamiento directo con una solución de cianuro resulta en baja extracción de oro debido a la refractariedad por encapsulación del oro en una matriz de sulfuro puede ser fácilmente recuperado tras un tratamiento de oxidación destructiva.

Es claro que la oxidación a presión ha sido el más utilizado para el tratamiento de refractarios de oro y plata. Este proceso consiste en la recuperación de los metales preciosos por un pre tratamiento de oxidación, seguido de la cianuración tradicional (Parga *et al.* 2007). Usualmente la oxidación es realizada en el rango de pH de 8 a 11, aunque el pH no es crítico. La velocidad de oxidación depende de la transferencia de oxígeno a la superficie del material, la cual es principalmente una función de la concentración del oxígeno disuelto, el grado de mezcla, y temperatura (Marsden y House, 2006).

Actualmente la oxidación a presión es usada para el procesamiento de concentrado de cinc y para el pre-tratamiento del oro en minerales sulfurosos (Bolorunduro *et al.* 2003). De forma general, el proceso de cianuración es el más ampliamente utilizado para la extracción de oro y plata a partir de sus minerales. Este proceso convencional utiliza oxígeno que se encuentra en el aire como oxidante y al ion CN^- como agente complejante. Este método se basa en que el oro y la plata se disuelven fácilmente en una solución acuosa diluida de cianuro de sodio o de potasio, con relativa facilidad si se mantienen condiciones oxidantes favorables (Salinas *et al.* 2004).

En este trabajo se desarrolló un estudio de la lixiviación oxidativa a presión moderada para determinar los parámetros que afectan la cinética de la lixiviación del oro en el concentrado. Por un lado determinar los efectos de la presión, temperatura y concentración de cianuro sobre la extracción de oro, así también como determinar el control cinético que sigue según el modelo de núcleo decreciente. La información obtenida de las pruebas realizadas nos muestran los porcentajes de extracción de oro y

plata para diferentes condiciones de temperatura y presión, y ajuste a un modelo cinético, que pueda predecir con éxito los resultados experimentales.

2.1 Química de disolución de oro

En la disolución de oro en medio acuoso involucra los procesos de oxidación y complejación. En presencia de un complejo ligante los iones Au^+ o Au^{3+} forman complejos estables ó se reducen con el agua a Au metálico (Nicol, 1987). La disolución de oro es un proceso electroquímico, el cual involucra reacciones de oxidación y reducción (Figura 1).

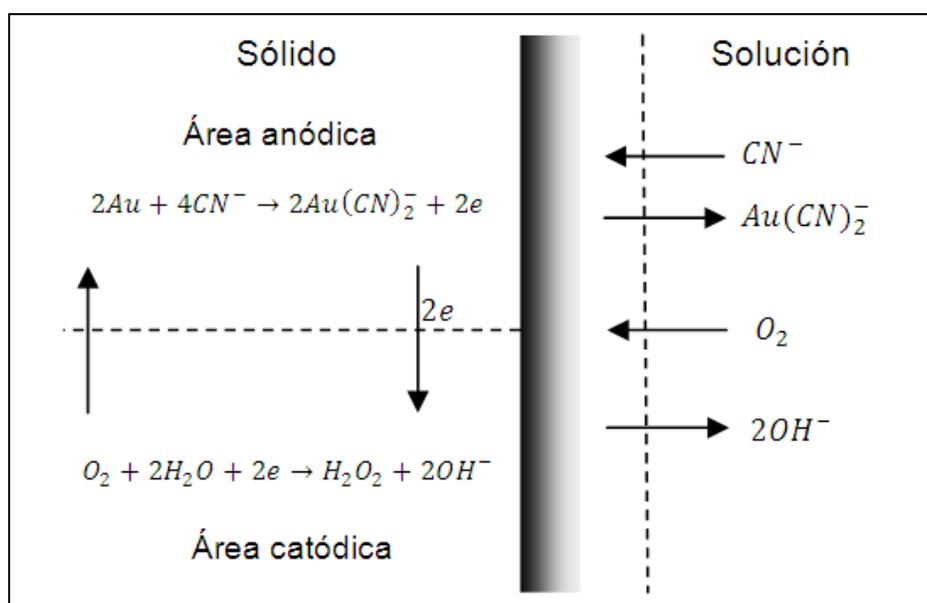


Figura 1. Representación esquemática de la celda de corrosión local a una superficie de oro en contacto con una solución de cianuro que contiene oxígeno.

La disolución del oro es una reacción heterogénea limitada por la difusión de las especies reaccionantes (O_2 y CN^-). La velocidad de disolución en soluciones de cianuro

es normalmente controlada por el transporte de masa con una energía de activación de 8-20 kJ/mol (Habashi, 1967).

Las principales ventajas de la cianuración son la selectividad para la disolución del oro y la alta estabilidad de los complejos de cianuro, la cual se ilustra en la Tabla 1. La estabilidad del ion Au (I) puede incrementarse en presencia del agente ligante apropiado, como el cianuro, cloruro y tiosulfato, formando complejos estables. La Tabla 1 lista complejos en la cual la constante de estabilidad y el potencial estándar de reducción correspondiente a la reacción de reducción.

Tabla 1. Constantes de estabilidad para la selección de complejos de Au (I). (Marsden y House, 2006; Nicol, 1987)

Complejo	β^2
Au(I)	
$Au(CN)_2^-$	2×10^{38}
$Au(S_2O_3)_2^{3-}$	5×10^{28}
$Au(CS(NH_2)_2)_2^+$	2×10^{23}
AuI_2^-	4×10^{19}
$Au(SCN)_2^-$	1.3×10^{17}
$AuBr_2^-$	10^{12}
$AuCl_2^-$	10^9

2.2 Cianuración.

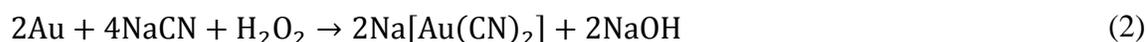
Uno de los métodos más utilizados para la extracción de oro y plata es el de cianuración, que consiste en la disolución de los metales preciosos de un mineral en una solución alcalina diluida de cianuro. A pesar de los problemas ambientales que presenta el uso del cianuro y de la gran cantidad de investigaciones sobre otros procesos de disolución menos contaminantes, actualmente, se sigue utilizando ampliamente debido a su bajo

costo y su simplicidad. (F. Nava et al, 2007). Los agentes de lixiviación más comunes utilizados en la recuperación de oro incluyen cianuro, haluros, tiourea y tiosulfato (Syed, 2012).

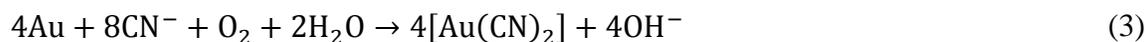
El cianuro es el más utilizado universalmente debido a su costo relativamente bajo, su gran efectividad para la disolución del oro y plata y su selectividad por estos metales. El oxidante más comúnmente utilizado en la lixiviación con cianuro es el oxígeno.

El proceso de cianuración bajo condiciones normales, involucran la acción de dos reacciones electroquímicas (anódica-catódica). Las cuales para que se lleve a cabo el proceso de disolución del oro y plata necesitan la acción oxidante del oxígeno.

La disolución del oro en soluciones cianuradas alcalinas, considerando las reacciones anódicas y catódicas, es descrita mediante las ecuaciones (Ec. 1, 2) de reacción que proceden en paralelo:



Las principales reacciones se ilustran esquemáticamente en la Figura 1, La ecuación propuesta por Elsner (Ec. 3) para la disolución de oro.



2.3 Minerales refractarios.

Los minerales de oro y plata se clasifican como refractarios cuando una porción significativa de estos metales no se puede extraer eficientemente usando métodos convencionales (Parga *et al*, 1996). La refractariedad es causado por uno o ambos de los siguientes (Fleming, 1992):

1. Encapsulación física de las partículas de oro finamente diseminadas.
2. Interferencia química por uno o más de los constituyentes de la mena con el proceso de cianuración.

El mineral dominante en la encapsulación física del oro es la arsenopirita, que presenta una fuerte asociación con el oro finamente diseminado. Así como otros minerales de sulfuro como la pirita y pirrotita. Con el fin de liberar el oro este tipo de minerales refractarios, en general es necesario oxidar químicamente los sulfuros (Fleming, 1992).

La principal causa de refractariedad se debe a la presencia de sulfuros que ocluyen a la especie de interés o a la asociación de los metales preciosos con minerales que contienen hierro, arsénico, antimonio, manganeso o silicio (Von Michaelis, 1993).

Actualmente los métodos para el tratamiento de estos minerales refractarios son la tostación, la oxidación a presión, oxidación química, oxidación bacteriana, y molienda ultrafina (Lakshmanan y Bosch, 1984; Shoemaker, R. S, 1990; Corrans y Angove, 1991).

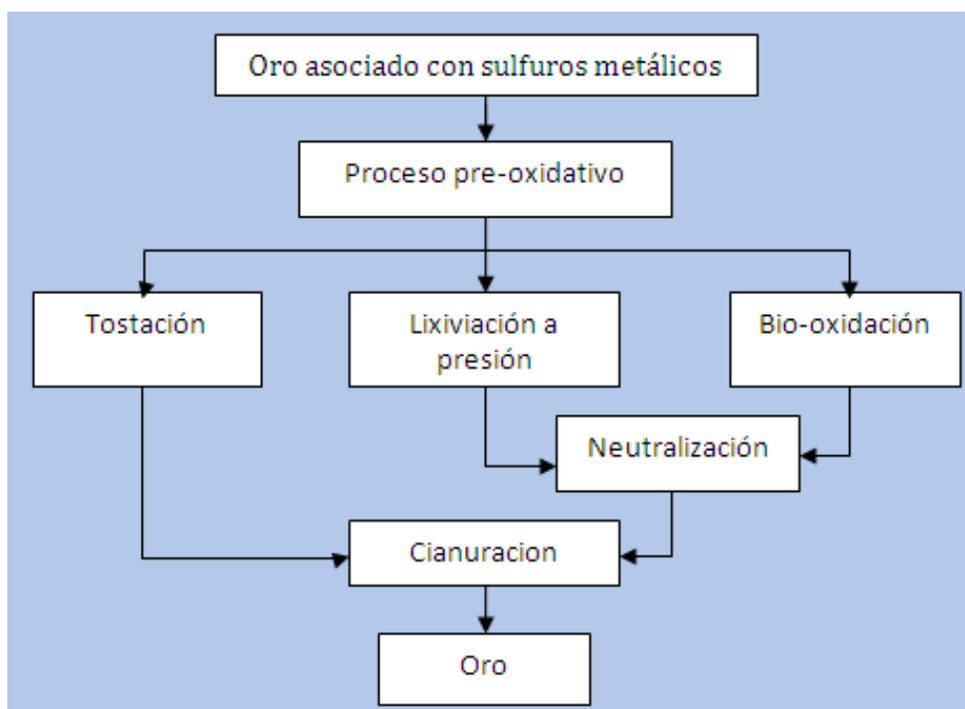


Figura 2. Diagrama de recuperación de oro.

2.4 Pre Tratamiento de Minerales Refractarios.

Para liberar al oro y plata contenidos en este tipo de minerales, es necesario un tratamiento previo de oxidación de la matriz sulfurosa, el cual permitirá el contacto de los valores metálicos con el reactivo lixivante. Entre los pre tratamientos para este tipo de minerales se encuentra la tostación, oxidación química, biooxidación y oxidación a presión.

2.4.1 Tostación

La tostación de minerales y concentrados refractarios de oro, antes de la lixiviación con cianuro, es un método alternativo que se ha empleado durante décadas. El principal objetivo de la tostación es liberar el oro íntimamente asociado a los minerales sulfurosos y telurosos, para aumentar la extracción del oro durante la lixiviación con cianuro. Esto se realiza oxidando los sulfuros a óxidos o sulfatos, o reduciendo los silicatos y óxidos a un estado metálico, con el propósito de cambiar los compuestos metálicos insolubles en otros que sean solubles en el agente lixivante; así como para volatilizar ciertas impurezas solubles que pudieran contaminar la solución cargada. También es útil para volver porosos los compuestos metálicos, y hacerlos de esta forma más fácilmente accesibles al disolvente de la lixiviación (Coronado, 2012).

En la oxidación por tostación para minerales concentrados piritosos y arsenopiritosos de oro, los sulfuros metálicos son convertidos a óxidos metálicos y dióxido de azufre. La tostación de pirita (FeS_2) en atmosfera oxidante, se obtiene hematita (Fe_2O_3).

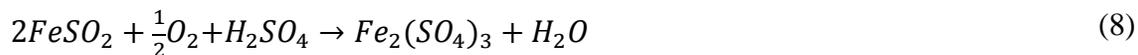
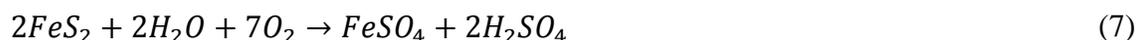


2.4.2 Biooxidación

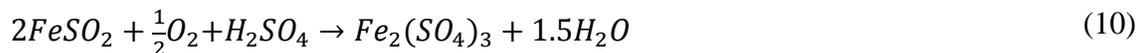
La Biooxidación es un pre tratamiento para incrementar la recuperación de oro mediante previa liberación de éste de su matriz. Actualmente, el proceso comercial de la biooxidación había sido utilizado con éxito en el procesamiento de oro. En este proceso, la bacteria cataliza la oxidación del sulfuro liberando físicamente al oro y haciéndolo disponible para la cianuración. Las bacterias *Thiobacillus ferrooxidans* y *Thiobacillus thiooxidans* están asociadas en la naturaleza a los minerales sulfurados, debido a que ambas especies son capaces de obtener energía por catálisis de la oxidación aeróbica de compuestos inorgánicos reducidos de azufre. La diferencia entre ambas especies es fundamentalmente la incapacidad de la segunda de catalizar la oxidación de hierro (II) utilizando oxígeno como último aceptor de electrones en condiciones aerobias. Por lo tanto, el oxígeno disuelto (OD) juega un papel importante en el proceso de biooxidación de minerales de oro refractarios. Estas bacterias son capaces de actuar directa o indirectamente sobre sulfuros metálicos, oxidando los sulfuros hasta sulfato y liberando consecuentemente los metales en aquellos casos en los cuales los sulfatos respectivos son solubles (P., Chiacchiarini, 2000; Ingledew, 1982).

La oxidación de los minerales sulfurados se lleva a cabo mediante la acción de bacterias, por combinación de dos mecanismos (Demopoulos, 1989):

a) Un ataque directo microbiológico a la estructura



b) Un ataque indirecto por regeneración de Fe(II) a Fe(III).



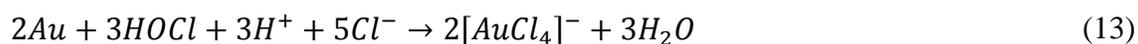
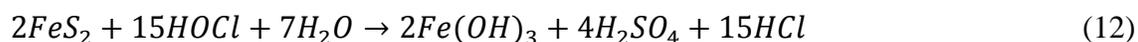
Las bacterias precisan oxígeno y CO₂ para su crecimiento y para poder oxidar los minerales. Se adaptan a valores de pH fuertemente ácidos y su actividad es más eficiente a temperaturas comprendidas entre 30 y 40 °C (Chen, 1990).

En general, en los minerales de oro, éste suele estar ocluido dentro de una matriz sulfurada (frecuentemente, compuesta por pirita y/o arsenopirita). El pre-tratamiento bacteriano permite liberar la superficie del oro para incrementar la recuperación de oro en los procesos de solubilización posteriores (como, por ejemplo, la cianuración). Este pre-tratamiento es, para determinados minerales y condiciones (D. Longhans, 1996).

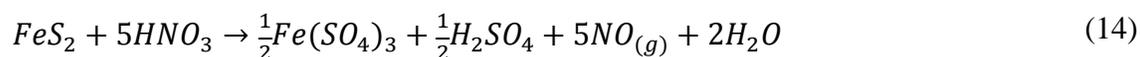
2.4.3 Oxidación química.

Existen varios métodos de oxidación química. Uno de los principales para los minerales refractarios es la cloración, empleada más para minerales carbonáceos que para minerales piríticos, ya que estos requieren condiciones de oxidación fuertes o severas (Demopoulos, 1989).

La oxidación de sulfuros por el ácido hipocloroso tiene la ventaja de la formación de sulfato en lugar de azufre elemental (Ec. 9) (Ikis et al, 2006). En una solución de ácido hipocloroso, el oro se disuelve y se forma el complejo $2[AuCl_4]^-$ de acuerdo con la Ecuación 10.



Otros dos procesos para el tratamiento de minerales refractarios de sulfuro son el proceso NITROX y el ARSENO. El Proceso Nitrox emplea ácido nítrico para descomponer la pirita y arsenopirita en sulfatos:



El proceso Nitrox trabaja a 90° C, a presión atmosférica, con tiempos de retención de 1 a 2 h, y recuperaciones del 90%.

El proceso Arseno es una variante del anterior, ya que se lleva a cabo a 5 atm de presión de oxígeno, a 80° C durante 15 minutos. En este procedimiento se generan ácidos nitrosos:



El breve tiempo de lixiviación de este procedimiento no permite la precipitación significativa de hierro, azufre, sulfatos y arsénico presentes, que permanecen en la solución, pudiéndose recuperar la plata, ya que la jarosita precipita (Demopoulos et al, 1989).

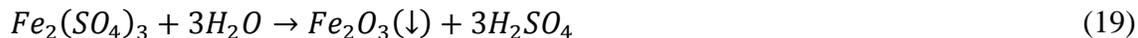
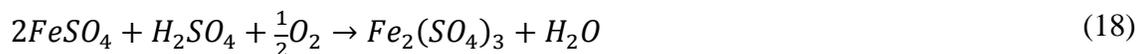
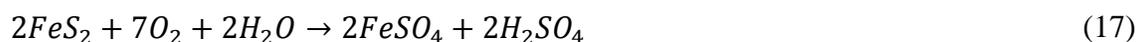
2.4.4 Oxidación a presión

En los últimos años, ha habido un cambio en los tratamientos de los minerales refractarios de oro o en los concentrados a partir del método tradicional de tostación a la lixiviación a presión. Este resultado es el resultado de dos factores: en primer lugar, los nuevos límites ambientales para la descarga de dióxido de azufre y trióxido de arsénico a la atmosfera, y en segundo lugar, el hecho de que la recuperación de oro a partir de calcina tostada es generalmente inferior a la lixiviación a presión. Este último factor es especialmente importante en el tratamiento de minerales arsenopiritosos, donde el oro con frecuencia se encuentra finamente ocluido en la matriz, por lo que no se encuentra disponible para el cianuro, aunque se produce una calcina porosa (Fleming, 1992).

El objetivo del proceso de oxidación a presión es la destrucción de los sulfuros como la pirita, marcasita y arsenopirita, liberando con ello el oro encapsulado. El oro es entonces susceptible de recuperación por el proceso de cianuración (Thomas, 2005).

Oxidación a presión en medio ácido

A temperatura superior de 175° C y un pH por debajo de 2, la oxidación de la pirita se presenta:

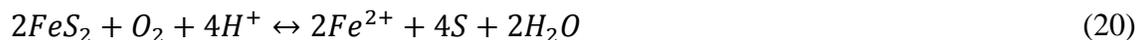


El sulfato ferroso se convierte a sulfato férrico, la Ecuación 18 es benéfica porque el sulfato ferroso consume cianuro. En este proceso la plata precipita como jarosita.

2.5 Lixiviación Oxidativa a Presión.

En este contexto, tanto la oxidación de la pirita que libera el oro de la matriz, así como la disolución del oro por el cianuro se llevan a cabo simultáneamente. Por lo que a la oxidación a presión de la pirita se realiza ya sea en medio ácido o alcalino:

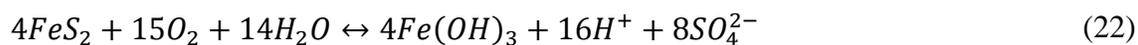
Oxidación ácida a presión



El sulfuro elemental, debe ser eliminado para evitar que forme un revestimiento sin reaccionar en las partículas de sulfuro, porque esto reduce la eficiencia de oxidación, y disminuye la extracción de oro, e incrementa el consumo de cianuro.



Oxidación alcalina a presión.



El ácido generado reacciona con las sales metálicas alcalinas en el mineral para precipitar como yeso u otras especies sulfato.

La oxidación de la pirita, hace disponible al oro para su disolución con el cianuro. Los productos de la oxidación dependiendo de las condiciones: sulfato férrico, sulfato ferroso, ácido sulfúrico, y azufre elemental. Así como la precipitación de hematita y jarositas (Fe_2O_3 , $(Fe(OH)SO_4)$) dependiendo del pH. El comportamiento de la oxidación de la pirita es determinado por consideraciones de equilibrio y cinéticas. El diagrama Eh-pH para el sistema FeS_2 - H_2O puede ser usado para determinar las propiedades termodinámicas para el comportamiento de la pirita en un sistema acuoso.

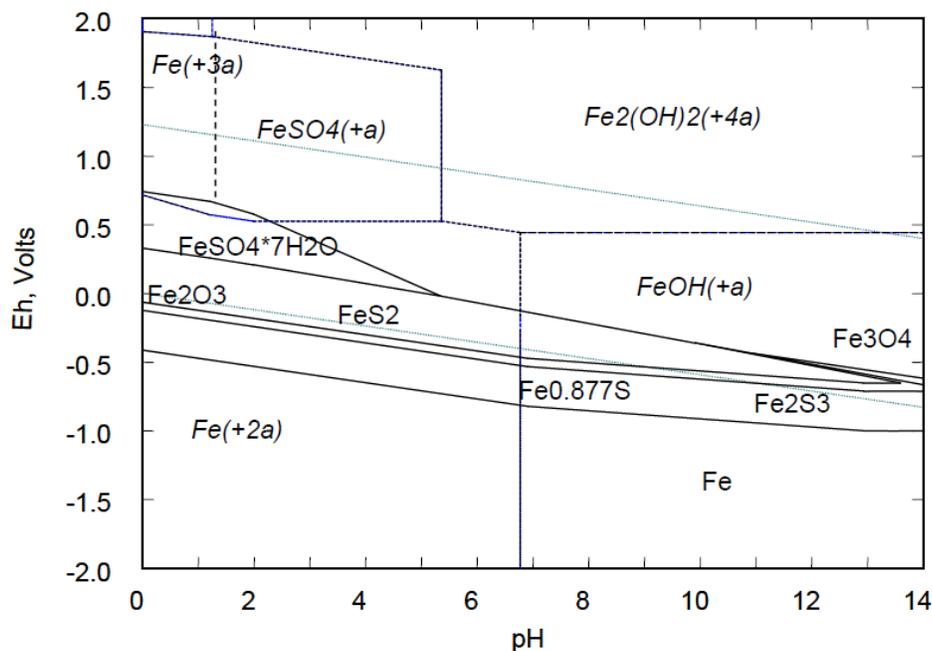


Figura 3. Diagrama Eh-pH para el sistema Fe-S, a 25° C, (Fe)=1M; (S)=1M.

2.6 Modelo cinético para la lixiviación

La lixiviación selectiva de los metales preciosos de minerales y concentrados sulfurados se adaptan al modelo de núcleo decreciente, debido que las partículas minerales son no porosas. Se ha comprobado que el movimiento del frente de reacción en una lixiviación oxidativa de un metal en partículas minerales no porosas se asemeja al encogimiento de un núcleo que contiene metal sin reaccionar, dejando en su lugar material inerte y productos sólidos formados (Sohn y Wadsworth 1979).

Las reacciones se llevan a cabo durante la lixiviación de minerales concentrados en medios cianurados son de dos tipos: óxido-reducción (redox) y complejación. Las primeras se llevan a cabo en la interfase mineral-solución, en tanto que las segundas, se localizan en el fluido. Debido a que los concentrados en sulfuros muestran una porosidad casi nula, la difusión de reactivos y productos formados así como, la reacción de óxido-reducción entre los reactivos sólidos y fluidos, se desarrollan en serie. Por otra parte, la mayoría de los concentrados contienen más del 98% de materiales inertes a la cianuración, y por eso, el paso de la reacción a través de una zona deja una capa que mantiene una estructura porosa firme (como se describe en el modelo de núcleo decreciente). El comportamiento observado es similar al tipo de núcleo decreciente (Lapidus, 1992) para una partícula de diámetro constante.

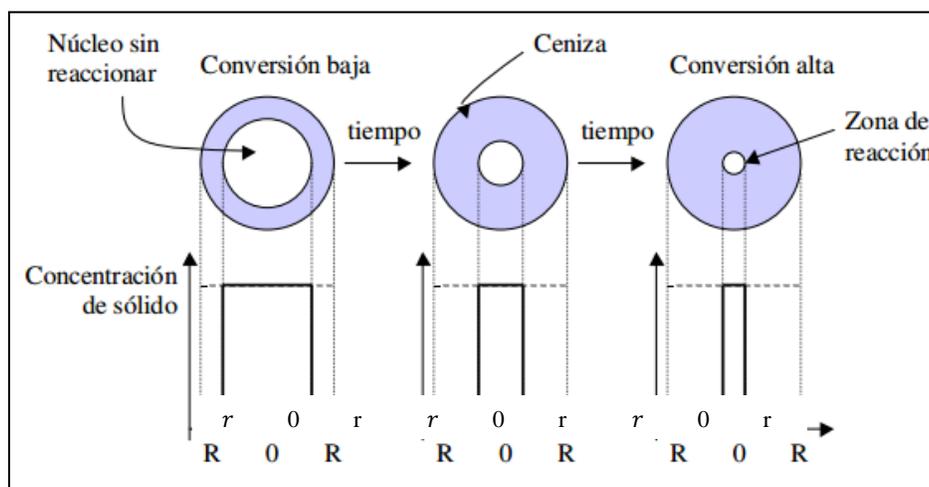


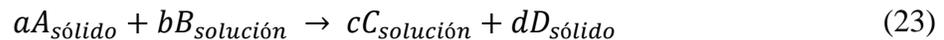
Figura 4. Modelo de núcleo decreciente.

Para partículas esféricas de tamaño constante el tiempo de lixiviación para alcanzar una conversión determinada, X , varía de acuerdo con la etapa controlante.

Para una reacción de este tipo, se consideran tres etapas que transcurren sucesivamente:

- a) Difusión del reactivo a través del seno del fluido hasta la superficie del sólido (transferencia de masa del reactivo).
- b) Reacción en la superficie.
- c) Difusión de los productos de reacción, a través de la capa porosa hasta el seno del fluido (transferencia de masa de los productos).

El modelo de núcleo decreciente en estado estacionario (Levenspiel, 2002), utilizado para reacciones heterogéneas fluido-sólido, ha sido aplicado principalmente a reacciones gas-sólido. En hidrometalurgia, en las reacciones líquido-sólido (Ec. 20), donde las partículas del mineral son no porosas, con formación de una capa de azufre sobre la superficie, se ha aplicado el modelo de núcleo decreciente.



En estos sistemas debe considerarse la geometría de la partícula, debido a que en las reacciones de oxidación y lixiviación, la superficie del sólido cambia conforme transcurre la reacción. Una expresión cinética que considera el área superficial de reacción (Sohn y Wadsworth, 1996) puede expresarse para una cinética de primer orden de la siguiente forma:

$$\frac{dn}{dt} = -ACk_0k' \quad (24)$$

Donde n es el número de moles residuales en el núcleo no reaccionando, A es el área superficial del sólido, C la concentración de la solución, k' la constante de rapidez y k_0 la concentración de sitios reactivos en la superficie del sólido.

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

$$\frac{dn}{dt} = -4\pi r^2 C k_0 k' \quad (25)$$

El número total de moles n , en la partícula esférica no reaccionada

$$n = \frac{4\pi r^3}{3V} \quad (26)$$

Donde V es el volumen molar. Derivando la ecuación (26) respecto al tiempo e igualando con Ec. (25) se obtiene:

$$\frac{dr}{dt} = -V C k_0 k' \quad (27)$$

Donde r_0 es el radio inicial de la partícula, X es la fracción reaccionada, puede demostrarse que:

$$X = 1 - \frac{r^3}{r_0^3} \quad (28)$$

Derivando la Ec. (28) respecto al tiempo se obtiene:

$$\frac{dX}{dt} = -\frac{3r^2}{r_0^3} \frac{dr}{dt} \quad (29)$$

Combinando las Ec. (26), (28), (29) se obtiene:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{3Ck_l}{r_0} (1 - X)^{\frac{2}{3}} \quad (30)$$

Para las condiciones de que $X = 0$ cuando $t = 0$, la Ec. (30) puede integrarse a concentración constante para obtener la ecuación cinética de núcleo decreciente para control por reacción en la superficie para partículas esféricas.

$$1 - (1 - X)^{1/3} = k_r t \quad (31)$$

Donde (32)

$$k_r = \frac{k_s C_i^n}{\rho r_0}$$

Un desarrollo similar al anterior, considerando la difusión a través de una capa límite constante de espesor δ , en la interfase que retrocede, incluyendo un factor estequiométrico σ y la difusividad del sistema D , a partir de la Ec. (26), se expresa como:

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{4\pi r^2 D}{\sigma \delta} C \quad (33)$$

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

$$1 - \frac{2}{3}X - (1 - X)^{2/3} = k_d t \quad (34)$$

Donde

$$k_d = \frac{6D_e C_i^n}{\rho r_0^2} \quad (35)$$

Si la cinética no concuerda con estos modelos, obedecería una cinética de control mixta entre el control por reacción y difusión. Si la velocidad es controlado por cinética mixta, es decir, por control por difusión a través de la capa de productos y por reacción química.

$$\left[1 - (1 - X)^{1/3}\right] + B \left[1 - \frac{2}{3}X - (1 - X)^{2/3}\right] = k_m t \quad (36)$$

Donde X es la fracción reaccionada, k_r es parámetro cinético para control por reacción química, k_d parámetro cinético para control por difusión en la capa de productos, k_m parámetro cinético para control mixto, t tiempo de reacción (min), k_s constante de velocidad de la reacción química, r_0 radio de la partícula, D_e coeficiente de difusión efectiva, n es el orden de reacción respecto a la disolución de oro.

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

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (37)$$

El valor de E_a puede derivarse de la Ecuación 14. Para reacciones químicas controladas, el valor de E_a es grande, típicamente más alto que 40 kJ/mol, mientras que para las reacciones controladas por transporte de masa la E_a es pequeño entre 5 y 20 kJ/mol (Marsden, 2006). El control del proceso puede determinarse mediante el efecto de las condiciones tales como: temperatura, tamaño de partícula como se muestra en la Tabla 2.

En procesos sólidos-fluido controlados por la reacción química, la energía de activación es superior a 40 kJ/mol (>10 kcal/mol) mientras que en control por transporte se obtienen valores inferiores a 20 kJ/mol (<5 kcal/mol). Energías de activación comprendidas entre 20 y 40 kJ/mol indican regímenes de control mixto (Ballester, 2003).

Tabla 2. Valores típicos de E_a para reacciones fluido-sólido.

Factor	Control por reacción en superficie	Control por difusión	Control por transferencia de masa
Incremento en flujo de fluido.	No afecta	No afecta	Velocidad incrementa
Cambio de temperatura	40-400 kJ/mol	5-20 kJ/mol	5-20 kJ/mol
Tamaño de partícula	---	Tiempo de reacción proporcional al tamaño ²	Tiempo de reacción proporcional al tamaño ⁿ donde $1 < n < 2$.

La Tabla 3 muestra algunos valores de la energía de activación de los procesos en la metalurgia extractiva.

Tabla 3. Energía de activación en procesos en metalurgia extractiva.

Proceso	E_a	Etapas limitadas por la velocidad
Disolución de oro		
-Atmosférica	8-20	Transferencia de masa para O_2 o CN^-
-Intensiva (alto CN, O_2)	60	Reacción química
Adsorción de oro en carbón activado.	11-16	Control por difusión en la capa de productos.
Precipitación con zinc	13-16	Transferencia de masa
Oxidación de sulfuro	30-70	Reacción química (baja T) Transferencia de masa de O_2

INVESTIGACIONES RELACIONADAS

Para minerales refractarios, los cuales no permiten extracciones de oro y plata, González Anaya et al, (2012) aplica un pretratamiento oxidativo empleando ozono en medio ácido a un concentrado antes de la cianuración. Este pretratamiento incremento del 10 al 23% de extracción de oro. Otros autores (Eleazar Salinas et al, 2004) han empleado ozono para oxidar minerales refractarios, que permite mejorar el grado de cianuración de los minerales considerados refractarios. Realizaron cianuración a minerales pre oxidados con ozono y sin oxidar, compararon la disolución de oro y plata con cianuro de minerales con y sin preoxidación. Sus resultados mostraron un incremento del 53% y 10.8% de disolución de oro y plata por tiempos de cianuración de 72 horas. También estudiaron las partículas del mineral cianurado con y sin preoxidación y observaron alteraciones en la estructura de la partícula pre oxidada, asumieron que la alteración fue causada por la oxidación del ozono, que fue capaz de generar sitios activos, cavidades y porosidad por donde el cianuro penetra con mayor facilidad y compleja con mayor resultado Au y Ag encapsulado en la partícula de pirita.

Limpo (1997) realizó un estudio sobre la lixiviación de la esfalerita a presión en solución de cloruro de amonio, encuentra que la disolución de zinc sigue el modelo de núcleo sin reaccionar por control mixto. Este modelo se aproxima a valores experimentales hasta del 95% de la disolución. En la lixiviación oxidante con oxígeno de la esfalerita en soluciones de cloruro de amónico en presencia de ion cúprico, simultáneamente a la disolución de cinc, se produce amoníaco. Los resultados evidencian que se produce la oxidación de una pequeña parte del azufre elemental formado en la lixiviación. Estos resultados ponen de manifiesto la escasa contribución relativa que la oxidación del azufre tiene frente a la oxidación de la pirita.

Elorza Rodríguez et al. (2006). estudiaron el uso del ozono como pretratamiento oxidante para minerales de oro y plata refractarios. Utilizan un reactor agitado con agua

saturada con ozono, durante 15 minutos, posteriormente realizan la cianuración convencional. Muestran incremento en la recuperación de oro. Este incremento se debe a la modificación de la matriz de la pirita que permite lixiviar los metales preciosos por el cianuro. Dependiendo del tamaño y la mineralogía del oro y especies de plata, el pretratamiento con ozono pueden ser considerados como una opción prometedora para el tratamiento de minerales refractarios de oro y plata.

El comportamiento de las especies minerales (pirita, arsenopirita, esfalerita) durante la lixiviación oxidativa a presión ha sido estudiado por Parga et al (2007). Este proceso lleva a la disolución/destrucción y subsiguiente liberación de oro y plata para su posterior cianuración. Estos estudios mostraron que la disolución de oro y plata está fuertemente ligada a la capacidad complejante del ion cianuro y las propiedades del oxígeno molecular disuelto. La cinética de extracción de oro para este proceso de lixiviación a presión simultánea está fuertemente dependiente de tamaño de partícula, concentración de cianuro, temperatura y pH.

Valenzuela et al (2012) realizaron lixiviación y oxidación a presión simultáneamente a un mineral sulfuroso refractario de oro. Los resultados mostraron que la cinética de extracción de oro está controlada por la difusión de los productos. Con energía de activación de 38 kJ/mol, especulan que la velocidad de disolución puede involucrar reacción en la superficie.

Un modelo basado en el núcleo decreciente para simular el comportamiento de la cianuración de plata de una fase mineral, ha sido desarrollado por Luna Sánchez (2003). Mostraron que la solubilidad limitada del producto, desempeña un papel importante en la cinética de lixiviación y está fuertemente afectada por la concentración de cianuro.

López (2012) realizó un estudio de la lixiviación a un concentrado de oro con el sistema de tiosulfato. La lixiviación se realizó en lotes por tanques agitados. López observa buen ajuste de los datos de extracción de oro al modelo de núcleo decreciente cuando la

etapa es la difusión, lo que confirma que probablemente se generó una capa porosa de óxidos de hierro.

Coronado (2012) lixivió con cianuro un concentrado refractario de oro y plata, obtuvo extracciones del 34% de oro y 40% para la plata. A este mineral se oxidó mediante tostación a 600° C durante 4 horas, posterior cianuración de 20 horas, donde las mayores recuperaciones del 50 y 61% de oro y plata respectivamente.

Rusanen (2012) realizó pruebas bach para la oxidación a presión de concentrados de pirita-arsenopirita, observo que la oxidación mejora con el aumento de la temperatura y presión de oxígeno, y estos están relacionados con el oxígeno disuelto. Cuanta más alta es la temperatura y la presión más rápida es la oxidación (30-90 minutos). La presión de oxígeno es más importante, es posible que el efecto de la temperatura no se muestre claramente debido a que se vincula con el oxígeno disuelto.

La *Acidithiobacillus ferrooxidans* ha sido utilizada para la oxidación de pirita, Gleisner (2006) la utilizo en pruebas bach, y sugiere que la oxidación de la pirita es por mecanismo indirecto, es decir, la bacteria oxida el Fe^{2+} en presencia de oxígeno a Fe^{3+} , el cual posteriormente oxida a la pirita. A pH altos se incrementa la precipitación de óxidos sobre la superficie de la pirita la cual inhibe la oxidación.

Saba (2011) realizó un estudio de pretratamientos que permitan optimizar la disolución de oro y plata de minerales refractarios. Los pretratamientos consistieron en lixiviar con agentes oxidantes (HCl, H₂SO₄, FeCl₃, HNO₃). Por análisis factorial encontraron al cloruro férrico y al ácido sulfúrico como los reactivos más eficaces como pretratamiento, incrementaron la disolución de oro de 54.7 a 82% y del 37.4 a 81.6% de plata.

Mehdi Ghobeiti *et al* (2012), realizaron oxidación y lixiviación simultanea para extraer oro de un mineral refractario, usaron una solución de cloruro/hipoclorito, obtuvieron

una recuperación de oro del 82% en 2 horas. Muestran que la disminución de la recuperación de oro se debe al recubrimiento de la superficie de la pirita por $Fe(OH)_3$.

La cinética y los mecanismos de oxidación de la pirita se han estudiado ampliamente con el fin de entender y controlar la reacción en el procesamiento de minerales, extracción de metales, entre otros procesos (Brown, 1989). La descomposición de la pirita en soluciones alcalinas permite la neutralización del ácido formado durante la reacción de oxidación y mantiene una condición de pH favorable para la precipitación de hierro. Se ha encontrado que la velocidad de oxidación de la pirita es afectada por el reactivo utilizado para controlar el pH. Entre estos reactivos, particularmente el carbonato de sodio y bicarbonato mejoran efectivamente la descomposición de la pirita en soluciones aireadas.

Altos niveles de oxidación de la pirita y arsenopirita, así como altas recuperaciones de oro, en comparación con los observados en soluciones de NaOH se han reportado en oxidaciones a presión de concentrados de oro refractario. Muchos autores observaron un aumento en la tasa de oxidación de pirita con el aumento de pH, reactivo concentración, y de la temperatura. Algunos autores han observado un incremento en la tasa de oxidación de la pirita con el incremento del pH, concentración de reactivo, temperatura (Caldeira, 2003; Brown, 1989; Ciminelli, 1995a,b; Lawson, 1982).

En la oxidación alcalina, la composición de la solución tiene una influencia significativa en la naturaleza de los productos de oxidación de la pirita. En medio de hidróxido la hematita es la principal fase con pequeñas cantidades de ferroxita, en medio de carbonato, el constituyente principal es ferrehidrita e hidróxido de hierro. En presencia de iones de calcio, resultados indicaron que el carbonato de calcio precipitado en la superficie de la pirita se oxida en una cantidad que aumenta cuando el sistema se abre a la atmósfera (Caldeira, 2003).

CAPÍTULO 3

METODOLOGIA

3.1 Desarrollo Experimental

3.1.1 Muestreo y análisis granulométrico

Se realizó un análisis granulométrico en seco a 1 Kg. del concentrado sulfuroso, utilizando las mallas Tyler números 100, 150, 200. La fracción de la malla Tyler -200 se utilizó para las pruebas de lixiviación.

3.1.2 Caracterización de la muestra.

La caracterización del concentrado nos brindara información sobre su mineralogía y composición. La caracterización del concentrado fue realizada por técnicas de microscopía electrónica de barrido (MEB), difracción de rayos X (DRX), espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS), espectroscopía de absorción atómica (AA), y ensayos al fuego.

La identificación de las principales especies minerales que contiene el concentrado se utiliza la difracción de rayos X (DRX). El cambio de la superficie del mineral debido al proceso de la lixiviación oxidativa a presión es de interés, por lo cual se realizó microscopia electrónica de barrido (SEM) para observar los cambios de la superficie de las partículas. Complementando el SEM, se usara el EDS para el contenido puntual de las muestras.

La espectroscopía de absorción atómica se realizó para conocer el contenido elemental de otros metales como hierro y cobre en los concentrados, así como para los valores metálicos en las soluciones ricas de lixiviación. El contenido metálico en el concentrado se determinó por ensayos al fuego, tanto para determinar la ley, así como contenido de oro y plata de los sólidos antes y después de la lixiviación.

3.1.3 Pruebas de lixiviación en condiciones ambientales

Las pruebas de lixiviación convencional se efectuaron en un reactor de vidrio de 0.5 litros implementado con de agitación, sistema de calentamiento y un potenciómetro. Este equipo experimental se ilustra en la Figura 5.

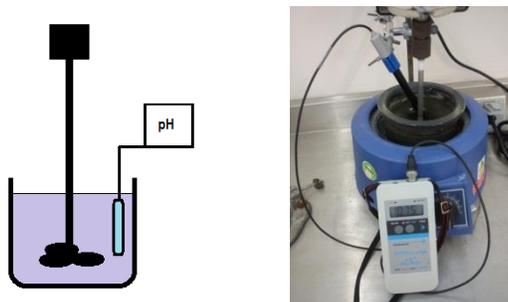


Figura 5. Equipo experimental para pruebas de lixiviación convencional a condiciones ambientales.

Las pruebas consistieron en la lixiviación de una pulpa de 20% peso de sólidos, con concentración de cianuro del 0.4% en peso, aun pH superior a 11. El procedimiento para realizar la lixiviación a condiciones ambientales, consistió en la preparación de la pulpa y ajuste del pH, esto con la finalidad de evitar la formación de HCN tras la adición del NaCN. La velocidad de agitación para evitar los efectos de transporte de masa se estableció a 600 rpm. Las pruebas realizadas a tiempos definidos de 3, 6, 12, 24, y 48 horas, se determinó el cianuro libre con el objetivo de mantenerlo constante. A cada prueba realizada se cuantificó el oro y plata tanto de la solución rica como al residuo sólido, mediante las técnicas de absorción atómica y ensaye al fuego respectivamente.

3.1.4 Pruebas de lixiviación oxidativa a presiones moderadas

Las pruebas de lixiviación a presión se efectuaron en un reactor de acero inoxidable (Parr 4050, Figura 6) de 1 litro de capacidad, provisto de sistema de calentamiento y control de temperatura (Controller 4848), sistema de inyección de gas (oxígeno) a presión y manómetros, sistema de enfriamiento para control de temperatura, medidores de presión, agitador con tacómetro digital. Este equipo experimental se muestra en la Figura 7.

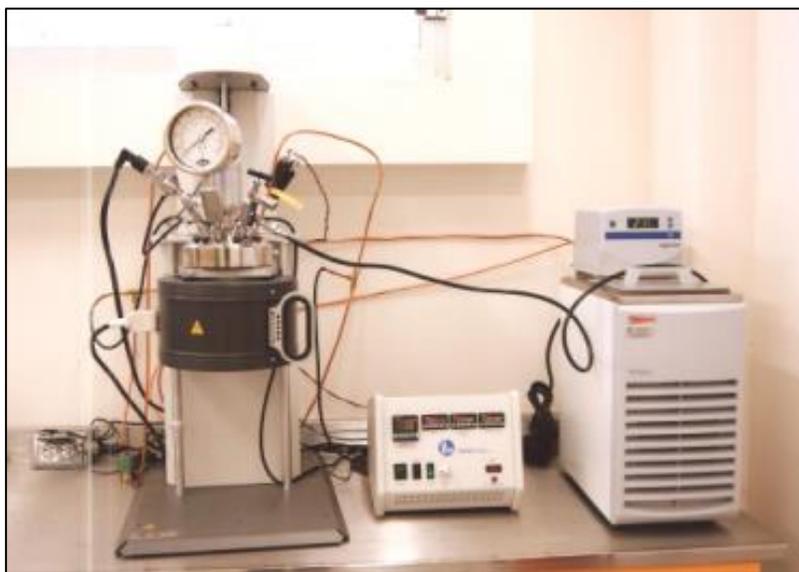


Figura 6. Reactor a presión Parr 4050 y controlador 4850.

En todas las pruebas se lixivió una pulpa al 20% de sólidos, con pH ajustado con hidróxido de calcio (cal comercial) superior a 11. Se precalentó la solución a la temperaturas predeterminadas, se ajusta la presión de oxígeno en los manómetros del tanque de oxígeno, posteriormente se adicionaron los reactivos. Inmediatamente se presurizó el reactor a la presión determinada, con agitación de 600 rpm. El tiempo de las pruebas es de 90 minutos. Una vez terminada la prueba se suspende la agitación y se despresuriza el reactor. Se filtra la solución rica y el residuo sólido se lava con agua corriente, ambos para posterior análisis químico.

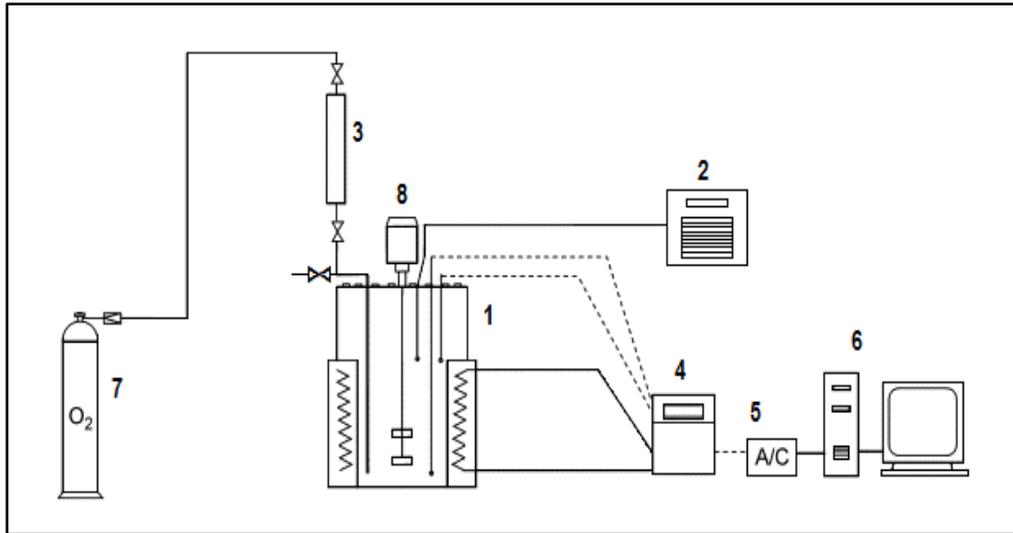


Figura 7. Equipo experimental para las pruebas de lixiviación oxidativa a presión.

- 1) reactor a presión, 2) enfriador, 3) regulador presión, 4) control de temperatura, 5) alimentación de corriente, 6) computador, 7) tanque de oxígeno.

Las pruebas de lixiviación a presión para mostrar el efecto de la temperatura, presión, concentración de cianuro y el tamaño de partícula sobre la extracción de oro, se efectuaron bajo las siguientes condiciones:

Tabla 4. Parámetros en la pruebas de lixiviación a presión

[NaCN]	0.4, 0.6, 0.8 %
[T]	45, 55, 75 °C
[P]	0.5, 0.8 1.1 MPa
[tamaño]	100, 150, 200, -200 Malla Tyler.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSION

4.1 Resultados de caracterización.

Los resultados de la caracterización indicaron la presencia de pirita (FeS_2) como principal especie mineral, así como cuarzo. Los ensayos al fuego y análisis químicos muestran que el mineral tiene un contenido de oro, plata y otras especies elementales que se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5. Composición de la muestra.

Porcentaje en Peso, %							g/t	
As	S	Cu	Zn	Fe	Pb	Otros	Au	Ag
0.17	34.23	2.15	4.11	32.75	3.31	23.28	42.16	3932

Los análisis de DRX, SEM y EDS confirman la presencia FeS_2 y SiO_2 como principales especies, sin embargo, se encuentra presente la FeAsS como se muestra en el difractograma de la Figura 8, la Figura 9.

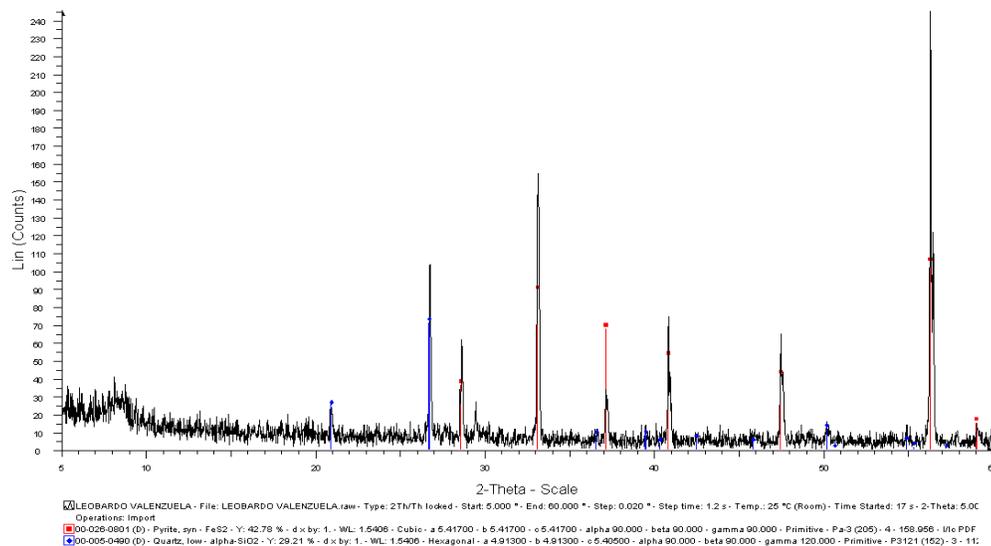


Figura 8. Resultado de Difracción de rayos X de la muestra.
 El difractograma indica la presencia de pirita y cuarzo, FeS_2 y SiO_2 respectivamente.

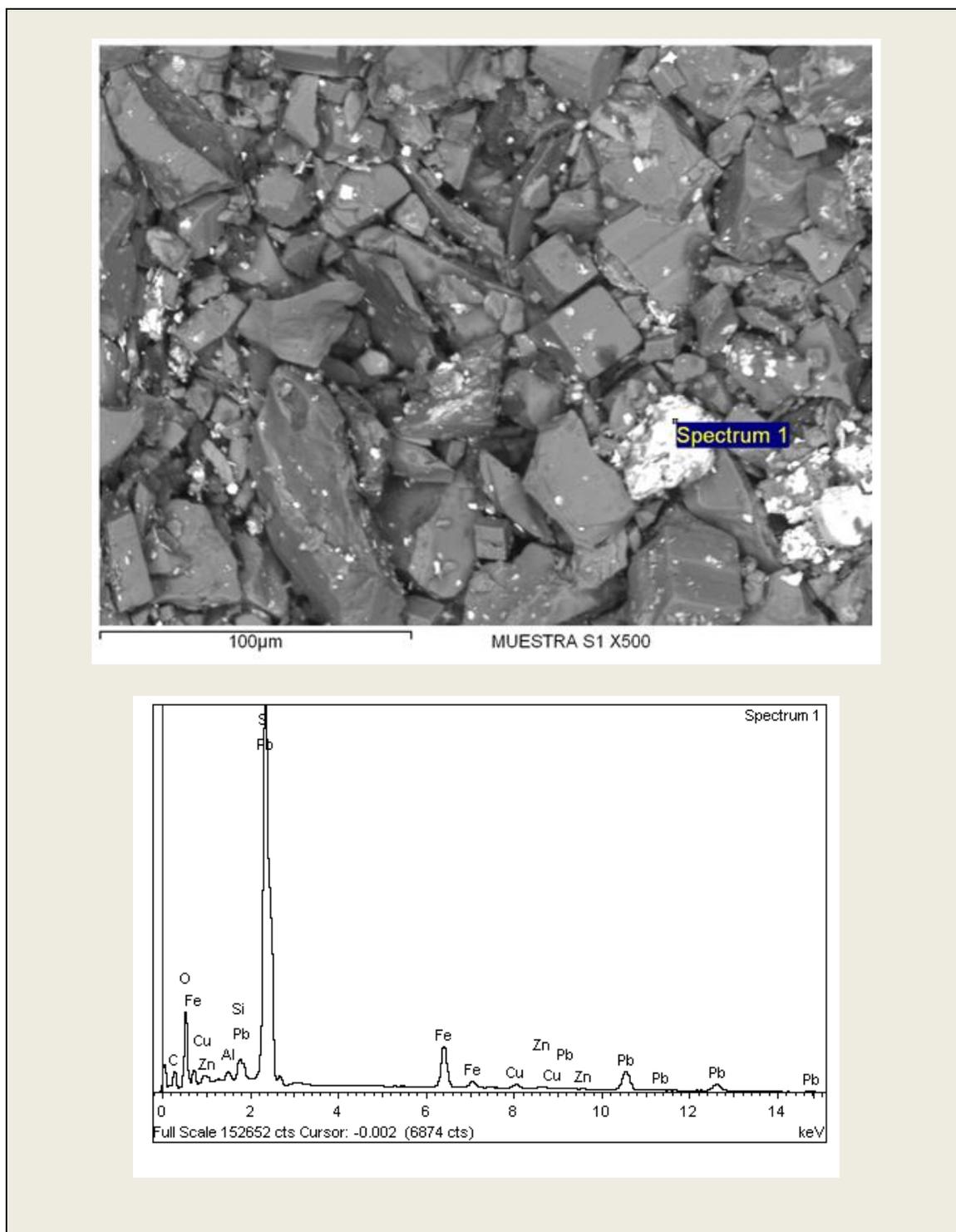


Figura 9. Imagen de SEM y EDS para un punto de la muestra.

4.2 Resultados de análisis granulométrico.

El análisis granulométrico del concentrado principal muestra que la mayoría es polvo (menor a 74 μm) lo que representa cerca del 80%. Así mismo, se observa que aunque la ley para esta fracción es la más baja, su contenido metálico es mayor debido a la distribución de las fracciones de tamaños (Fig. 10 y 11).

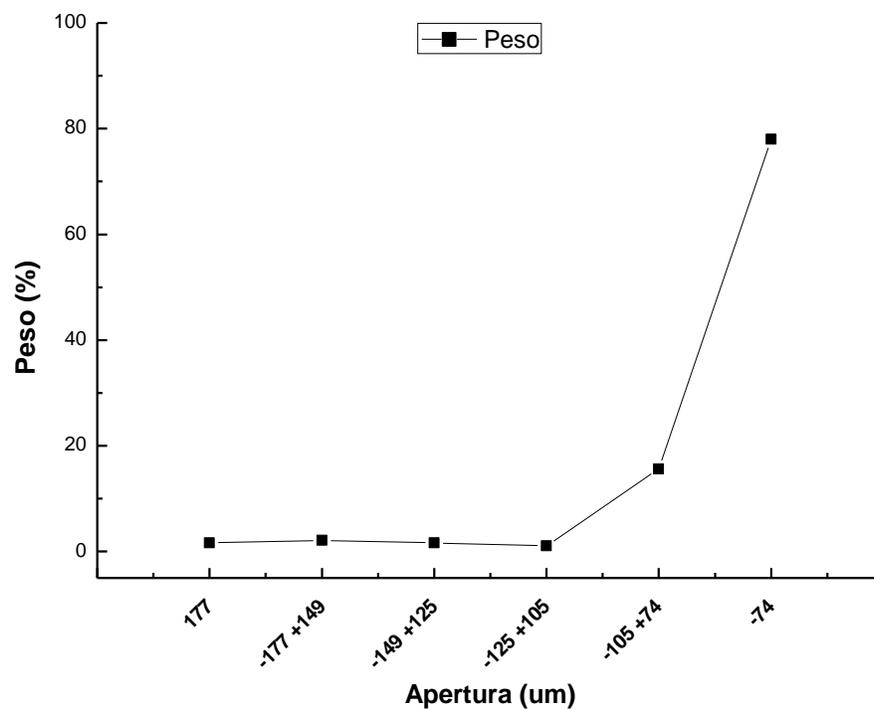


Figura 10. Distribución de tamaños en porcentaje en peso.

La Figura 11 muestra la distribución del oro, el mayor contenido está en la fracción más fina (menor a 74 μ m) debido a la distribución en peso de esta fracción.

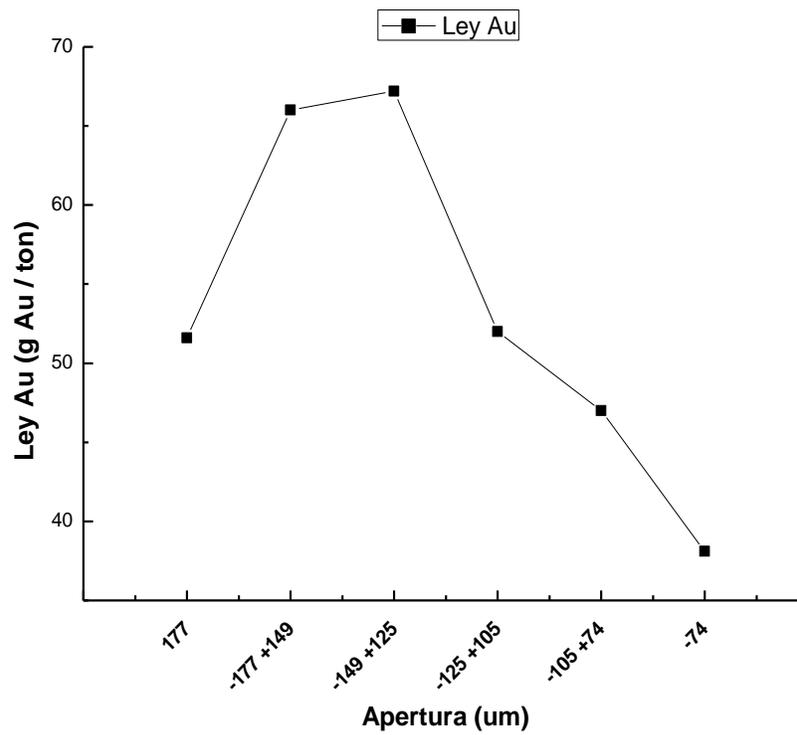


Figura 11. Ley de oro para cada fracción de tamaño.

4.3 Resultados lixiviación convencional a condiciones ambientales.

Las pruebas de lixiviación convencional a condiciones ambientales mostraron bajos porcentajes de extracción. Estas pruebas se efectuaron en base a las siguientes condiciones: solución de 20% en sólidos, concentración de cianuro del 6%, pH mayor a 11 (CaO), tamaño de partícula de -200 mallas y tiempo de lixiviación de 48 horas.

En la Figura 12 se muestran los resultados de extracción de oro de la lixiviación convencional en condiciones ambientales. Se observan porcentajes de extracción menores al 50%. La baja extracción de oro revela las características refractarias del concentrado.

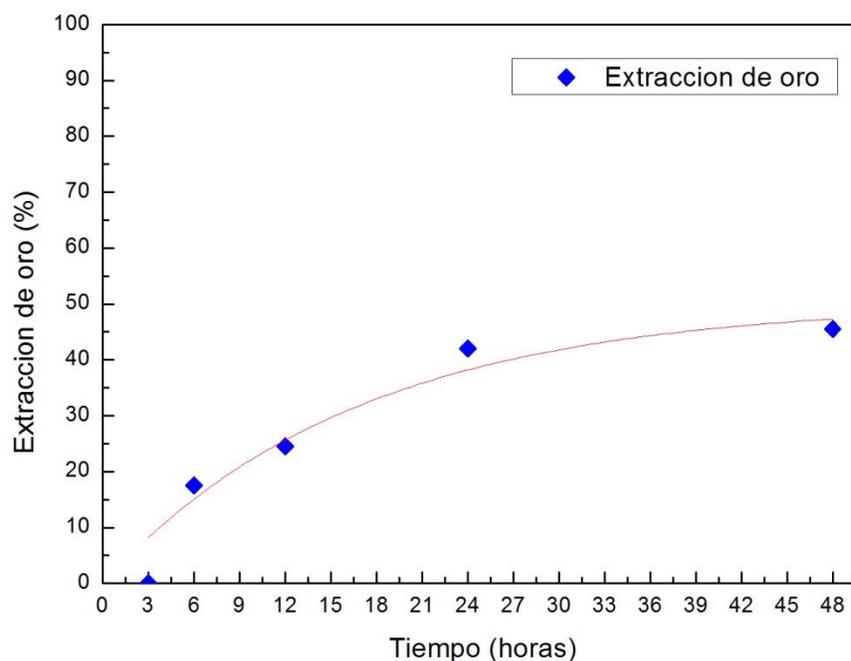


Figura 12. Extracción de oro por lixiviación convencional a 0.6% de NaCN y 20% en sólidos.

El encapsulamiento del oro y/o la diseminación de las partículas de oro en el mineral fueron las principales causas de la refractariedad. La concentración constante de cianuro descarta la baja extracción por presencia de cianicidas.

4.4. Resultados de pruebas de lixiviación oxidación a presiones moderadas.

4.4.1. Efecto de la temperatura y presión.

Ahora bien, las pruebas realizadas de lixiviación a presión para las condiciones descritas de temperatura y presión, arrojaron resultados de extracciones superiores al 70%. Así mismo se observa en la Figura 13 el comportamiento que describen. El porcentaje de extracción aumenta conforme la temperatura.

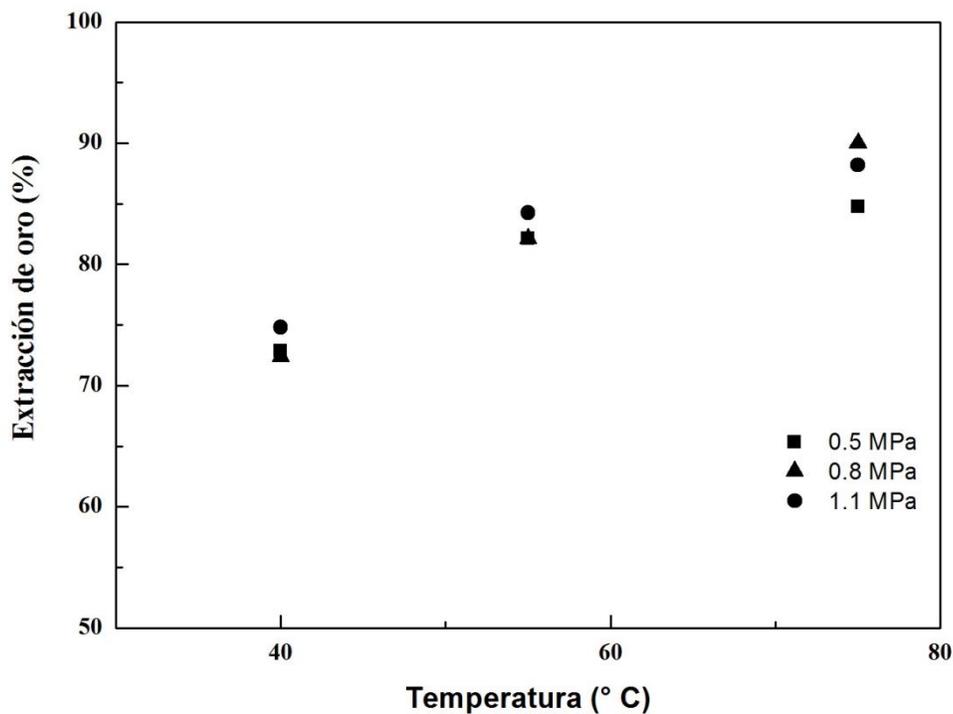


Figura 13. Efecto de la temperatura en la extracción de oro a concentración de cianuro de 0.6% en peso y 20% de sólidos.

El efecto de la presión no es significativo como la temperatura, así lo muestra la Figura 14. Se observan 2 tendencias, 1) a 40° C, el porcentaje de extracción aumenta 10% para 1.1 MPa de oxígeno sobre las demás; 2) a 55° C, el porcentaje de extracción disminuye,

probablemente por la descomposición del cianuro a cianatos, este mismo comportamiento ocurre para 75°C.

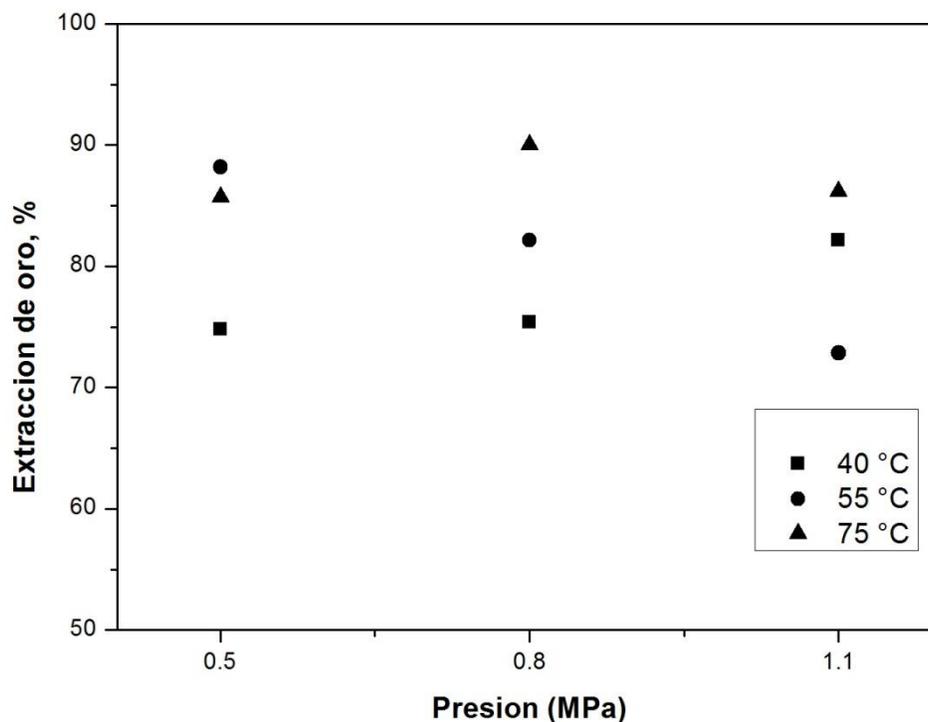


Figura 14. Efecto de la presión de oxígeno en la extracción de oro a concentración de cianuro de 0.6% en peso y 20% de sólidos.

La disponibilidad de oxígeno disuelto aumenta con la presión por lo que se esperaría el incremento de la disolución de oro, sin embargo la temperatura es factor en el oxígeno disuelto por la Ley de Henry, por lo cual se explica el comportamiento de las Figuras 13 y 14.

4.4.2. Efecto de la concentración de cianuro.

Por otro lado el efecto de la concentración de cianuro en la lixiviación, dentro del rango de 0.4 a 0.8% en peso no presenta un efecto significativo como se muestra en la Figura 15.

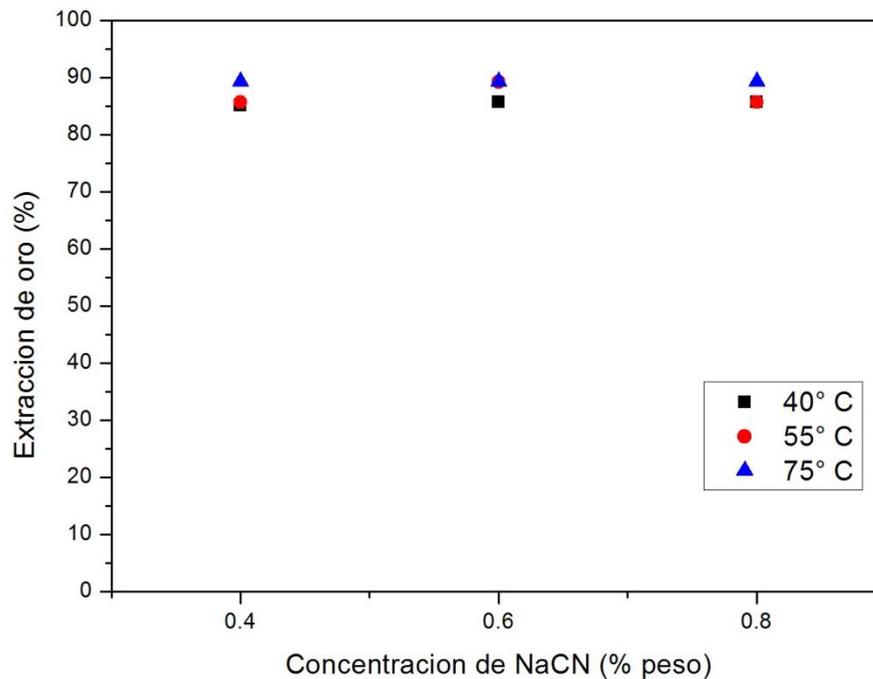


Figura 15. Efecto de la concentración de cianuro en la extracción de oro presión de 0.8 MPa y 20% de sólidos.

Aunque el incremento en la concentración de cianuro no muestra un incremento en la extracción de oro, la Figura 14 muestra la disminución de la extracción de oro con el incremento de la temperatura, por ende las concentraciones utilizadas se encuentran en exceso para disolución del oro por lo cual no se observan cambios en la extracción de oro. La concentración de 0.6% en peso de cianuro es favorable, ya que no requiere una concentración mayor para lograr porcentajes de extracción aceptable.

El aumento de la extracción de la extracción de oro en la lixiviación oxidativa se atribuye a la oxidación de la pirita, la cual libera las partículas de oro. La oxidación

causa cambios en la estructura de la pirita, estos cambios se observan realizando microscopia electrónica de barrido al residuo sólido sometido a lixiviación oxidativa. La Figura 16 muestra una partícula de pirita con cambios parciales en su estructura provocada por su oxidación.

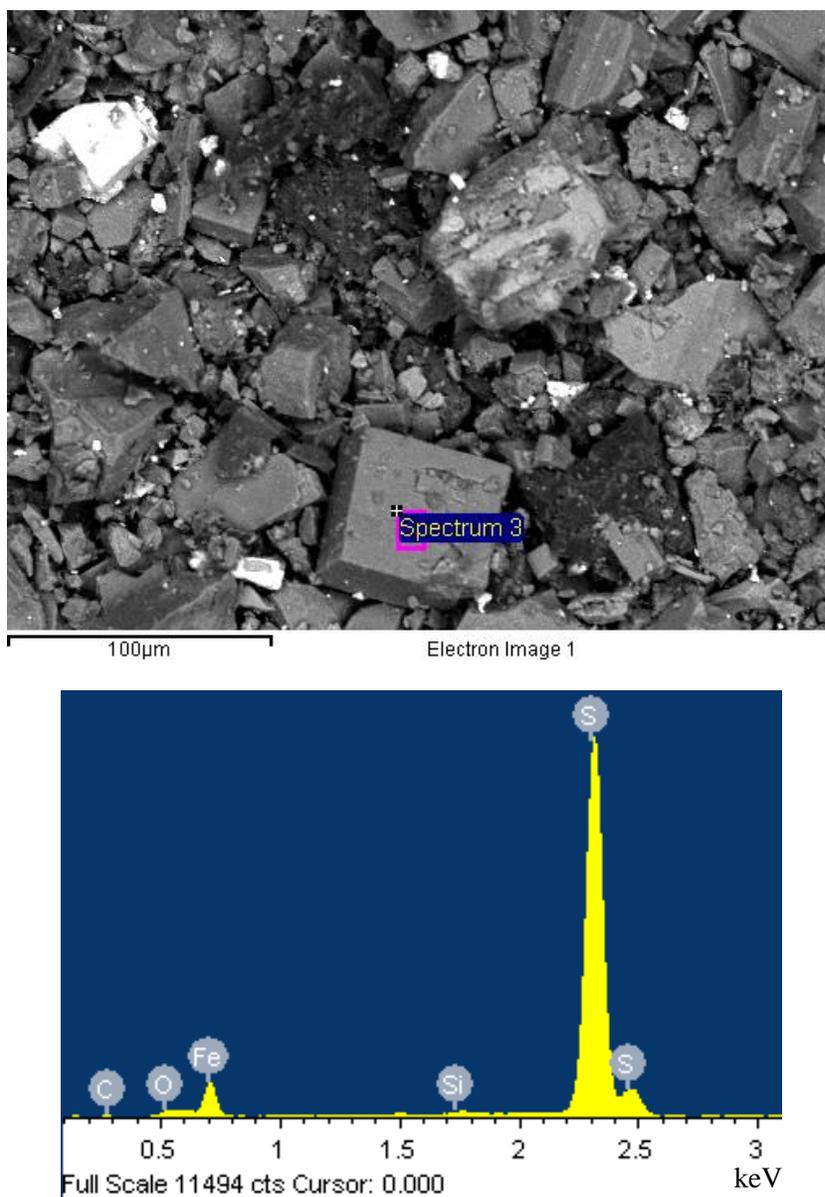


Figura 16. Imagen SEM y EDS de la muestra en la región señalada.

La Figura 17 muestra el resultado de difracción de Rayos X de una muestra del residuo sólido que fue sometida a lixiviación oxidativa a presión bajo las condiciones de 40° C y 0.8 MPa de presión durante 90 minutos, el difractograma muestra como especies principales a la pirita, hematita, cuarzo y arsenopirita. La presencia de hematita es debido a la oxidación de la pirita. La Figura 18 compara el cambio de la estructura debido a la oxidación de la superficie de la partícula.

La oxidación de la pirita a hematita resulta de la oxidación de la pirita que dependiendo de las condiciones el producto dará sulfato ferroso, sulfato férrico ácido sulfúrico, así como la precipitación de la hematita.

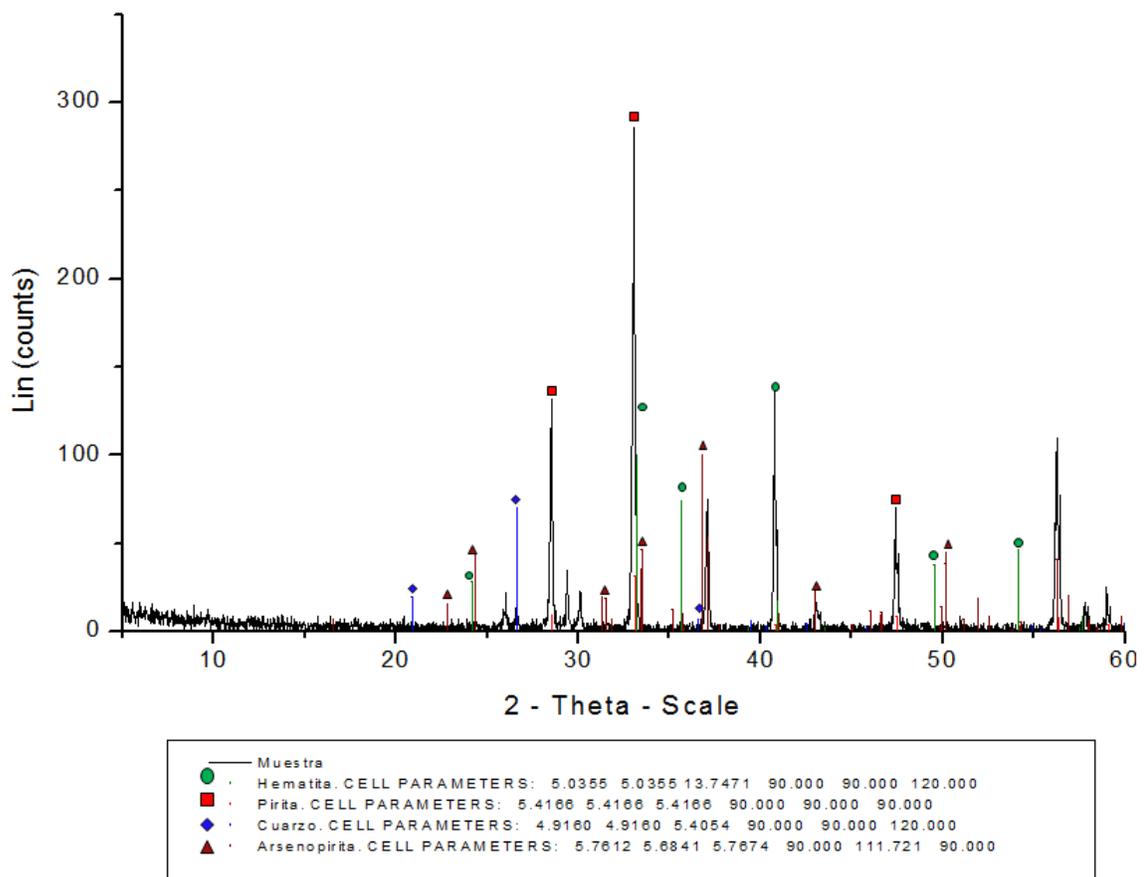


Figura 17. DRX de muestra lixiviada a presión de 0.8 MPa, 40 °C y 0.6 % de cianuro.

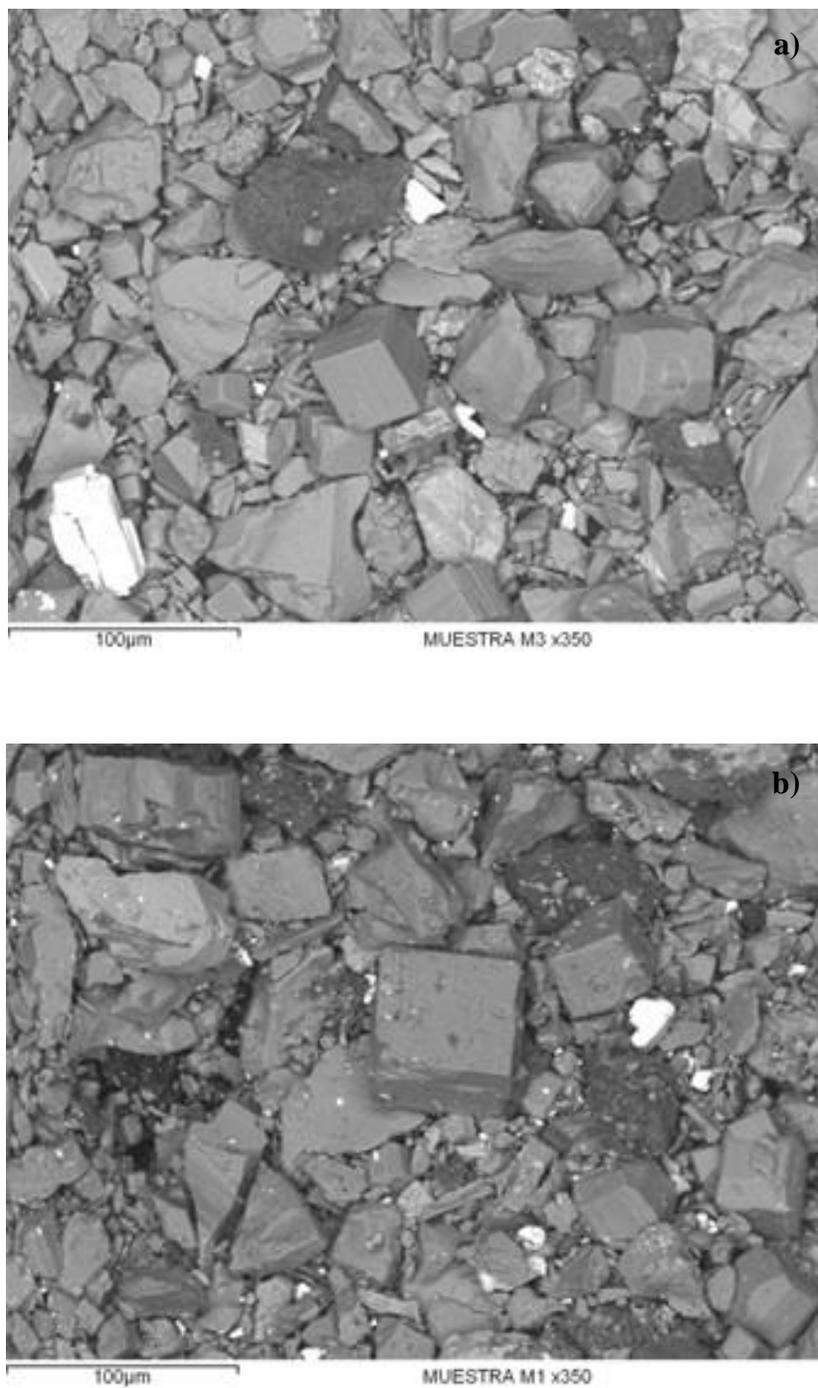


Figura 18. Imagen SEM del concentrado a) antes y b) después de la oxidación.

4.5. Cinética de extracción de oro.

Las pruebas cinéticas presentan resultados de porcentaje de extracción de oro contra el tiempo, donde las condiciones de lixiviación tales como la presión y concentración de cianuro de sodio fueron de 0.8 MPa, 0.6% en peso de NaCN respectivamente. La temperatura es una variable la cual ajustara los datos a un modelo de lixiviación. Estas pruebas se realizaron a la fracción del concentrado con granulometría de -200 mallas, con densidad de pulpa de 20% y a temperaturas de 40, 55 y 75° C.

Los resultados de extracción de oro frente al tiempo a tres diferentes temperaturas se muestran en la Figura 19. La cinética de extracción de oro aumenta con la temperatura, la velocidad de disolución es rápida a tiempos cortos, con extracciones altas, a 75° C se alcanza en 10 minutos 82% de extracción de oro, donde posteriormente la velocidad disminuye. La tendencia de la velocidad de extracción de oro tanto para 40 y 55° C es similar, pero con menor porcentaje de extracción de oro.

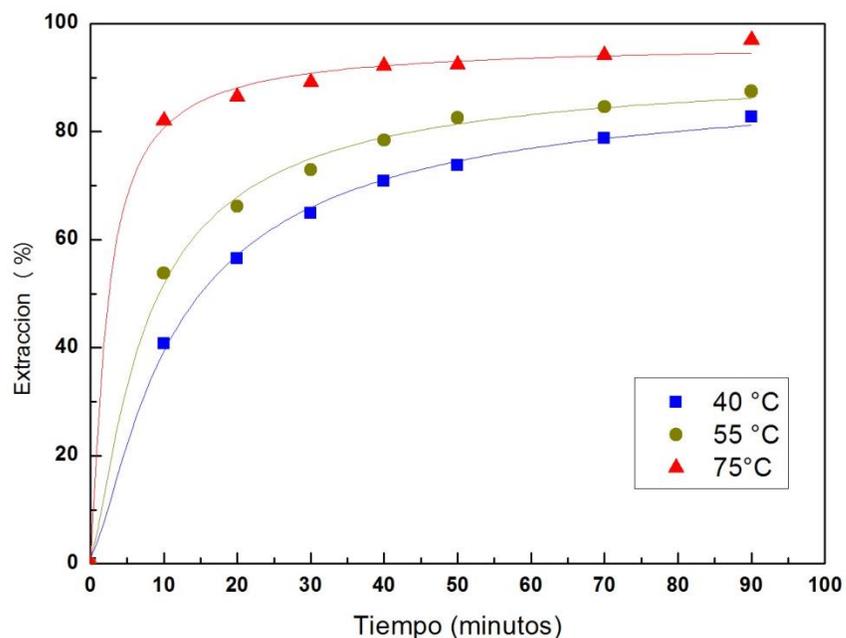


Figura 19. Extracción de oro frente a tiempo a diferentes temperaturas, a presión de oxígeno de 0.8 MPa, 0.6% en peso de cianuro.

Los resultados de la cinética de la Figura 19 se toman y se llevan al modelo de núcleo decreciente utilizando las ecuaciones 31, 34, y 36 correspondientes a los controles por reacción en la superficie, difusión a través de la capa de productos y control mixto.

En las Figuras 20, 21 y 22 se representan la fracción reaccionada (X) del oro lixiviado frente al tiempo de reacción t , para los tres controles.

La Figura 20 muestra la fracción reaccionada X por el control por reacción en la superficie frente al tiempo, donde la línea es la pendiente de la constante de velocidad k_r . Los valores de la constante k_r y su coeficiente de correlación se exhiben en la Tabla 6.

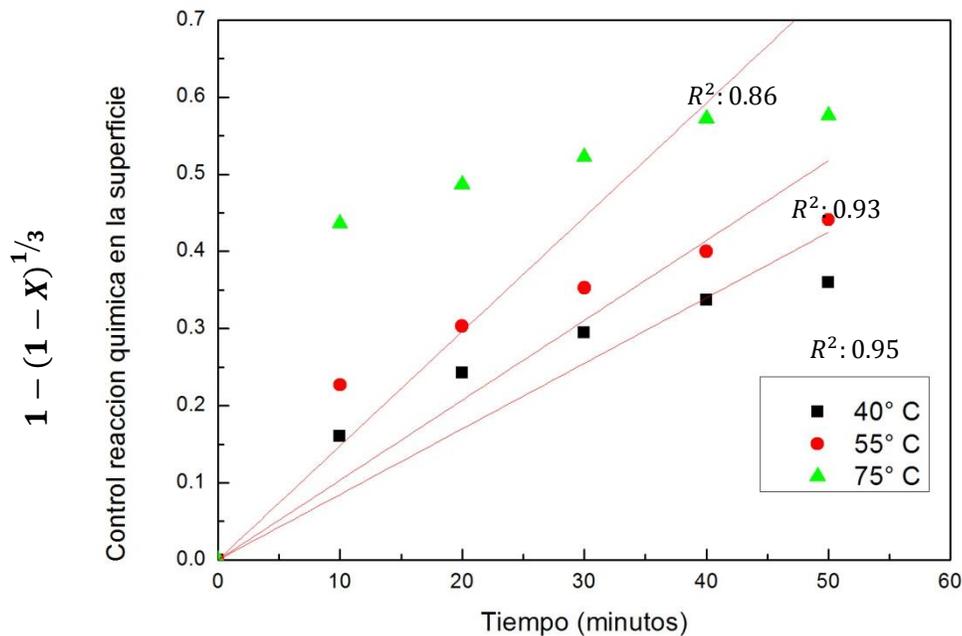


Figura 20. Representación en función del tiempo de las fracciones (X) del lixiviado de oro para el modelo por control por reacción química para diferentes temperaturas.

Tabla 6. Valores de la pendiente y coeficiente de correlación (R^2) de la Figura 20.

Temperatura (°C)	Pendiente	R^2
40	0.0085	0.95
55	0.001036	0.937
75	0.01481	0.865

La Figura 21 muestra la fracción reaccionada (X) por el control por difusión en la capa de productos frente al tiempo, donde la línea es la pendiente de la constante de velocidad k_d . Los valores de la constante k_d y su coeficiente de correlación se exhiben en la Tabla 7.

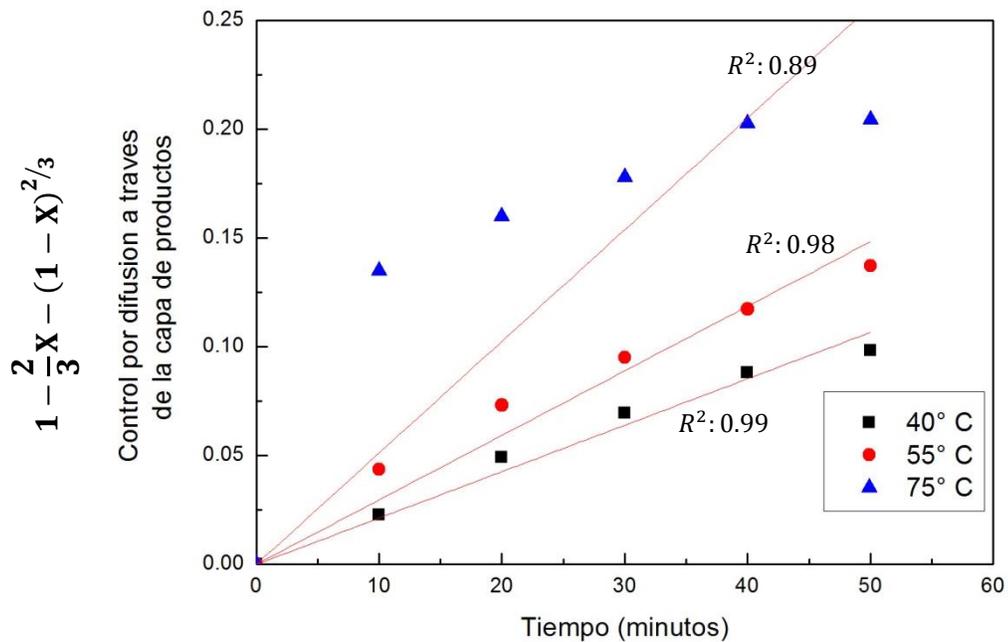


Figura 21. Representación en función del tiempo de las fracciones (X) del lixiviado de oro para el modelo de control por difusión para diferentes temperaturas.

Tabla 7. Valores de la pendiente y coeficiente de correlación (R^2) de la Figura 21.

Temperatura (°C)	Pendiente, m	R^2
40	0.00213	0.99
55	0.00297	0.98
75	0.0051	0.89

La Figura 22 muestra la fracción reaccionada (X) por el control mixto frente al tiempo, donde la línea es la pendiente de la. Los valores de la constante k_d y su coeficiente de correlación se exhiben en la Tabla 8.

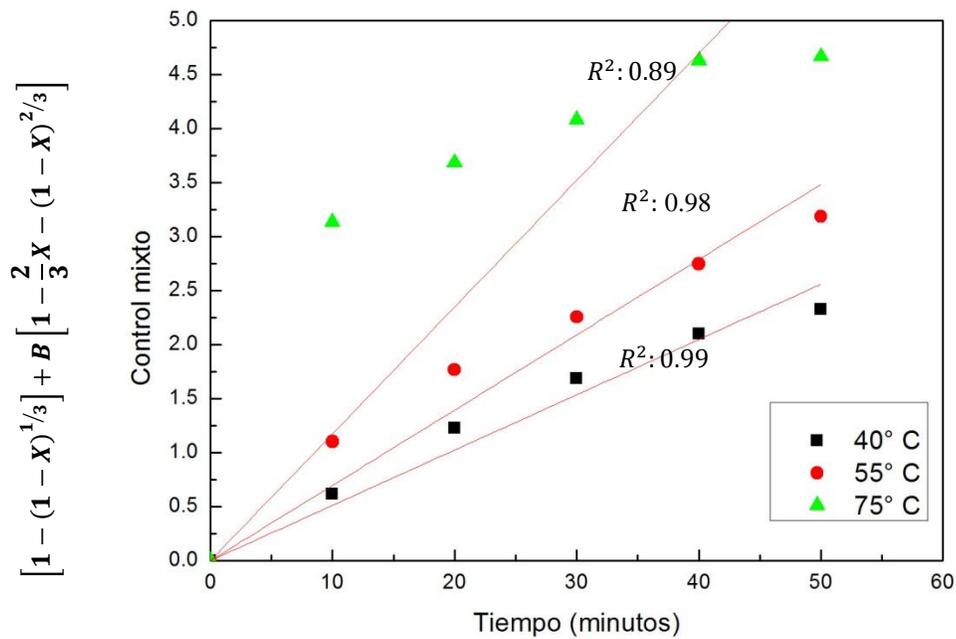


Figura 22. Representación en función del tiempo de las fracciones (X) del lixiviado de oro para el modelo de control mixto para diferentes temperaturas.

Tabla 8. Valores de la pendiente y coeficiente de correlación (R^2) de la Figura 22.

Temperatura (°C)	Pendiente	R^2
40	0.0511	0.988
55	0.0696	0.981
75	0.1174	0.893

La Tabla 9 resume los valores de los coeficientes de correlación que exhiben los resultados cinéticos de la lixiviación en el modelo cinético de núcleo decreciente para los tres tipos de controles. El control por difusión a través de la capa de productos muestra valores satisfactorios del coeficiente de correlación.

Tabla 9. Comparación de coeficientes de correlación R^2 de los datos cinéticos para los controles del modelo de núcleo decreciente.

Tipo de control	40° C	55° C	75° C
$1 - (1 - X)^{1/3}$	0.95	0.93	0.865
$1 - \frac{2}{3}X - (1 - X)^{2/3}$	0.99	0.98	0.89
$\left[1 - (1 - X)^{1/3}\right] + B \left[1 - \frac{2}{3}X - (1 - X)^{2/3}\right]$	0.988	0.981	0.893

La energía de activación para los tres controles se calcula por Arrhenius (Ec. 37). La Figura 23 muestra el $\ln k_r$ frente al inverso de la temperatura (°K) donde la pendiente corresponde al valor de $\frac{-E_a}{R}$. Los valores de la pendiente así como el coeficiente de correlación se dan en la Tabla 10. El valor de la E_a se muestra en la Tabla 13.

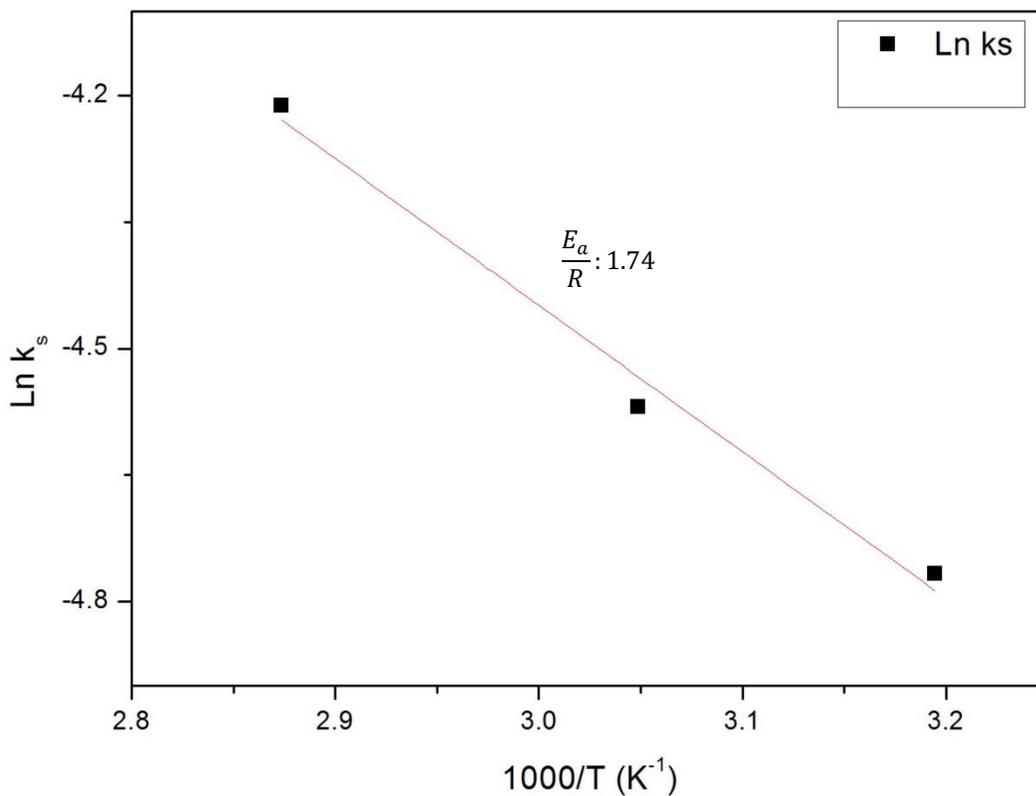


Figura 23. Determinación de la energía de activación a partir ecuación de Arrhenius y de los resultados de k_s por control por reacción química.

Tabla 10. Valores de la pendiente y coeficiente de correlación (R^2) de la Figura 23.

Pendiente	R^2
-1.74	0.975

La Figura 24 muestra el Lnk_d frente al inverso de la temperatura ($^{\circ}K$) donde la pendiente corresponde al valor de $\frac{-E_a}{R}$. Los valores de la pendiente así como el coeficiente de correlación se dan en la Tabla 11. El valor de la E_a se muestra en la Tabla 13.

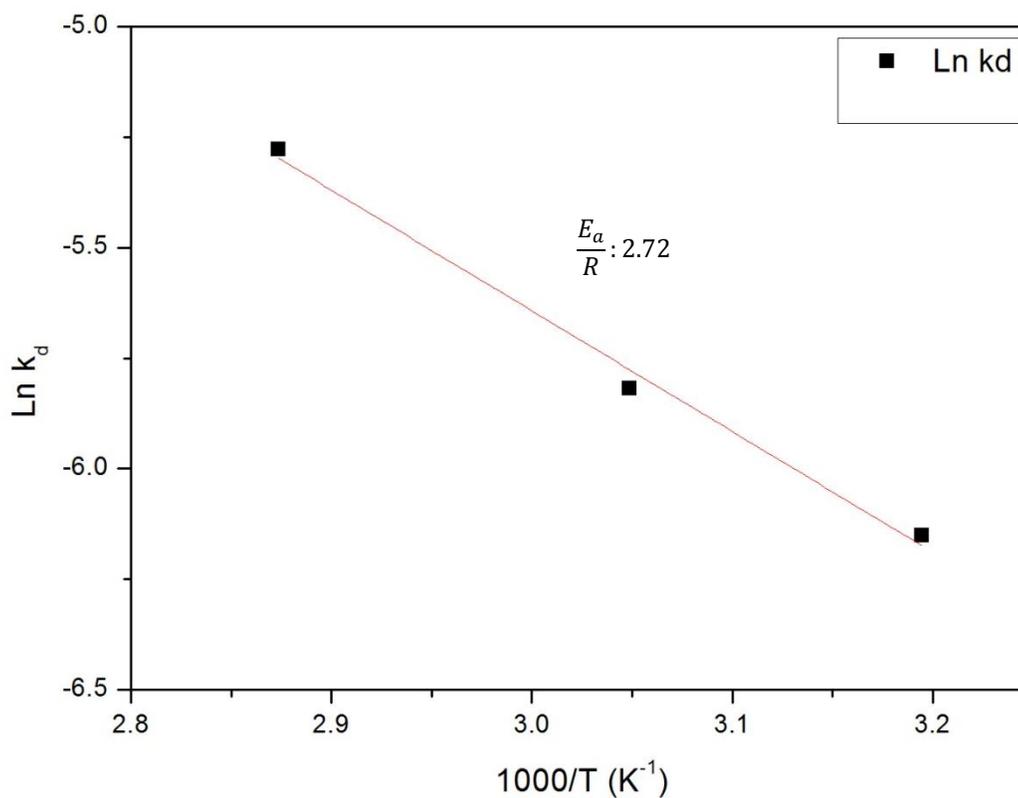


Figura 24. Determinación de la energía de activación a partir ecuación de Arrhenius y de los resultados de k_d del modelo por control por difusión a través de la capa de productos.

Tabla 11. Valores de la pendiente y coeficiente de correlación (R^2) de la Figura 24.

Pendiente, m	R^2
-2.72	0.985

La Figura 25 muestra el $\ln k_m$ frente al inverso de la temperatura ($^{\circ}\text{K}$) donde la pendiente corresponde al valor de $\frac{-E_a}{R}$. Los valores de la pendiente así como el coeficiente de correlación se dan en la Tabla 12. El valor de la E_a se muestra en la Tabla 13.

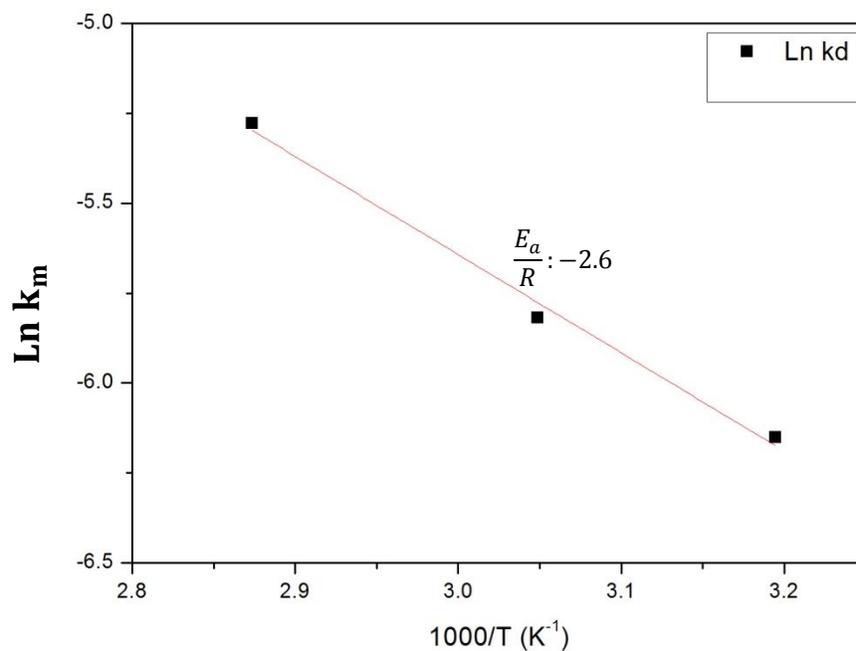


Figura 25. Determinación de la energía de activación a partir ecuación de Arrhenius y de los resultados del modelo de control mixto.

Tabla 12. Valores de la pendiente y coeficiente de correlación (R^2) de la Figura 25.

Pendiente	R^2
-2.6	0.98

Tabla 13. Energía de activación para las etapas limitantes de control.

Tipo de control	$-\frac{E_a}{R}$	E_a , kJ/mol
Control por reacción en superficie	-1.74	14.46
Control por difusión	-2.72	22.61
Control mixto	-2.6	21.61

4.6 Efecto del tamaño de partícula.

Con la finalidad de observar la influencia del tamaño de partícula en la lixiviación oxidativa, en la Figura 26 se muestran los resultados de extracción de oro frente al tiempo en las pruebas de lixiviación a presión. Se observa que la extracción de oro disminuye al incrementar el tamaño de partícula.

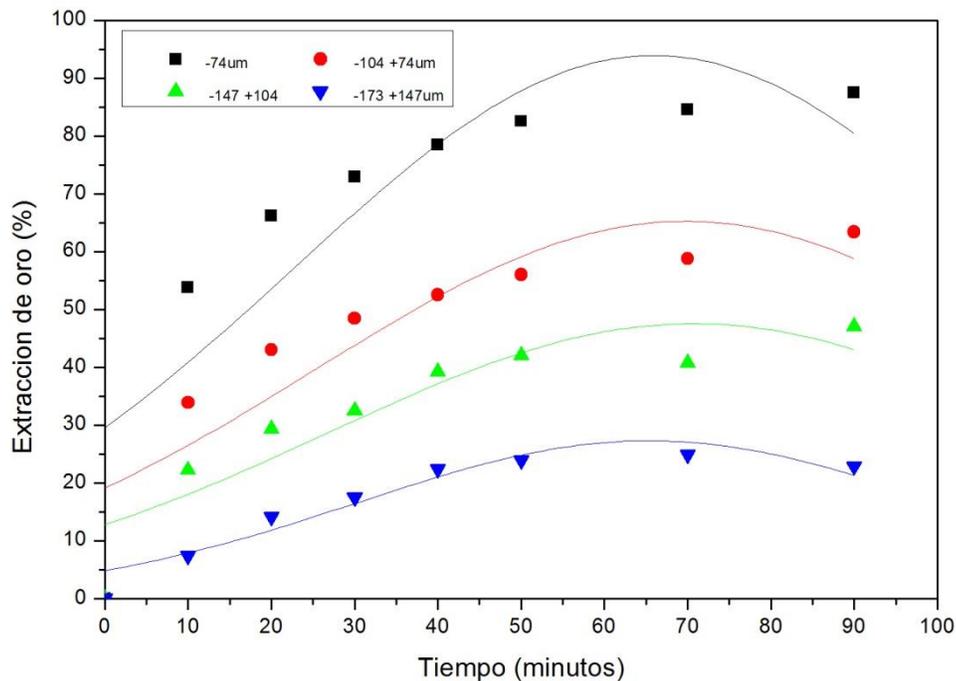


Figura 26. Extracción de oro en función del tiempo a diferentes tamaños de partícula, a concentración de cianuro del 0.6% en peso y 0.8 MPa de presión.

La Figura 27 muestra la fracción reaccionada X por control mixto frente al tiempo, donde la línea es la pendiente de la constante de velocidad k_m . Los valores de la constante k_m y su coeficiente de correlación se exhiben en la Tabla 14.

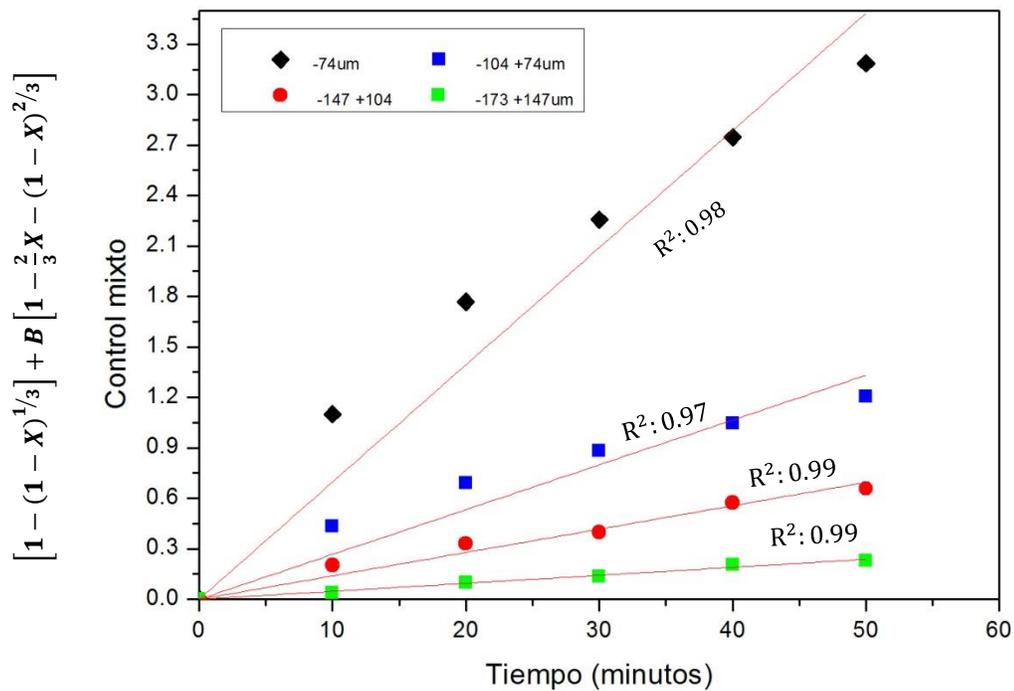


Figura 27. Representación en función del tiempo de las fracciones X de oro por la Ec. 36 para diferentes tamaños de partícula en pruebas realizadas a 55° C, presión de oxígeno de 0.8 MPa y 0.6% en peso de cianuro.

Tabla 14. Valores de la pendiente y coeficiente de correlación (R^2) de la Figura 27.

Tamaño(μm)	Pendiente	R^2
-74	0.06968	0.98
-104 +74	0.02664	0.97
-147+104	0.01391	0.99
-173 +147	0.00475	0.99

Los valores de las constantes de velocidad k_m para cada uno de los tamaños, se muestran en la Figura 28 frente al inverso del diámetro de la partícula. Se observa una tendencia proporcional entre el tamaño de partícula y el valor de la constante de velocidad.

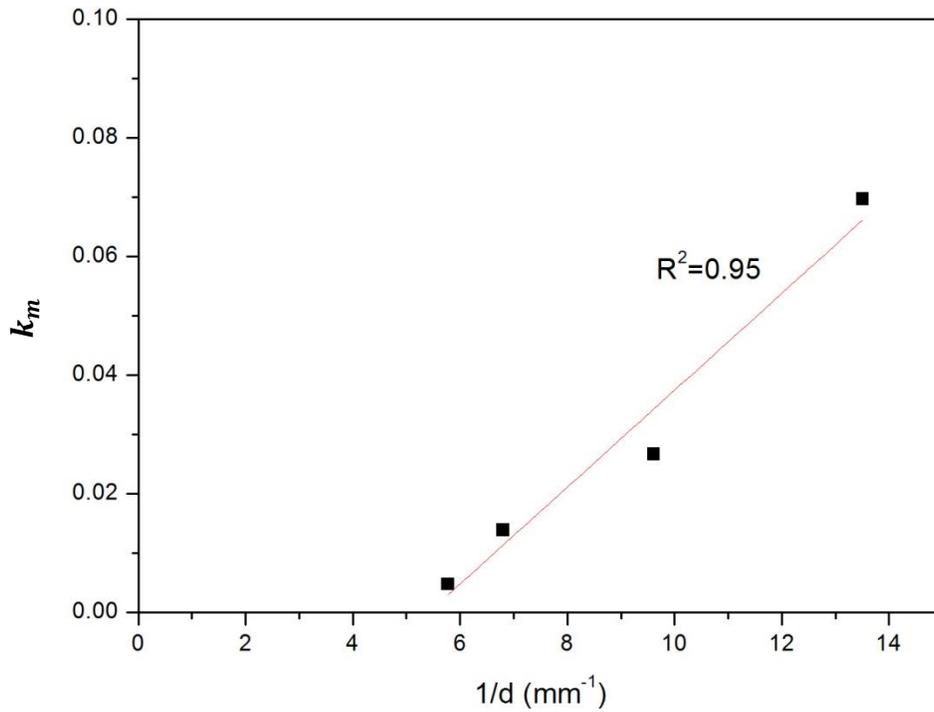


Figura 28. Constante de velocidad k_m en función del inverso del diámetro de la partícula.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

El concentrado presenta características refractarias a la cianuración convencional a condiciones ambientales, el encapsulamiento y/o diseminación fina de las partículas de oro en la pirita es la principal causa de dicha refractariedad. En la extracción de oro por cianuración convencional se logró el 45% de extracción a un tiempo de 48 horas.

La lixiviación oxidativa a presiones moderadas logro aumentar el porcentaje de disolución de oro, la oxidación de la matriz de pirita permitió la liberación y/o la formación de poros que permita la disolución del oro por el cianuro.

La influencia de temperatura en la lixiviación oxidativa es significativa, logrando incremento del 10% de extracción de oro para casa intervalo de temperatura estudiado de 40, 55 y 75°C.

En la oxidación del sulfuro y la disolución del oro es necesario el oxígeno disuelto en la solución, el cual depende de la temperatura como la presión. Sin embargo aunque la presión de oxígeno tiende a incrementar la extracción de oro, no existe efecto alguno entre las presiones estudiadas en este trabajo, posiblemente al fenómeno de difusión del oxígeno a través de la capa de productos.

En la cinética de la lixiviación oxidativa la velocidad es rápida, sin embargo esta decrece con el tiempo, probablemente por la pasivación de la superficie debido a la precipitación de hematita o jarositas sobre las partículas. Se observa en la Figura 18 el efecto de la temperatura sobre la cinética en la lixiviación oxidativa a presión.

Los resultados experimentales de extracción de oro son descritos apropiadamente por el modelo de control mixto, es decir es controlado tanto por la difusión a través de la capa de productos y reacción por en la superficie, puesto que la representación del modelo frente al tiempo muestra una línea recta. Los resultados se ajustan perfectamente al modelo de núcleo decreciente por control de difusión a través de la capa de productos, alineándose en una línea recta que pasa por el origen.

A partir de las constantes de velocidad k_m , y la ecuación de Arrhenius se determinó la energía de activación. Para el control mixto el valor de la energía de activación fue de 21.61 kJ/mol. Este valor de E_a corresponde al reportado en la literatura. Sin embargo, dado la energía de activación, la extracción de oro esta mayormente controlada por la difusión a través de la capa de productos.

La temperatura tiene influencia sobre la velocidad de lixiviación, la extracción de oro sigue el modelo de núcleo decreciente por control mixto, la difusión a través de la capa

de productos podría controlar la oxidación de la pirita, mientras que la disolución de oro, liberado por la formación de poros en la partícula podría sugerir el control por reacción en la superficie y la influencia minoritaria de este tipo de control.

El efecto del tamaño de partícula sobre la velocidad de disolución del oro es significativo, debido a que el área de reacción disminuye al incrementar el tamaño. Así el comportamiento cinético es similar salvo con diferencias en los porcentajes de extracción y en la velocidad cinética a tiempos iniciales.

Los datos cinéticos obtenidos para los diferentes tamaños de partícula se analizaron por el modelo de núcleo decreciente por control mixto. Los resultados se ajustan perfectamente, alineándose en una línea recta que pasa por el origen. Los valores de las constantes de velocidad k_m , muestran una tendencia lineal respecto al tamaño de partícula (Figura 27). Por lo tanto, existe un tamaño máximo de partícula en la cual la constante de velocidad será cero, y el control mixto está dominando la cinética de lixiviación.

ANEXOS

- Resultados del análisis granulométrico

Análisis por fracciones del concentrado

Malla	Peso, %	Ley		Contenido Metálico		Distribución, %	
		g/t				Au	Ag
		Au	Ag	Au	Ag		
80	1.63003	51.6	7196	0.84	117.30	2.06	2.86
100	2.09297	66	7814	1.38	163.54	3.38	3.98
120	1.60569	67.2	6980.8	1.08	112.09	2.64	2.73
150	1.06292	52	6218	0.55	66.09	1.35	1.61
200	15.6377	47	4687	7.35	732.94	17.97	17.85
-200	77.9706	38.1	3738.2	29.71	2914.70	72.61	70.97
TOTAL	99.99991			40.91	4106.66	100.00	100.00

- Resultados de pruebas de lixiviación convencional.

Tiempo, horas.	Extracción, %
3	0
6	17.49
12	24.49
24	41.99
48	45.49

- Resultados de pruebas de lixiviación oxidativa a presión.

Evaluación de efecto de temperatura

Presión MPa	Extracción de oro, % a temperaturas definidas		
	40 °C	55 °C	75°C
0.5	74.8	88.18	85.71
0.8	75.38	82.15	90.026
1.1	82.15	72.85	86.19

Evaluación del efecto de la presión

Temperatura, °C.	Extracción de oro. %		
	A presión de O ₂ definido		
	0.5 MPa	0.8 MPa	1.1 MPa
40	74.8	75.38	82.15
55	88.18	82.15	72.85
75	85.71	90.02	86.19

Evaluación del efecto de concentración de cianuro

- Datos de la cinética de extracción de oro en lixiviación oxidativa a presión.

Tiempo, Minutos.	Extracción de oro, %		
	A temperaturas definidas,		
	40 °C.	55°C.	75°C
0	0	0	0
10	40.68966	53.7931	82.06897
20	56.51724	66.13793	86.44828
30	64.86034	72.8931	89.11552
40	70.86198	78.39983	92.19198
50	73.71543	82.52672	92.38779
70	78.78051	84.58409	94.17959
90	82.71953	87.43398	96.95754

- Datos de cinética por control por reacción química en lixiviación oxidativa a presión.

Tiempo minutos	Extracción de oro, %		
	40° C	55° C	75° C
0	0	0	0
10	0.15981	0.2269	0.4361
20	0.2424	0.30299	0.48635
30	0.29433	0.35282	0.52254
40	0.33704	0.4	0.57259
50	0.35943	0.44094	0.57619

- Datos de cinética por control por difusión a través de la capa de productos en lixiviación oxidativa a presión.

Tiempo minutos	Extracción de oro. %		
	40° C	55° C	75° C
0	0	0	0
10	0.02282	0.0437	0.13489
20	0.04926	0.07326	0.15984
30	0.06963	0.0952	0.17793
40	0.08807	0.11733	0.20271
50	0.09823	0.13727	0.20447

- Datos de cinética por control mixto en lixiviación oxidativa a presión.

Tiempo minutos	Extracción de oro, %		
	40° C	55° C	75° C
0	0	0	0
10	0.61618	1.10082	3.13392
20	1.22766	1.7682	3.68325
30	1.687	2.25684	4.08113
40	2.09848	2.74665	4.6267
50	2.32409	3.18642	4.66554

- Efecto de tamaño de partícula

Datos de cinética de extracción de oro en lixiviación oxidativa a presión.

Tiempo minutos	Extracción de oro, %				
	tamaño, μm				
	-74	-104 +74	-147 +104	-173 +147	
0	0	0	0	0	
10	53.7931	33.8843	22.22222	7.41909	
20	66.13793	43.01653	29.31624	14.09959	
30	72.8931	48.47314	32.49145	17.51889	
40	78.39983	52.54969	39.24423	22.4042	
50	82.52672	56.00362	42.06114	23.90784	
70	84.58409	58.8038	40.7454	24.89414	
90	87.43398	63.39688	47.05617	22.85534	

Datos cinéticos por control mixto, para lixiviación oxidativa a presión (efecto de tamaño de partícula).

Tiempo minutos	Extracción de oro, %			
	-74	-104 +74	-147 +104	-173 +147
0	0	0	0	0
10	1.10082	0.43228	0.20259	0.03802
20	1.7682	0.68879	0.3304	0.0966
30	2.25684	0.8808	0.39948	0.13631
40	2.74665	1.04624	0.57368	0.20544
50	3.18642	1.20296	0.65834	0.22981

CAPÍTULO 7

BIBLIOGRAFIA

Ballester Antonio, Verdeja Luis Felipe, Sancho José. (2003). *Metalurgia extractiva*. Editorial Síntesis. Madrid.

Brown, A.B., Jurinak, J.J., (1989). Mechanism of pyrite oxidation in aqueous mixtures. *Journal of Environmental Quality* Vol. 18, 545– 550.

Caldeira C.L., Ciminelli V.S.T., Dias A., Osseo-Asare K., (2003). Pyrite oxidation in alkaline solutions: nature of product layer. *Int. J. Miner. Process.* Vol.72 pp. 373– 386.

Cano H. Maribel (1993). Modelación matemática de la cinética de lixiviación de plomo a partir de un concentrado de galena con cloruro férrico. *Tesis de maestría. Universidad Autónoma Metropolitana, Iztapalapa, México, D.F.*

Chen, B. y Reddy, R.G (1990). Roasting Characteristics of Refractory Gold Ores. *Advances in Gold and Silver Processing. Proc. Symp. at GOLDTech 4. SME-AIME. Reno, NV (EE.UU.) pp. 201-214.*

Ciminelli, V.S.T., Osseo-Asare, K. (1995). Kinetics of pyrite oxidation in sodium carbonate solutions. *Metallurgical and Materials Transactions. B. Vol. 26, 209–218.*

Ciminelli, V.S.T., Osseo-Asare, K., (1995). Kinetics of pyrite oxidation in sodium hydroxide solutions. *Metallurgical and Materials Transactions. B. Vol. 26, pp. 677–685.*

Coronado J. H., Encinas M. A., Valenzuela J. L., Valenzuela A., Munive G. T. (2012). Tostación de un concentrado refractario de oro y plata. *Revista de Metalurgia, Vol 48, No 3. pp. 165-174. México.*

Corrans I.J., Angove J.E., (1991). Ultra Fine Milling for the Recovery of Refractory Gold, *Minerals Engineering. Vol. 4, pp. 763-776.*

Demopoulos, G.P., Papangelakis, V.G. (1989). *CIM Bulletin.* pp. 85-91

D. Longhans, A. Lord, D. Lampshire. (1995). Biooxidation of an arsenic-bearing refractory gold ore. *Minerals Eng.* Vol. 8, pp. 147-158.

Salinas Eleazar, Carrillo Raúl, *et al* (2004). Mejora del proceso de cianuración de oro y plata, mediante la preoxidación de minerales sulfurosos con ozono. *Rev. Soc. Quím. Méx.* Vol.48, pp. 315-320.

Elorza Rodríguez E., Nava Alonso F., *et al.* (2006). Treatment of pyritic matrix gold-silver refractory ores by ozonization-cyanidation. *Minerals Engineering, Vol. 19.* pp 56-61.

Elorza Rodríguez E., Nava Alonzo F., Jara J., Lara Valenzuela C., (2006). Treatment of pyritic matrix gold-silver refractory ores by ozonization-cyanidation. *Minerals Engineering Vol. 19.* pp 56-61.

Nava Alonso F., Elorza Rodríguez E., Uribe Salas A. y Pérez Garibay R. (2007). Análisis químico de cianuro en el proceso de cianuración: revisión de los principales métodos. *Revista de metalurgia* Vol. 43, México. pp. 20-28.

Fleming C. A. (1992). Hydrometallurgy of precious metals recovery. *Hydrometallurgy, vol. 30.* pp. 127-162.

Gleisner Magdalena, Roger B. Herbert Jr., Paul C. Frogner Kockum.(2009). Pyrite oxidation by *Acidithiobacillus ferrooxidans* at various concentrations of dissolved oxygen. *Chemical geology* Vol. 225 pp.16-29.

Gonzales Anaya J. A., Nava Alonso F., Alonso Gonzales O. (2012). Pretratamiento oxidativo de con ozono en medio ácido a un mineral refractario de oro. *Memorias del XXI Congreso internacional de Metalurgia Extractiva, México.*

Habashi Fathi (1967). Kinetics and mechanism of gold and silver dissolution in cyanide solution. Bulletin 59, U.S. Bureau of mines, CO.

Ingledeu, W. J. (1982). *Thiobacillus ferrooxidans*. The bioenergetics of an acidophilic chemolithotroph, *Biochim. Biophys. Acta*, 683, 89e117.

Ikiz, D., Gulfen, M., Aydin, A.O., (2006). Dissolution kinetics of primary chalcopyrite ore in hypochlorite solution. *Minerals Engineering* Vol. 19, pp. 972-974.

Limpo J. L. (1997). Lixiviación oxidante de sulfuros complejos en soluciones de cloruro amónico: cinética de la lixiviación de la esfalerita. *Revista de Metalurgia, Vol 33, No 4.*

Valenzuela J. L., Quiroz L. S., Parga J. R., Valenzuela P. J., Guerrero P., (2012). Gold extraction from pyritic ores through simultaneous pressure leaching/oxidation. Pressure hydrometallurgy, 42nd Annual Hydrometallurgy Meeting, Québec, Canadá,

Parga J. R., Valenzuela J. L., Cepeda F., (2007). Pressure cyanide leaching for precious metals recovery. *The minerals, metals, and materials society.* pp. 43-47

Marsden John O., House C. Iain (2006). The Chemistry of gold extraction. *Editorial Society for Mining, Metallurgy, and Exploration*, 2a ed. Littleton, CO.

Parga J. R., Carrillo F. R. (1996). Avances en los métodos de recuperación de oro y plata de minerales refractarios. *Revista de Metalurgia*, Vol 32, No 4. pp. 254-261

Kikhil Dhawan, M. Sadegh Safarzadeh, *et al.* (2011). Kinetics of hydrochloric acid leaching of smithsonite. *Russian Journal of Non_Ferrous Metals*, Vol. 52, No. 3, pp. 209–216.

Lakshmanan V.I., Bosch D.W., (1984). Treatment of Refractory Ores, 14th Annual CIM Hydrometallurgical Meeting, Timmins, Ontario, Canada.

Lauri Rusanen, Jari Aromaa, Olof Forsen (2013). Pressure oxidation of pyrite-arsenopyrite refractory gold concentrate. *Physicochem. Probl. Miner. Process.* Vol. 49, pp. 101-109.

Luna Sánchez (2003) Estudio integral del comportamiento de la cianuración de plata en concentrados de minerales. Tesis Doctoral, *Universidad Autónoma Metropolitana, Iztapalapa, México, D.F.*

Gonzales Anaya J. A., Nava Alonso F., Alonso Gonzales O. (2012). Pretratamiento oxidativo de con ozono en medio ácido a un mineral refractario de oro. *Memorias del XXI Congreso internacional de Metalurgia Extractiva*, México.

López Escutia María Concepción. (2007). Lixiviación de plata a partir de concentrados sulfurados con tiourea electro oxidada. *Tesis de Maestría, División de ciencias básicas e ingenierías, Universidad Autónoma Metropolitana, Iztapalapa, México, D.F.*

Mehdi Ghobeiti Hasab, Fereshteh Rashchi, Shahram Raygan (2012). Simultaneous sulfide oxidation and gold leaching of a refractory gold concentrate by chloride-hypochlorite solution. *Minerals Engineering*.

Collins M. J., Yuan D., Masters I. M., Kalanchey R., Yan L. (2011). Pilot plant pressure oxidation of refractory gold-silver concentrate. *World Gold 2011. Proceeding of the 50th Annual Conference of Metallurgists of CIM*. Canadá. pp 145-155.

López Pérez M. (2012). Estudio cinético de la lixiviación de oro a partir de un mineral con alto contenido de hierro empleando el sistema de tiosulfato. *XXI Congreso Internacional de Metalurgia Extractiva*. México, D.F. pp. 574-577

Nicol M. J., Fleming C. A., Paul R. L. (1987). The chemistry of the extraction of gold. In: G.G. Stanley (ed), *The extractive Metallurgy of Gold in South Africa*. S. Afr. Inst. Min. Metall., Monogr. Ser., M7: pp. 831-906.

Chiacchiarini P., De la Fuente V., Donati E.. (2000). Pretratamiento de un mineral refractario de oro mediante células de Thiobacilli. *Asociación Argentina de Materiales, IV Coloquio Latinoamericano de fractura y fatiga*, pp. 39-44.

Padilla R., Zambrano P., Ruiz M. C., (2002). Cinética de la lixiviación de calcopirita sulfurizada. CONAMET/SAM-SIMPOSIO.

Rusanen Lauri, Aromaa Jari, Forsen Olof (2013). Pressure oxidation of pyrite – arsenopyrite refractory gold concentrate. *Physicochemical problems of mineral processing Vol. 49*, pp. 101-109.

Peters S., Panpagelakis V. G. (2012). Pyrite Encapsulation in the neutral/alkaline pressure oxidation of refractory gold. *World Gold 2011. Proceeding of the 50th Annual Conference of Metallurgists of CIM*. Canada pp. 557-568.

Shoemaker R. S. (1990). Refractory gold ore processing. *Advances in gold and silver processing. Proc. Symp. At GOLDTech 4. SME-AIME. Reno, NV. (EEU)*. pp. 113-118.

Syed S. (2012). Recovery of gold from secondary sources. *Hydrometallurgy Vol.115. Pp. 30-51*.

Thomas K. G. (2005). Pressure oxidation overview. *zevelopments in Mineral Processing. Vol. 15. pp. 346-369*.

Von Michaelis H.(1993). Options for Treatment of Refractory Gold Ores, *Randol Gold Forum, Beaver Creek, Colorado*, pp. 157-168.