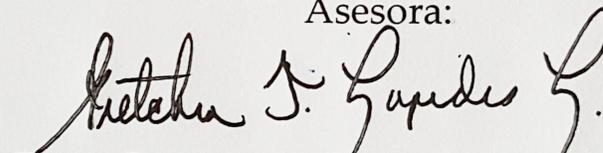


**EFFECTO DEL MEDIO SOBRE LA EXTRACCIÓN DE
ORO MEDIANTE LA TRANSFORMACIÓN DE
ARSENOPIRITA (FeAsS), Y LA POSTERIOR
ESTABILIZACIÓN DE ARSÉNICO**

TESIS QUE PRESENTA LA:
M. ING. SANDRA LILIANA MESA ESPITIA

PARA OBTENER EL GRADO DE
**DOCTOR EN CIENCIAS
(INGENIERÍA QUÍMICA)**

Asesora:

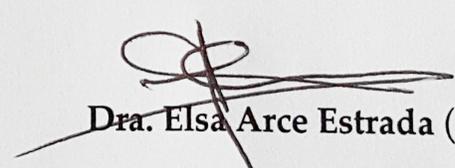


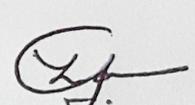
DRA. GRETCHEN TERRI LAPIDUS LAVINE

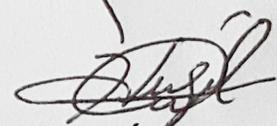
Universidad Autónoma Metropolitana
Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica
Unidad Iztapalapa

SINODALES


Dra. María Isabel Lázaro (UASLP)


Dra. Elsa Arce Estrada (ESIQIE-IPN)


Dra. Laura Galicia Luis (UAM-I)


Dr. Hugo Ávila Paredes (UAM-I)

La presente investigación se llevó a cabo con el apoyo económico del CONACYT
MÉXICO, 21 de septiembre de 2015

A mis padres y hermanas.

AGRADECIMIENTOS

A los miembros del jurado:

Dra. María Isabel Lázaro (UASLP)
Dra. Elsa Arce Estrada (ESIQIE-IPN)
Dra. Laura Galicia Luis (UAM-I)
Dr. Hugo Ávila Paredes (UAM-I)
Dra. Gretchen Lapidus Lavine (UAM-I)

Al CONACyT por la beca otorgada durante mis estudios doctorales (N° de beca 2660026).

A mis amigos, compañeros de laboratorio y a todas aquellas personas que compartieron conmigo esta excelente experiencia.

De manera especial a la Dra Gretchen por su apoyo, su confianza depositada en mi, y tantas lecciones aprendidas. Su entrega fue sin duda un factor motivacional importante.

ÍNDICE

LISTA DE TABLAS	V
LISTA DE FIGURAS	VI
RESUMEN	XII
ABSTRACT	XIII
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 1	
ANTECEDENTES	3
1.1 PROPIEDADES Y CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LOS MINERALES QUE COMPONEN EL CONCENTRADO UTILIZADO	3
1.1.1 Arsenopirita (FeAsS)	3
1.1.2 Pirita (FeS ₂)	4
1.1.3 Condiciones que favorecen la presencia de oro en arsenopirita	4
1.1.4 Forma y localización de oro en arsenopirita	5
1.2 TRATAMIENTOS CONVENCIONALES PARA DEPÓSITOS DE ORO REFRACTARIO	7
1.2.1 Procesos pirometalúrgicos	8
1.2.2 Procesos hidrometalúrgicos	10
1.3 PROCESO DE LIXIVIACIÓN DE ORO	23
1.3.1 Cianuración y sus limitaciones	23
1.3.2 Lixiviación con soluciones de tiosulfato	23
1.4 HIPÓTESIS	27
1.5 OBJETIVOS	27
CAPÍTULO 2	
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	28
PRIMERA PARTE	
2.1 MATERIALES Y REACTIVOS	28
2.2 CARACTERIZACIÓN DE LA MUESTRA DE ARSENOPIRITA PURA	28
2.2.1 Caracterización mediante difracción de rayos X (XRD)	28

2.2.2	Caracterización electroquímica mediante la técnica de voltamperometría cíclica	29
2.3	CARACTERIZACIÓN DEL CONCENTRADO MINERAL	30
2.3.1	Caracterización mediante difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de barrido (SEM)	30
2.3.2	Análisis químico del concentrado mineral por espectrofotometría de absorción atómica (AAS)	30
2.3.3	Análisis de contenido de oro y plata del concentrado mediante ensayo al fuego	30
2.4	PRETRATAMIENTOS ALCALINOS A CONDICIONES AMBIENTALES	31
2.4.1	Definición del tipo de agitación a utilizar en las diferentes etapas de procesamiento del concentrado mineral	31
2.4.2	Diseño factorial de experimentos 2 ³ para la evaluación del pretratamiento alcalino con NaOH	31
2.4.3	Pretratamiento alcalino con algunos ácidos carboxílicos como agentes complejantes	33
2.5	ENSAYOS DE LIXIVIACIÓN DE ORO	34
2.5.1	Cianuración	34
2.5.2	Lixiviación de oro con soluciones de tiosulfato de sodio	34
SEGUNDA PARTE		
2.6	ENSAYOS DE LIXIVIACIÓN DE ARSÉNICO	35
2.7	PRECIPITACIÓN QUÍMICA DE ARSÉNICO	36
2.7.1	Análisis del sólido obtenido mediante difracción de rayos X (XRD)	37
2.7.2	Análisis químico del sólido obtenido por espectrofotometría de absorción atómica (AAS)	37
CAPÍTULO 3		
IMPACTO DEL PRETRATAMIENTO ALCALINO SOBRE LA EXTRACCIÓN DE ORO		38
3.1	CARACTERIZACIÓN DEL CONCENTRADO MINERAL Y SU NATURALEZA REFRACTARIA	38
3.1.1	Contenido de oro, plata y otros metales en el concentrado mineral	38
3.1.2	Análisis del carácter refractario del depósito de la mina “El Zancudo”	39

3.2	CARACTERIZACIÓN DE LA MUESTRA DE ARSENOPIRITA PURA	40
3.3	EFFECTO DEL TIPO DE AGITACIÓN SOBRE LA EXTRACCIÓN DE ORO	41
3.4	RESULTADOS DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS PLANTEADO PARA EL PRETRATAMIENTO CON NaOH	42
3.4.1	Efecto de la temperatura en el pretratamiento alcalino sobre la extracción de oro	48
3.4.2	Efecto del pretratamiento alcalino con NaOH sobre la extracción de plata	50
3.5	EFFECTO DE LA PRESENCIA DE UN AGENTE COMPLEJANTE EN EL PRETRATAMIENTO ALCALINO SOBRE LA EXTRACCIÓN DE ORO	51
3.6	COMPARACIÓN ENTRE SISTEMAS DE LIXIVIACIÓN	55
3.7	CONCLUSIONES	56
CAPÍTULO 4		
	PROCESO PARA LA DISPOSICIÓN SEGURA DEL ARSÉNICO LIBERADO	58
4.1	LIXIVIACIÓN DE ARSÉNICO	58
4.1.1	Efecto del agente lixivante	58
4.1.2	Efecto del tiempo sobre la lixiviación de arsénico con soluciones de ácido oxálico y bicarbonato de sodio	60
4.1.3	Efecto de la concentración del agente lixivante	67
4.1.4	Efecto del tiempo de la etapa previa de pretratamiento alcalino con NaOH	69
4.1.5	Ensayo de “saturación” de arsénico a la solución lixivante de tiosulfato de sodio	71
4.1.6	Efecto de la temperatura sobre la lixiviación de arsénico con soluciones de ácido oxálico	72
4.2	PRECIPITACIÓN QUÍMICA DE ARSÉNICO EN PRESENCIA DE HIERRO	74
4.2.1	Efecto del pH	75
4.2.2	Efecto de la relación Fe/As	76
4.2.3	Análisis químico del sólido obtenido por espectrofotometría de absorción atómica	77
4.3	CONCLUSIONES	77
	CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	78
	REFERENCIAS	81

ANEXO A	91
MARCO TEÓRICO	91
A.1 QUÍMICA Y MINERALOGÍA DEL ORO	91
A.2 QUÍMICA Y PROPIEDADES GENERALES DEL ARSÉNICO	96

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1. Constantes de estabilidad de los complejos con el ion auroso.	25
Tabla 2.1. Composición mineralógica del concentrado mineral utilizado.	28
Tabla 2.2. Condiciones para los pretratamientos en los que se varió el tipo de agitación.....	31
Tabla 2.3. Niveles de experimentación para las variables de entrada del diseño de experimentos.....	32
Tabla 2.4. Condiciones de los experimentos realizados	32
Tabla 2.5. Condiciones de los pretratamientos y agentes complejantes utilizados.....	33
Tabla 2.6. Formulación de la solución lixivante y condiciones del experimento.	34
Tabla 2.7. Condiciones experimentales para la lixiviación de arsénico	35
Tabla 2.8. Condiciones experimentales para la precipitación de arsénico	36
Tabla3.1. Contenido de Cu, Fe, Pb y As	39
Tabla 3.2. Resultados de la prueba “bottle roll”	55
Tabla 4.1. Agentes utilizados y tiempos de lixiviación probados.....	60
Tabla 4.2. Condiciones para la lixiviación de arsénico con ácido oxálico 0.02, 0.1 y 0.5 M.....	67
Tabla 4.3. Condiciones para los pretratamientos para tiempos variables	69
Tabla 4.4. Condiciones experimentales para la lixiviación de arsénico	73
Tabla 4.5. Resultados para precipitación de arsénico y el análisis químico del sólido obtenido	77
Tabla A.1 Clasificación de depósitos de oro refractarios	96

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Distribución de tamaños de los granos de oro ¡Error! Marcador no definido.	6
Figura 1.2. Relación de Au/Ag de los granos de oro en el concentrado mineral	6
Figura 1.3. Grano de oro asociado a arsenopirita	7
Figura 1.4. Diagramas de Pourbaix para los sistemas Fe-S-H ₂ O (A) y Fe-S-As-H ₂ O (B) a 25 °C	11
Figura 1.5. Diagrama de Pourbaix para el sistema Fe-S-As-H ₂ O a 25 °C.....	21
Figura 1.6. Diagrama de Pourbaix para el sistema S-H ₂ O.....	24
Figura 2.1. Fases importantes del ensayo al fuego	31
Figura 3.1. Determinación de la ley de oro del concentrado mediante ensayo al fuego.....	38
Figura 3.2. Determinación de la ley de plata del concentrado mediante ensayo al fuego.....	39
Figura 3.3. Voltamperograma de CPE-arsenopirita (80:20 % peso) en 0.01 M H ₂ SO ₄	40
Figura 3.4. Comparación de voltamperograma de CPE-arsenopirita en soluciones 0.01M de H ₂ SO ₄ , para el mineral con y sin pretratamiento con NaOH.	41
Figura 3.5. Porcentajes de extracción de Au obtenidos mediante ensayo al fuego para las pruebas realizadas con agitación magnética (350 rpm) y mecánica (150 y 350 rpm)	42
Figura 3.6. Diagrama de distribución de especies solubles de arsénico (III) a 25 °C en presencia del ion sulfuro	42
Figura 3.7. Liberación de As en los pretratamientos.....	43
Figura 3.8. Liberación de As en los ensayos de lixiviación con tiosulfato para el mineral con y sin pretratamiento	43

Figura 3.9. Extracción de oro vs tiempo de lixiviación para el mineral con y sin pretratamiento.	44
Figura 3.10. Extracción de oro para el mineral con y sin pretratamiento (NP), calculados mediante ensayo al fuego.	45
Figura 3.11. Extracción de arsénico para cada prueba de pretratamiento y lixiviación..	45
Figura 3.12. Diagrama de Pareto estandarizado para la extracción de oro	46
Figura 3.13. Difractogramas para el concentrado mineral (a) y para el residuo del pretratamiento y la lixiviación con tiosulfato de sodio.....	47
Figura 3.14. Imágenes SEM del concentrado mineral (a) y la muestra pretratada con NaOH 3M, 40 g/l, temperatura ambiente durante 48 h, (b).	48
Figura 3.15. Extracción de oro versus tiempo de lixiviación para el concentrado pretratado a temperatura ambiente y a 50 °C	49
Figura 3.16. Liberación de arsénico en el pretratamiento a dos temperaturas diferentes	49
Figura 3.17. Extracción de plata para el mineral con y sin pretratamiento (NP), calculados mediante ensayo al fuego.	50
Figura 3.18. Diagrama de Pareto estandarizado para la extracción de plata.....	50
Figura 3.19. Diagramas de distribución de especies. A: especies solubles de As ³⁺ en presencia del ion hidroxilo; B: especies solubles de Fe ³⁺ en presencia del ion oxalato; C: especies solubles de Fe ²⁺ en presencia del ion citrato; D: especies solubles de Fe ²⁺ en presencia en presencia del ion EDTA ⁴⁻	51
Figura 3.20. Liberación de As en cada pretratamiento determinada mediante AAS.....	52
Figura 3.21. Liberación de As en la lixiviación de oro, determinada mediante AAS. NP corresponde al experimento en donde no se realizó ningún pretratamiento.	52
Figura 3.22. Extracción de oro versus tiempo de lixiviación para el mineral con y sin pretratamiento	53

Figura 3.23. Extracción de arsénico para cada prueba de pretratamiento y lixiviación.	53
Figura 3.24. Extracción de oro en la lixiviación para el mineral con y sin pretratamiento determinada mediante ensayo al fuego.....	54
Figura 3.25. Liberación de Fe en cada pretratamiento determinada mediante AAS.....	55
Figura 3.26. Liberación de Pb en cada pretratamiento determinada mediante AAS.	55
Figura 3.27. Extracción de arsénico para cada prueba de pretratamiento y lixiviación. Las etiquetas de las barras hacen referencia a las condiciones de la solución del pretratamiento, NP: sin pretratamiento, NaOH 0.1 M, mezcla de ácido oxálico 0.25 M y NaOH 0.1 M y NaOH 3M.....	56
Figura 3.28. Extracción de oro en la lixiviación con tiosulfato, obtenidas mediante ensayo al fuego.	57
Figura 4.1. Extracción de arsénico versus tiempo de lixiviación para los diferentes agentes probados.....	59
Figura 4.2. Liberación de arsénico en la lixiviación para los diferentes agentes probados, para las pruebas de 120 horas.	59
Figura 4.3. Liberación de hierro en la lixiviación para los diferentes agentes probados, para las pruebas de 120 horas.....	60
Figura 4.4. Liberación de arsénico para los diferentes tiempos de lixiviación con ácido oxálico.....	61
Figura 4.5. Liberación de hierro para los diferentes tiempos de lixiviación con ácido oxálico.....	61
Figura 4.6. Extracción de arsénico versus tiempo de lixiviación de oro con tiosulfato para las diferentes pruebas.....	62
Figura 4.7. Liberación de arsénico en la lixiviación de oro con tiosulfato Las etiquetas de la figura hacen referencia a: 1). PT y Lix de As 4h: muestra pretratada sometida a lixiviación de As con ácido oxálico durante 4 h. 2). PT y Lix de As 12 días: muestra pretratada sometida a lixiviación de As con ácido oxálico durante 12 días. 3). PT sin lix As: muestra pretratada sin lixiviación de As. 4). Sin PT y sin Lix As: Muestra sin pretratar y sin lixiviación de As.	62

Figura 4.8. Extracción de oro versus tiempo de lixiviación con tiosulfato para las diferentes pruebas.....	63
Figura 4.9. Liberación de arsénico para los diferentes tiempos de lixiviación con bicarbonato de sodio.....	64
Figura 4.10. Liberación de hierro para los diferentes tiempos de lixiviación con bicarbonato de sodio.....	64
Figura 4.11. Extracción de arsénico versus tiempo de lixiviación de oro con tiosulfato para las diferentes pruebas.....	65
Figura 4.12. Liberación de arsénico en la lixiviación de oro con tiosulfato. Las etiquetas de la figura hacen referencia a: 1). PT y Lix de As 6 días: muestra pretratada sometida a lixiviación de As con bicarbonato durante 6 días. 2). PT y Lix de As 12 días: muestra pretratada sometida a lixiviación de As con bicarbonato durante 12 días. 3). PT sin lix As: muestra pretratada sin lixiviación de As. 4). Sin PT y sin Lix As: Muestra sin pretratar y sin lixiviación de As.	66
Figura 4.13. Extracción de oro versus tiempo de lixiviación con tiosulfato para las diferentes pruebas.	66
Figura 4.14. Liberación de arsénico para los diferentes tiempos de lixiviación con ácido oxálico.....	67
Figura 4.15. Liberación de hierro para los diferentes tiempos de lixiviación con ácido oxálico.....	68
Figura 4.16. Liberación de arsénico en la lixiviación de oro con tiosulfato. Las etiquetas de la figura hacen referencia a la concentración de la solución de ácido oxálico en la lixiviación de arsénico y PT sin L As: muestra pretratada sin lixiviación de As.....	68
Figura 4.17. Extracción de oro versus tiempo de lixiviación con tiosulfato para las diferentes pruebas.....	69
Figura 4.18. Liberación de arsénico para los diferentes tiempos de pretratamiento alcalino.	70
Figura 4.19. Liberación de arsénico en la lixiviación de oro para los diferentes tiempos de pretratamiento alcalino.	70

Figura 4.20. Extracción de oro versus tiempo de lixiviación para los diferentes tiempos de pretratamiento alcalino.	71
Figura 4.21. Liberación de arsénico versus tiempo de lixiviación con tiosulfato de sodio.....	72
Figura 4.22. Extracción de oro versus tiempo de lixiviación con tiosulfato de sodio.....	72
Figura 4.23. Liberación de arsénico versus tiempo de lixiviación de oro y arsénico, comparación con el experimento en donde no se realiza lixiviación de As	73
Figura 4.24. Extracción de oro versus tiempo de lixiviación con tiosulfato de sodio.....	74
Figura 4.25. Resultados para la concentración de arsénico durante las pruebas de precipitación a diferentes pH.	75
Figura 4.26. Arsénico removido en las pruebas de precipitación a diferentes pH.	75
Figura 4.27. Resultados para la concentración de arsénico durante las pruebas de precipitación a diferentes relaciones Fe/As.	76

PUBLICACIONES

- Mesa-Espitia, S.L. y Lapidus, G. T. (2015), *Pretreatment of a refractory arsenopyritic gold ore using hydroxyl ion*, *Hydrometallurgy*, 153, pp.106-113.
- Mesa-Espitia, S.L. y Lapidus, G. T. (2014), *Improved gold extraction from a refractory arsenopyritic ore by chemical pretreatments*, *Proceedings of Hydrometallurgy 2014*, Volume I, Eds. E. Asselin, D.G. Dixon, F.M. Doyle, D.B. Dreisinger, M.I. Jeffrey, M.S. Moats, Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum (MetSoc), ISBN 978-1-926872-22-3, pp.573-580.
- Mesa-Espitia, S.L. y Lapidus, G. T. (2015), *Mobilization of arsenic from arsenopyritic concentrate pretreated by effect of oxalate and bicarbonate ions and other variables*, (En preparación).

RESUMEN

La recuperación de metales preciosos a partir de minerales refractarios de oro, ha sido ampliamente investigada debido al agotamiento de los depósitos en los que el oro puede ser fácilmente lixiviado y también a la complejidad mineralógica de otros, en los que el metal se encuentra atrapado en la matriz del mineral. Con base en esto, se desarrolló el presente estudio, en el que se utilizó un concentrado mineral de oro refractario proveniente de la mina "El Zancudo" (Departamento de Antioquia, Colombia). El contenido de oro promedio de la muestra estudiada fue de 18 g/ton y los resultados obtenidos mediante la prueba de cianuración "bottle roll", en donde se alcanzó solo 23 % de extracción, muestran el fuerte carácter refractario del material.

Esta tesis se desarrolló según el planteamiento de dos hipótesis, por lo cual, los resultados alcanzados se presentan en dos partes. La primera sección de ellos se enfoca en la implementación de una serie de pretratamientos alcalinos, en donde por medio de la complejación de agentes químicos como el ion hidroxilo se consiguió la alteración en la estructura del mineral, y en una etapa posterior de lixiviación de oro con tiosulfato de sodio, se logró recuperar gran parte del oro atrapado. Específicamente los resultados obtenidos, mostraron que es posible alcanzar hasta 81% de extracción, utilizando una solución 3M de NaOH, con una relación sólido-líquido de 40 g/L durante 48 horas de pretratamiento. Resultados favorables un poco menores (70 % de extracción) también fueron obtenidos al utilizar una solución 0.25M de ácido oxálico con 0.1M de NaOH; mediante estos pretratamientos se determinó que la extracción de oro está directamente relacionada con la liberación de arsénico de la matriz del mineral.

La segunda parte del estudio, está orientada al planteamiento de una opción para la estabilización del arsénico liberado durante las diferentes etapas de procesamiento. Se realizaron unos experimentos para la lixiviación de arsénico con el objetivo de minimizar la salida de éste, en la etapa posterior de recuperación de oro con tiosulfato de sodio. Los mejores resultados se obtuvieron con 0.1 M de ácido oxálico a 70 °C durante 1 h, donde se obtuvo una disminución del 97.7 % en la salida de arsénico en la etapa de lixiviación de oro (de 640 ppm a 15 ppm). Posteriormente se estudió la influencia del pH y la relación Fe/As en la precipitación de As, obteniendo hasta 88 % de remoción; con lo cual se cumple el objetivo del planteamiento de una opción de procesamiento que conduzca a la disposición segura del contaminante.

ABSTRACT

The recovery of precious metals from refractory ores has been widely investigated due to depletion of the deposits from which gold can be easily leached and to the mineralogical complexity of others, where the metal is trapped in the matrix ore. Based on this, a study was performed on a refractory arsenopyritic gold concentrate from the "El Zancudo" mine (Department of Antioquia, Colombia). The average gold content of the sample was 18 g/ton and the extraction obtained by cyanidation using the "bottle roll test" only reached 23 %, indicating the extremely refractory character of the material.

This thesis was developed considering two hypotheses and, therefore, the results obtained are presented in two parts. The first section focuses on the implementation of a series of alkaline pretreatments, where through complexing agents such as hydroxyl ion, alteration in the structure of the mineral was achieved and, in a subsequent gold leaching stage with sodium thiosulfate, much of the trapped gold was recovered. Specifically, the results obtained showed that it is possible to achieve up to 81 % extraction, using a 3M NaOH solution, with a solid-liquid ratio of 40 g/L for 48 hours of pretreatment at room temperature. Slightly lower, but favorable results (70 %) were also obtained by using a solution 0.25M of oxalic acid with 0.1M of NaOH. With these pretreatments it was determined that the extraction of gold is directly related to the release of arsenic from the mineral matrix.

The second part of the study focuses on the stabilization of arsenic released during the different stages of processing. Experiments were conducted to leach arsenic, in order to minimize its release in the subsequent gold recovery stage with sodium thiosulfate. The best result was obtained with 0.1M oxalic acid at 70 °C for 1 h, achieving a 97.7 % decrease (from 640 ppm to 15 ppm) in the arsenic released into the gold thiosulfate leach solution. Subsequently, the influence of the pH and Fe/Arsenic ratio on the precipitation of As was studied, reaching up to 88 % removal; whereby the proposal of a processing option leading to the safe disposal of pollutant is satisfied.

INTRODUCCIÓN

Dado que la minería asociada con la extracción de los metales preciosos tiene gran importancia en el desarrollo de la economía mundial, el agotamiento de los grandes depósitos, en donde los valores estaban fácilmente disponibles, ha generado el avance de numerosas investigaciones (Abrantes y Costa, 1996, Ofori et al., 2011), orientadas al estudio y desarrollo de procesos alternativos que no estén limitados por la refractariedad de los sulfuros minerales. El término refractario está relacionado con la dificultad en el procesamiento tradicional, debida a la complejidad mineralógica de los materiales. La arsenopirita (FeAsS) es uno de los minerales a los que se les ha otorgado especial atención, debido a que es posible que se encuentre asociada con oro y a la existencia de depósitos considerables de oro refractario que contienen dicha fase. En la mayoría de los casos, el oro se encuentra ocluido en la matriz del mineral, por lo que el proceso de lixiviación convencional es poco efectivo y requiere de la implementación de pretratamientos que consigan alterar la matriz del sulfuro y con ello el metal pueda ser recuperado (Celep et al., 2011, Chryssoulis y Mc Mullen 2005, Climo et al., 2000, Hashemzadehfini et al, 2011).

La dificultad en la extracción de oro cuando se encuentra dentro de minerales asociados con arsenopirita, tiene su origen en fenómenos de distinta naturaleza y es fundamental tener en cuenta que más de un tipo de refractariedad puede presentarse en un depósito. Dentro de las diferentes causas, se destacan (Browner y Lee 1998, Cabri et al., 2000, Chryssoulis et al., 1989, Dunn y Chamberlain, 1997): el encapsulamiento de tipo físico, en el que el oro está ocluido en la matriz y el agente lixivante no puede acceder. Además puede presentarse, una refractariedad química, debida a la presencia de especies que se combinan y consumen el agente lixivante. O bien, un fenómeno electroquímico en el que el oro se pasiva y, en consecuencia, no se disuelve. La naturaleza refractaria, puede deberse también, a la presencia de especies carbonáceas que readsorben el metal complejoado.

Diversos procesos han sido estudiados y algunos de ellos implementados, con el objetivo de superar las barreras que impone la refractariedad en los minerales (Amankwah y Pickles, 2009, Gudyanga et al., 1999, Lehnmann et al., 2000, Miller y Brown, 2005). Algunas de estas técnicas comprenden tostación, oxidación a alta presión, oxidación biológica, entre otros. No obstante, todos estos procesos previos a la lixiviación, presentan desventajas tales como: la generación de gases de SO₂ y As₂O₃ en la tostación, los altos costos de inversión que implica la operación a alta presión y los largos periodos de tiempo necesarios en los procesos biológicos. Además, si los costos de procesamiento se

aumentan considerablemente, es necesario tratar minerales de alta ley (> 3 g/ton), los cuales son cada vez más escasos.

Cabe mencionar, que además del carácter refractario de minerales como la arsenopirita, la química de la solución lixivante también juega un papel importante en el proceso de recuperación de metales preciosos. En este sentido, el tiosulfato es un agente lixivante alternativo, que ha recibido un interés particular, debido a las crecientes desventajas que presenta el uso del cianuro (Aylmore y Muir, 2001, Zhang y Nicol, 2003, 2005). El ion auroso puede formar complejos fuertes con el tiosulfato y aun más estables ($\log K=27$) que con tiourea ($\log K=23.3$) y tiocianato ($\log K=17$). Comparado con el cianuro, el tiosulfato es mucho más seguro en términos de toxicidad y tiene una cinética de lixiviación similar. Sin embargo, el mecanismo de reacción es más complejo y la inestabilidad del tiosulfato bajo condiciones oxidativas hace necesario que la química de la solución esté muy bien controlada; en este sentido, diversas investigaciones han sido desarrolladas y porcentajes de extracción de oro satisfactorios son alcanzados al utilizar tiosulfato, en presencia de amonio y con el ion cúprico como agente oxidante.

Teniendo en cuenta que la arsenopirita es el mineral de arsénico más abundante, y que al someterla a procesos de pretratamiento tales como los mencionados con anterioridad, se rompe la estructura del mineral, dando lugar a la liberación de apreciables cantidades de arsénico, es de esencial importancia proponer un tratamiento para llevar a cabo la disposición segura de este contaminante.

El comportamiento oxidativo de la arsenopirita junto con diversos pretratamientos para modificar su carácter refractario han sido ampliamente estudiados; aun así, son pocos los que incluyen algún tipo de pretratamiento en el que se eviten, condiciones extremas, costos elevados y emisiones de sustancias tóxicas al ambiente. Considerando estos aspectos, en el presente trabajo se pretende el estudio de procesos de tipo químico, que incrementen la extracción de oro en la lixiviación con soluciones de tiosulfato de sodio, mediante el estudio del efecto que tienen los diferentes medios a los que puede ser sometido el mineral. De manera simultánea esta investigación se enfoca en un aspecto fundamental en términos medioambientales, pues se intentará proponer una alternativa para la estabilización del arsénico liberado mediante un proceso de precipitación química.

La presente tesis está dividida en cuatro capítulos, inicialmente se presenta el problema de investigación mediante lo reportado hasta el momento en la literatura, posteriormente se describe la metodología experimental empleada para la solución del problema planteado. Los resultados obtenidos se encuentran en los dos últimos capítulos y fueron separados con el fin de presentar lo relacionado con el pretratamiento químico en uno y lo concerniente a la precipitación química de As en el último. Finalmente, con el objetivo de brindar información adicional, se presenta la parte de anexos.

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

1.1 PROPIEDADES Y CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LOS MINERALES QUE COMPONEN EL CONCENTRADO UTILIZADO

1.1.1 Arsenopirita (FeAsS)

La arsenopirita es considerada como uno de los minerales de arsénico más comunes y abundantes. El hábitat de la arsenopirita varía considerablemente según diferentes sistemas geológicos tales como depósitos magmáticos, hidrotermales, pórfidos entre otros. La fórmula teórica de la arsenopirita es FeAsS, sin embargo es usual que se presenten desviaciones entre 1.22 y 0.82 en la relación As:S (Aylmore, 1995). Por otro lado, es posible que estos minerales contengan dentro de sus estructuras algo de Ni, Co, Sb, Mn, Se, o Bi, logrando con ello variaciones significativas en la composición, estructura, enlaces, estados de oxidación y características; de allí que se presenten en la naturaleza un sin número de particularidades propias de cada mineral estudiado.

La arsenopirita cristaliza en el sistema monoclinico, y su peso molecular es 162.83 g/mol con un contenido aproximado de 34.29 % de Fe, 46.01 % de As y 19.69 % de S. El hierro suele estar presente como $\text{Fe}^{2+}(\text{AsS})^2$ y en menor contribución $\text{Fe}^{3+}(\text{AsS})^3$ (Nesbitt, 1995); en cuanto al As y S, existen como grupo dianiónico debido al enlace covalente entre ellos. El arsénico está como As^0 y As^{+1} en mayor proporción y el azufre: S^- (78 %), S^{2-} (15 %), S_n^{2-} como especies minoritarias.

Morimoto y Clark (1961) encontraron para 6 arsenopiritas diferentes que las constantes de red de las celdas monoclinicas mostraban un comportamiento lineal con el contenido de As e inversamente lineal con el de azufre, indicando con esto que estos dos elementos se encuentran en solución sólida en la matriz del mineral. Esto puede explicar porque la separación del arsénico del azufre es mucho más difícil que la separación del hierro del grupo AS-S (Nickel, 1968).

La identificación y análisis estructural de arsenopirita es un proceso complejo debido a que la formación de esta se da generalmente gracias a un intercrecimiento de dos o más cristales simples en sus formas minerales, presentándose la dificultad de obtener un cristal para el análisis mediante difracción de rayos X (Vreugde, 1982).

1.1.2 Pirita (FeS₂)

Es el sulfuro metálico más abundante, cristaliza en sistema cúbico y framboidal siendo la primera más estable; tiene como fórmula general FeS₂; aunque los minerales de pirita naturales varían según: FeS_n donde n está entre 1.93 y 2.01. El contenido aproximado es 53.48 % de azufre y un 46.52 % de hierro. Este tiene estado de oxidación +2 y en consecuencia el azufre está presente como dianión S₂²⁻ (Vaughan y Tosell, 1983).

La Pirita se presenta en gran cantidad de ambientes: yacimientos con presencia de rocas sedimentarias, volcánicas y metamórficas, como mineral accesorio en rocas ígneas, en filones hidrotermales de contacto, en depósitos de metamorfismo de contacto, y también en fósiles con recubrimientos de pirita como los amonitespiritizados.

Además la pirita puede contener en su estructura As, Ni y Co lo que le confiere al mineral propiedades y características únicas. Como propiedad destacada es un semiconductor diamagnético y por su color amarillo metálico es llamada “el oro de los tontos”.

1.1.3 Condiciones que favorecen la presencia de oro en arsenopirita

Los factores que controlan la concentración y la asociación de oro a sulfuros minerales como la arsenopirita son:

- El contenido de oro en la solución generadora del depósito
- Los parámetros fisicoquímicos sobresalientes o característicos durante la génesis del depósito
- La química del mineral huésped
- La formación simultánea de otros minerales de oro tales como oro nativo o electrum.

Sumado a lo anterior, la presencia de oro como inclusiones submicroscópicas intracristalinas en los sulfuros, depende de que el sustrato huésped sea apropiado para el proceso de nucleación de oro, además de la solubilidad inicial de oro y de la variación de ésta con el cambio en las condiciones.

La asociación de oro con arsenopirita puede darse mediante reacciones de precipitación que involucran la desestabilización de especies auríficas en solución (Seward, 1992) o bien por adsorción de especies acuosas de oro sobre sulfuros de formación reciente, proceso que se lleva a cabo por medio de la reducción electrocatalítica de las especies de oro metálico.

En consecuencia, la deposición de oro hidrotermal en arsenopirita (o pirita según sea el caso) puede por lo tanto tener lugar en un amplio rango de temperatura, presión y composición de fluidos.

1.1.4 Forma y localización de oro en arsenopirita

El oro asociado a este mineral generalmente se encuentra atrapado o encapsulado en la matriz del sulfuro y es llamado "oro invisible", término introducido por Burg en 1930 y definido como aquel que no puede ser observado mediante microscopía óptica o electrónica y que puede presentarse en solución sólida o como inclusión submicroscópica en los sulfuros y en consecuencia no puede recuperarse por medio de procesos convencionales.

Es importante resaltar la dificultad que existe en la identificación de si el oro que está presente en un depósito está en solución sólida o como inclusión submicroscópica y debe tenerse en cuenta que estos dos tipos de asociaciones pueden coexistir (Boyle, 1979). La cantidad de oro varía significativamente de depósito en depósito (Cook y Chryssoulis, 1990) por lo que es difícil generalizar acerca de la distribución de oro en sulfuros como arsenopirita. Es claro también, que dicha distribución dentro de los cristales del mineral es generalmente muy irregular, lo que hace que la concentración del metal varíe según diferentes puntos de muestreo (Chryssoulis y Cabri, 1990., Wu et al., 1990).

Otra forma en la que el oro puede presentarse en arsenopirita es como inclusiones, granos de oro nativo de variable tamaño presentes en las vetas de cuarzo u ocupando fracturas. Estos casos son raros y la liberación del metal se da por medio de procesos de molienda previos a la lixiviación.

Caso particular del depósito de la mina "El Zancudo"

Puesto que el depósito de la mina El Zancudo es de gran importancia comercial, se han realizado varios estudios para determinar las causas de la refractariedad. Los primeros reportes en los que es reconocida se remontan a documentos de exploraciones antiguas (Perez y Ramirez, 1998; Restrepo, 1888). No obstante, en un estudio de caracterización mineralógica realizado por Gallego y Zapata (2003), se determinaron las características físicas y químicas que le confieren el carácter refractario al depósito. Con análisis petrográficos y de microscopía electrónica de barrido, determinaron principalmente que el depósito presenta barreras de tipo físicas y químicas; con lo que se sustentan las bajas extracciones alcanzadas mediante cianuración.

La Figura 1.1 muestra la distribución de tamaños de las partículas ocluidas de oro. Como se puede observar, aproximadamente el 80 % de los granos tiene un tamaño < 30 μm y cerca del 26 % < 5 μm . Por esta razón, la implementación de un proceso de molienda para alcanzar estos tamaños de partícula, resultaría excesivo en cuanto a costos, sin contar con las asociaciones de tipo químico para la refractariedad.

Además, para los granos de oro, estimaron el valor de la relación de Au/Ag con base en análisis de microscopía electrónica de barrido SEM/EDS. La relación entre el porcentaje

en peso de oro y el porcentaje en peso de plata es en promedio 72/28 (Figura 1.2). Según este contenido de plata, el oro puede clasificarse como Electrum bajo en plata.

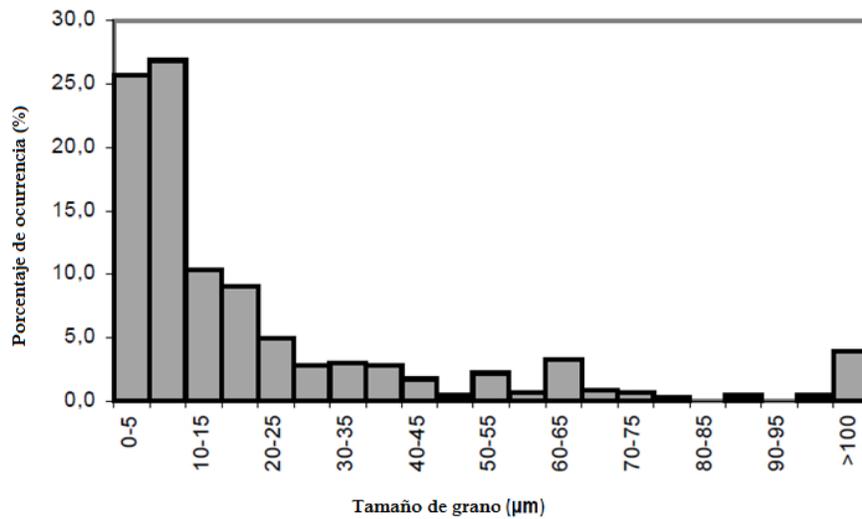


Figura 1.1. Distribución de tamaños de los granos de oro. Tomado de Gallego y Zapata, 2003.

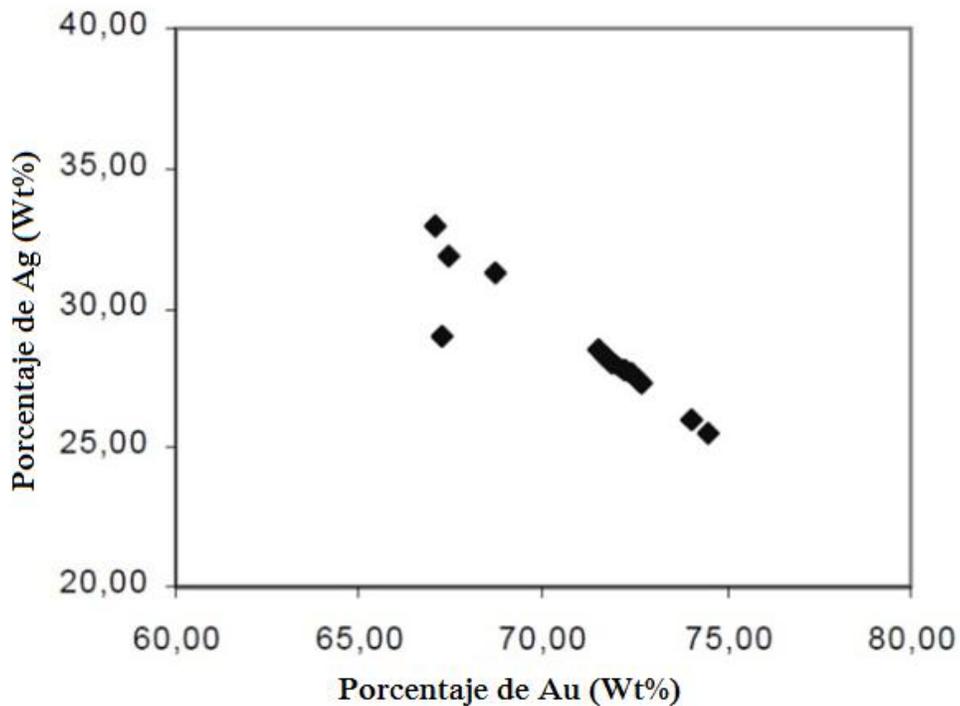


Figura 1.2. Relación de Au/Ag de los granos de oro en el concentrado mineral. Tomado de Gallego y Zapata, 2003.

En cuanto al contenido de plata, los minerales asociados al depósito son sulfosales de Pb, As, Sb, Cu y Ag, definidas como tetraedrita rica en plata, boulangerita y jamesonita, además de la cantidad de plata asociada a las partículas de oro.

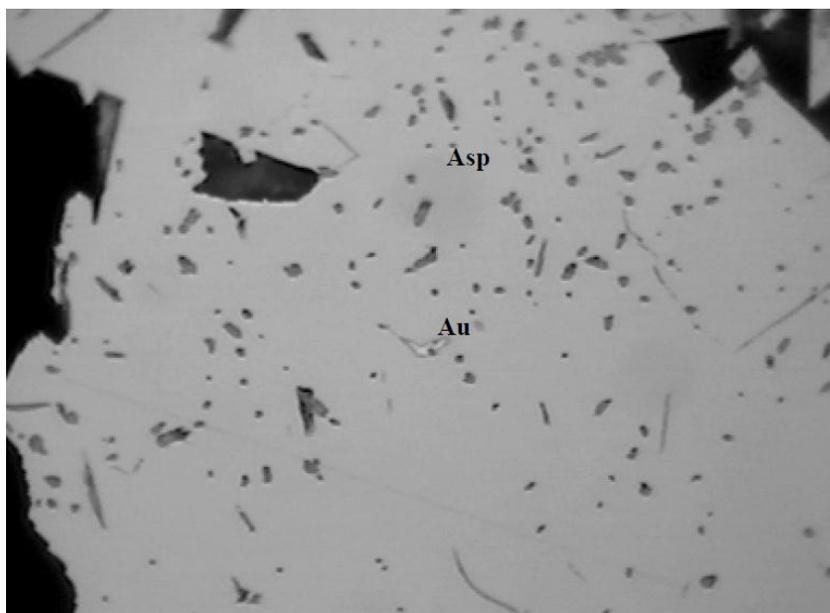


Figura 1.3. Grano de oro asociado a arsenopirita. Tomado de Gallego y Zapata, 2003.

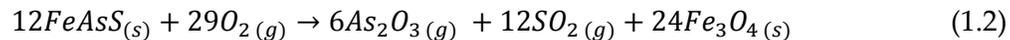
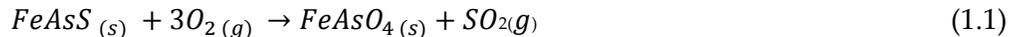
1.2 TRATAMIENTOS CONVENCIONALES PARA DEPÓSITOS DE ORO REFRACTARIO

Los diversos motivos por los que algunos minerales de oro exhiben un comportamiento refractario, y la posibilidad de que en un mismo depósito se presente más de una forma de refractariedad, han impulsado por décadas el desarrollo de numerosas opciones de procesamiento, que logren dar solución al problema de las bajas extracciones del metal precioso. Cada mineral de oro refractario tiene problemas y características propias, por lo tanto debe ser abordado específicamente. Una vez que se logra determinar la naturaleza de la refractariedad del mineral, un método de tratamiento adecuado puede ser elegido de la variedad que están disponibles. La dificultad que surge con frecuencia, es el hecho de que algunos de los métodos fueron desarrollados originalmente como procedimiento particular y pueden no ser adecuados para un nuevo tipo de material, sin contar con las desventajas que presentan los métodos convencionales. Por estas razones, múltiples estudios se han llevado a cabo con el objetivo de aplicar diversos procesos modificados, según sea requerido, para suprimir las características refractarias del material tratado (Amankwah, 2005; De Michellis, 2013; Fairley, 1998; Karastelev, 2013; Neuvonen, 2013). A continuación se describirán los procesos oxidativos por vía hidrometalúrgica y pirometalúrgica en donde se disuelven algunos o todos los componentes del sulfuro con el objetivo de exponer al oro o se pasivan las superficies minerales para evitar los consumos excesivos de reactivos, caso específico de cuando hay materia carbonácea.

1.2.1 Procesos pirometalúrgicos

- **Tostación**

El método convencional ampliamente utilizado en el tratamiento de minerales de oro y plata refractarios es la tostación, implica el calentamiento del material y se concentra en una atmósfera oxidante controlada, dando como resultado la descomposición de las sustancias volátiles y la oxidación de los sulfuros simultáneamente. El objetivo de la tostación, es oxidar los sulfuros a óxidos o a sulfatos, o bien, reducir los silicatos y óxidos a un estado metálico, las partículas de oro liberadas se concentran en la calcina, que puede consistir principalmente en hematita y minerales de ganga silíceas. Como la tostación es una operación relativamente costosa (Hammerschmidt, 2005), solo es aplicada a minerales de alta ley (> 3 g/ton), los que como es bien sabido, son cada vez más escasos. Esta práctica no se considera atractiva debido a la generación de emisiones de SO_2 y As_2O_3 , que requieren de la implementación de etapas adicionales en el proceso para controlar dichas emisiones (Bhappu, 1990). La química básica de la tostación oxidativa de arsenopirita es relativamente sencilla (ecuaciones 1.1-1.3). Los sulfuros metálicos se convierten a óxidos metálicos y dióxido de azufre, liberándose este último como gas. Las reacciones tienen lugar entre 600 y 700 °C y es necesario un buen suministro de oxígeno (Arriagada y Osseo-Asare, 1984).



La oxidación de arsenopirita es más compleja que la de otros minerales, ya que la reacción (1.1), se lleva a cabo en una atmósfera altamente oxidante y es una reacción indeseable puesto que se forma el arseniato férrico ($FeAsO_4$) que puede inhibir la extracción del oro, por lo que las reacciones deseables son la 1.2 y 1.3. Una tostación ideal da lugar a la formación de hematita porosa; una temperatura excesiva de tostación (sobretostación) desploma la formación de ésta y disminuye la recuperación de oro. Las variables de proceso más importantes que deben ser consideradas son: la alimentación, temperatura, tiempo, adición de oxígeno, entre otras.

Debido a que en los depósitos de oro refractario hay presencia de diferentes fases minerales, la tostación es un proceso de alta complejidad puesto que los productos deseables pueden no ser alcanzados en la etapa final. Además, el control de la temperatura es complicado dado que las diferentes fases minerales se oxidan a diversas temperaturas; por ejemplo, si el depósito contiene materia carbonácea, la velocidad de oxidación disminuye al aumentar la temperatura. Por otro lado, cuando la temperatura es demasiado alta, se corre el riesgo de que se presente recristalización de hematita y con ello se genera encapsulamiento de oro y disminución en la porosidad de la calcina (Grimsey y

Aylmore, 1990; Swash y Ellis, 1986). Así pues, la temperatura en la tostación es uno de los factores más importantes y está relacionada con las características y composición del material a tratar. En ocasiones se añade cal a la alimentación del proceso con el objetivo de mejorar el control de la temperatura. Además, la cal reacciona con dióxido de azufre y ayuda a reducir las emisiones de SO_2 y As_2O_3 . Sin embargo, la implementación de la tostación ha sufrido un revés en los últimos tiempos debido a las normas ambientales, cada vez más estrictas.

Puesto que la tostación es uno de los métodos tradicionales para el tratamiento de minerales de oro refractario, numerosos estudios se han desarrollado a lo largo de varias décadas. Tal es el caso de Robinson (1988) quien observó que la tostación aumenta la porosidad permitiendo que el oro entre en contacto con el agente lixiviante y que debido a la presencia de múltiples asociaciones minerales con oro, se generan diferentes tipos de calcinas, de ahí la variedad en los porcentajes de extracción alcanzados. En dicho estudio, se trataron tres sulfuros minerales que sin ser sometidos a tostación mostraron un carácter refractario al obtener mediante cianuración solo 16, 17 y 30 % de recuperación de oro. Luego de 20 minutos de tostación a 650 ó 700 °C se alcanzó una extracción de 86, 90 y 94 %. Adicionalmente, De Michelis y colaboradores (2013) mencionan que en el caso de minerales arsenopiríticos, la tostación es un proceso complejo debido a la posible formación de especies volátiles y no volátiles como As_2O_3 , As_2O_5 y As_2S_3 . En dicho estudio se trató un depósito aurífero refractario a una temperatura de tostación de 650 °C obteniendo 93 % de extracción en un proceso de lixiviación posterior con cloro, con este resultado se aumentó 36 % con relación al mineral sin pretratamiento.

- **Pretratamiento con microondas**

Este tipo de pretratamiento utiliza como concepto básico que las microondas causan movimientos moleculares por migración de especies iónicas y/o por rotación de especies dipolares. El calentamiento de un material dado depende de sus propiedades dieléctricas y los mecanismos de esta técnica son la conducción iónica y la rotación dipolar (Haque, 1999). Las variables de operación más importantes son frecuencia, potencia, tiempo de calentamiento, método y tamaño de partícula (Marsden y House, 2006) y aunque pueden obtenerse resultados satisfactorios, es un proceso complejo, en donde la mayor dificultad está en el control y medición de la temperatura (Kingman 1998, 2006), debido a que la predicción de la velocidad de calentamiento es compleja para las diferentes fases.

Los sulfuros minerales pueden comportarse como materiales semiconductores y actúan como receptores de energía cuando se les irradia con microondas; en contraste, los minerales ganga (cuarzo, feldespatos, silicatos), se comportan como aislantes. Como resultado de esto, se presenta un calentamiento rápido de los sulfuros, acompañado de la oxidación de los mismos. Generalmente los materiales tratados contienen varias fases, cada fase con diferentes coeficientes de dilatación y capacidades térmicas, lo que ocasiona un desequilibrio durante el calentamiento. Cada mineral alcanza distintas temperaturas y

se expande en distintas proporciones, provocando fisuras y grietas en la matriz de la mena, originando a su vez la posibilidad de liberar al oro oculto.

El tratamiento convencional de minerales refractarios es un proceso con un alto consumo de energía y poco atractivo desde el punto de vista económico. Por esta razón, diversas investigaciones se han enfocado en la combinación de la técnica de microondas con la tostación. Un ejemplo de ello es el estudio realizado por Amankwah y Pickles, (2009) en donde se trató un concentrado doblemente refractario, con el objetivo de oxidar los sulfuros y la materia carbonácea; los valores de recuperación mediante cianuración, luego de este pretratamiento fueron 96 % de oro. Se obtuvieron resultados similares aplicando solo tostación; sin embargo con la combinación de tratamientos observaron menor consumo energético. Resultados similares fueron obtenidos por Nanthakumar y Pickles (2007).

Haque (1987 a y b) aplicó un pretratamiento con microondas sobre un concentrado arsenopirítico refractario; alrededor del 80 % de As y S, fueron volatilizados como As_2O_3 y SO_2 , y la recuperación de oro fue de 98 % mediante cianuración. Para evitar la formación de As_2O_3 y SO_2 , condujo un pretratamiento combinando microondas y calcinación en atmósfera de nitrógeno obteniendo como principales productos FeS, As_2S_3 y S.

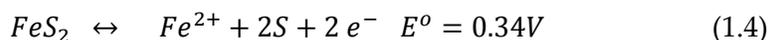
1.2.2 Procesos hidrometalúrgicos

Aunque la tostación ha sido empleada durante décadas, los problemas ambientales que representan las emisiones generadas, han conseguido que durante los últimos 30 años se hayan desarrollado nuevos procesos hidrometalúrgicos que son alternativas atractivas para el tratamiento contra la refractariedad.

Sin un agente oxidante y a condiciones atmosféricas, la mayoría de los sulfuros se descomponen muy lentamente en solución acuosa por lo que para propósitos prácticos resultan estables. Entonces, para aumentar su velocidad de descomposición es necesario incrementar la temperatura y presión, además de utilizar un agente oxidante adecuado. Dicho oxidante y el método de oxidación dependen de la mineralogía del material, el grado de oxidación necesario, el costo de equipos y reactivos, requerimientos del proceso y consideraciones ambientales y de seguridad. La aceleración en la oxidación no solamente se consigue agregando sustancias o compuestos, también es posible mediante procedimientos de activación mecánica de la superficie mineral que ocurre mediante la molienda. Un caso particular que puede resultar efectivo es la molienda ultrafina que reduce el tamaño de partícula por debajo de 15 μm (Marsden y House, 2006).

La susceptibilidad a la oxidación de los sulfuros minerales en medio acuoso depende de las propiedades eléctricas y químicas como la resistividad, potencial estándar y solubilidad en el medio de oxidación; además, las interacciones galvánicas y la morfología de los productos de la reacción de oxidación pueden afectar la velocidad del proceso. En el

caso de la pirita, es relativamente estable en agua. En soluciones ácidas, $\text{pH} < 6$, se oxida a Fe^{2+} y S elemental (ecuación 1.4), si el medio es suficientemente oxidante y a $\text{pH} < 1.5$ el Fe^{2+} se oxida a Fe^{3+} ; el ion férrico es un oxidante fuerte y puede involucrarse en las reacciones de oxidación posteriores. En soluciones alcalinas o menos ácidas, la pirita se oxida a hidróxido férrico. Ahora bien, cuando se genera azufre elemental, se produce un aumento en el volumen, que conlleva a la pasivación de la superficie del mineral. Si los productos de la reacción no son removidos rápidamente, esta capa de S elemental generado dificulta la oxidación del mineral y obstaculiza la liberación de las partículas de oro.



La Figura 1.4 muestra diagramas de Pourbaix para los sistemas Fe-S-H₂O (A) y Fe-S-As-H₂O (B) a 25 °C. Como se puede observar, en términos termodinámicos, la arsenopirita (1.4 B) es relativamente inestable en agua; sin embargo, la cinética de oxidación en medio acuoso es muy lenta y se considera estable a condiciones ambientales.

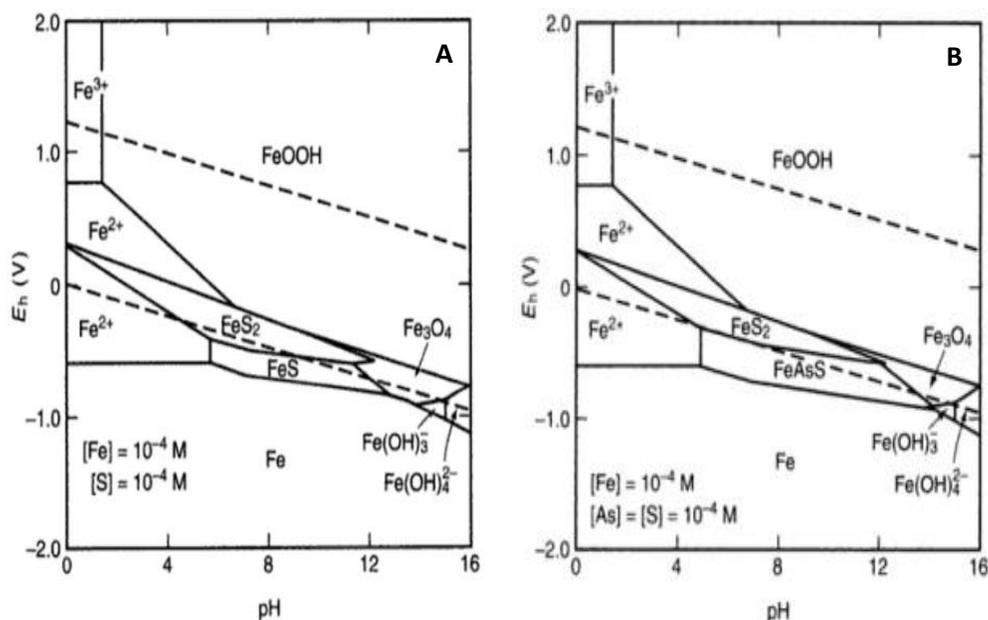
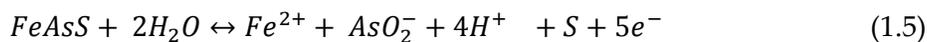
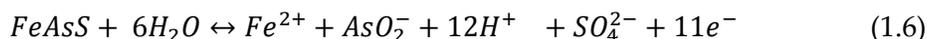


Figura 1.4. Diagramas de Pourbaix para los sistemas Fe-S-H₂O (A) y Fe-S-As-H₂O (B) a 25 °C. (Marsden y House, 2006).

La arsenopirita es más propensa a la oxidación que la pirita, la reacción en soluciones ácidas:



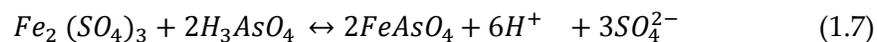
Y en condiciones menos ácidas o alcalinas:



Los iones metálicos producidos por la descomposición de los sulfuros pueden permanecer en solución en forma iónica o precipitarse como óxidos, hidróxidos o sulfatos, en función del pH de la solución. Estas reacciones de precipitación dependen de las condiciones de la solución, temperatura, concentración de especies etc. y son importantes debido a que:

- Compuestos potencialmente peligrosos pueden requerir ser precipitados a productos más seguros para su disposición adecuada.
- Es posible que sea necesario controlar reacciones que ocurran durante o después de la oxidación, con el objetivo de evitar que se afecte la subsecuente etapa de extracción del metal precioso.

En el caso de este estudio, las reacciones de precipitación de hierro son complejas y varían significativamente según las características del depósito; no obstante, son importantes, pues muchos productos son indeseables ya que afectan el proceso de oxidación y generalmente los compuestos oxidados son difíciles de separar (posible formación de suspensiones), existiendo la probabilidad de que se presente pasivación o se encierren las partículas de oro, mediante las superficies de sulfuro que no reaccionan. En el caso del arsénico, es necesario que se encuentre en forma pentavalente para que pueda ser removido. En presencia de Fe^{3+} el As^{5+} se puede precipitar como arsenato férrico:



La precipitación a arsenato férrico con una relación molar inicial de Fe/As de 1 genera un producto de alta solubilidad y por tanto no adecuado para la disposición directa, en este sentido, la mejor relación de Fe/As es de 4.

A continuación se hace una descripción de los pretratamientos hidrometalúrgicos más utilizados.

- **Oxidación a baja presión (Preaeración)**

Este proceso es utilizado como método para oxidar cianidas antes de la cianuración. Incluye cualquier procedimiento que mejore el contacto del oxígeno con minerales inestables a presión ambiental usando aire (burbujeo) o agitación vigorosa. Mediante la preaeración es posible prevenir la formación de tiocianato (SCN^-) e incrementar con esto la concentración de cianuro en la etapa de disolución de oro. El principio que usa este pretratamiento, es que el oxígeno disuelto en solución bajo condiciones ambientales es adecuado para oxidar algunos sulfuros minerales. El grado de oxidación necesario puede variar o sencillamente el objetivo es la pasivación de la superficie de algunas fases minerales asociadas que consuman reactivos en exceso. Es importante destacar, que este pretratamiento no es adecuado para el procesamiento de depósitos en donde el oro esté íntimamente asociado con los sulfuros.

La velocidad de oxidación depende de la transferencia de masa de oxígeno a la superficie del mineral, que es principalmente función de la concentración de oxígeno disuelto, agitación y temperatura. La baja solubilidad de oxígeno a condiciones ambientales limita la velocidad de oxidación; sin embargo, la concentración de oxígeno disuelto puede incrementarse al aumentar la presión parcial de oxígeno en la fase gaseosa. La preaeración es usualmente usada antes de la cianuración. Con tiempos que varían de 4 a 24 h y con oxígeno o aire. Es posible utilizar peróxido de hidrógeno pero los costos del proceso aumentan significativamente.

La pirita y arsenopirita son relativamente estables en soluciones oxigenadas, en un amplio rango de pH. Aunque éste no es una variable sensible o crítica, en muchos procesos en los que se usa preaeración se ajusta el pH según la etapa de procesamiento subsecuente.

- **Oxidación a presión**

Oxidación de sulfuros a alta presión bajo condiciones ácidas:

Es el medio más utilizado para este tipo de oxidación, las reacciones para la arsenopirita y pirita para una temperatura de reacción de 180 -225 °C son, adicionalmente, las especies de hierro y arsénico se oxidan a sus estados de oxidación más altos Fe(+3) y As(+5):



Cuando la oxidación se lleva a cabo en el intervalo de temperatura de 110 -170 °C, se da la formación de S elemental que puede generar problemas de pasivación evitando que se alcance el grado de oxidación deseado y consumiendo reactivos en exceso. La formación de S elemental se puede evitar operando a mayor temperatura, en donde se asegura la oxidación completa e irreversible de S a sulfatos.

Al respecto se han llevado a cabo diversos estudios (Long y Dixon, 2004; Papangelakis y Demopoulos, 1989). El sistema para este proceso es de tres fases e incluye disolución y reacciones de precipitación que dependen principalmente de la química de la solución, temperatura y presión. Las reacciones que tienen lugar durante el proceso son controladas por la cinética química y la velocidad de transferencia de masa de cada especie reaccionante. La oxidación a alta presión puede ser descrita mediante el modelo de núcleo decreciente; esto significa que todo el tiempo existe un núcleo sin reaccionar que se reduce en tamaño conforme transcurre la reacción; una descripción adecuada del fenómeno debe comprender las siguientes etapas:

1. Transporte de masa (dispersión y disolución) de los reactivos en fase gaseosa a la fase líquida
2. Transporte de masa de las especies reaccionantes a través de la interfase sólido-líquido hacia la superficie del mineral
3. Reacción química en la superficie del sólido
4. Transporte de masa de los productos al seno de la solución

La resistencia de cada etapa varía considerablemente, si la reacción es controlada por transporte de masa, las etapas controlantes son la 1, 2 ó 4. De lo contrario, si el proceso es controlado químicamente, la etapa controlante es la 3.

Usualmente el oxígeno es burbujeado directamente en el sistema; sin embargo, la velocidad de absorción del gas es función de varios factores: área superficial del líquido, temperatura, agitación, presión parcial del gas, viscosidad del líquido y concentración del gas disuelto y de las otras especies. El oxígeno requerido estequiométricamente es aproximadamente 20 kg/ton por cada unidad porcentual de contenido de sulfuro y 8.5 y 5.3 kg/ton por unidad porcentual de contenido de arsénico y antimonio, respectivamente. La eficiencia para el consumo de oxígeno, va de 50 a 90 %, dependiendo del método de burbujeo. En adición a esto, el proceso en general depende de las condiciones de temperatura, presión parcial de oxígeno, concentración de ácido y pH, agitación, densidad de pulpa, tamaño de partícula y tiempo.

La temperatura y presión habitualmente son mantenidas al mínimo valor posible, en el caso particular de la temperatura, entre 180-225 °C, para evitar la generación de S elemental y proveer la presión parcial de oxígeno suficiente. La concentración de ácido se elige dependiendo de la composición del mineral a tratar, manteniendo en el sistema suficientes especies ácidas que retengan al hierro en solución, y así prevenir la precipitación excesiva. Sin embargo se debe cuidar que la concentración no sea demasiado alta, lo que representaría altos costos en la etapa de neutralización, previa a los procesos de lixiviación. En cuanto a la agitación, ésta debe ser suficiente para proveer buena transferencia de calor y masa en la autoclave; de esta variable también depende la velocidad de absorción de oxígeno. Por ende los factores limitantes son: costos energéticos, problemas de construcción, cavitación y espuma. El valor óptimo de la densidad de pulpa, ayuda a minimizar el tamaño del reactor; se debe maximizar la densidad de pulpa y la transferencia de masa de oxígeno teniendo en cuenta la posible formación de azufre elemental y con esta el cambio en el volumen. El tamaño de partícula adecuado para el proceso se selecciona según los costos y el grado de oxidación requerido. A menor tamaño, mayor área superficial y se alcanza mayor grado de oxidación; sin embargo, una sobremolienda puede suponer costos innecesarios y generar problemas con la separación y clarificación de las soluciones. Finalmente, el tiempo de residencia, depende de los factores anteriores y en la práctica es de entre 1 y 2 h para evitar repercusiones económicas excesivas. Tiempos muy cortos implican mayor rendimiento de la autoclave o menos volumen de reacción.

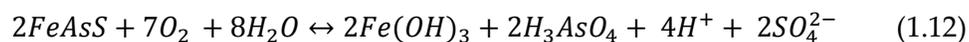
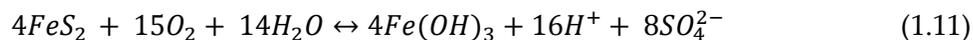
Los reactores utilizados son agitados mediante la inyección de vapor a alta presión, con impulsores eléctricos o rotando sobre su propio eje. Este pretratamiento se aplica de dos maneras, una separada del proceso posterior de lixiviación y otra en la que la lixiviación a presión se combina con la oxidación del sulfuro. En términos de operación, la oxidación a alta presión en medio ácido consiste en:

- Trituración y molienda del material de alimentación (80-90 % del material < 74µm), tratamiento ácido para evitar los carbonatos, adición de lignosulfonatos como antiespumantes.
- Con la pulpa precalentada se inicia la oxidación en la autoclave. (180 -210 °C, 1800-3200 kPa, 1-1.5 h, en cilindros de 10-70 m³)
- La pulpa es enfriada y neutralizada con cal hasta un pH de 10-10.5.
- Una vez que el material ha sido pretratado, es posible realizar el proceso de lixiviación y la recuperación del metal precioso de la solución.

A causa de que es una de las alternativas convencionales para el pretratamiento de minerales refractarios, varios estudios han sido publicados, entre ellos, el proceso de oxidación a alta presión de arsenopirita estudiado por Papangelakis y Demopoulos (1990 a y b) durante 2 h, entre 130-180 °C, observando que gran parte del hierro está como ion férrico, el arsénico como arsenato y algo de azufre elemental que disminuye cuando aumenta la temperatura. Estos autores encontraron además que la escorodorita se forma solamente cuando hay supersaturación de los iones férrico y arsenato en el sistema. Posteriormente, Rusanen y colaboradores (2013) estudiaron el efecto de la presión de oxígeno, de la temperatura y de la densidad de pulpa en la oxidación de piritita y arsenopirita, encontrando que de las tres variables estudiadas, la más relevante en los intervalos analizados es la presión parcial de oxígeno. Adicionalmente observaron que a 225 °C y 1050 kPa de oxígeno con el 15 % de densidad de pulpa, se presentó una buena cinética en la conversión de los sulfuros en 30 minutos.

Oxidación a alta presión en medio alcalino:

Aunque la opción mas utilizada para la oxidación a alta presión es el medio ácido, este pretratamiento también puede llevarse a cabo en medios neutro y alcalino. En estos casos, las reacciones son:



En estos medios, las condiciones son menos agresivas, por lo que hay menor riesgo de corrosión en los equipos, no hay formación de azufre elemental, se evita el consumo de reactivos y la etapa de neutralización. Por otro lado, como desventaja se presenta el gasto que implican los reactivos alcalinos, razón por la cual no es muy usual encontrar este tipo de pretratamiento, con excepción de cuando el mineral tiene un contenido apreciable de

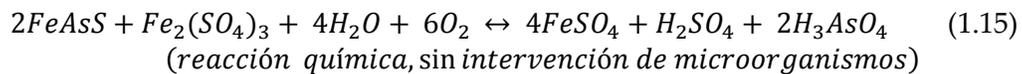
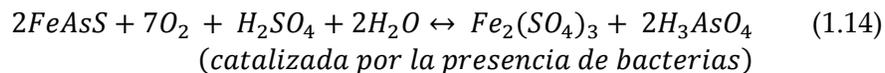
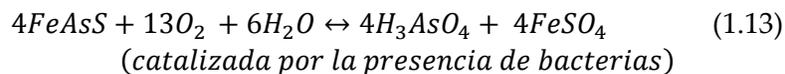
consumidores de ácidos tales como los carbonatos y con cantidades muy bajas de sulfuros (1 %) debido a que a mayor contenido, los óxidos e hidróxidos de metales insolubles pueden formar una capa que recubre la superficie de las partículas de oro y la de los sulfuros, reduciendo tanto el proceso de oxidación como la subsecuente lixiviación.

- **Oxidación Biológica**

La oxidación biológica es un proceso en donde los microorganismos aceleran la disolución de los sulfuros minerales. Ejemplo de ello son las bacterias *AcidiThiobacillus* del tipo *Thiooxidans* o *ferrooxidans* que generalmente adecuadas debido a que se desarrollan a temperaturas cercanas a la ambiental (35-45 °C) y se nutren de compuestos inorgánicos no tóxicos; sin embargo, es posible incrementar la cinética del proceso utilizando bacterias que se desarrollen a temperaturas mayores como la *Sulfobacillus acidophilus*.

En estos procesos, las bacterias obtiene energía de la oxidación del sulfuro y de las especies de hierro, pero también necesita oxígeno, carbono y nitrógeno para mantener las reacciones de oxidación y para el adecuado crecimiento de la colonia. Cuando el depósito no provee estos requerimientos nutricionales es necesario implementar el uso de aditivos, lo que incrementa los costos del proceso. El rango de pH adecuado es entre 1 y 1.8

Las ecuaciones químicas que representan el proceso de oxidación de arsenopirita son:



La bio-oxidación puede seguir dos mecanismos: el mecanismo de contacto directo, que requiere un íntimo contacto físico entre la bacteria y el mineral a tratar, y el de contacto indirecto en el que el sulfuro es oxidado por el ion férrico que la bacteria genera a partir de un mineral asociado.

El mecanismo directo, de la oxidación biológica no es muy claro; no obstante, se sabe que la fijación de la bacteria al mineral, es la que promueve la oxidación del azufre elemental que está en la superficie y es generado mediante la reacción de oxidación del sulfuro (de naturaleza química). Esto quiere decir, que los microorganismos juegan un papel indirecto en el proceso y que además oxidan los iones hierro de la solución, aportando un oxidante valioso (ion férrico) para el proceso.

Desde el punto de vista estrictamente químico, las reacciones de oxidación descritas son exotérmicas; sin embargo, esta naturaleza se reduce con el papel catalizador que

desempeñan las bacterias. La oxidación biológica se lleva a cabo en grietas, fisuras y fronteras de grano de la estructura de los minerales; lugares en donde usualmente ocurre la mineralización del oro. Así, a medida que el proceso avanza, aumenta la porosidad del material.

Diversos estudios realizados (Briely, 2010; Kaksonen et al., 2014; Lindström et al., 2003; Ospina et al., 2011) han demostrado que con la oxidación biológica es posible controlar el proceso y obtener una oxidación parcial del mineral, consiguiendo con esto una reducción en los requerimientos de transferencia de calor, oxígeno, menor producción de ácido y con ello mejora en la etapa de neutralización. Debido a las variaciones estructurales, cada material tiene una velocidad de oxidación diferente. Las interacciones galvánicas entre los diferentes sulfuros minerales en contacto, influyen la disolución preferencial de uno de los minerales. En cuanto a los factores que afectan la cinética del proceso, se destacan:

- La mineralogía del depósito: concentración de sulfuros, compuestos consumidores de ácidos y sustancias posiblemente tóxicas para la colonia de bacterias.
- Química y condiciones de la solución: temperatura según el tipo de cultivo bacteriano, pH óptimo para controlar las especies predominantes en cultivos mixtos, las limitaciones de la transferencia de oxígeno que están relacionadas con la densidad de pulpa, potencial y relación Fe^{2+}/Fe^{3+} que provee un indicio de la energía metabólica o actividad de la bacteria y por lo tanto, puede relacionarse con la eficiencia del proceso.
- La concentración de oxígeno disuelto y la transferencia de masa del mismo juegan un papel fundamental, ya que si la primera no tiene un valor lo suficientemente alto, es la segunda la que controla el proceso, haciendo que la bacteria entre en una fase lenta que disminuye drásticamente la oxidación (Sun et al., 2012).
- Adaptación y efecto de otras especies químicas en solución, los microorganismos tienen un periodo de adaptación al sistema en el que la velocidad de oxidación es muy baja, y la duración de este periodo (días, meses) está asociado con la presencia de dichas especies químicas. Para evitar estos periodos, es preferible disminuir la frecuencia y severidad de los cambios químicos y mineralógicos. En adición a esto, la presencia de ciertas sustancias orgánicas, fluidos hidráulicos, aceites etc., puede ser tóxica para los microorganismos por lo que debe evitarse cualquier tipo de contacto.
- Los requerimientos nutricionales que varían según el mineral, la fuente de agua y las condiciones de la solución, se eligen de tal manera que se provee de suficiente carbono, nitrógeno y fósforo. Generalmente, se adiciona sulfato de amonio y fosfato de potasio (Hackl, 1997; Rawlings, 1997).
- Tamaño de partícula ya que determina el área superficial expuesta a la acción de los microorganismos.

Kofi (2008) utilizó un pretratamiento biológico para procesar minerales y concentrados de oro doblemente refractarios. En este estudio, se evaluó el efecto de la temperatura, el pH, la densidad de pulpa y el tiempo de retención, consiguiendo una reducción en el comportamiento preg-robbing del mineral de 18.1 % a 1 % y se alcanzó una extracción de oro mediante cianuración mayor a 80 % versus 15 % y 30 % para los materiales sin pretratar. Durante el mismo periodo, Jiang et al. (2008) realizaron un estudio electroquímico de la biooxidación de arsenopirita con *Acidithiobacillusferrooxidans*, encontrando resultados útiles para la implementación de este proceso como pretratamiento de minerales de oro refractario. Más recientemente, Fomchenko et al. (2010) se enfocaron en la oxidación química de arsenopirita, mediante el ion férrico generado microbiológicamente. Alcanzaron una extracción de oro de 92 % luego de un tiempo de residencia de 4 días y observaron que al incrementar a 8 días, la oxidación se ve afectada y por lo tanto disminuye la extracción de oro a 82 %. Adicional a esto, Ofori et al., (2011) sugieren que el uso de *P. chryssoporium* también tiene potencial en el tratamiento de minerales refractarios debido, a la descomposición de los sulfuros observada durante los 21 días del proceso.

Ahora bien, dentro de las desventajas de este tipo de procedimientos, se encuentran el gran tamaño en los equipos y los largos periodos necesarios para alcanzar resultados satisfactorios, sin dejar de mencionar que el crecimiento de bacterias como la *AcidithiobacillusFerroxidans* puede ser inhibido por la presencia de arsénico y otros iones metálicos como Cd, Cu, Mo, Ag, Sb y Hg (Leng et al., 2009), usualmente asociados a la arsenopirita y cuyas concentraciones dependen de la formación geológica del yacimiento y su ubicación geográfica.

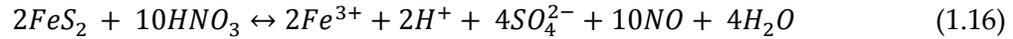
- **Oxidación con ácido nítrico**

Este pretratamiento tiene el potencial de proveer la cinética más rápida comparada con las demás opciones hidrometalúrgicas. Por esta razón, varios procesos han sido patentados: Arseno, Nitrox, NSC y el proceso Redox; aunque la aplicación industrial es muy difícil debido a la complejidad del pretratamiento y a los altos costos.

La química del proceso es similar en casi todos los materiales. El ácido nítrico se disocia completamente en medio acuoso y el ion nitrato producido es el agente oxidante que se involucra en varias reacciones de oxidación. En dichas reacciones, también aparece el ion nitrito, que junto con el nitrato, tienen la capacidad de oxidar a los sulfuros (Peters, 1992). Las ventajas del uso de estos iones sobre el oxígeno son:

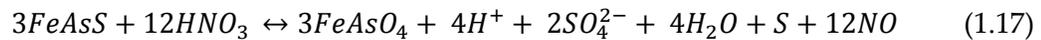
- Alta solubilidad del dióxido de nitrógeno en agua.
- Posibilidad para regenerar al oxidante en la fase gaseosa.
- Elevado potencial de reducción que promueve una cinética de oxidación rápida.

La oxidación de pirita simplificada puede representarse mediante la siguiente ecuación:



Esta reacción procede rápidamente por encima de 60 °C y pH < 1.7. Si la concentración de iones nitrato y nitrito es alta (> 50 g/l HNO₃), se forma muy poco azufre elemental, incluso a bajas temperaturas.

La arsenopirita reacciona de forma similar a la pirita (Marsden y House, 2006), pero es mucho más reactiva y la oxidación es posible a condiciones ambientales dependiendo de la concentración de ácido; aun así, la descomposición de arsenopirita en ácido nítrico es conocida por generar azufre elemental, tal como se muestra en la siguiente reacción:



Hasta el 70 % de los sulfuros que contiene el mineral pueden convertirse en azufre elemental, haciéndose más crítica la situación a temperaturas por debajo de 160 °C que es donde no es posible conseguir la oxidación de azufre a sulfato; aunque la formación de azufre puede reducirse a bajas temperaturas incrementando la concentración de ácido libre; entonces la reacción sería:



Con esta modificación algo de azufre sigue formándose, por lo que es posible que se presenten problemas de pasivación o consumo excesivo de reactivos en la lixiviación. Otro aspecto importante a tener en cuenta es que con la posible formación de tiosulfato durante el proceso, se puede presentar la disolución simultánea de oro en el pretratamiento, algunos valores reportados muestran contenido disuelto en el intervalo de 3 a 54 % (Beattie y Raudsepp, 1988).

La cinética de oxidación con HNO₃ es fuertemente dependiente de la temperatura y de la concentración de ácido; los tiempos del proceso dependen de varios factores como la distribución de tamaño de partícula y el contenido de sulfuros del material. Además, la velocidad de oxidación de la pirita y arsenopirita se incrementa significativamente si la concentración del ácido aumenta de 20 g/l a 140 g/l. Aunque los valores utilizados están entre 70 -180 g/l (Anderson y Harrison, 1990). En cuanto a la temperatura, el valor seleccionado debe estar equilibrado, teniendo en cuenta la generación de azufre elemental y el hecho de que a mayor temperatura, disminuye la regeneración del oxidante (Anderson, 1996). Finalmente, cualquier oxidación de este tipo debe enfrentar la regulación ambiental respecto a los desechos generados, el manejo de las descargas gaseosas que pueden contener especies del tipo NO_x y otros compuestos nocivos para el ambiente; en este sentido, se suelen usar hasta 20 etapas de adsorción adicionales.

- **Oxidación por cloración**

Las soluciones acuosas de cloro tienen un fuerte poder oxidante. Este pretratamiento ha sido aplicado desde 1971 (Marsden y House, 2006). El cloro es usado para desactivar la materia carbonácea presente en los depósitos, también para la refinación y desintoxicación en cianuración, sin contar con su uso como agente lixivante (Hasab et al., 2014). Este elemento tiene alta solubilidad en agua y se disuelve para formar los ácidos clorhídrico (ácido fuerte), e hipocloroso (ácido débil). A $\text{pH} > 7.5$, la especie hipocloroso es la que predomina y es precisamente ésta la de preferencia para la oxidación de los sulfuros, la desactivación de la materia carbonácea o la desestabilización de posibles complejos orgánicos de oro. Además de esto, es posible que las especies cloruro disuelvan parte del contenido de plata, oro o telururos de oro y plata que son refractarios y difíciles de procesar.

El ácido hipocloroso es agregado como hipoclorito de sodio que es un reactivo disponible y de fácil manejo. La cloración es efectiva a una temperatura entre 50 y 60 °C y en el rango de pH entre 3 y 5, en donde hay mayor actividad de los iones hipocloroso.

El mecanismo de desactivación o pasivación con el Cl_2 no está totalmente definido; sin embargo, la oxidación directa del carbón orgánico a CO_2 es teóricamente posible. Por otro lado, según lo observado en la práctica, algunos cambios en el contenido de carbono orgánico están relacionados con la severidad de la oxidación y es posible que la destrucción del carbono no sea necesaria para lograr la desactivación. Durante el pretratamiento, la superficie del carbono orgánico es modificada por el Cl_2 , mediante la formación de una capa de clorohidrocarburos o de estructuras de tipo carbonilo. Estos grupos superficiales pasivan el carbono bloqueando los sitios de adsorción activos.

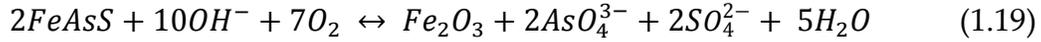
La concentración de iones hipocloroso requerida para la desactivación de la materia carbonácea es de al menos 1 g/l y el valor exacto depende de la cantidad de especies reactivas en el depósito. La temperatura óptima se selecciona teniendo en cuenta que la absorción de Cl_2 gas se favorece a bajas temperaturas y que la velocidad de difusión de las especies de ácido hipocloroso y la cinética son más favorables a valores altos.

Este método no es apto en términos económicos para tratar sulfuros de oro refractario, debido al consumo excesivo de cloro; por esta razón debe ser aplicado a materiales con bajo contenido de sulfuros < 1 %. La presencia de carbonatos también puede afectar el proceso, generando problemas con la viscosidad, pasivando la superficie de las partículas de oro y por ende inhibiendo la disolución.

- **Oxidación alcalina**

Los procesos de oxidación alcalina iniciaron su desarrollo con algunos estudios realizados en los años 50 (Chilton, 1958; Sill, 1960), dichos procedimientos se enfocaron en el tratamiento de minerales encapsulantes de oro, para los cuales los tratamientos de lixiviación convencionales no arrojaban recuperaciones satisfactorias. La arsenopirita es

uno de los minerales de oro refractario más importantes; el bajo potencial necesario para su oxidación en medio alcalino (Figura 1.5) es el atractivo principal para la aplicación de este tipo de pretratamiento. La ecuación que representa la oxidación alcalina de arsenopirita es:



Existen diversas investigaciones electroquímicas dirigidas hacia el entendimiento del mecanismo de oxidación de arsenopirita. De acuerdo con Bhakta et al., (1989), el reactivo utilizado para la oxidación alcalina tiene gran influencia dado el mecanismo de oxidación en el que se forma una película de óxido de hierro hidratado sobre la superficie del mineral, que puede llegar a inhibir el proceso. El agente alcalino con el que se obtuvo mayor grado de oxidación de arsenopirita fue NaOH mostrando porosidad en la película formada y permitiendo que la oxidación se siga llevando a cabo. Por otro lado, Beattie y Poling (1987) indican que la oxidación de arsenopirita, resulta en la formación de hidróxidos de hierro (películas) en la superficie del mineral a valores de pH < 7, el arsénico y el azufre son oxidados a arsenato y sulfato. Adicionalmente, Sanchez y Hiskey (1991) realizaron pruebas de voltamperometría cíclica a pH entre 8-12 y temperatura ambiente y establecieron un mecanismo que se divide en dos etapas, en la primera observaron la formación de FeOOH en la superficie, azufre elemental y iones arsenito. En la segunda etapa, se da la oxidación del azufre a sulfato y de los iones arsenito a arsenato. Además, encontraron que la velocidad de oxidación es susceptible al medio. Es importante destacar, que cada estudio realizado a condiciones diferentes, genera productos y establece mecanismos distintos, por lo que para el análisis, es necesario tener en consideración todos los por menores de cada investigación.

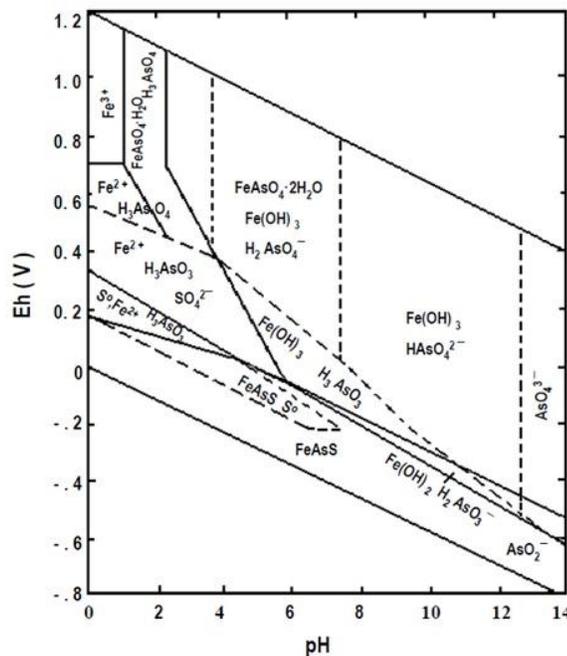


Figura 1.5. Diagrama de Pourbaix para el sistema Fe-S-As-H₂O a 25 °C. (Bhakta et al., 1989).

A condiciones alcalinas, algunos aspectos de la cinética de oxidación han sido estudiados (Bhakta et al., 1989; Hiskey y Sanchez, 1995; Koslides y Ciminelli, 1992; Yang et al., 1997). En este sentido, la velocidad de oxidación de arsenopirita depende de la concentración de oxígeno, el álcali usado, la temperatura, relación sólido-líquido, tamaño de partícula, velocidad de agitación y tiempo de reacción. Además, la energía de activación de la oxidación alcalina es baja, sugiriendo con esto un mecanismo controlado por difusión, en donde, la difusión de los iones OH^- a través de las capas de óxidos de hierro formados, puede ser la etapa controlante.

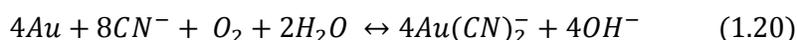
Los procesos de oxidación alcalina para minerales se respaldan en ventajas como: menos problemas de corrosión, posibilidad de operación a bajas temperaturas (cerca de la ambiental) y el hecho de que son procesos atractivos para minerales con componentes consumidores de ácidos. Algunos procesos alcalinos han sido probados para depósitos y concentrados con antimonio y arsénico. Awe y Sandström (2010) pretrataron un mineral rico en tetraedrita mediante la disolución selectiva de antimonio y arsénico y observaron que la extracción depende fuertemente de la concentración de iones hidroxilo y sulfuro, de la temperatura y del tiempo de reacción. Así mismo, Baláž y Achimovičová (2006) estudiaron la lixiviación de arsénico y antimonio de jamesonita, tetraedrita y enargita mecánicamente activadas con Na_2S y NaOH . Ellos encontraron que la activación mecánica (proceso de molienda) tiene una gran influencia sobre la extracción y alcanzaron 63 % y 43 % de recuperación de antimonio de respectivamente y 87 % de arsénico de enargita. Celep et al. (2011a,b) y Alp et al. (2014) aumentaron la recuperación de oro y plata de un depósito refractario con alto contenido de antimonio utilizando pretratamientos con Na_2S y NaOH (2011a), NaOH (2011b) y KOH (2014), alcanzando hasta 94% de extracción de plata, 87 % de oro y 86 % de remoción de antimonio. En otros estudios, Tongamp et al. (2009) consiguieron una remoción de arsénico de 95 % desde depósitos de cobre empleando lixiviación alcalina con NaHS a 95 °C.

Otros estudios que se han llevado a cabo para la oxidación de depósitos de oro en solución alcalina, han considerado el uso de presión (Fang y Han 2002) o una mezcla de reactivos alcalinos (Lan y Zhang, 1996; Mao et al., 1997) lo que supone aun mayor el costo de reactivos. Zhang (2004) propuso un proceso de una sola etapa en donde el oro se disolvía simultáneamente durante la lixiviación alcalina del mineral. Estudió cuatro concentrados refractarios; sin embargo para dos de ellos era necesario realizar un proceso previo de molienda húmeda con el fin de aumentar la disolución de oro. En estos casos es posible sugerir, que el oro estaba posiblemente atrapado en la matriz de mineral y fue liberado con la disminución del tamaño de partícula. En otros experimentos fue necesario aumentar la temperatura del pretratamiento. Estos resultados muestran una vez más, que la naturaleza de la refractariedad cambia considerablemente de un depósito a otro y por esta razón el entendimiento y estudio particular de cada material es necesario si se desea alcanzar mejores resultados.

1.3 PROCESO DE LIXIVIACIÓN DE ORO

1.3.1 Cianuración y sus limitaciones

El cianuro es el agente lixivante más común para la recuperación de oro. El oro es oxidado y disuelto en una solución alcalina con cianuro, en presencia de oxígeno disuelto como oxidante, formando un complejo con el ion Au^+ :

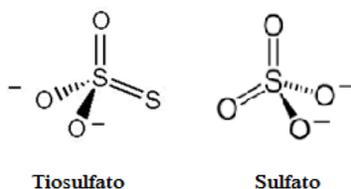


El ion $Au(CN)_2^-$ es estable en un amplio intervalo de pH, lo cual es una de las ventajas de este sistema de lixiviación. La velocidad de disolución de oro está controlada por la difusión de reactivos desde el seno de la solución a la superficie de las partículas de oro, entonces el proceso está controlado por la transferencia de masa. Aunque variables como la concentración de oxígeno, la temperatura, la concentración de cianuro, área superficial de oro expuesta, presencia de otros iones en solución y la velocidad de agitación también tienen influencia.

La principal desventaja que presenta este sistema en el caso del tratamiento de minerales de oro refractario está relacionada con el alto consumo de reactivos y las bajas extracciones alcanzadas debidas a la complejidad mineralógica de los minerales tratados. Otro aspecto importante, es la toxicidad química del cianuro, por lo que su uso ha sido restringido en algunos países. Debido a la presión que generan las preocupaciones ambientales, la industria minera se ha visto obligada a reforzar medidas para el uso, manejo, transporte y disposición segura del cianuro; y aun así el riesgo que causa su uso no puede eliminarse en su totalidad. Por lo tanto, la solución más factible es la búsqueda de alternativas que puedan remplazar el cianuro como lixivante. En este sentido, se han probado diversas alternativas dentro de las que se destacan: la tiourea, el tiosulfato, algunos halógenos y el tiocianato.

1.3.2 Lixiviación con soluciones de tiosulfato

El tiosulfato es un anión metaestable que tiende a descomponerse en soluciones acuosas, su formación se da por la desprotonación completa del ácido tiosulfúrico. Estructuralmente este ion puede ser comparado con el sulfato, la diferencia radica en que en el sulfato un oxígeno atómico reemplaza un azufre, lo que reduce en el tiosulfato la fuerza de complejación y la capacidad de formar sulfuros:



Los datos de toxicidad del cianuro de sodio son: TLV/TWA 5 mg/m³, ORL-RAT LD50 6.4 mg/kg, IPR-RAT LD50 4.3 mg/Kg. Mientras que las sales de tiosulfato son consideradas como no peligrosas por Worksafe Australia (NOHSC, 1999) y también son clasificadas como sales generales, reconocidas como seguras en USA y estándares Europeos las reconocen como sustancias no peligrosas (Xia, 2008, Bean, 1997; EEC/FDA, 2001; Langhans et al., 1992). Las sales comerciales comúnmente utilizadas, son el tiosulfato de sodio y el tiosulfato de amonio.

Según el diagrama de Pourbaix (Figura 1.6), el tiosulfato es estable en una región muy estrecha en la zona de pH neutro y alcalino, lo cual es una muestra de su carácter variable en soluciones acuosas. Dependiendo de las condiciones de pH y potencial puede oxidarse a sulfito, politionatos y sulfato o reducirse a azufre elemental y sulfuro. Aunque con el tiempo todas las especies se oxidan a sulfato que es la especie más estable y el producto de degradación final.

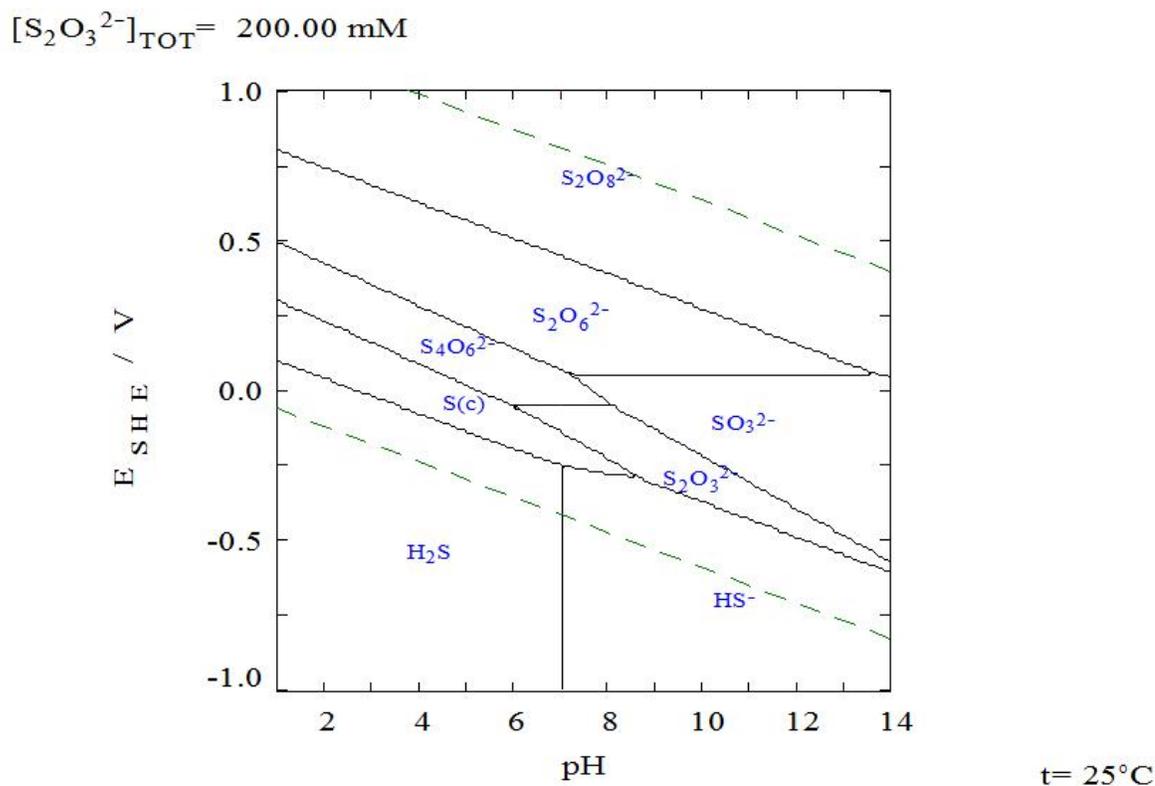


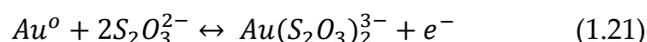
Figura 1.6. Diagrama de Pourbaix para el sistema S-H₂O. No se incluyen las especies termodinámicamente estables (sulfato).

Como se puede apreciar en la Tabla 1.1, el ion auroso puede formar complejos fuertes con el tiosulfato y aun más estables que con tiourea y tiocianato:

Tabla 1.1. Constantes de estabilidad de los complejos con el ion auroso. (Navarro et al., 2002).

<i>Ligando</i>	<i>Log K</i>
Cianuro	38.3
Tiosulfato	28
Amonio	26.8
Tiourea	23.3
Tiocianato	17

La disolución de oro en soluciones de tiosulfato es un proceso de oxidación metálica, representado por la ecuación 1.21; no obstante, el sistema de lixiviación requiere la presencia de un agente oxidante como el Cu^{2+} , y un agente que estabilice al oxidante.



Las investigaciones sobre el tiosulfato comenzaron a cobrar importancia desde 1945; aun así, en 1981, Tozawa y Umetsu demostraron que para este sistema la presencia de iones Cu^{2+} es indispensable, debido a su desempeño como agente oxidante en la extracción de oro. Adicionalmente, Flett y Wilson (1983) propusieron un mecanismo de reacción y estudiaron la importancia que tiene la presencia del aire para la formación del ion Cu^{2+} o Cu^+ . En la misma época, Kerley (1983) patentó el proceso con tiosulfato utilizando sulfito como estabilizante.

Tiempo después, Alonso (2007), Briones y Lapidus (1998), Senanayake (2005), Xia (2008), estudiaron los aspectos termodinámicos y cinéticos del sistema de lixiviación de oro y plata, mediante tiosulfato en presencia de cobre. Particularmente, Jeffrey et al. (2001) realizaron una comparación con el tradicional método de cianuración, así como con la lixiviación con cloruros. En este último estudio, encontraron que los tiempos de lixiviación para estos sistemas son similares. En términos generales, es mucho lo que se ha avanzado en cuanto al entendimiento de este sistema y como muestra de ello se tiene la planta de producción a escala industrial para la recuperación de oro con tiosulfato, que abrió en Nevada en el 2014 la empresa Barrick Gold Corporation (CSIRO Publications, 2014).

En soluciones amoniacaes, la oxidación del tiosulfato promovida por la presencia del ion cúprico es mucho más lenta y la velocidad es inversamente proporcional a la concentración de amonio, por lo que el uso del amonio como agente estabilizador del ion Cu^{2+} es muy común. De igual manera Alonso y Lapidus (2009) alcanzaron resultados satisfactorios utilizando EDTA junto con el amonio para el mismo propósito.

Dentro de los factores que afectan la cinética, eficiencia y los costos del proceso de lixiviación de oro con tiosulfato de destacan:

- Efecto de la concentración de cobre, debido a que aunque éste es el agente oxidante, también facilita la oxidación del tiosulfato, por lo que es necesario

mantener la concentración que facilite la extracción y no aumente el consumo del tiosulfato.

- Concentración del tiosulfato, a pesar de que a mayor concentración se presenta un efecto benéfico, es importante utilizar solamente la concentración óptima para no incurrir en costos innecesarios
- Concentración de amonio y otros agentes estabilizantes como EDTA
- pH, debe ser alcalino para prevenir la descomposición del tiosulfato.

Es importante tener en cuenta que una de las principales desventajas y obstáculos del tiosulfato como agente lixivante es su inestabilidad y la complejidad química de la solución; además de que el mecanismo de reacción es mucho más complicado comparado con otros; no obstante, se han desarrollado numerosos avances (Alonso y Lapidus, 2009; Aylmore y Muir, 2001; Zhang y Nicol, 2003, 2005) donde se ha mostrado que es posible obtener resultados satisfactorios y establecer condiciones adecuadas en las que se mantiene controlada la inestabilidad del tiosulfato.

1.4 HIPÓTESIS

Para desarrollar la presente investigación, se plantearon dos hipótesis con base en la literatura consultada, cada una relacionada con las dos partes fundamentales del trabajo.

1. Con el objetivo de incrementar la extracción de oro a partir de minerales con alto contenido de arsenopirita, actualmente se utilizan procedimientos a condiciones de altas temperaturas y presiones ó ambientes fuertemente oxidantes. *Con el presente estudio se intentará comprobar que es posible anular la refractariedad del mineral, mediante la aplicación de pretratamientos de tipo químico, en los que se asegure la modificación en la estructura del mineral, por medio de la formación de complejos con As, S o Fe y con ello, se consiga la liberación de oro.*
2. *Una vez que se consigue alterar la estructura de la arsenopirita y el oro se encuentra disponible, se libera también una apreciable cantidad de arsénico que podría ser dispuesto de forma segura, mediante la aplicación de un proceso de precipitación química. En este proceso se aprovecharía la presencia de Fe, que puede participar como aceptor de electrones durante la oxidación de As (III) a As (V), etapa preliminar en la precipitación química del As.*

1.5 OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

- ✓ Estudiar el efecto que tiene la aplicación de pretratamientos alcalinos sobre la transformación en la estructura de arsenopirita (FeAsS) para la liberación de oro y la posterior estabilización de arsénico.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Evaluar la efectividad de los pretratamientos sobre la alteración de la estructura del mineral para mejorar la extracción de oro en la lixiviación con soluciones de tiosulfato de sodio.
- ✓ Establecer las variables de mayor importancia en el pretratamiento alcalino para la definición de las mejores condiciones a las que debe llevarse a cabo.
- ✓ Proponer un proceso de precipitación química con el fin de estabilizar el arsénico liberado en los procesos de pretratamiento y lixiviación.

CAPÍTULO 2

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

PRIMERA PARTE

2.1 MATERIALES Y REACTIVOS

Para llevar a cabo los experimentos, se utilizó un concentrado mineral proveniente de la mina El Zancudo, ubicada en el departamento de Antioquia (Colombia) y una muestra de arsenopirita relativamente pura, proporcionada por Excalibur Mineral Corporation Inc. La distribución de tamaño de partícula de los minerales utilizados fue entre -100 + 200 mallas (74-149 μm) y la composición mineralógica aproximada del concentrado se muestra en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Composición mineralógica del concentrado mineral utilizado.

<i>Mineral</i>	%
Arsenopirita	52
Pirita	33
Esfalerita	8
Galena	2
Tetraedrita	2
Boulangerita	2
Calcopirita, Jamesonita, Pirrotita	< 1

Todos los reactivos utilizados en este estudio fueron de grado analítico, para preparar las soluciones se utilizó agua desionizada.

2.2 CARACTERIZACIÓN DE LA MUESTRA DE ARSENOPIRITA PURA

2.2.1 Caracterización mediante difracción de rayos X (XRD)

Para comprobar que la muestra de arsenopirita fuera relativamente pura, se realizó un análisis utilizando la técnica de difracción de rayos X, para lo cual se llevó la muestra a tamaño de partícula de entre 38 y 45 μm . El ensayo se llevó a cabo, en un difractómetro D500 Siemens utilizando radiación $\text{Cu K}\alpha$.

2.2.2 Caracterización electroquímica mediante la técnica de voltamperometría cíclica

El estudio electroquímico de sulfuros minerales es posible, mediante el uso de cristales de mineral como electrodos de prueba; sin embargo, la reproducibilidad en los experimentos es baja y la distribución de potencial en el mineral se ve afectada por las propiedades semiconductoras de estos (Nava y González, 2007). Los electrodos elaborados con partículas finas de mineral, mezclados con grafito y un material aglomerante, ofrecen importantes ventajas dentro de las que se destacan, facilidad en la renovación de la superficie y por tanto excelente reproducibilidad experimental, además de la posibilidad de estudiar minerales poco conductores.

Los electrodos composito: pasta de carbono-mineral-aglomerante (CPE-mineral) pueden ser elaborados con aglutinantes conductores tales como H_2SO_4 ó no conductores, como aceites minerales u orgánicos (Ahlberg y Ásbjörnsson, 1993; Nava y González, 2005). Con la utilización de un material no conductor en la preparación de los electrodos, se consigue que las reacciones solo tengan lugar en la interfase electrodo/electrolito (Stanic et al., 2011), esto gracias al carácter hidrofóbico de los aglomerantes no conductores.

Inicialmente se observó el comportamiento electroquímico de la muestra de arsenopirita pura, utilizando la técnica de voltamperometría cíclica con electrodos de pasta de carbono; para tal efecto, se utilizó un potencióstato/galvanostato marca AUTOLAB (modelo PGSTAT 30). El electrodo de pasta de carbono se elaboró usando 0.1 g de arsenopirita, grafito (0.4g de 99.99 % Alfa Aesar 2-15 μm) y 0.15 ml de aceite de silicón ($\sigma = 0.96 \text{ g/ml}$) como aglutinante. La celda electroquímica de tres electrodos consistió en un electrodo de trabajo de arsenopirita contenida en una pasta de carbono, como electrodo de referencia se empleó el electrodo de sulfato mercurioso (Radiometer Analytical) $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ saturado (SSE) y como contra-electrodo grafito (Alfa Aesar 99.99 %). Para la elaboración de la pasta, los dos sólidos (muestra y grafito) fueron mezclados con el aceite de silicón en un mortero hasta conseguir una pasta homogénea que se introdujo y compactó, en una jeringa (10 cm de longitud x 0.2 cm de diámetro). El contacto eléctrico fue establecido mediante un alambre de platino soldado a cobre con soldadura de plata.

Como medio electrolítico se utilizaron 50 mL de una solución 0.01M de H_2SO_4 a temperatura ambiente. Se burbujeó nitrógeno a la solución durante 30 minutos para garantizar un medio libre de O_2 y con esto evitar posibles alteraciones en la superficie. Luego de este tiempo, se generaron los voltamperogramas, con una velocidad de barrido de potencial de 20 mV/s, a partir del potencial de circuito abierto (OCP) en dirección positiva (oxidación).

Con el objetivo de observar cualquier cambio en la reactividad de la arsenopirita, se realizó un pretratamiento que consistió en poner en contacto el mineral, con soluciones de NaOH (0.1M), bajo condiciones de agitación constante y a temperatura ambiente. Luego de elaborar los electrodos de pasta de carbono con los residuos utilizando el procedimiento descrito, se generaron los voltamperogramas en soluciones 0.01M de H_2SO_4 , para poder comparar las respuestas electroquímicas obtenidas.

2.3 CARACTERIZACIÓN DEL CONCENTRADO MINERAL

2.3.1 Caracterización mediante difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se realizó un análisis utilizando la técnica de difracción de rayos X, para verificar la composición mineralógica del concentrado. El equipo utilizado fue un difractómetro Philips modelo PW-1710, la fuente de rayos consiste en una radiación Cu K α . La microscopía electrónica de barrido (SEM) fue realizada para observar la morfología de la muestra mineral, el equipo utilizado fue un JEOL JSM-6300.

2.3.2 Análisis químico del concentrado mineral por espectrofotometría de absorción atómica (AAS)

El objetivo del análisis químico fue determinar la concentración de los metales más representativos que componían el concentrado. El ensayo conocido como digestión, consiste en incorporar 1 g de muestra a 200 mL de una mezcla de ácidos (HNO₃ y HCl o solo HNO₃). Luego se aumenta la temperatura hasta evaporar $\frac{3}{4}$ de la totalidad de la solución; después se afora a un volumen conocido, y se determina la concentración de los metales mediante el espectrofotómetro de absorción atómica, que para el caso particular, fue el EAA, Marca Varian, Modelo SpectrAA-220fs.

2.3.3 Análisis de contenido de oro y plata del concentrado mediante ensayo al fuego

Debido al carácter heterogéneo del concentrado mineral utilizado, fue necesario realizar varios ensayos al fuego al material, con el objetivo de determinar un contenido promedio de oro y plata. Dichos valores fueron utilizados como base en todos los experimentos, para el cálculo del porcentaje de extracción de oro luego de cada prueba de lixiviación. Cada ensayo al fuego consistió en utilizar 20 g de muestra en un crisol, que se introdujo en un horno previamente precalentado a 850 °C durante 45 min, para realizar la fusión del material a 1020 °C. Luego de esta etapa, se obtiene un botón de plomo, que es el que se somete a la siguiente parte del ensayo denominada copelación. La copelación consiste en obtener un nuevo botón de oro y plata (doré), por lo que una de las variables más importantes es la temperatura. Una vez finalizada esta fase, se pesó el doré de oro y plata, y se realizó una digestión con HNO₃ al 12 % manteniendo una temperatura baja y constante hasta que se evaporó completamente el ácido. Finalmente se calcinó en mechero de gas el botón de oro, de tal manera que el color negro inicial se transformó con el tiempo en dorado y así pudo ser cuantificado. La siguiente figura ilustra algunas de las etapas relevantes del ensayo al fuego.



Figura 2.1. Etapas importantes del ensayo al fuego.

2.4 PRETRATAMIENTOS ALCALINOS A CONDICIONES AMBIENTALES

2.4.1 Definición del tipo de agitación a utilizar en las diferentes etapas de procesamiento del concentrado mineral

Puesto que la relación sólido-líquido que se plantea en la lixiviación de oro y en algunos pretratamientos es apreciable (200 g/L), las resistencias a los fenómenos de transferencia de masa pueden ser considerables; por esta razón, fue necesario evaluar con anterioridad el tipo de agitación, entre magnética y con rotor mecánico, para con esto observar la influencia de esta variable sobre el porcentaje de extracción de oro.

Se realizaron los experimentos (pretratamiento con NaOH y lixiviación de oro) utilizando una velocidad de agitación de 350 rpm, cuya efectividad fue probada con anterioridad, a las condiciones del pretratamiento descritas en la Tabla 2.2. Los procedimientos en detalle del pretratamiento alcalino con NaOH y la lixiviación de oro en soluciones de tiosulfato de sodio, se describen en detalle en las secciones 2.4.2 y 2.5.2 respectivamente.

Tabla 2.2. Condiciones para los pretratamientos en los que se varió el tipo de agitación.

Variable	Valor
Concentración NaOH (M)	3
Tiempo (h)	48
Relación sólido-líquido (g/L)	200
Temperatura (°C)	25 ± 2

2.4.2 Diseño factorial de experimentos 2³ para la evaluación del pretratamiento alcalino con NaOH

Con el propósito de conocer las variables más importantes y las mejores condiciones para llevar a cabo el pretratamiento alcalino con NaOH, se planteó un diseño factorial de

experimentos de forma 2k donde k es el número de variables a estudiar. En la Tabla 2.3 se presentan las variables seleccionadas, junto con los niveles a los que se llevaron a cabo los experimentos. La variable respuesta es el porcentaje de extracción de oro en la etapa posterior de lixiviación, determinada mediante ensayo al fuego.

Tabla 2.3. Niveles de experimentación para las variables de entrada del diseño de experimentos.

Nivel/ Variable	Valor mínimo	Valor máximo
Concentración de NaOH (M)	0.1	3
Tiempo (h)	6	48
Relación sólido-líquido (g/L)	40	200

La Tabla 2.4 muestra el número de experimentos realizados según el diseño factorial propuesto.

Tabla 2.4. Condiciones de los experimentos realizados.

Variable/ Experimento	Concentración NaOH (M)	Tiempo (h)	Relación sólido-líquido (g /L)
1	0.1	6	200
2	3	6	200
3	0.1	6	40
4	3	6	40
5	0.1	48	200
6	3	48	200
7	0.1	48	40
8	3	48	40

El pretratamiento consistió en poner en contacto el mineral, con soluciones de NaOH, bajo condiciones de agitación constante (350 rpm) y a temperatura ambiente. Durante y al final del proceso se tomaron muestras de la solución para cuantificar el hierro y arsénico liberado como resultado de la alteración de la matriz del mineral. Una vez terminado el pretratamiento, se recuperó el mineral mediante filtración con bomba de vacío y se secó a temperatura ambiente para los ensayos posteriores.

Influencia de la temperatura

Según algunas investigaciones realizadas (Alp et al., 2014; Zhang 2004) en las que se tratan minerales de naturaleza refractaria, para conseguir un mayor aumento en la recuperación de los metales preciosos, se señala la importancia de la temperatura en la etapa previa a la lixiviación. Por esta razón para observar el efecto de la temperatura en el pretratamiento alcalino con NaOH, se realizó una prueba a 50 °C, una relación sólido-líquido de 40 g/L, 3 M de NaOH durante 48 horas y a 350 rpm, según el procedimiento mencionado en la sección 2.4.1. Finalizado dicho experimento, se separó el residuo sólido para las siguientes etapas de lixiviación y ensayo al fuego.

2.4.3 Pretratamiento alcalino con algunos ácidos carboxílicos como agentes complejantes

Según información encontrada en la bibliografía (Elenkova y Todorova, 1980 y Obradovic et al., 2008), algunos ácidos carboxílicos pueden formar complejos con el arsénico y/o hierro de la arsenopirita, por esta razón, algunos de estos compuestos fueron utilizados para realizar una serie de pretratamientos al mineral y observar si podía aumentarse la extracción de oro. En la Tabla 2.5 se muestra el ácido utilizado como complejante y las condiciones a las que se llevó a cabo cada experimento. Para evaluar el efecto del agente complejante se compararon los resultados con un pretratamiento blanco (solución de NaOH 0.1M) cuya efectividad ya había sido comprobada con anterioridad.

Tabla 2.5. Condiciones de los pretratamientos y agentes complejantes utilizados.

Ácido carboxílico	Oxálico, tartárico, cítrico, EDTA
Tiempo (h)	24
Concentración (M)*	0.25
Relación sólido-líquido (g/l)	40
Velocidad de agitación (rpm)	350
Temperatura (°C)	25 ± 2

*Además de la concentración mencionada de cada agente complejante, cada solución contenía 0.1 M de NaOH que es lo correspondiente al experimento "blanco" o de referencia.

Durante y terminado el pretratamiento se tomaron muestras de la solución para cuantificar el hierro, plomo y arsénico liberado como resultado de la complejación. Luego, se filtró la solución permitiendo al mineral un secado natural para así continuar con las pruebas de lixiviación con tiosulfato.

2.5 ENSAYOS DE LIXIVIACIÓN DE ORO

2.5.1 Cianuración

Para observar la respuesta del mineral a la cianuración y obtener un indicio sobre la naturaleza refractaria del oro en el concentrado, se realizó una prueba conocida como “bottle roll test”, para la cual se emplearon 0.2 g NaCN por 40 gramos de concentrado en 200 ml a un pH de 10.5. La suspensión se trasladó a una botella color ámbar cerrada y fue agitada en un banco de rodillos impulsado por un motor de ½ hp. Una vez iniciado el ensayo, se tomaron muestras de 1 mL durante intervalos de tiempo establecidos y hasta el final del experimento (24 h), con el fin de determinar mediante espectrofotometría de absorción atómica la concentración de oro extraída. Finalizada la prueba, se realizó la separación de la muestra sólida mediante filtración con bomba de vacío, se permitió que el mineral se secase de forma natural y luego a esta muestra sólida, se le realizó el ensayo al fuego según el procedimiento descrito en la sección 2.3.2, para determinar el porcentaje de extracción de oro alcanzado.

2.5.2 Lixiviación de oro con soluciones de tiosulfato de sodio

Las pruebas de lixiviación de oro con soluciones de tiosulfato, a condiciones de temperatura y presión ambientales, se llevaron a cabo en un reactor de vidrio de 500 mL de capacidad, con un agitador de rotor mecánico. La formulación utilizada se presenta en la Tabla 2.6. Una vez preparada la solución, se agregaron 40 g del concentrado o bien el residuo sólido del pretratamiento. Durante los experimentos, se tomaron muestras del licor de lixiviación a diferentes tiempos para el análisis de oro y arsénico mediante espectrofotometría de absorción atómica. Finalizado el tiempo de las pruebas, el residuo fue filtrado y secado a temperatura ambiente. Debido a que el mineral contiene bajas cantidades de oro, se realizaron pruebas de ensayo al fuego con el fin de confirmar los resultados obtenidos por espectrofotometría de absorción atómica y así determinar el porcentaje de extracción alcanzado.

Tabla 2.6. Formulación de la solución lixiviante y condiciones del experimento.

Reactivo / variable	Valor
Na ₂ SO ₃ (M)	0.2
EDTA (M)	0.025
CuSO ₄ •5H ₂ O (M)	0.05
NH ₄ H ₂ PO ₄ (M)	0.1
Tiempo (h)	7
pH	10 ± 0.2

Volumen (mL)	200
Masa de mineral (g)	40
Velocidad de agitación (rpm)	350
Temperatura (°C)	25± 2

SEGUNDA PARTE

2.6 ENSAYOS DE LIXIVIACIÓN DE ARSÉNICO

Los pretratamientos alcalinos y la lixiviación de oro ocasionan la liberación de parte del arsénico contenido en el mineral; debido a la peligrosidad que representa este elemento, es necesario buscar alternativas de procesamiento para reducir la concentración de este en solución. Ahora bien, teniendo en cuenta la dificultad de los procesos de remoción, es importante identificar la etapa en donde hay mayor facilidad para la implementación. Así, si se tiene en cuenta que la solución lixivante se compone de múltiples especies y que es de mayor complejidad comparada con la solución del pretratamiento, la opción con mayor atractivo es, intentar reducir al máximo la concentración de arsénico liberada en la lixiviación para con ello, implementar el proceso de precipitación de arsénico solamente en la solución resultante del pretratamiento.

Por lo tanto, para reducir la concentración de arsénico liberada en la lixiviación de oro con tiosulfato de sodio, se propuso una etapa previa de lixiviación de arsénico que no afecte la recuperación posterior de oro. En este sentido, se evaluaron los efectos de diversos factores, entre los que se destacan la concentración y el agente lixivante de arsénico, el tiempo y la temperatura.

Las condiciones a las que se llevaron a cabo las disoluciones de arsénico se presentan en la Tabla 2.7. El proceso consistió en poner en contacto el mineral seco obtenido luego del pretratamiento alcalino, con una solución que contenía al agente lixivante. Durante cada experimento se tomaron muestras para determinar la concentración de hierro y arsénico liberados. Una vez terminadas las pruebas se filtró la solución y se permitió el secado natural al residuo para continuar con la lixiviación de oro con soluciones de tiosulfato de sodio y verificar que la recuperación de oro no resultara afectada.

Tabla 2.7. Condiciones experimentales para la lixiviación de arsénico.

Parámetro	Valor
Velocidad de agitación (rpm)	350
Temperatura (°C)	25 ± 2
Relación sólido-líquido (g/l)	40

2.7 PRECIPITACIÓN QUÍMICA DE ARSÉNICO

Los procesos de precipitación química son ampliamente utilizados para la disposición segura de diversos contaminantes. El arsénico en solución puede precipitarse formando algunos compuestos de arsenito y arsenato, dependiendo de la composición y las condiciones. Una de las razones más importantes para el uso de la precipitación química en el presente estudio es la existencia de hierro en la solución. En presencia de Fe^{3+} , el arsénico puede precipitarse como arsenato férrico; pero es necesario que el estado de oxidación de este sea +5. Diversos estudios se han enfocado en encontrar las condiciones adecuadas para que este tipo de residuos puedan ser aptos para la disposición segura del contaminante (Baskan y Pala, 2009, Harris y Monette, 1987, Jia y Demopoulos, 2008, Krause y Ettel, 1987, 1985).

Mediante los ensayos de precipitación química, se estudió la influencia de dos de las variables más importantes según lo encontrado en la bibliografía, el pH y la relación Fe/As. Para los experimentos se utilizó un reactor de 500 mL de capacidad en donde se introdujo la solución sintética, preparada simulando las condiciones de la solución resultante del pretratamiento alcalino; para el arsénico se utilizó, arsenato de sodio heptahidratado ($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), según la concentración máxima de arsénico determinada (aproximadamente 1400 ppm) y 3 M de NaOH. Para el ajuste de pH se utilizó H_2SO_4 y para mantener la relación Fe/As deseada se utilizó sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).

Una vez terminado el ajuste de pH, se realizó una etapa inicial de ozonificación durante 30 min, a la solución con As y NaOH con el fin de oxidar el arsénico a As^{+5} . El ozono utilizado se produjo en un generador de ozono Biozon (Basktek, SA de CV), utilizando oxígeno de grado medicinal. Finalizada esta fase, se agregó el hierro, y se mantuvo el flujo de ozono para conservar el poder oxidante de la solución. Durante las pruebas se tomaron muestras para cuantificar el cambio en la concentración de As respecto del tiempo mediante AAS. Las condiciones a las que se llevaron a cabo las pruebas se presentan en la Tabla 2.8.

Tabla 2.8. Condiciones experimentales para la precipitación de arsénico.

Parámetro	Valor
Flujo de ozono (mg/min)	44
Volumen	250
Tiempo total (h)	3.5
Relación Fe/As	2
Temperatura (°C)	25 ± 2

2.7.1 Análisis del sólido obtenido mediante difracción de rayos X (XRD)

La técnica de difracción de rayos X se empleó para analizar la composición del sólido obtenido en la precipitación química. El equipo utilizado fue un difractómetro Philips modelo PW-1710 y se empleó radiación $\text{Cu K}\alpha$.

2.7.2 Análisis químico del sólido obtenido por espectrofotometría de absorción atómica (AAS)

Puesto que a través de los análisis de XRD solo se observa la presencia de sulfato de sodio (NaSO_4). El objetivo del análisis químico fue determinar si el sólido contenía hierro y arsénico y verificar si la concentración de arsénico coincidía con lo determinado durante la precipitación por espectrofotometría de absorción atómica.

CAPÍTULO 3

IMPACTO DEL PRETRATAMIENTO ALCALINO SOBRE LA EXTRACCIÓN DE ORO

3.1 CARACTERIZACIÓN DEL CONCENTRADO MINERAL Y SU NATURALEZA REFRACTARIA

3.1.1 Contenido de oro, plata y otros metales en el concentrado mineral

Como fue mencionado con anterioridad, el contenido y la distribución de partículas de oro en un depósito arsenopirítico pueden variar significativamente de un punto a otro (Chryssoulis y Cabri, 1990., Wu et al., 1990). Por esta razón, los resultados presentados en las Figuras 3.1 y 3.2 muestran diferencias en los valores obtenidos mediante ensayo al fuego para la ley de oro y plata. Con base en estas diferencias, se tomó el valor promedio para la cuantificación de los porcentajes de recuperación luego de los ensayos de lixiviación con tiosulfato de sodio.

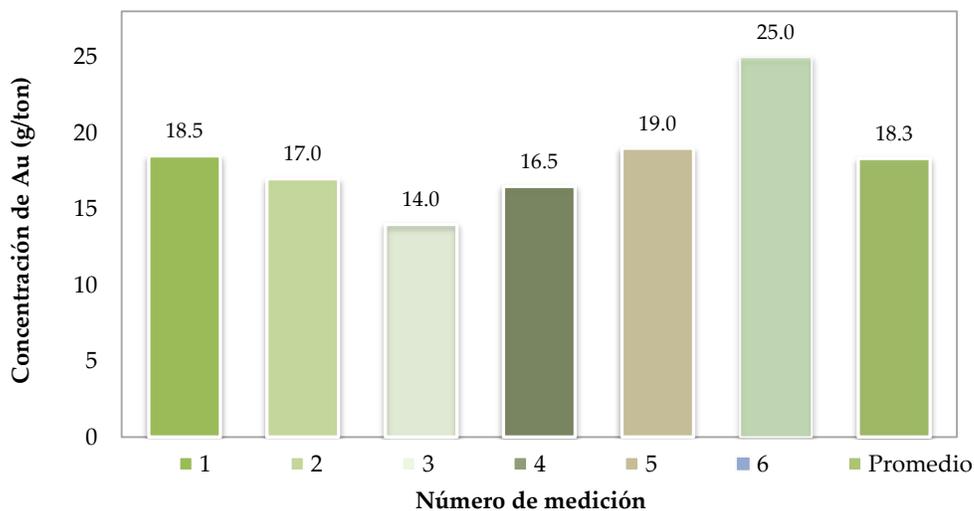


Figura 3.1. Determinación de la ley de oro del concentrado mineral mediante ensayo al fuego.

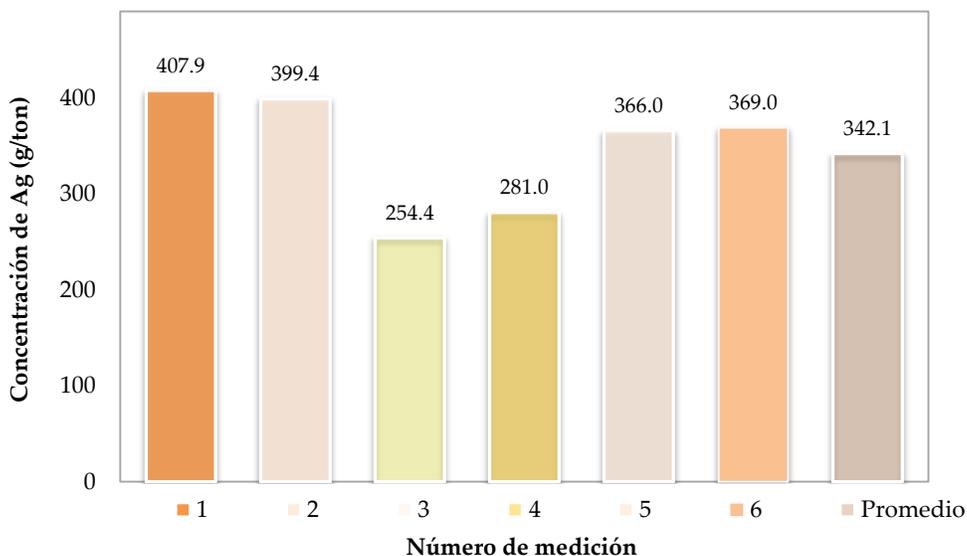


Figura 3.2. Determinación de la ley de plata del concentrado mineral mediante ensayo al fuego.

En cuanto al contenido de As, Cu, Fe y Pb, los resultados del análisis químico se presentan en la siguiente tabla. La existencia de Pb en el concentrado, está relacionada con la presencia de galena, boulangerita y en menor proporción jamesonita. Debido a la heterogeneidad propia de los concentrados minerales, se muestran resultados por triplicado.

Tabla3.1. Contenido de Cu, Fe, Pb y As.

Cu (kg/ton)	Fe (kg/ton)	Pb (kg/ton)	As (kg/ton)
19.94 ± 0.10	181.05 ± 2.35	11.16 ± 0.25	29.17 ± 1.46
21.58 ± 0.09	181.47 ± 2.17	11.68 ± 0.29	30.09 ± 1.50
24.37 ± 0.11	175.10 ± 2.27	13.40 ± 0.32	29.09 ± 1.39

3.1.2 Análisis del carácter refractario del depósito de la mina “El Zancudo”

La naturaleza refractaria de los depósitos suele manifestarse mediante la respuesta a la cianuración; en consecuencia, se cataloga como refractario, si se obtiene un porcentaje de recuperación menor al 80 %. En el caso del concentrado mineral utilizado y como resultado de la prueba de cianuración conocida como “bottle roll test”, se obtuvo 23 % de extracción de oro, lo que indica el carácter altamente refractario del depósito.

Además, según el estudio realizado por Gallego y Zapata (2003) al depósito de la mina de oro "El Zancudo", las asociaciones de oro encontradas hacen referencia a:

- Oro incluido dentro de cristales de arsenopirita como se muestra en la Figura 1.3, pirita y esfalerita en menor medida,
- Oro intercrecido con cristales prismáticos de arsenopirita
- Algo de oro invisible en las sulfosales de Sb, Ag y Cu;

Todo lo anterior, representa la principal barrera de tipo químico que hace que el mineral tenga un fuerte carácter refractario. Justificando con ello que la alteración de la matriz del mineral sea la alternativa con mayor atractivo para la liberación del oro en este depósito.

3.2 CARACTERIZACIÓN DE LA MUESTRA DE ARSENOPIRITA PURA

En la Figura 3.3 se presenta la respuesta electroquímica típica para el mineral puro sin pretratamiento, obtenida cuando el barrido de potencial se inicia desde el OCP y hacia la dirección positiva, con una velocidad de barrido de potencial de $v=20$ mV/s. Diferentes estudios voltamperométricos coinciden en que el proceso de oxidación de arsenopirita bajo las condiciones estudiadas, se realiza en dos etapas (Cruz et al., 2005; Lázaro et al., 1997; Nava et al., 2007). En principio, la arsenopirita se oxida a As_2S_2 y Fe^{2+} (A); luego de que estos son interfacialmente formados, se da inicio a la segunda etapa del proceso (B), relacionada con la oxidación de Fe^{2+} . Al invertir el barrido de potencial, hacia la dirección negativa, se observa el proceso de reducción del Fe^{3+} (C).

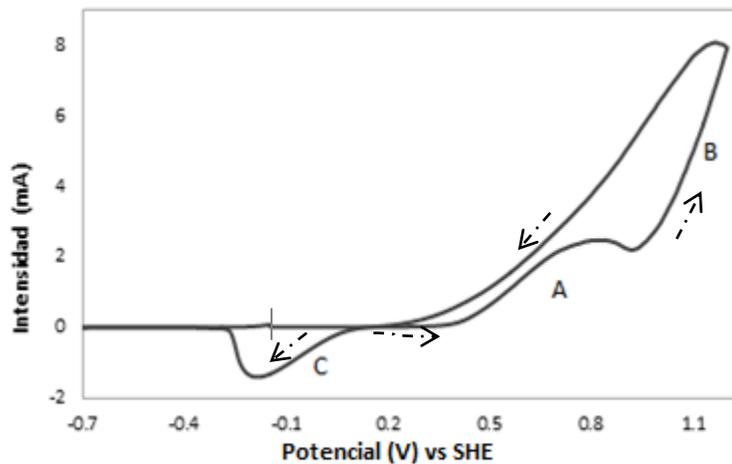


Figura 3.3. Voltamperograma de CPE-arsenopirita (80:20 % peso) en 0.01M H_2SO_4 . El barrido de potencial se inició a partir del OCP en dirección positiva, con una $v=20$ mV/s.

En la Figura 3.4, se muestra la comparación de los voltamperogramas obtenidos para la arsenopirita pura con y sin pretratamiento. Como se puede observar, con el pretratamiento con NaOH se obtiene un aumento en la reactividad de la arsenopirita.

Puesto que el proceso de oxidación de la arsenopirita se encuentra relacionado con As_2S_2 y As_2S_3 (Lin et al., 1996; Lázaro et al., 1997), el aumento en la reactividad observado para el caso en el que es aplicado el pretratamiento, estaría relacionado con la posibilidad de formación de especies iónicas de As durante el proceso oxidativo de As_2S_3 (Darban et al., 2011).

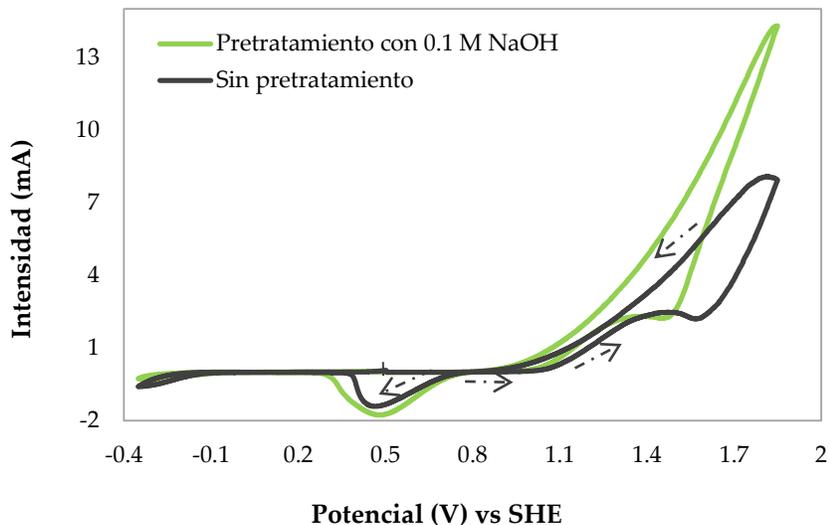


Figura 3.4. Comparación de voltamperograma de CPE-arsenopirita en soluciones 0.01M de H_2SO_4 , para el mineral con y sin pretratamiento con NaOH. El barrido de potencial se inició a partir del OCP en dirección positiva, con una v de 20 mV/s.

3.3 EFECTO DEL TIPO DE AGITACIÓN SOBRE LA EXTRACCIÓN DE ORO

Como parte de la definición de los parámetros experimentales, se realizaron pruebas preliminares para definir el tipo de agitación adecuada, según la relación sólido-líquido que se pretendía analizar. Los resultados obtenidos que se presentan en la Figura 3.5, muestran que incluso a una velocidad de agitación baja (150 rpm), la mejor opción es la de rotor mecánico. Esto podría relacionarse con que esta clase de agitación ofrece mayor precisión en el control de la velocidad, mientras que en el caso de la agitación magnética, el éxito depende de varios factores entre los que se destacan el tamaño de la barra de agitación y la relación sólido-líquido a emplear, que por lo observado en este caso, fue demasiado alta y el tamaño limitado del agitador generó resistencias en la transferencia de masa.

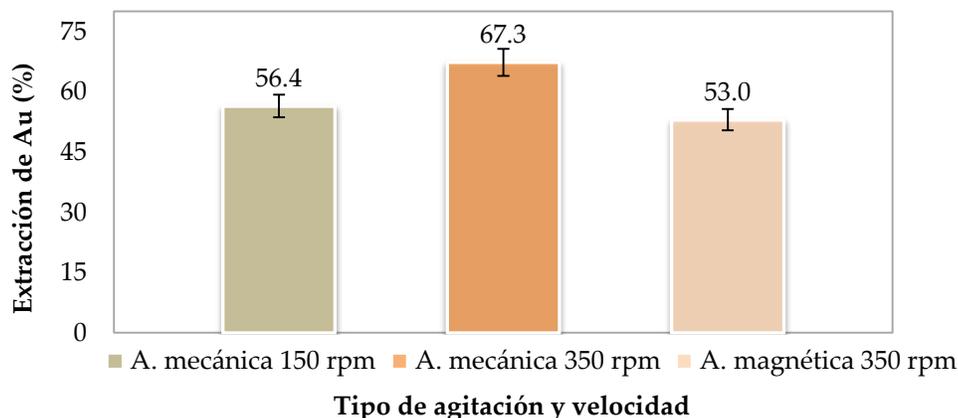


Figura 3.5. Porcentajes de extracción de Au obtenidos mediante ensayo al fuego para las pruebas realizadas con agitación magnética (350 rpm) y mecánica (150 y 350 rpm). (Condiciones de lixiviación expuestas en la Tabla 2.6).

3.4 RESULTADOS DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS PLANTEADO PARA EL PRETRATAMIENTO CON NaOH

La refractariedad de minerales auríferos que contienen arsenopirita usualmente origina del encapsulamiento del oro en dicha fase (Browner y Lee, 1998; Chen et al., 2002). La arsenopirita es estable bajo condiciones reductoras (Corkhill y Vaughan, 2009). Por lo tanto, el estudio de la transformación que ocurre durante la oxidación del mineral, es importante para entender el proceso que podría conducir a la liberación del oro.

De acuerdo con Simon et al., (1999), en la arsenopirita el arsénico está asociado con oro dentro de la estructura. Es por eso que la transformación estructural es tan importante para la lixiviación de los metales preciosos. Una vez alterada la estructura del mineral, en este caso por medio de una complejación del arsénico con los iones OH^- (Figura 3.6), el oro presente queda expuesto y puede ser fácilmente lixiviado.

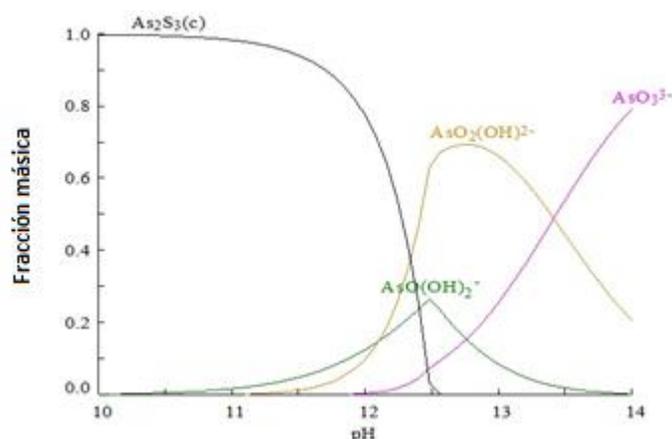


Figura 3.6. Diagrama de distribución de especies solubles de arsénico (III) a 25°C en presencia del ion sulfuro. $[\text{As(III)}]_{\text{total}} = 1 \times 10^{-2} \text{ M}$. (MEDUSA® software).

Las pruebas de lixiviación de oro se llevaron a cabo después del pretratamiento con el ion hidroxilo. Las Figuras 3.7 y 3.8 muestran la cantidad de arsénico liberado en estas dos etapas; la disolución de arsénico en los pretratamientos (Figura 3.7) aumenta para las pruebas con mayor tiempo de contacto (48 horas) y para la mayor concentración de NaOH (3M). En la Figura 3.8, los valores de As disuelto en la lixiviación de oro, para los experimentos con el mineral pretratado son mayores comparados con el ensayo en el que no se realizó pretratamiento (NP). Se aprecia claramente que la mayor concentración de arsénico liberado se obtuvo para los experimentos 4 y 8, que corresponden a la concentración más elevada de NaOH (3M) y al menor valor de la relación sólido-líquido (40 g/L). Estos valores de disolución de arsénico como resultado de los pretratamientos aplicados al concentrado ponen en evidencia el proceso de complejación entre el ion hidroxilo y el As durante el pretratamiento, que genera una alteración benéfica en la estructura del mineral y facilita el proceso posterior de extracción de oro.

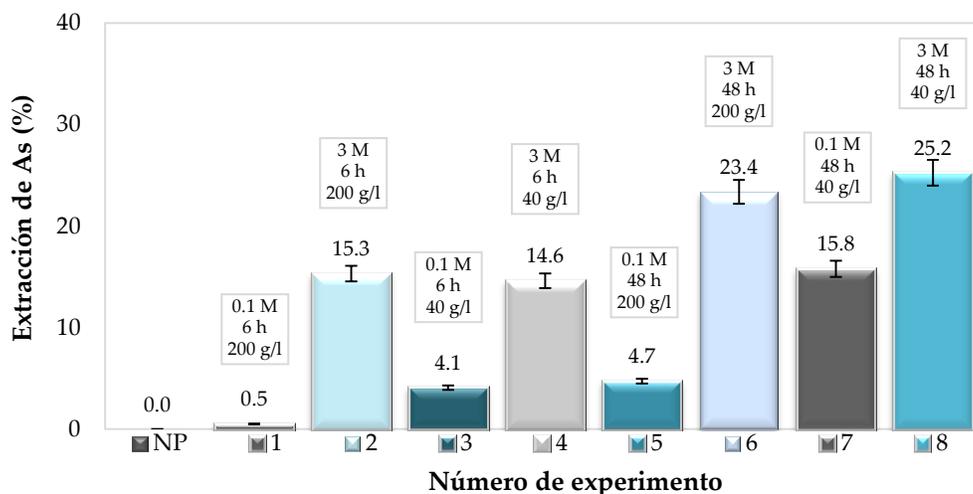


Figura 3.7. Liberación de As en los pretratamientos (las condiciones de cada prueba se muestran encima de cada barra y son: concentración de NaOH, tiempo y relación sólido líquido).

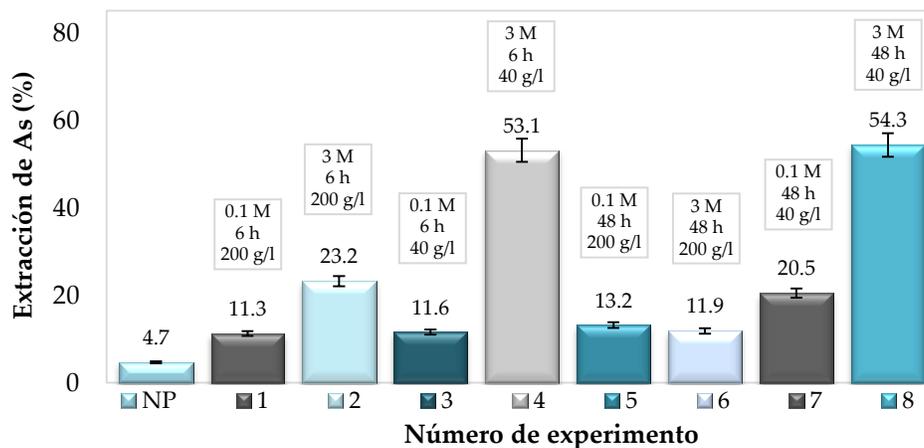


Figura 3.8. Liberación de As en los ensayos de lixiviación con tiosulfato (tabla 2.6) para el mineral con y sin pretratamiento. (Las condiciones de cada pretratamiento se muestran encima de cada barra y son: concentración de NaOH, tiempo y relación sólido-líquido).

Los resultados mostrados en la Figura 3.8, se pueden relacionar con la disolución simultánea de oro en soluciones de tiosulfato de sodio. En la Figura 3.9 se presenta la extracción de oro a partir del residuo de cada uno de los experimentos del diseño factorial, así como para el caso en el que no se realizó ningún pretratamiento (NP). Según los resultados obtenidos por espectrofotometría de absorción atómica, en todos los casos en los que se realizó el pretratamiento se consigue un aumento en la recuperación de oro. Los mejores resultados se obtienen en los experimentos 8 y 4 en los que la extracción aumenta más de dos veces comparada con los resultados para el mineral sin pretratar (NP). En cuanto al tiempo necesario para la extracción de oro, una vez que está disponible, éste se extrae en su mayoría en la primera hora. En contraste, el experimento sin pretratamiento muestra una tendencia diferente, con una etapa inicial mucho más lenta.

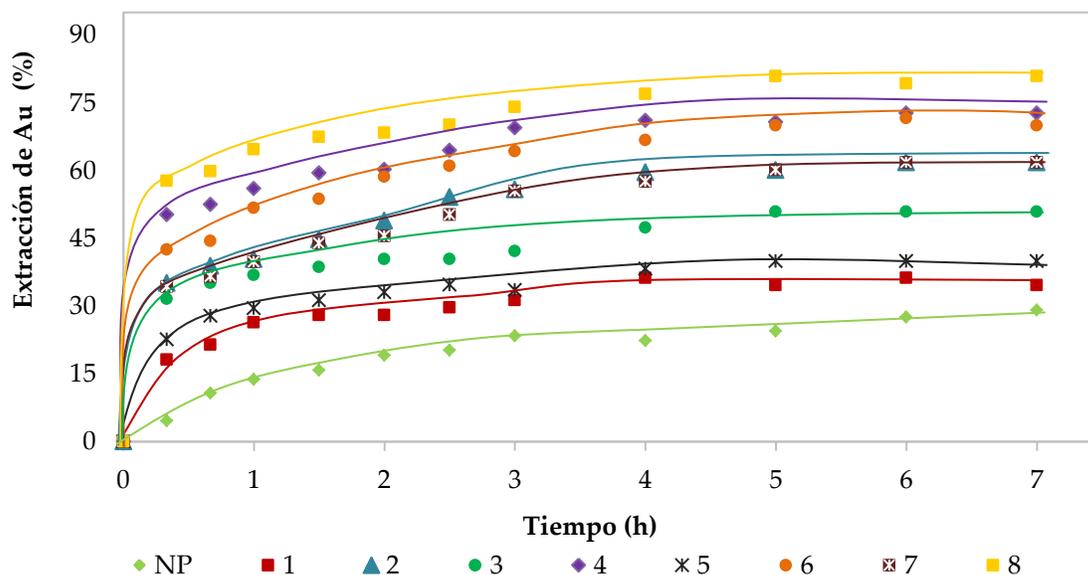


Figura 3.9. Extracción de oro (Tabla 2.6) vs tiempo de lixiviación para el mineral con y sin pretratamiento. (Condiciones experimentales del pretratamiento: Tabla 2.4).

Para confirmar el porcentaje de recuperación de oro en los ensayos de lixiviación realizados se utilizó el ensayo al fuego, obteniendo los resultados mostrados en la Figura 3.10. Como se puede apreciar, los valores coinciden con los obtenidos mediante espectrofotometría de absorción atómica. En general, con el pretratamiento con NaOH al mineral, se obtienen incrementos significativos en la recuperación de oro, alcanzándose un aumento de hasta 52 % y 44 % en los experimentos 8 y 4, respectivamente, comparado con el experimento sin pretratamiento (NP). El máximo valor alcanzado corresponde al experimento 8, en el que se obtuvo 81 % de extracción; no obstante, es importante destacar que en el caso del experimento 6, los resultados son favorecedores debido a que la relación sólido-líquido que se utilizó fue la mayor.

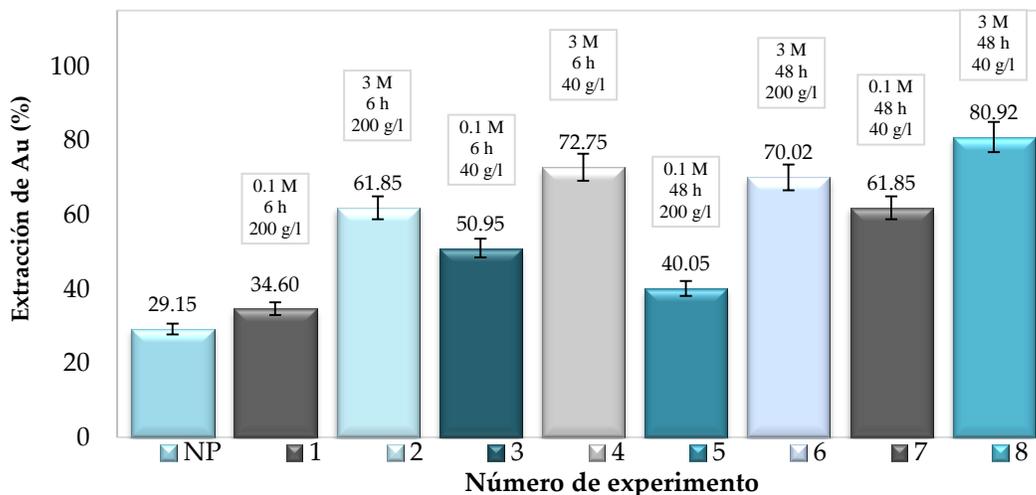


Figura 3.10. Extracción de oro para el mineral con y sin pretratamiento (NP), calculados mediante ensayo al fuego. (Las condiciones de cada pretratamiento se muestran encima de cada barra y son: concentración de NaOH, tiempo y relación sólido líquido).

En la Figura 3.11 se presenta la suma de las liberaciones (extracción total) de arsénico durante los pretratamientos y la lixiviación de oro (combinación de los resultados presentados en las Figuras 3.7 y 3.8). El objetivo de analizar la cantidad total de arsénico disuelto es observar la relación entre ésta y la recuperación de oro. Según la figura, la mayor extracción de oro en el experimento 8 (81 %) coincide, con la mayor liberación de arsénico (79 %). Esto está de acuerdo con lo reportado por Bhakta et al. (1989) para minerales de arsénico y Alp et al. (2014) para antimonio. No obstante, en los otros experimentos del diseño planteado, los resultados también son consistentes aunque no proporcionales. Es importante anotar que la extracción de arsénico decrece más dramáticamente que la recuperación de oro a las otras condiciones.

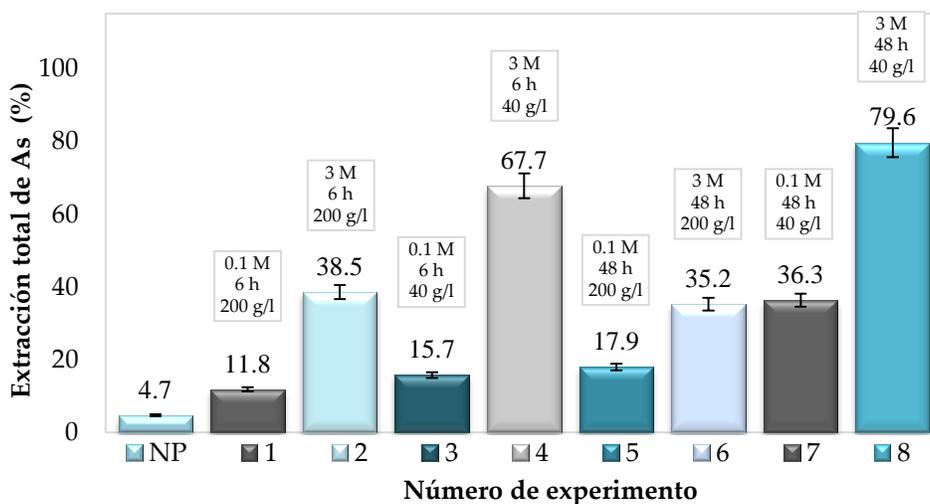


Figura 3.11. Extracción de arsénico para cada prueba de pretratamiento y lixiviación. (Las condiciones de cada pretratamiento se muestran encima de cada barra y son: concentración de NaOH, tiempo y relación sólido-líquido).

Darban et al. (2011) mencionan que en la disolución de oropimente, los iones hidroxilo pueden adsorberse sobre los sitios superficiales de arsénico, debilitando el enlace entre el azufre y el arsénico lo que podría dar lugar a la generación de nuevas especies. Con la formación de oxo-aniones de arsénico en la solución alcalina debido a la hidrólisis de éste, las especies producidas (de naturaleza iónica) son liberadas en la solución y estabilizadas por interacciones ion-dipolo con el medio acuoso. Teniendo en cuenta que en la estructura de la arsenopirita, el arsénico y azufre existen como grupo dianiónico debido al enlace covalente entre ellos, un fenómeno similar se produce durante el pretratamiento alcalino de mineral con NaOH.

Aumentos apreciables en la extracción de oro se consiguieron en las pruebas 4 y 6, aunque no es claro para esos casos cuales son las variables con mayor importancia. Por esta razón, un análisis de los resultados del diseño factorial de experimentos planteado se llevó a cabo utilizando el software estadístico Statgraphics, que permite evaluar la funcionalidad de la variable respuesta, con respecto a las variables de entrada, y los respectivos efectos experimentales. Con este propósito, se construyó el diagrama de Pareto mostrado en la Figura 3.12.

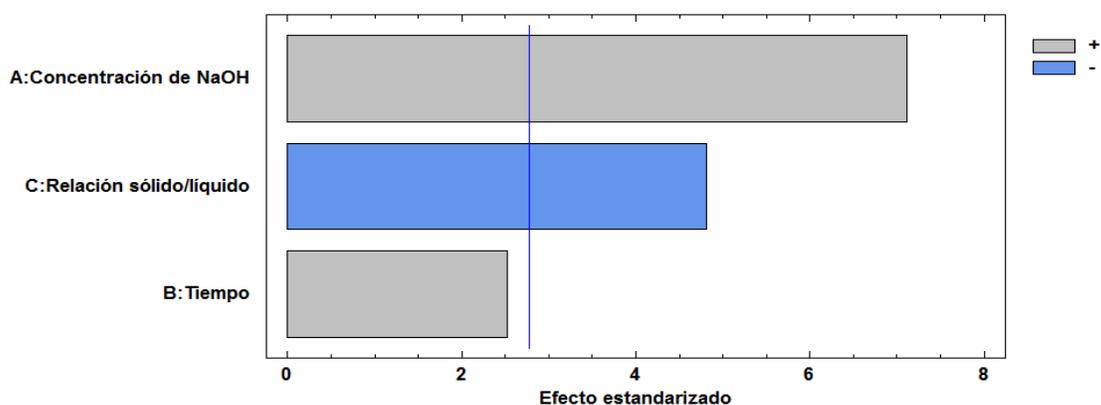
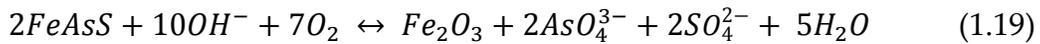


Figura 3.12. Diagrama de Pareto estandarizado para la extracción de oro.

En el caso del diagrama de Pareto (Figura 3.12) se observa que las variables con efectos significativos en el pretratamiento son la concentración de NaOH y la relación sólido-líquido. El color gris indica que al aumentar el valor de la variable de estudio, se incrementa el porcentaje de extracción de oro. La relación sólido-líquido muestra una tendencia opuesta; esto se encuentra asociado a que a menor relación sólido-líquido, hay mayor cantidad de iones OH^- disponibles por gramo de arsenopirita, por lo tanto, aumenta la posibilidad de que el arsénico del mineral forme complejos con éstos. Los resultados obtenidos mediante este análisis tienen un nivel de confianza del 95 % y corresponden a lo observado mediante el ensayo al fuego y la técnica de espectrofotometría de absorción atómica. La técnica de ensayo al fuego para la determinación de oro, proporciona resultados más confiables en el rango de concentraciones evaluadas, que los obtenidos por espectrofotometría de absorción

atómica; sin embargo es necesario utilizar esta última para observar la velocidad de los procesos de lixiviación.

Como se mencionó con anterioridad, la oxidación de minerales arsenopiríticos en medio alcalino es termodinámicamente favorable, debido a que la arsenopirita empieza el proceso de oxidación en - 0.2 V. Según información reportada en la bibliografía (Koslides and Ciminelli, 1992), la energía de activación para la oxidación alcalina es baja (15.1 kJ/mol), sugiriendo con esto un mecanismo controlado por difusión, donde la etapa controlante es la difusión de los iones hidroxilo a través de las capas de oxihidróxidos de hierro formadas. La reacción global que representa la oxidación alcalina de arsenopirita es:



El análisis de difracción de rayos X para el concentrado mineral y para los residuos luego de realizado el pretratamiento (condiciones del experimento 8 de la Tabla 2.4) y la lixiviación, se muestra en la Figura 3.13 (a) y (b) respectivamente. La Figura 3.13 (a) muestra que las especies encontradas en el concentrado mineral fueron: arsenopirita (FeAsS), pirita (FeS₂) y cuarzo (SiO₂) mientras que en el análisis para los residuos después de realizado el pretratamiento y la lixiviación, se observa una clara disminución de los picos característicos de la arsenopirita, mostrando con esto una alteración en esta fase del concentrado mineral, como resultado de la liberación de arsénico para la formación de especies en solución.

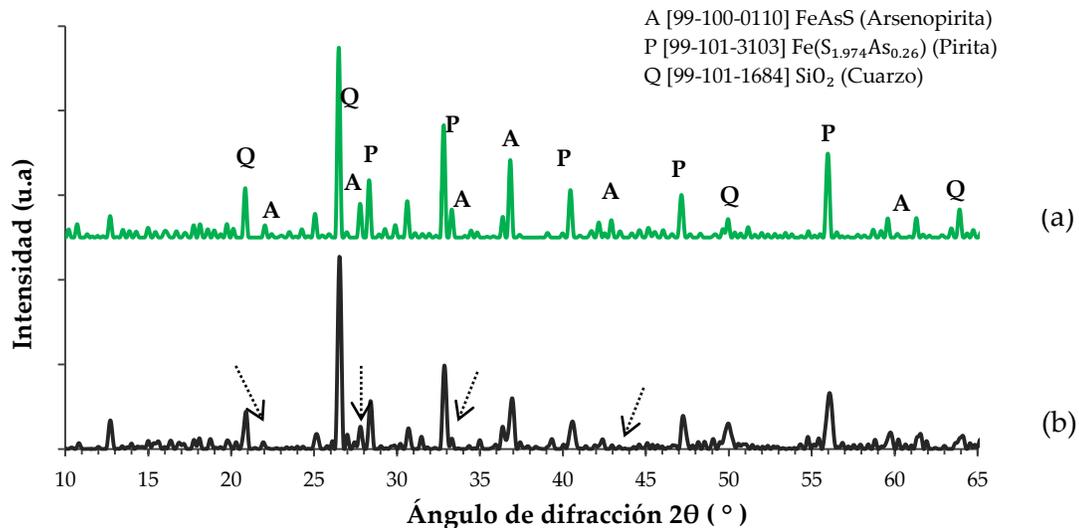


Figura 3.13. Difractogramas para el concentrado mineral (a) y para el residuo del pretratamiento (NaOH 3M, 40 g/l, 48h) y la lixiviación con tiosulfato de sodio (b).

El análisis morfológico mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), se realizó para el concentrado mineral y para una muestra de mineral pretratado (condiciones del experimento 8 de la Tabla 2.4). Las imágenes obtenidas se presentan en la Figura 3.14 y muestran una alteración en la superficie del mineral como resultado del pretratamiento alcalino (b). Esta “descamación” es lo que posiblemente facilita el contacto posterior entre el tiosulfato y las partículas de oro.

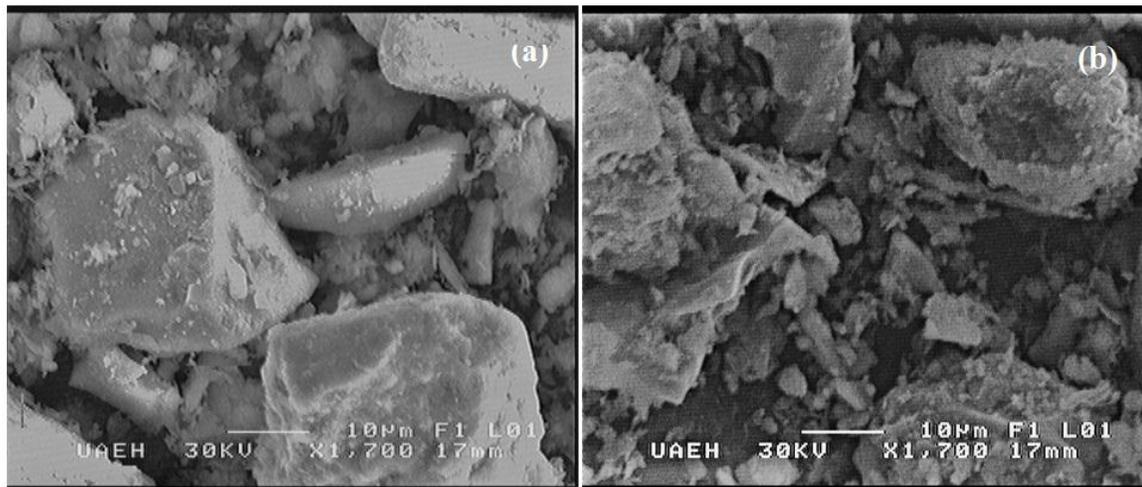


Figura 3.14. Imágenes SEM del concentrado mineral (a) y la muestra pretratada con NaOH 3M, 40 g/l, temperatura ambiente durante 48 h, (b).

Como resultado de los análisis de caracterización realizados y según lo observado mediante espectrofotometría de absorción atómica para la liberación de oro y arsénico, puede señalarse como favorable la aplicación previa a la lixiviación de oro, de un pretratamiento alcalino con NaOH, ya que modifica la matriz del mineral mediante la complejación del As con los iones hidroxilo.

3.4.1 Efecto de la temperatura en el pretratamiento alcalino sobre la extracción de oro

La oxidación a presión en medio alcalino de minerales con alto contenido de arsénico no es nueva; sin embargo el atractivo que tienen los procesos a condiciones de temperatura y presión ambientales, cobra cada día mayor importancia impulsado entre otras cosas por el agotamiento de los depósitos con alto contenido de metales preciosos.

Una vez definidas las mejores condiciones de concentración de NaOH, tiempo y relación sólido-líquido, se realizó una prueba a 50 °C, 3M de NaOH, 40 g/l y 48 horas. Estos resultados se comparan con los obtenidos a temperatura ambiente y se presentan en la Figura 3.15. La recuperación de oro alcanzada es similar en los dos casos y la diferencia puede atribuirse a la heterogeneidad de los concentrados minerales. Por consiguiente, un aumento en la temperatura del pretratamiento hasta 50 °C, no genera una mayor

extracción de oro. El estudio de temperaturas mayores, tiene una repercusión económica importante en los costos del proceso y debe tenerse en cuenta.

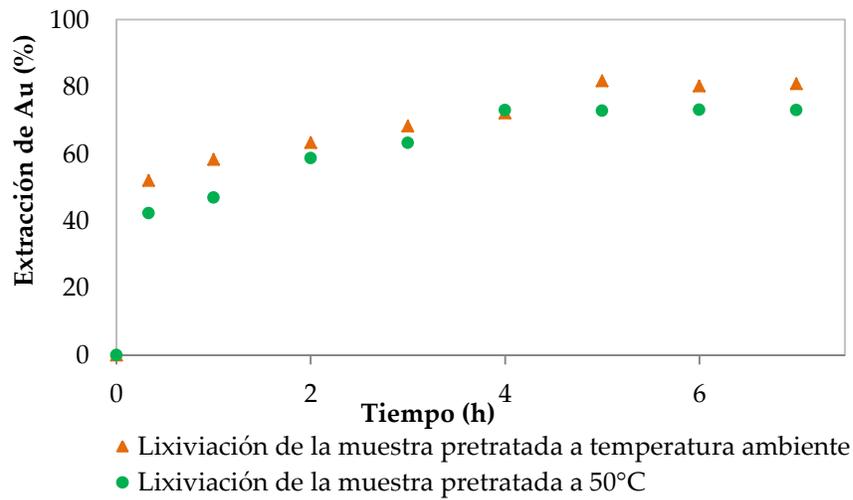


Figura 3.15. Extracción de oro (condiciones de lixiviación: Tabla 2.6) versus tiempo de lixiviación para el concentrado pretratado a temperatura ambiente y a 50°C (Condiciones experimentales, experimento 8 de la Tabla 2.4).

Puesto que según los resultados obtenidos en el diseño de experimentos planteado para el pretratamiento, la extracción de oro está relacionada con la extracción de arsénico durante el proceso, se determinó la liberación de arsénico durante el pretratamiento para observar posibles cambios durante la prueba a 50 °C. En la Figura 3.16 se muestran los resultados obtenidos. El valor final es igual en los dos experimentos, lo cual está de acuerdo con la relación mencionada entre las extracciones de oro y arsénico. El único efecto que tiene la temperatura sobre la extracción de arsénico parece ser de tipo cinético, consiguiendo mayores extracciones solo en la etapa inicial (8 h).

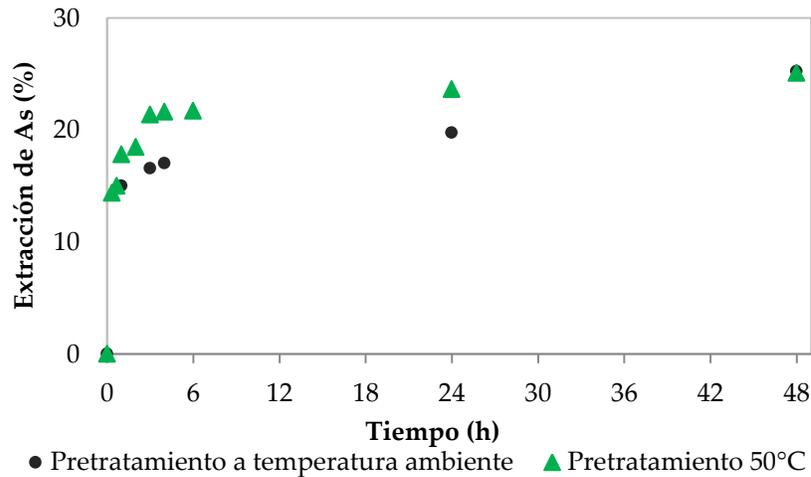


Figura 3.16. Liberación de arsénico en el pretratamiento a dos temperaturas diferentes (Condiciones experimentales, experimento 8 de la Tabla 3.4).

3.4.2 Efecto del pretratamiento alcalino con NaOH sobre la extracción de plata

Mediante el ensayo al fuego fue posible obtener los porcentajes asociados a la extracción de plata del concentrado. En la Figura 3.17 se muestra cómo en el caso de la extracción de plata, el pretratamiento aumenta la extracción de 21 % a 51 %. No obstante, para los experimentos 1 y 7 el resultado es menor al obtenido en el caso en el que no se aplica pretratamiento. Una explicación posible para estos resultados es que el mecanismo de lixiviación de plata a partir de acantita (Ag_2S) es distinto al de oro y depende sobretodo de la concentración del ion cuproso. Este aspecto merece un mayor estudio si se quisiera determinar las causas de dicho comportamiento.

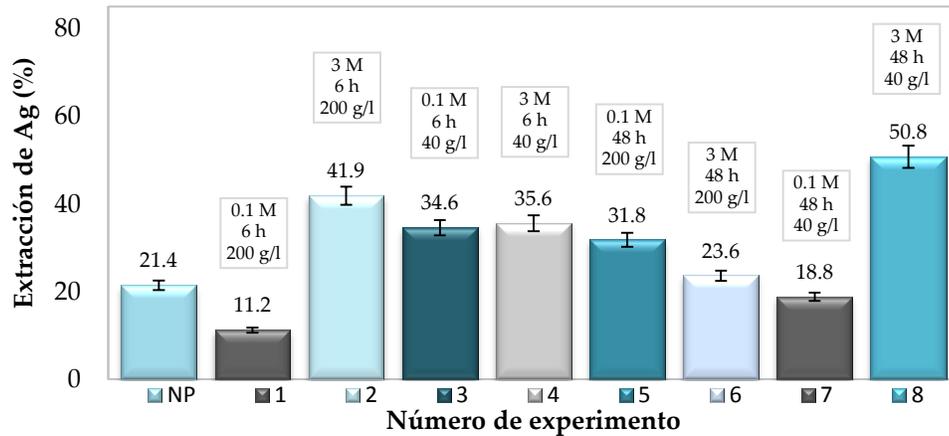


Figura 3.17. Extracción de plata para el mineral con y sin pretratamiento (NP), calculados mediante ensayo al fuego. (Las condiciones de cada pretratamiento se muestran encima de cada barra y son: concentración de NaOH, tiempo y relación sólido-líquido).

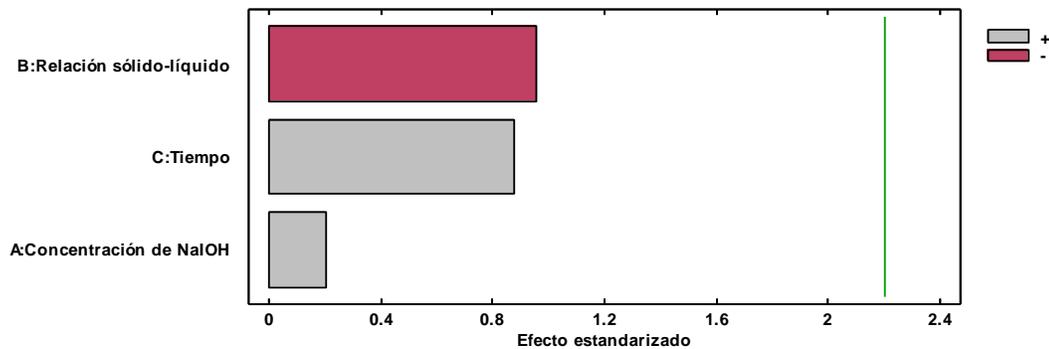


Figura 3.18. Diagrama de Pareto estandarizado para la extracción de plata.

Intentando observar de mejor manera la influencia de las variables estudiadas, se construyó el diagrama de Pareto (Figura 3.18). El análisis de los resultados para la extracción de plata, muestra un comportamiento diferente respecto del de oro, como se aprecia en la Figura 3.17. Según el diagrama, para los rangos estudiados, ninguna de las variables tiene un efecto significativo en la extracción de plata. Esto confirma que los

mecanismos de lixiviación de oro y de plata son de diferente naturaleza y que para obtener mejores resultados sería necesario plantear un nuevo diseño de experimentos.

3.5 EFECTO DE LA PRESENCIA DE UN AGENTE COMPLEJANTE EN EL PRETRATAMIENTO ALCALINO SOBRE LA EXTRACCIÓN DE ORO

Para aumentar la extracción de oro se aplicaron una serie de pretratamientos con soluciones de ácido oxálico, cítrico, tartárico y EDTA, a las condiciones expuestas en la Tabla 2.5. Los resultados obtenidos para estas pruebas se presentan en esta sección. La finalidad de estos experimentos fue observar si con la presencia de un buen complejante en el medio alcalino, se facilitaba la liberación de oro. Los ácidos utilizados poseen características especiales como ligandos y fueron utilizados con base en éstas. La Figura 3.19 muestra los diagramas de distribución de especies, elaborados mediante el programa MEDUSA®. Como se puede observar, para el pH en el que se llevaron a cabo los pretratamientos planteados ($\text{pH } 10 \pm 0.2$), la formación de algunos complejos con el As y Fe de la arsenopirita es posible. En la figura, los segmentos A, B y C predicen la formación de $\text{AsO}(\text{OH})_2^-$ y $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{c})$. En el caso de la parte C, el complejo $\text{Fe}_2(\text{Cit})_2(\text{OH})_2^{4-}$ y en D $\text{Fe}(\text{EDTA})^{2-}$, son termodinámicamente estables. La posibilidad de la formación de estas especies, representa una oportunidad para modificar la estructura del concentrado como mecanismo que promueva la liberación del oro atrapado.

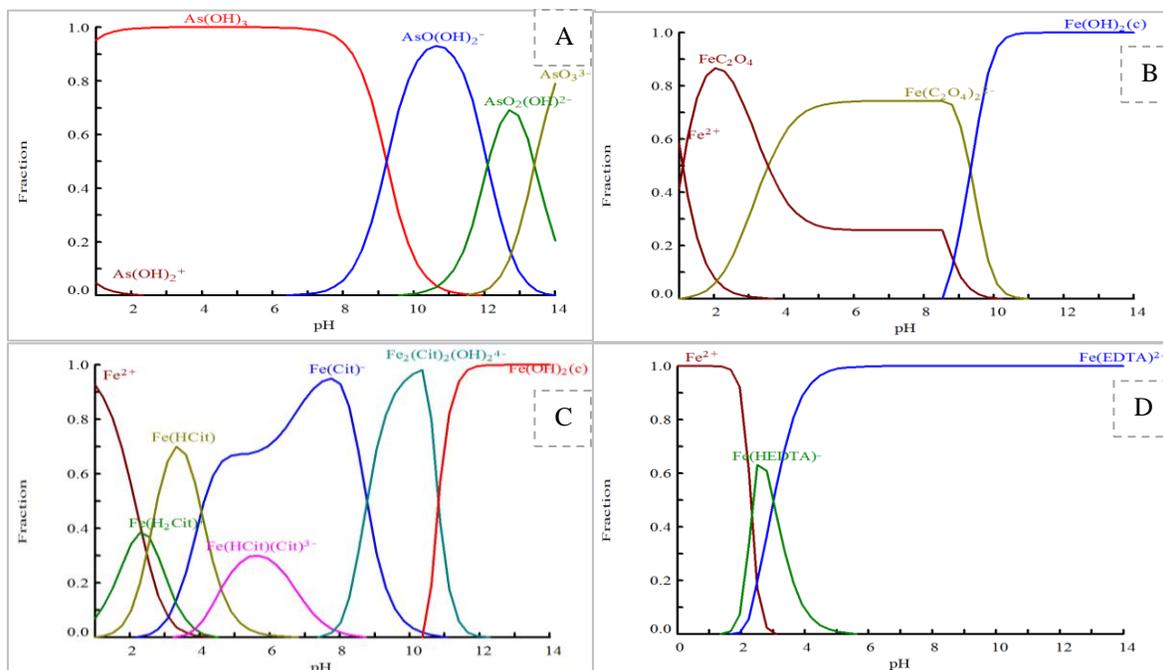


Figura 3.19. Diagramas de distribución de especies. A: especies solubles de As^{3+} (0.1 M) en presencia del ion hidroxilo; B: especies solubles de Fe^{3+} (0.1 M) en presencia del ion oxalato; C: especies solubles de Fe^{2+} (0.1 M) en presencia del ion citrato; D: especies solubles de Fe^{2+} (0.1 M) en presencia del ion EDTA⁴⁻.

En las Figuras 3.20 y 3.21 se presentan los resultados obtenidos para la liberación de arsénico, en los pretratamientos y en la lixiviación de oro con tiosulfato, respectivamente. El mayor valor obtenido coincide en las dos etapas y corresponde al pretratamiento con ácido oxálico; esto puede justificarse con el hecho de que el ion oxalato puede formar complejos estables tanto con el arsenito como con el arsenato; estos son: $[\text{AsOC}_2\text{O}_4]^-$ para As^{3+} y $[\text{HAsO}_3\text{C}_2\text{O}_4]^{2-}$ para As^{5+} (Obradovic et al., 2008, 1999). Puede apreciarse también, que todos los pretratamientos liberan mayor cantidad de arsénico en la lixiviación comparados con la prueba para el mineral sin pretratar (NP); para las muestras pretratadas con oxalato y citrato, el arsénico extraído es casi el doble comparado con la prueba NP.

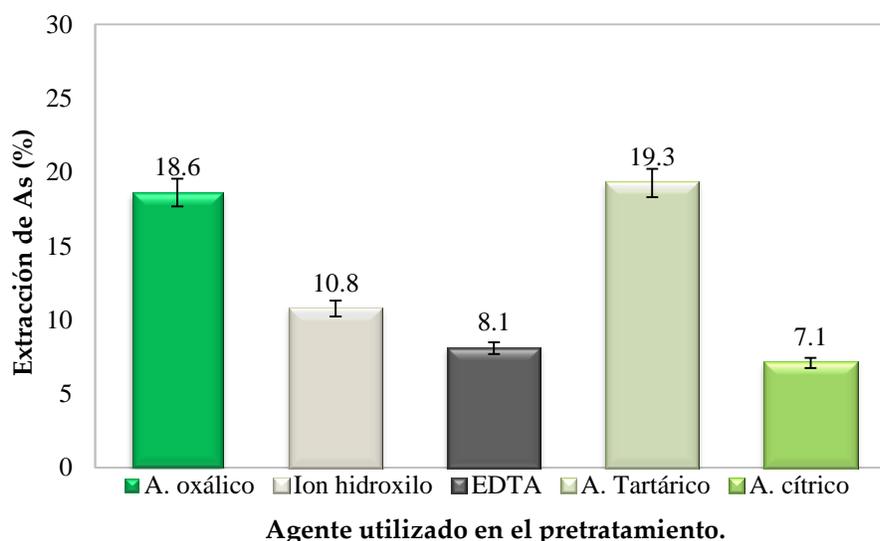


Figura 3.20. Liberación de As en cada pretratamiento determinada mediante AAS (Condiciones de los pretratamientos: Tabla 2.5).

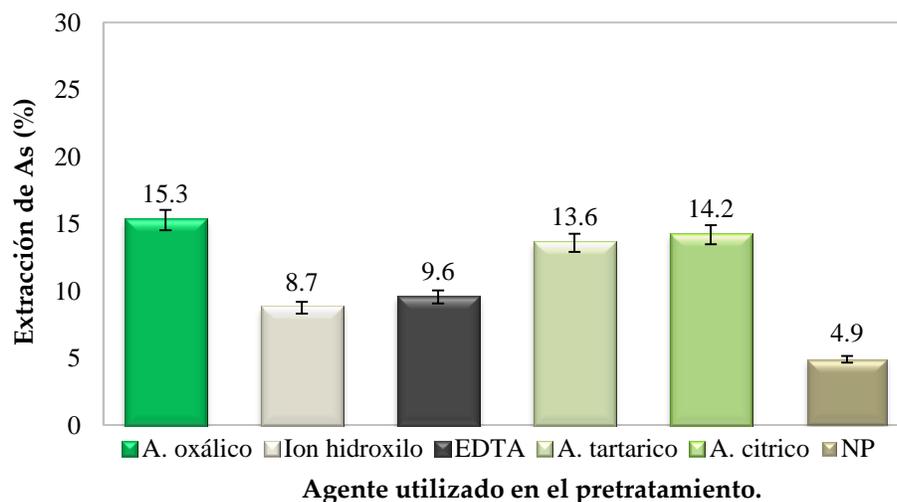


Figura 3.21. Liberación de As en la lixiviación de oro (Tabla 2.4), determinada mediante AAS. NP corresponde al experimento en donde no se realizó ningún pretratamiento.

La extracción de oro obtenida con la solución de tiosulfato para cada uno de los experimentos planteados se muestra en la Figura 3.22. La concentración de oro en solución se determinó mediante espectrofotometría de absorción atómica y es mayor para todas las muestras pretratadas comparadas con el concentrado sin pretratar (NP). Los resultados obtenidos favorecen el uso del ion oxalato al conseguir más del doble en la extracción de oro; esta tendencia corresponde con lo observado para la liberación de arsénico, pues fue con el uso del ion oxalato con el que se obtuvo mayor extracción de arsénico en las dos etapas (Figura 3.23). Además, al apreciar la velocidad del proceso, se observa que en los pretratamientos el oro es lixiviado con mayor rapidez.

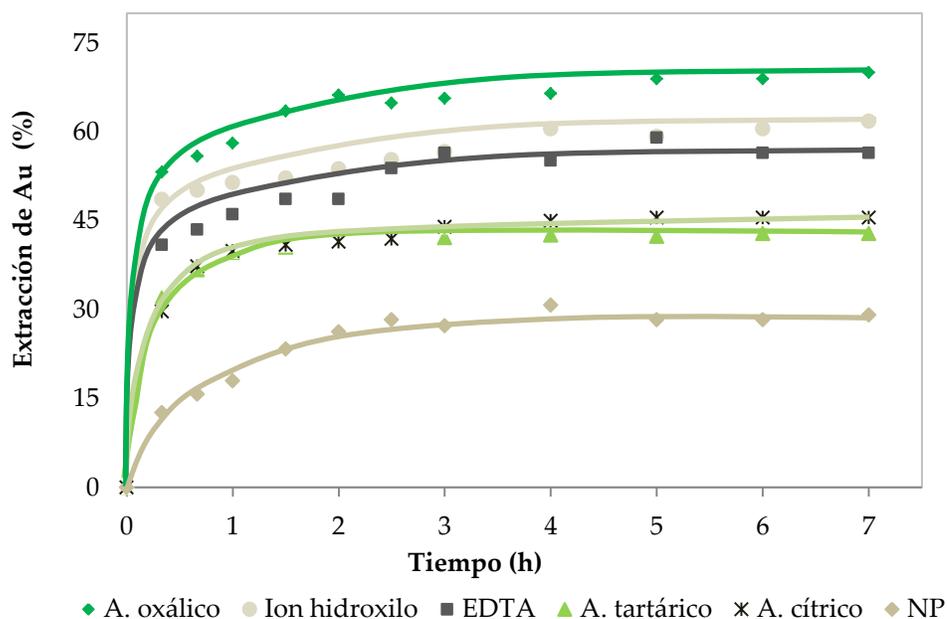


Figura 3.22. Extracción de oro versus tiempo de lixiviación para el mineral con y sin pretratamiento (NP) (Condiciones de la lixiviación: Tabla 2.4).

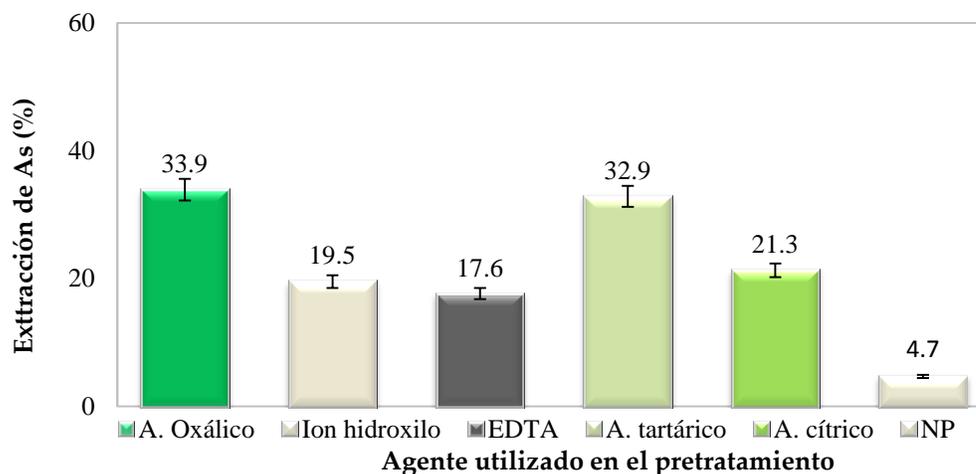


Figura 3.23. Extracción de arsénico para cada prueba de pretratamiento y lixiviación.

Para confirmar los resultados de extracción obtenidos se realizaron pruebas de ensayo al fuego para los residuos secos de la lixiviación con tiosulfato. Los porcentajes obtenidos están de acuerdo a los encontrados mediante AAS y se presentan en la Figura 3.24.

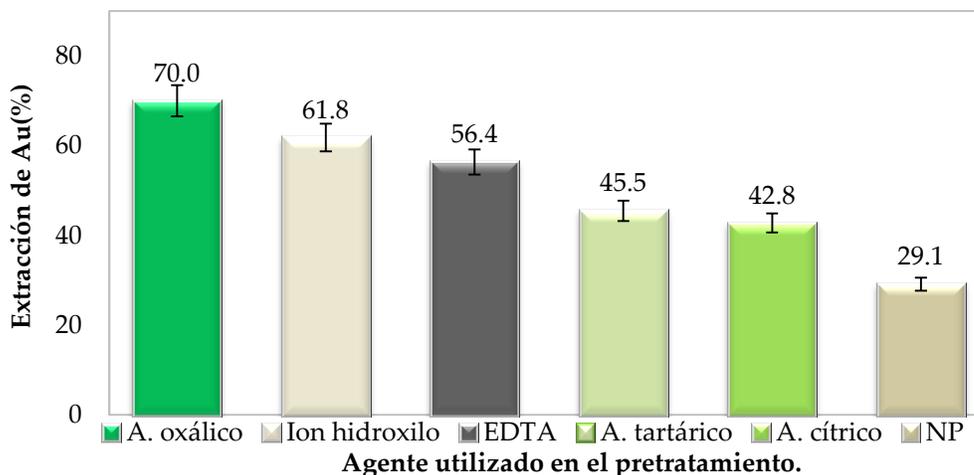


Figura 3.24. Extracción de oro en la lixiviación para el mineral con y sin pretratamiento determinada mediante ensayo al fuego.

El comportamiento para la extracción de oro con cada uno de los agentes complejantes utilizados, puede ser explicado según las tendencias de disolución de hierro y plomo en los pretratamientos (Figura 3.25 y 3.26). En el caso del ácido oxálico, en donde se recuperó gran parte del oro, no hay complejación del oxalato con plomo y muy poco hierro es extraído (7.8 ppm), comparado con el arsénico liberado (18.6 % y 15.3 % que corresponden a 219 y 180 ppm en la Figura 3.20 y 3.21). Esto implicaría entonces, que el oxalato forma complejos preferentemente con el arsénico, dando lugar a la liberación del oro asociado. En cuanto al experimento blanco (0.1M NaOH), la recuperación de oro alcanzada, puede estar relacionada con el bajo nivel de hierro y plomo disueltos (2.2 y 5.3 ppm, respectivamente, Figura 3.25 y 3.26) en comparación con la liberación de arsénico (10.8 % y 8.7 % que corresponde a 127 y 103 ppm en el pretratamiento y lixiviación).

Extracciones de oro más bajas se observaron utilizando EDTA, ácido cítrico y ácido tartárico en el pretratamiento. Al comparar la disolución de Pb y Fe con la de As, para EDTA, la liberación de Pb (101 ppm) es similar a la de As en el pretratamiento (95 ppm que corresponden al 8.1 %), así como en la lixiviación (9.6 % que equivale a 112 ppm). Para el ácido tartárico, la extracción de hierro en el pretratamiento es más alta (363 ppm) que la liberación de arsénico en esa misma etapa (227 ppm correspondiente al 19.3 %) o incluso en la lixiviación (13.6 % que cooresponde a 160). En cuanto al ion citrato, la extracción de hierro (79 ppm) fue similar a la de arsénico (83 ppm que equivalen a 7.1 %) en el pretratamiento. Estos resultados implican que si el ligando complejante tiene mayor afinidad hacia el plomo o hierro, la extracción de oro podría disminuir debido a que menor cantidad de ligandos estarían disponible para complejar el arsénico que se asocia con el oro en el mineral.

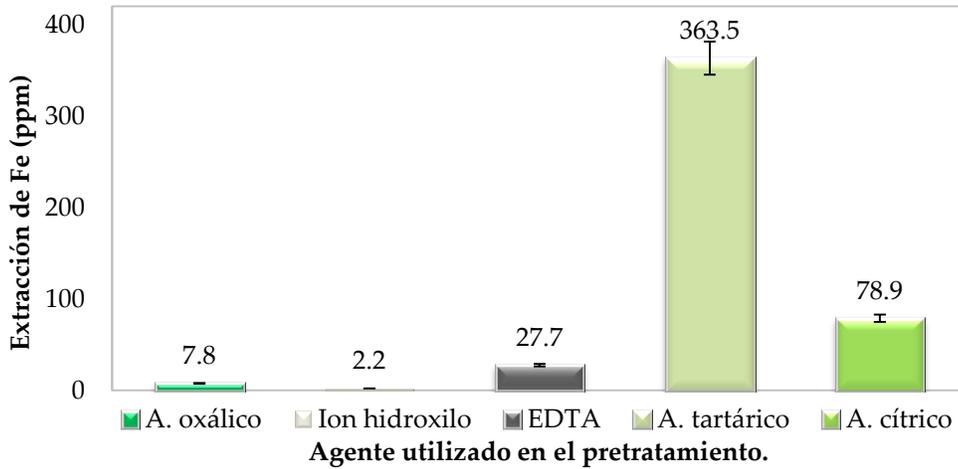


Figura 3.25. Liberación de Fe en cada pretratamiento determinada mediante AAS.

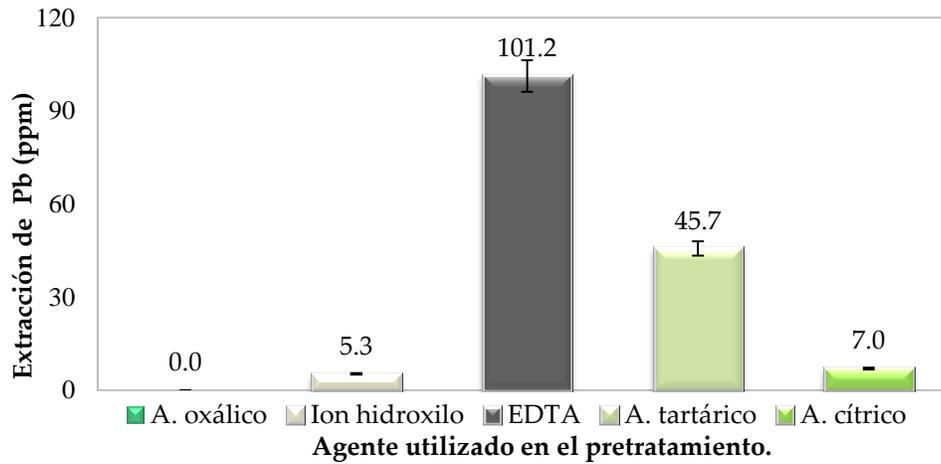


Figura 3.26. Liberación de Pb en cada pretratamiento determinada mediante AAS.

3.6 COMPARACIÓN ENTRE SISTEMAS DE LIXIVIACIÓN

Con el propósito de observar la respuesta a la cianuración del mineral luego del pretratamiento con una solución 3M de NaOH, 40 g/l y 48 h, se realizó la prueba "bottle roll". Los resultados obtenidos mediante ensayo al fuego se muestran a continuación:

Tabla 3.2. Resultados de la prueba "bottle roll".

Muestra	Extracción de oro (%)
Concentrado mineral sin pretratar	23
Muestra pretratada	63

Los resultados alcanzados muestran el efecto benéfico que tiene el pretratamiento alcalino sobre la extracción de oro; sin embargo es importante destacar que la extracción con cianuro durante 24 horas es 18 % menos efectiva que la lixiviación con tiosulfato de sodio luego de 7 horas. Lo anterior tiene relación con la presencia de fases como pirrotita y algunas sulfosales como boulangerita, tetraedrita y jamesonita, que afectan la cianuración, mediante el consumo excesivo de CN^- u O_2 .

3.6 CONCLUSIONES

De acuerdo con algunos reportes (Simon et al., 1999) el oro refractario puede estar asociado con el arsénico de la arsenopirita, de ahí surge la necesidad de alterar la estructura del mineral. Los diferentes pretratamientos probados en este capítulo, tienen un efecto que favorece la recuperación de oro en la etapa posterior de lixiviación con tiosulfato de sodio.

Para entender de mejor manera el impacto que tiene la presencia de los iones hidroxilo en la solución del pretratamiento puede observarse la Figura 3.27. En esta se resume la extracción total de arsénico obtenida para el pretratamiento y lixiviación y se hace una recapitulación de los pretratamientos en los que se obtuvieron recuperaciones de oro significativas (Figura 3.28). Según estos resultados es claro cómo, a mayor concentración de iones hidroxilo se favorece la modificación estructural del mineral mediante la complejación, permitiendo con esto mayor disponibilidad del oro refractario.

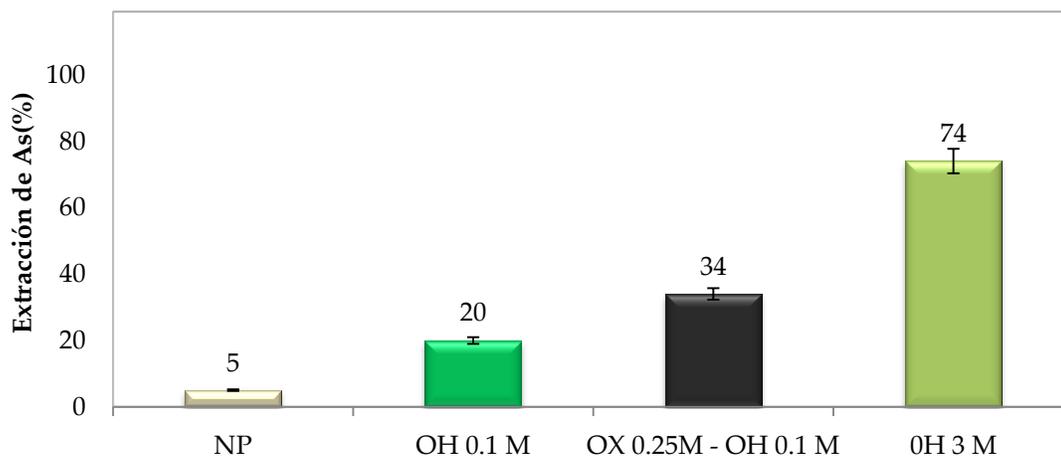


Figura 3.27. Extracción de arsénico para cada prueba de pretratamiento y lixiviación. Las etiquetas de las barras hacen referencia a las condiciones de la solución del pretratamiento, NP: sin pretratamiento, NaOH 0.1 M, mezcla de ácido oxálico 0.25 M y NaOH 0.1 M y NaOH 3M.

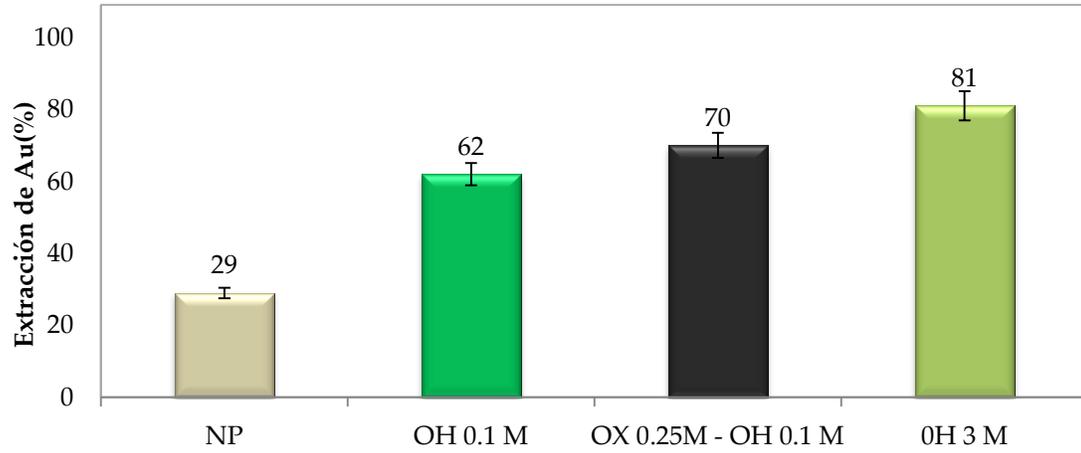


Figura 3.28. Extracción de oro en la lixiviación con tiosulfato, obtenidas mediante ensayo al fuego.

CAPÍTULO 4

PROCESO PARA LA DISPOSICIÓN SEGURA DEL ARSÉNICO LIBERADO

4.1 LIXIVIACIÓN DE ARSÉNICO

Dadas las cantidades de arsénico liberadas durante los pretratamientos alcalinos y la lixiviación de oro, es necesario proponer una alternativa que conduzca a la disposición segura de este contaminante. Tal como se mencionó en la sección 2.6, el objetivo de emplear un proceso de disolución de arsénico, es evitar la liberación de éste en la etapa posterior de extracción de oro con soluciones de tiosulfato. Para con ello, implementar el proceso de precipitación química solamente en la solución resultante del pretratamiento. Las condiciones a las que se llevaron a cabo las disoluciones de arsénico se presentaron en la Tabla 2.7.

4.1.1 Efecto del agente lixivante

Con base en diversos reportes (Kim y Kim, 2011, Lim y Kim, 2013, Wovkulich et al., 2010, 2012) se utilizaron como agentes lixiviantes de arsénico, soluciones de ácido oxálico 0.1M, bicarbonato de sodio 0.5M y una mezcla de ácido cítrico 0.1M con ácido oxálico 0.1M. El tiempo para estas pruebas fue de 5 días. Para comprobar que el efecto de disolución de arsénico está relacionado con el agente utilizado, se realizó un experimento blanco con agua desionizada.

En las Figuras 4.1 y 4.2 se muestran los resultados obtenidos para los diferentes agentes probados. Al observar la extracción de arsénico determinada por espectrofotometría de absorción atómica, se aprecia que cuando se utiliza bicarbonato de sodio y ácido oxálico 0.1M se obtienen los mayores niveles; además, es notable que la presencia del ácido cítrico tiene un efecto negativo en la extracción de arsénico. Es claro también que el bicarbonato de sodio como agente lixivante, presenta una velocidad de extracción mucho más lenta comparada con la obtenida con los otros dos agentes probados (Figura 4.1). El experimento blanco demostró que la liberación de arsénico, solamente está asociada con el uso de un agente lixivante adecuado que logra la disolución.

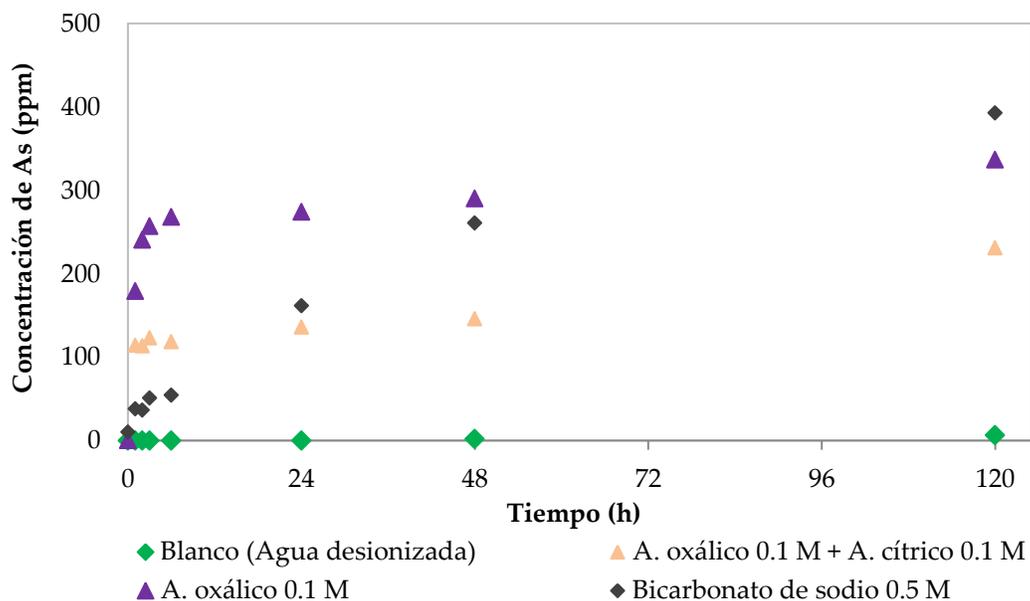


Figura 4.1. Extracción de arsénico versus tiempo de lixiviación para los diferentes agentes probados (Condiciones de la lixiviación: Tabla 2.7).

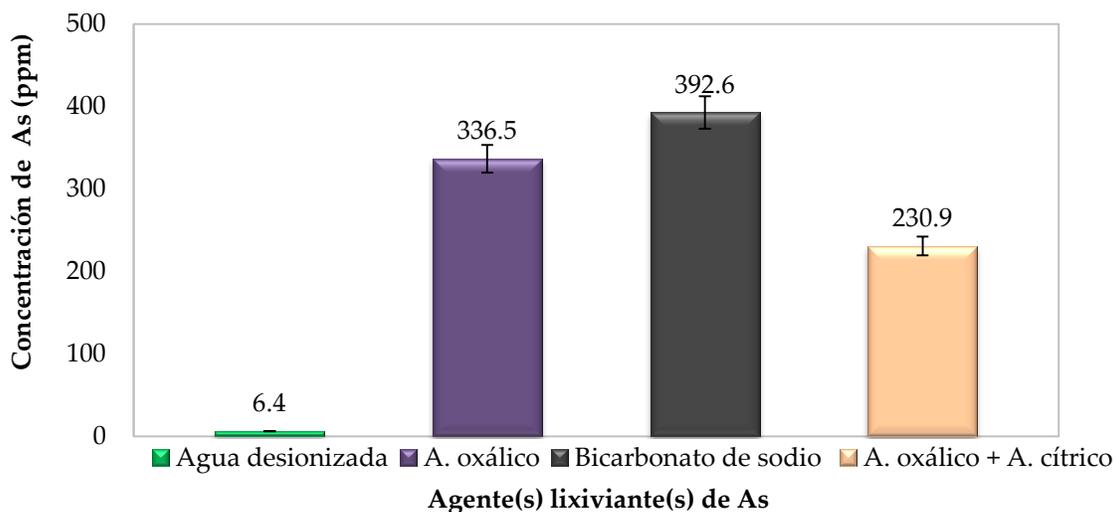


Figura 4.2. Liberación de arsénico en la lixiviación para los diferentes agentes probados, para las pruebas de 120 horas (Condiciones de la lixiviación: Tabla 2.7).

La Figura 4.3 está relacionada con la liberación de hierro que se presentó durante la lixiviación de arsénico. Es interesante observar cómo el bicarbonato de sodio tiene un comportamiento contrario a lo obtenido con arsénico, disolviendo la menor cantidad de hierro; en contraste, los valores para los otros dos reactivos son aproximadamente 10 veces mayores. El caso particular de la mezcla de ácidos cítrico y oxálico, que muestra la mayor liberación de hierro, podría estar relacionada con la presencia de ácido cítrico que tiene mayor afinidad por el hierro.

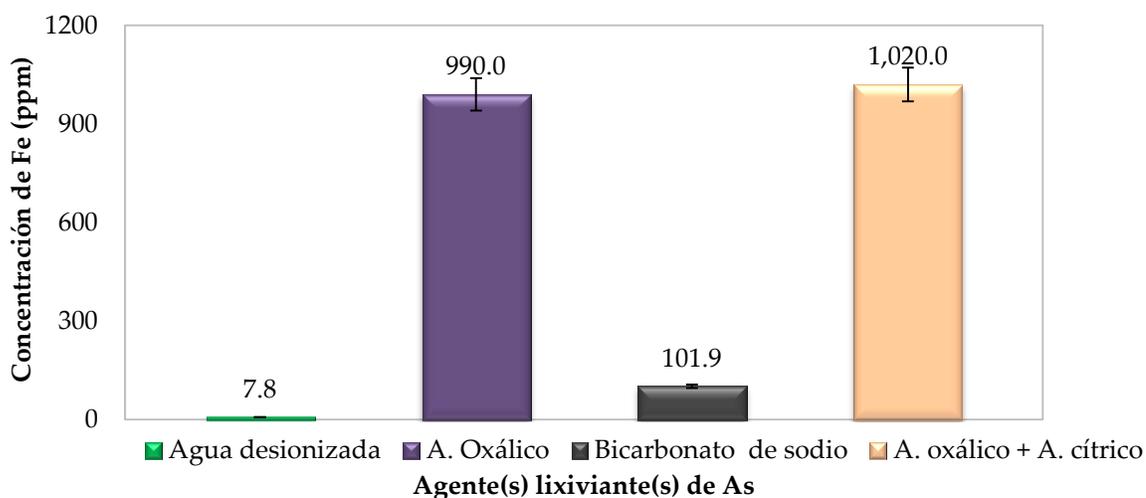


Figura 4.3. Liberación de hierro en la lixiviación para los diferentes agentes probados, para las pruebas de 120 horas (Condiciones de la lixiviación: Tabla 2.7).

Estos experimentos preliminares fueron planteados debido a la capacidad para extraer contaminantes que tienen los agentes utilizados y también por su habilidad para formar complejos tanto con el arsénico como con el hierro. Una vez se consiguió la liberación de arsénico, se decidió realizar pruebas a mayor tiempo para permitir al bicarbonato de sodio extraer todo el arsénico posible y además, en una etapa posterior, determinar si se minimizaba la extracción de As en la lixiviación con tiosulfato, sin perjudicar la recuperación de oro. Estos resultados se describen en la siguiente sección.

4.1.2 Efecto del tiempo sobre la lixiviación de arsénico con soluciones de ácido oxálico y bicarbonato de sodio

Según los resultados obtenidos para los diferentes agentes lixiviantes empleados y las concentraciones de arsénico liberadas en el tiempo, se realizaron algunas pruebas con los dos reactivos que alcanzaron mayores extracciones. El procedimiento seguido es el descrito en la sección 2.6 y los tiempos y agentes probados se muestran en la Tabla 4.1. Como se puede apreciar, para el bicarbonato de sodio no se emplearon tiempos cortos (4 h) debido a la cinética lenta que mostró (Figura 4.1).

Tabla 4.1. Agentes utilizados y tiempos de lixiviación probados.

Ácido oxálico	Bicarbonato de sodio
4 horas	5 días
6 días	6 días
12 días	12 días

Los resultados obtenidos fueron separados según el reactivo utilizado. Así, las Figuras 4.4 y 4.5 muestran la liberación de As y Fe utilizando ácido oxálico 0.1 M. Como se puede apreciar en estas figuras, la extracción de hierro y arsénico es directamente proporcional al tiempo de la lixiviación, con una cinética de liberación rápida, pues en el experimento de 4 horas se observan valores que equivalen a más de la mitad de la cantidad de As y Fe que se liberan en los experimentos de 12 días.

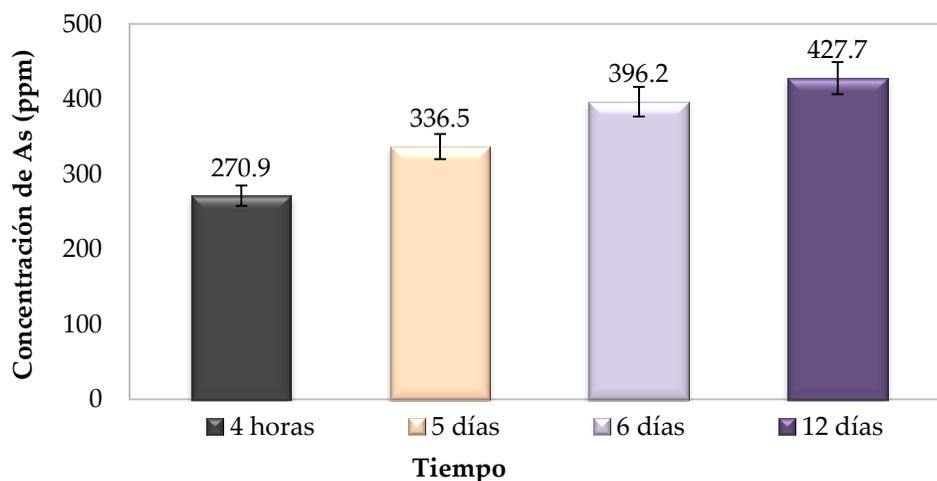


Figura 4.4. Liberación de arsénico para los diferentes tiempos de lixiviación con ácido oxálico (Condiciones de la lixiviación: Tabla 2.7).

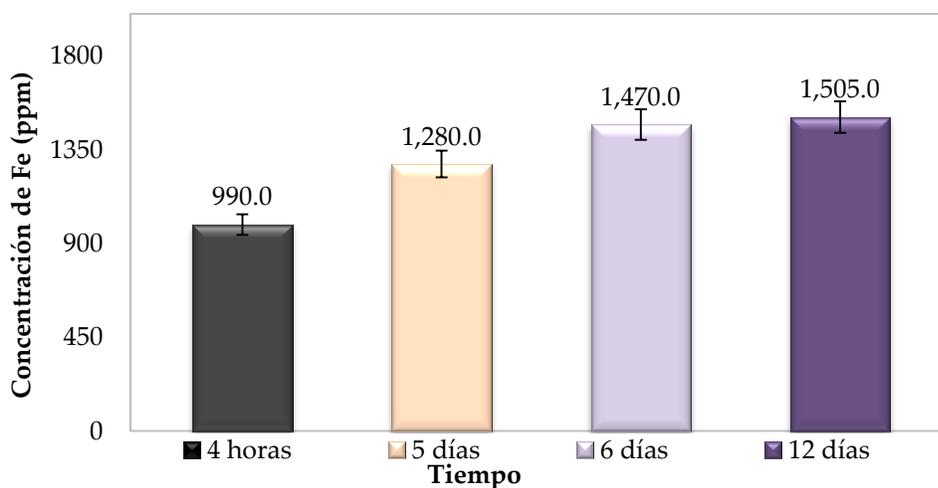


Figura 4.5. Liberación de hierro para los diferentes tiempos de lixiviación con ácido oxálico (Condiciones de la lixiviación: Tabla 2.7).

Puesto que con el experimento realizado durante 12 días se consiguió la mayor extracción de arsénico, se utilizó este tiempo, junto con el de 4 horas, para realizar la posterior recuperación de oro en soluciones de tiosulfato. Uno de los objetivos fue cuantificar el arsénico en esta fase y observar si disminuiría su liberación. El procedimiento consistió en llevar a cabo el pretratamiento alcalino (experimento 8 de Tabla 2.4),

exceptuando el caso de la prueba sin pretratamiento, luego la lixiviación de arsénico (Tabla 2.7) y finalmente la lixiviación de oro con tiosulfato (Tabla 2.6). Las Figuras 4.6 y 4.7 muestran los resultados obtenidos. Para realizar la comparación, además se presentan los casos en los que no se realizan lixiviaciones de arsénico al mineral con y sin pretratamiento alcalino. Como se puede observar, los niveles de arsénico liberados disminuyen drásticamente para las pruebas en las que se realizó lixiviación de As, los valores para los dos casos a pesar de la diferencia en la duración del procedimiento (4 h y 12 días), son bastante similares: 15.2 y 13.6 ppm, mostrando incluso menor extracción de arsénico que en el caso en el que no se aplica pretratamiento alcalino ni lixiviación de As. Se aprecia también, cómo antes de la primera hora se da la liberación de arsénico para los cuatro experimentos (Figura 4.6). Estos resultados muestran un avance significativo, hacia el cumplimiento del propósito inicial de llevar a cabo la precipitación química de arsénico, solo en la solución resultante del pretratamiento.

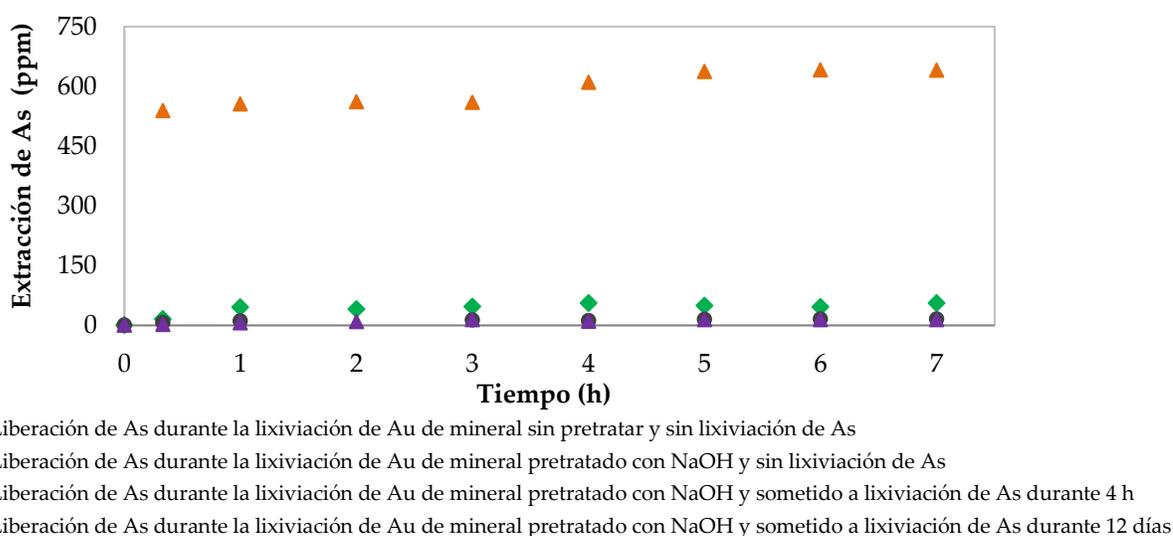


Figura 4.6. Extracción de arsénico versus tiempo de lixiviación de oro con tiosulfato (Tabla 2.6) para las diferentes pruebas.

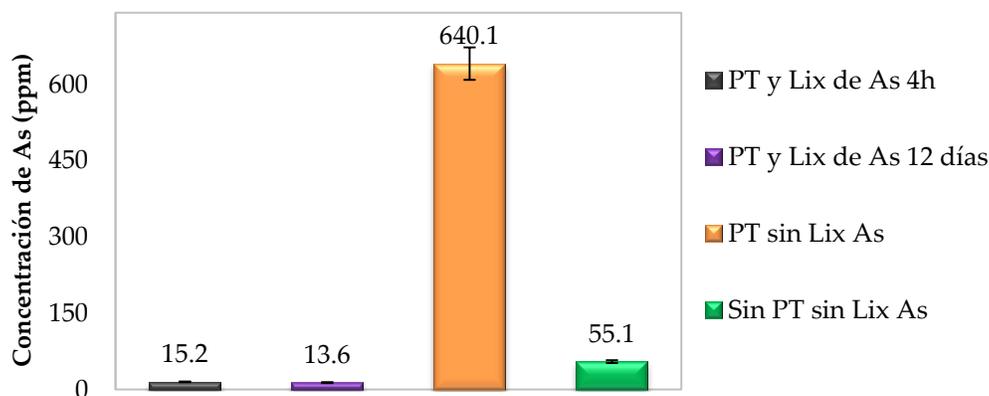


Figura 4.7. Liberación de arsénico en la lixiviación de oro con tiosulfato (Condiciones de la lixiviación: Tabla 2.6). Las etiquetas de la figura hacen referencia a: 1). PT y Lix de As 4h: muestra pretratada sometida a lixiviación de As con ácido oxálico durante 4 h. 2). PT y Lix de As 12 días:

muestra pretratada sometida a lixiviación de As con ácido oxálico durante 12 días. 3). PT sin lix As: muestra pretratada sin lixiviación de As. 4). Sin PT y sin Lix As: Muestra sin pretratar y sin lixiviación de As.

El uso de ácido oxálico para la movilización de arsénico ha sido previamente estudiado (Dermont et al., 2008; Kantar y Honeyman, 2006; Kuo et al., 2006; Tokunaga y Hakuta, 2002) y dentro de los mecanismos que contribuyen a la extracción, se destaca la formación de complejos estables o solubles entre el As y el oxalato; además es importante tener en cuenta que el ácido oxálico y sus sales pueden promover la disolución de óxidos de hierro a través de la formación de complejos superficiales. En este sentido, Alam et al. (2003) mencionan que la liberación de hierro durante el proceso, está relacionada con que usualmente, parte de arsénico está adsorbido en la superficie de los óxidos y entonces con la disolución de estos se presenta la liberación simultánea de Fe y As.

Para que el proceso de lixiviación de arsénico pueda ser implementado, es necesario que no se vea afectada la recuperación de oro en la posterior etapa de lixiviación con tiosulfato. En la Figura 4.8 se muestran los resultados obtenidos. Contrario a lo alcanzado para arsénico, se observa que el proceso previo de disolución con ácido oxálico, disminuye significativamente la extracción de oro, de 81 % a 32 % comparando con el caso en el que no se aplica lixiviación de As. Se aprecia que los resultados de la recuperación de oro son similares para los dos experimentos en los que se realizó la disolución de arsénico y que el tiempo de duración de ésta no tiene un efecto importante. Estos resultados se acercan incluso a los obtenidos cuando no se realiza ningún tipo de pretratamiento al mineral, sugiriendo con esto que la presencia de ácido oxálico o las especies formadas pudieran obstaculizar el paso del tiosulfato de sodio, evitando así la recuperación de oro.

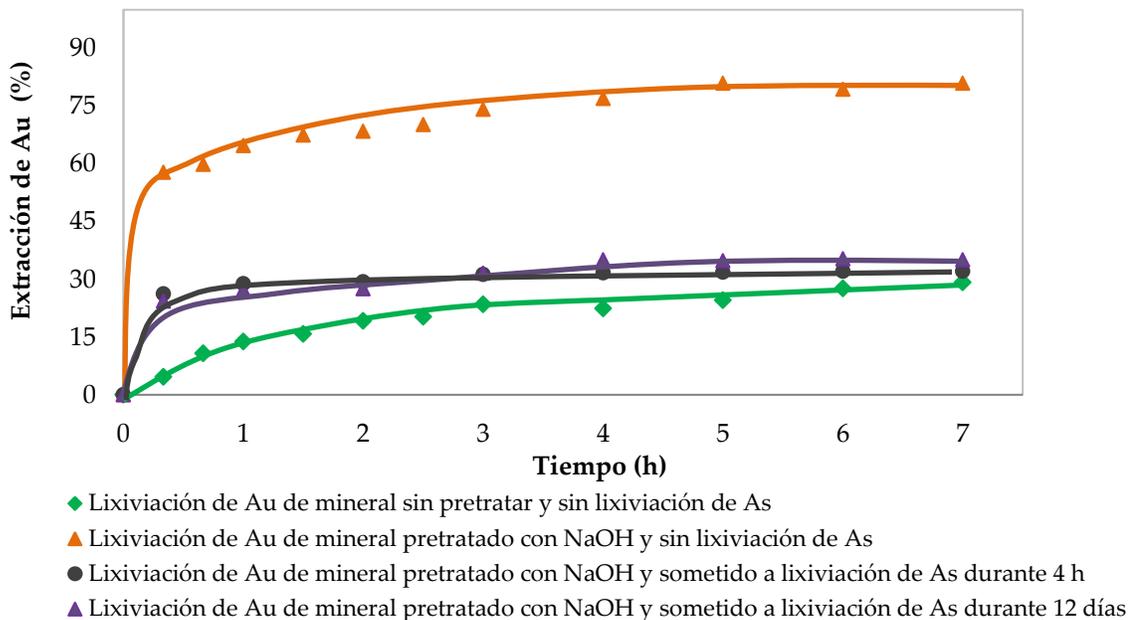


Figura 4.8. Extracción de oro versus tiempo de lixiviación con tiosulfato (Tabla 2.6) para las diferentes pruebas. (Condiciones de la lixiviación de As Tabla 2.7).

Los resultados obtenidos para los experimentos realizados con bicarbonato de sodio como agente lixivante de arsénico, se presentan en las Figuras 4.9-4.13. Al observar la liberación de As y Fe (Figuras 4.9 y 4.10) es interesante apreciar como el tiempo de la lixiviación no está relacionado con la extracción, aunque sí se aprecia una tendencia, en la que para los mayores valores de arsénico que se obtuvieron a los 5 días, se alcanzaron también los niveles más altos de Fe.

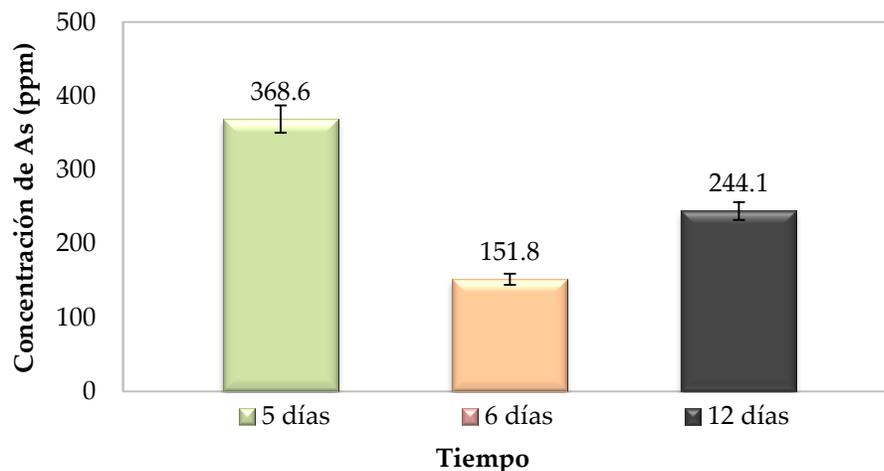


Figura 4.9. Liberación de arsénico para los diferentes tiempos de lixiviación con bicarbonato de sodio (Condiciones de la lixiviación: Tabla 2.7).

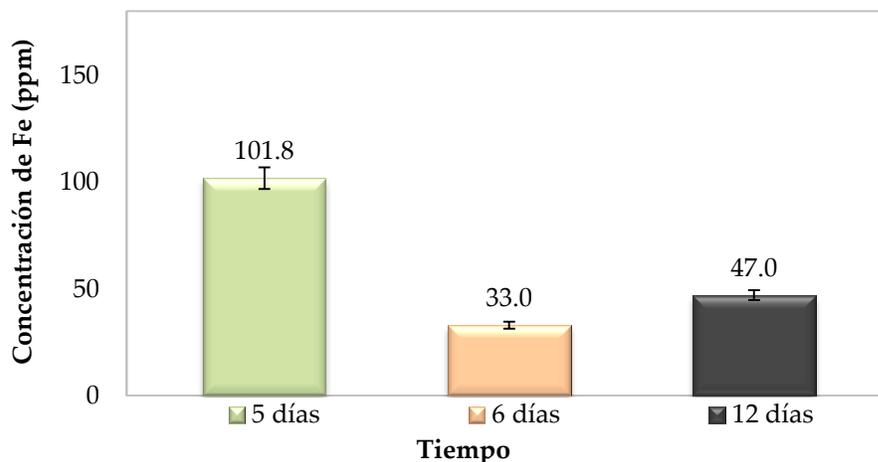


Figura 4.10. Liberación de hierro para los diferentes tiempos de lixiviación con bicarbonato de sodio (Condiciones de la lixiviación: Tabla 2.7).

Teniendo en cuenta que durante los pretratamientos alcalinos propuestos, se puede dar la formación de óxidos de hierro y que sobre la superficie de estos es posible que se presente adsorción de arsénico (Dutta et al., 2005; Gupta et al., 2005; Kanel et al., 2005; Meng et al., 2001; Su y Puls, 2003; Zhang e Itoh, 2005); se pueden explicar los resultados obtenidos para la disolución de As con bicarbonato de sodio. Investigaciones previas se

han enfocado en el estudio particular de la movilización de arsénico utilizando diferentes reactivos (Anawar et al., 2004; Appelo et al., 2002; Pansar-Kallio y Manninen, 1997); dentro de los que se encuentra el bicarbonato de sodio. El mecanismo podría entonces estar asociado con el hecho de que el ion carbonato puede formar complejos en los sitios superficiales ocupados por el arsénico y reemplazarlo. Respecto a esta teoría, Geen et al. (1994) realizaron un modelado para la complejación superficial de las especies de carbonato adsorbidas sobre goethita y encontraron que las especies complejadas, reducen significativamente la capacidad de los óxidos para asociarse con elementos como el arsénico.

De igual manera que con el caso del ácido oxálico, se realizó una etapa posterior de lixiviación de oro con soluciones de tiosulfato de sodio, con el objetivo de evaluar si disminuía la liberación de As en dicha fase y no se veía afectada la recuperación de oro. Las Figuras 4.11 y 4.12 hacen referencia a lo observado con relación al arsénico. Como se puede apreciar, la etapa previa de lixiviación con bicarbonato, consigue disminuir la salida de arsénico de 640 ppm a 194 y 183 ppm (Figura 4.12); no obstante, esta concentración no es lo suficientemente baja como para considerar la aplicación de la precipitación química de As solo en la solución resultante del pretratamiento alcalino.

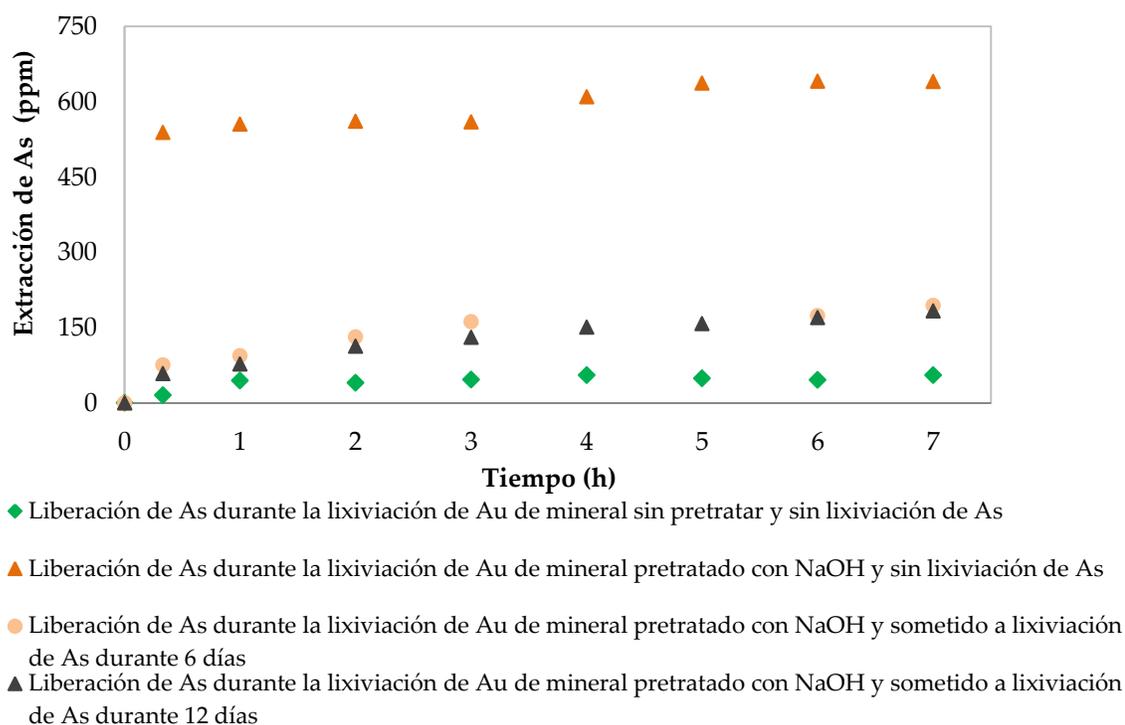


Figura 4.11. Extracción de arsénico versus tiempo de lixiviación de oro con tiosulfato (Tabla 2.6) para las diferentes pruebas.

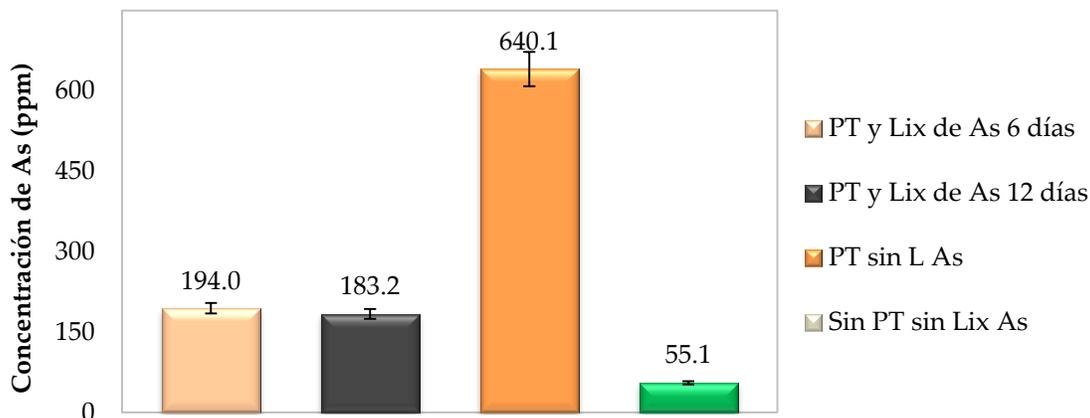


Figura 4.12. Liberación de arsénico en la lixiviación de oro con tiosulfato (Condiciones de la lixiviación: Tabla 2.6). Las etiquetas de la figura hacen referencia a: 1). PT y Lix de As 6 días: muestra pretratada sometida a lixiviación de As con bicarbonato durante 6 días. 2). PT y Lix de As 12 días: muestra pretratada sometida a lixiviación de As con bicarbonato durante 12 días. 3). PT sin Lix As: muestra pretratada sin lixiviación de As. 4). Sin PT y sin Lix As: Muestra sin pretratar y sin lixiviación de As.

En cuanto a la recuperación de oro, los resultados obtenidos se presentan en la Figura 4.13. Como se puede apreciar, la extracción no se ve tan afectada como con el ácido oxálico y se alcanzan porcentajes cercanos al 60%, en los dos casos, mostrando una vez mas, que el tiempo de disolución de arsénico no tiene una influencia relevante; sin embargo el uso de bicarbonato de sodio no representa una buena alternativa, debido a esta disminución (de 81% a 60%) y a la cantidad de arsénico que se libera en esta etapa (Figura 4.12).

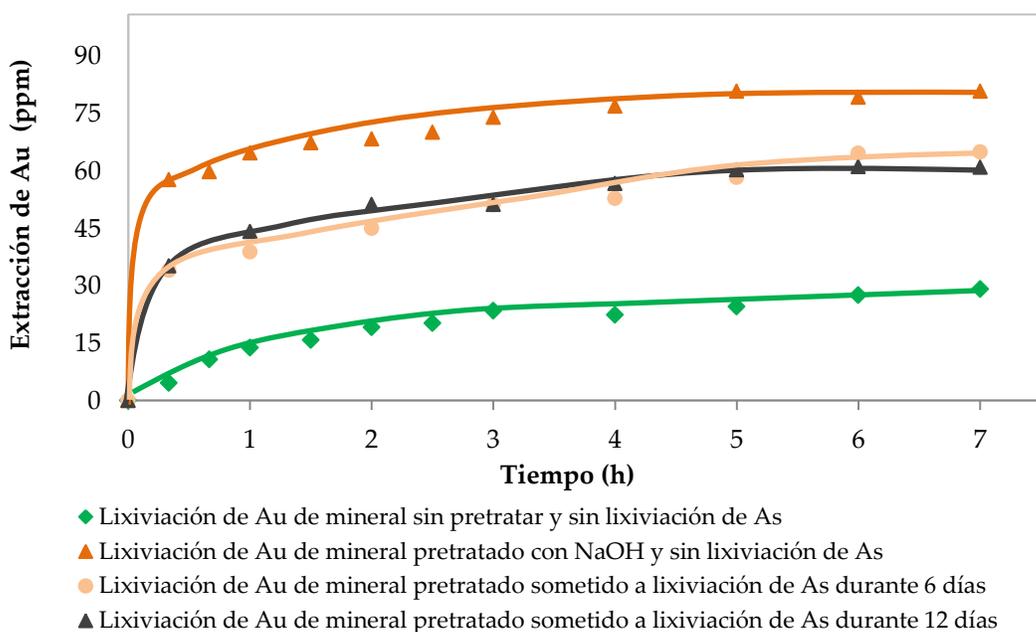


Figura 4.13. Extracción de oro versus tiempo de lixiviación con tiosulfato (Tabla 2.6) para las diferentes pruebas. (Condiciones de la lixiviación de As Tabla 2.7).

4.1.3 Efecto de la concentración del agente lixiviante

Teniendo en cuenta que los mejores resultados se obtuvieron al utilizar ácido oxálico y que el tiempo de la lixiviación de arsénico no tiene una influencia significativa, se realizaron unas pruebas para tres concentraciones diferentes: 0.02 M, 0.1 M y 0.5 M. La Tabla 4.2 resume las condiciones empleadas, la metodología de los experimentos es la presentada en la sección 2.6.

Tabla 4.2. Condiciones para la lixiviación de arsénico con ácido oxálico 0.02, 0.1 y 0.5 M.

Variable	Valor
Tiempo (h)	4
Velocidad de agitación (rpm)	350
Relación sólido líquido (g/l)	40
Temperatura	25°C ± 2

Los resultados obtenidos para la disolución de As y Fe durante la lixiviación se muestran en las Figuras 4.14 y 4.15 respectivamente. En cuanto a la cantidad de arsénico liberada, se aprecia que es mayor para la solución 0.1M y que al utilizar la concentración mas baja de 0.02 M, es muy poco el arsénico que se disuelve; esto último es una muestra de la importancia que tiene la presencia del ion oxalato para la movilización de As. No obstante, esto no significa que a mayor concentración, sse obtengan mejores resultados, pues como se puede apreciar, para la mayor concentración probada, no se obtiene la mayor liberación de As.

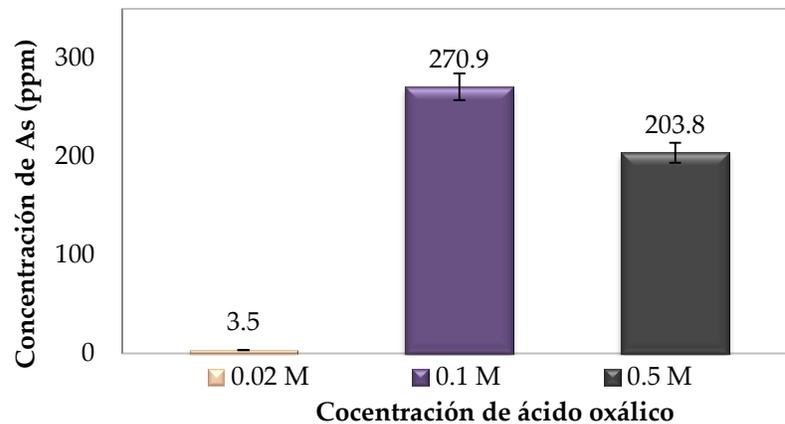


Figura 4.14. Liberación de arsénico para los diferentes tiempos de lixiviación con ácido oxálico.

Resultados similares se consiguieron con respecto a la salida de hierro (Figura 4.15), pues como ya se había observado antes, a mayor disolución de As, se incrementa la de hierro. En el caso de la concentración mas baja, no se alcanza a liberar nada de hierro en

la solución, dando a entender con esto, que es necesaria una cantidad mínima de iones oxalato que puedan promover la disolución de los óxidos de hierro.

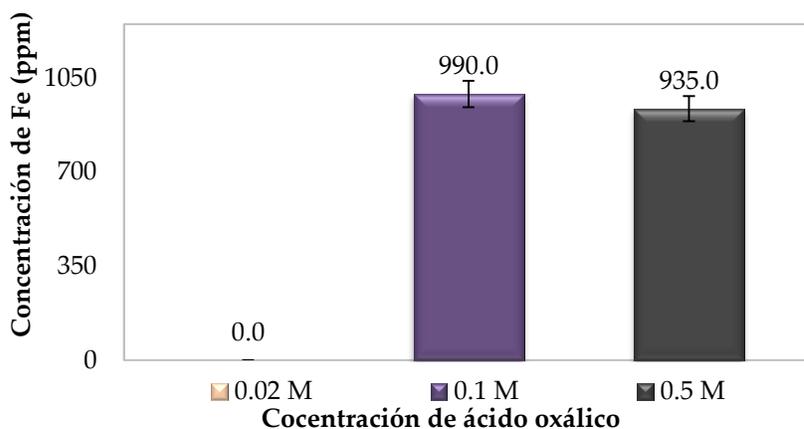


Figura 4.15. Liberación de hierro para los diferentes tiempos de lixiviación con ácido oxálico.

Para observar si con las dos nuevas concentraciones probadas no se afecta la recuperación de oro, se realizó la etapa siguiente de lixiviación con tiosulfato. Los resultados se exhiben en las Figuras 4.16 y 4.17. En cuanto a la liberación de arsénico, se aprecian excelentes resultados para las soluciones 0.1 y 0.5 M; sin embargo en estos casos la recuperación de oro disminuye a alrededor de 30 % (Figura 4.17). En el caso de la concentración menor de ácido oxálico (0.02M), aunque no se ve afectada la extracción de oro (Figura 4.17), la liberación de arsénico al final de esta fase es de 344 ppm, concentración demasiado alta, que no justifica la implementación de una etapa adicional de lixiviación de arsénico en el proceso. Con estos resultados se aprecia una vez mas, el efecto negativo que tienen las especies formadas con el ion oxalato, sobre la posterior lixiviación de oro; para descartar la posible disolución simultánea de oro durante la lixiviación de arsénico, se determinó la concentración de oro mediante espectrofotometría de absorción atómica, pero los resultados fueron de 0 ppm disueltas, demostrando que el oro seguía en el mineral.

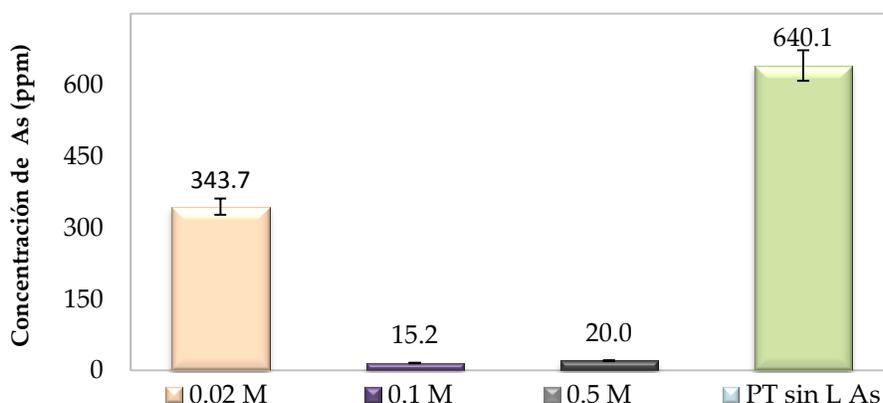


Figura 4.16. Liberación de arsénico en la lixiviación de oro con tiosulfato (Tabla 2.6). Las etiquetas de la figura hacen referencia a la concentración de la solución de ácido oxálico en la lixiviación de arsénico y PT sin L As: muestra pretratada sin lixiviación de As.

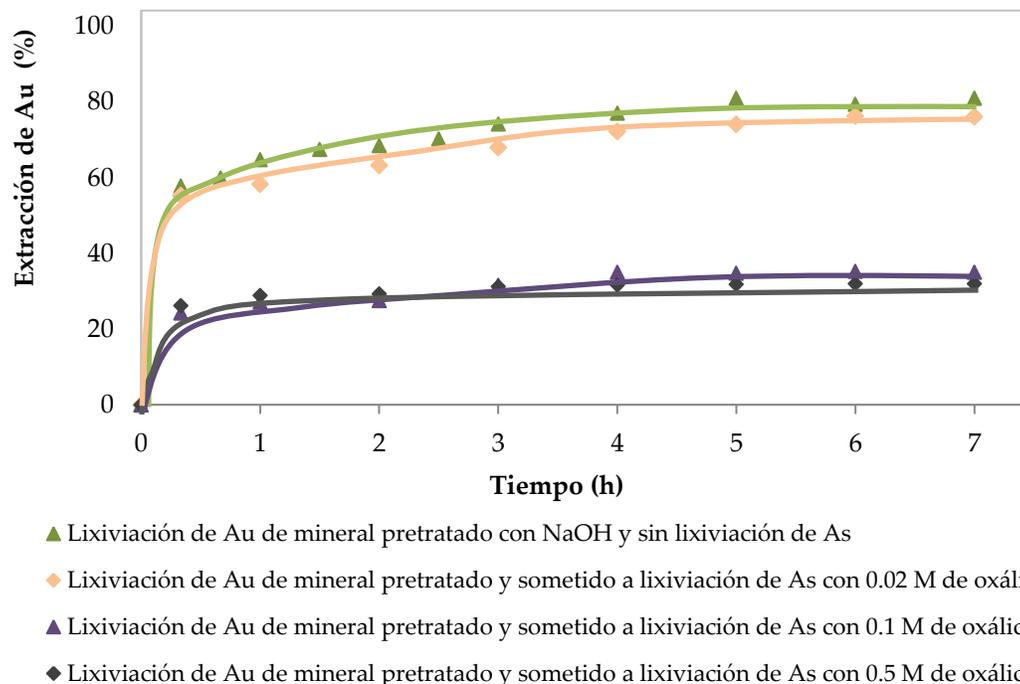


Figura 4.17. Extracción de oro versus tiempo de lixiviación con tiosulfato (Tabla 2.6) para las diferentes pruebas. (Condiciones de la lixiviación de As Tabla 4.2).

4.1.4 Efecto del tiempo de la etapa previa de pretratamiento alcalino con NaOH

Al observar los niveles de arsénico liberados durante el pretratamiento alcalino y teniendo en cuenta que estas pruebas no se realizaron para tiempos mayores a 48 horas, se decidió aumentar el tiempo de este proceso, con el fin de determinar si todo el arsénico soluble era liberado en esta fase, evitando con esto la implementación de la lixiviación de arsénico y la liberación posterior de este en la lixiviación de oro.

Se probaron entonces dos pretratamientos cuyas condiciones se describen en la Tabla 4.3. La duración de estos fue de 6 y 13 días y el procedimiento empleado fue el señalado en la sección 2.4.2.

Tabla 4.3. Condiciones para los pretratamientos para tiempos variables.

Variable	Valor
Concentración NaOH (M)	3
Relación sólido-líquido (g/l)	40
Temperatura	25°C ± 2
Velocidad de agitación	350 rpm

A lo largo de estos pretratamientos se tomaron muestras para cuantificar el arsénico liberado y una vez se tuvo el residuo del mineral seco se realizó la lixiviación de oro para comparar con el pretratamiento realizado a 48 horas.

Los resultados obtenidos con estos experimentos se muestran en las Figuras 4.18 a 4.20. En cuanto a la liberación de arsénico en el pretratamiento (Figura 4.18), se observa que aumenta con la duración de éste; sin embargo y aunque en la etapa posterior de lixiviación de oro, se observa que la liberación de arsénico disminuye a la mitad aproximadamente, para los tiempos mayores, los resultados obtenidos muestran que aún con 13 días de pretratamiento, se liberan 326 ppm de As. Al apreciar estos datos en la lixiviación (Figura 4.19), se observa cómo después de 6 días de pretratamiento, la liberación de As se mantiene casi en los mismos niveles, por lo que aumentar la duración de la etapa de pretratamiento, no representa una opción válida para cumplir con el objetivo de la aplicación de la precipitación química de As a solo una solución.

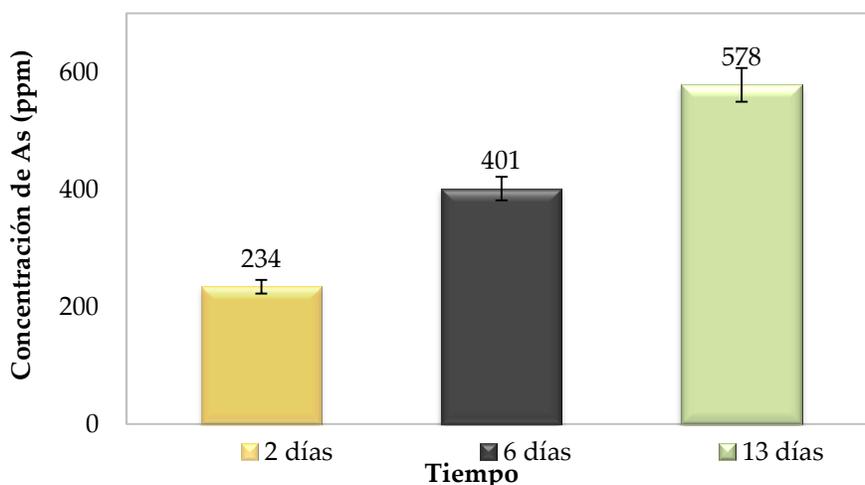


Figura 4.18. Liberación de arsénico para los diferentes tiempos de pretratamiento alcalino.

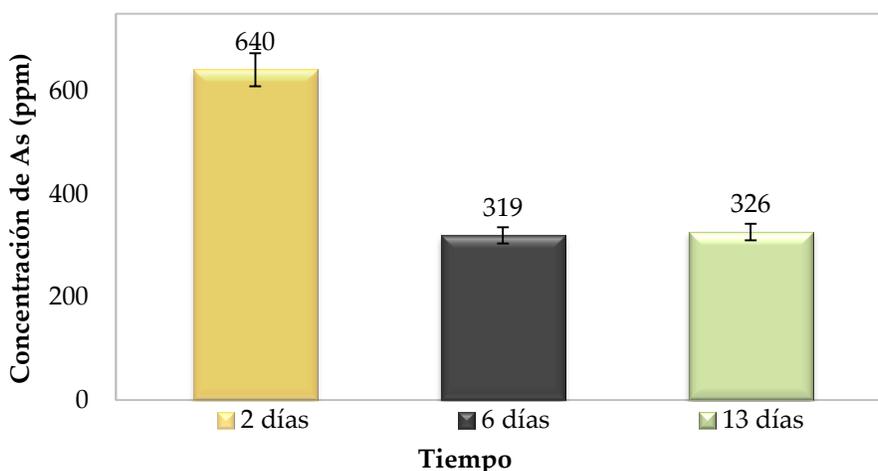


Figura 4.19. Liberación de arsénico en la lixiviación de oro (Tabla 2.6) para los diferentes tiempos de pretratamiento alcalino.

La Figura 4.20 muestra que el aumento en la duración del pretratamiento alcalino con NaOH, no afecta la posterior extracción de oro. Las pequeñas diferencias que se aprecian, obedecen a la heterogeneidad propia de los minerales.

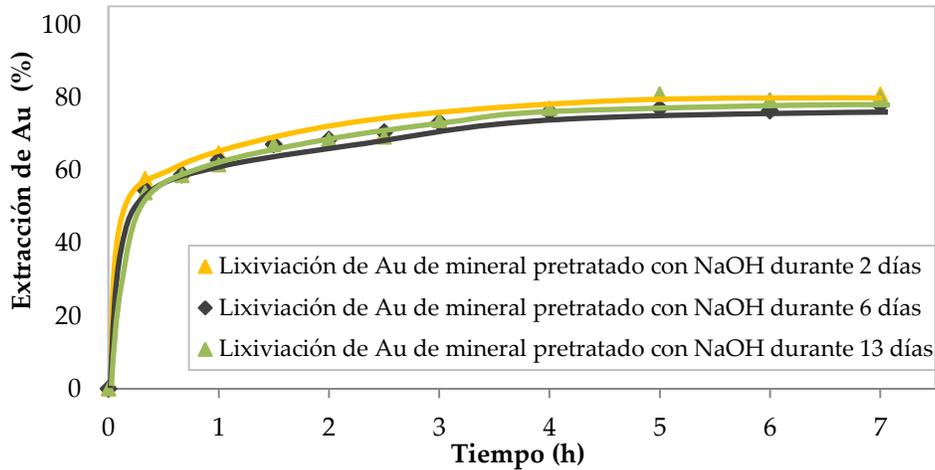
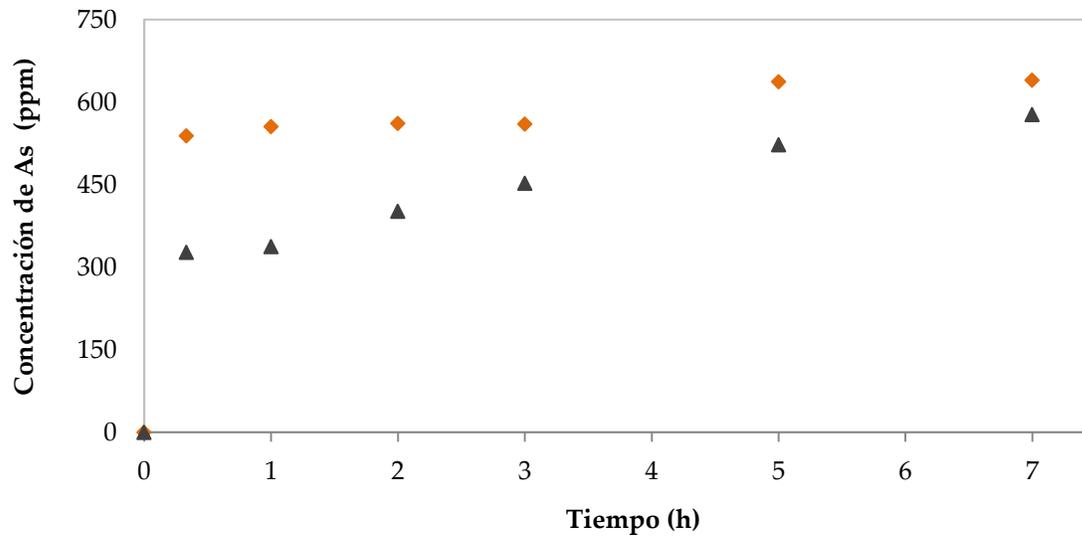


Figura 4.20. Extracción de oro versus tiempo de lixiviación para los diferentes tiempos de pretratamiento alcalino.

4.1.5 Ensayo de “saturación” de arsénico a la solución lixivante de tiosulfato de sodio

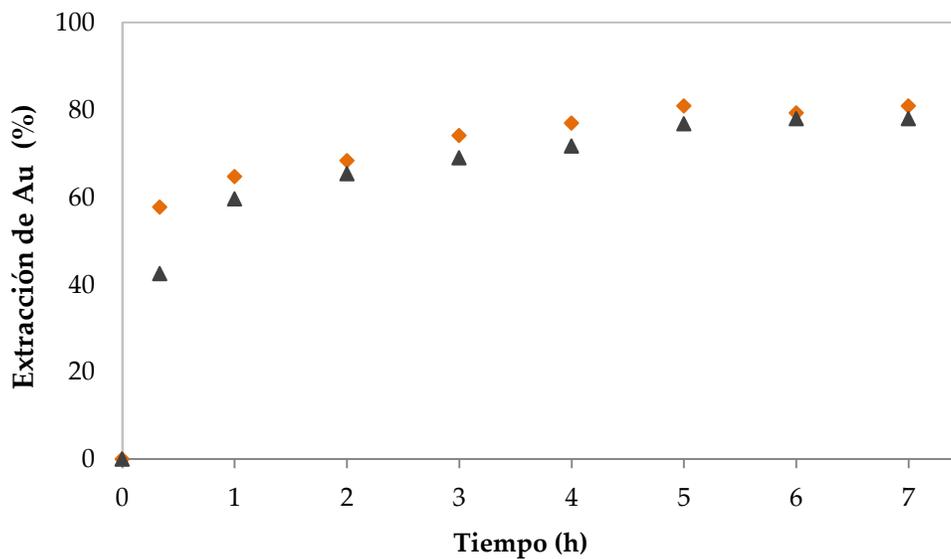
Considerando que el objetivo de la extracción de arsénico, fue reducir a la mínima concentración posible la liberación de éste en la lixiviación de oro y con esto, realizar el proceso de precipitación química solamente en la solución que resulta de la etapa del pretratamiento alcalino; se realizó un experimento en el que se agregó una concentración de As (equivalente a lo liberado) en la solución lixivante, para observar si con ello se detenía la liberación de éste.

Las condiciones y el procedimiento descrito son las que se especifican en la sección 2.5.2, la única diferencia radica en que la solución lixivante se preparó con 700 ppm de As iniciales, para lo cual se utilizó arsenato de sodio heptahidratado ($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Los resultados obtenidos se presentan en las Figuras 4.21 y 4.22. Como se puede observar, la adición de 700 ppm de As a la solución lixivante, no detiene la liberación de éste y tampoco afecta la extracción de oro (Figura 4.22), por lo que en este caso los resultados justifican seguir intentando con la implementación de una etapa posterior al pretratamiento alcalino, en donde se disuelva el arsénico y con esto se evite su liberación durante la lixiviación con tiosulfato de sodio.



- ◆ Liberación de As durante la lixiviación de Au del mineral pretratado con NaOH
- ▲ Liberación de As durante la lixiviación de Au del mineral pretratado con NaOH y con 700 ppm iniciales de As

Figura 4.21. Liberación de arsénico versus tiempo de lixiviación con tiosulfato de sodio (Tabla 2.6).



- ◆ Lixiviación de oro de mineral pretratado con NaOH
- ▲ Lixiviación de oro de mineral pretratado con NaOH y con 700 ppm de As iniciales

Figura 4.22. Extracción de oro versus tiempo de lixiviación con tiosulfato de sodio (Tabla 2.6).

4.1.6 Efecto de la temperatura sobre la lixiviación de arsénico con soluciones de ácido oxálico

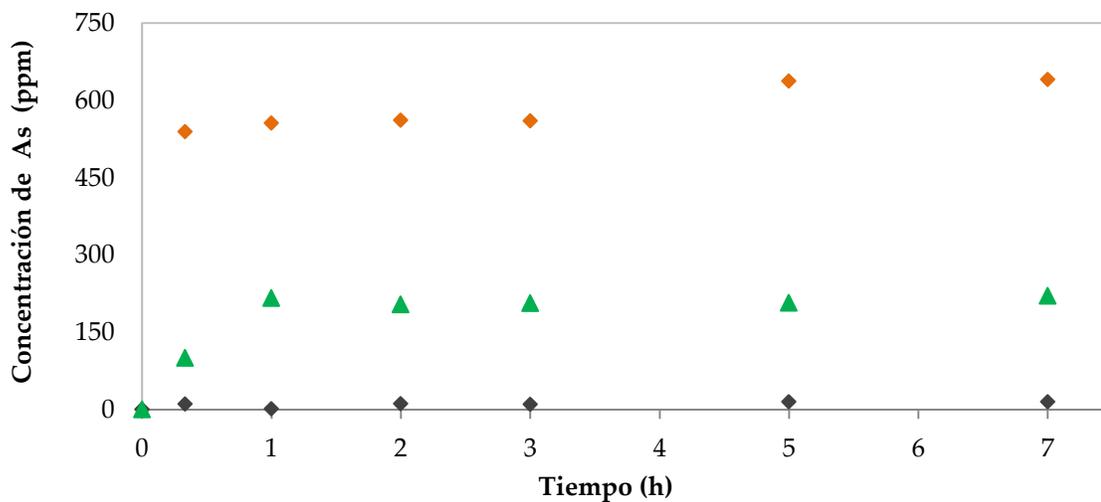
Al observar los resultados obtenidos al utilizar ácido oxálico 0.1M para la liberación de arsénico, se realizó un experimento en el que se aumentó la temperatura a 70 °C, con el fin

de observar si se aceleraba la liberación de arsénico, sin perjudicar la extracción de oro en la etapa posterior de lixiviación con tiosulfato de sodio.

Las condiciones del experimento se presentan en la Tabla 4.4 y el procedimiento fue el descrito en la sección 2.6.

Tabla 4.4. Condiciones experimentales para la lixiviación de arsénico.

Variable	Valor
Concentración de ácido oxálico (M)	0.1
Velocidad de agitación (rpm)	350
Tiempo (h)	1
Relación sólido-líquido (g/l)	40
Temperatura (°C)	70



- ◆ Liberación de As durante la lixiviación de oro del mineral pretratado con NaOH
- ◆ Liberación de As durante la lixiviación de oro del mineral pretratado con NaOH y sometido a lixiviación de As a 70°C
- ▲ Liberación de As durante la lixiviación de As a 70°C

Figura 4.23. Liberación de arsénico versus tiempo de lixiviación de oro y arsénico, comparación con el experimento en donde no se realiza lixiviación de As (color naranja).

Los resultados obtenidos son los presentados en las Figuras 4.23 y 4.24. En ellos se puede apreciar cómo la temperatura tiene un efecto benéfico y se logra minimizar la salida de arsénico a 15 ppm en la lixiviación de oro (Figura 4.23) sin afectar la extracción de éste (Figura 4.24). Al parecer con el aumento de la temperatura se logra disolver el arsénico y podría ser que para el tiempo probado de 1 h, las especies que obstaculizan el paso del

tiosulfato, no alcanzan a formarse, y por ende, el oro puede ser liberado sin dificultad. Con estos resultados puede realizarse, el proceso de precipitación química de arsénico solo en la solución resultante del pretratamiento, pues se logra una disminución de As en la lixiviación de oro de 640 ppm a 15 ppm (97.7 %).

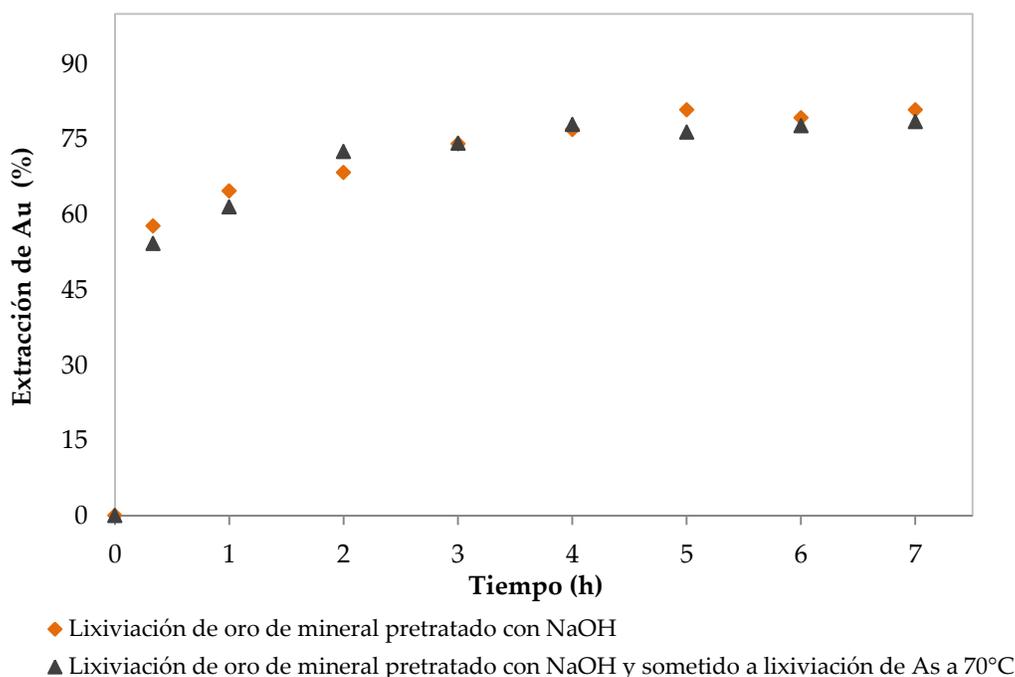


Figura 4.24. Extracción de oro versus tiempo de lixiviación con tiosulfato de sodio (tabla 2.6).

4.2 PRECIPITACIÓN QUÍMICA DE ARSÉNICO EN PRESENCIA DE HIERRO

El estudio de alternativas que conlleven a la disposición segura del arsénico liberado, tiene su fundamento no solo en la implementación del pretratamiento alcalino, pues al observar que en el experimento con el mineral sin pretratar, se extrae alrededor del 5 % (Figura 3.14) del contenido de arsénico de un concentrado con 29 kg/ton (Tabla 3.1), es claro que, aun sin la aplicación de pretratamientos oxidativos, hay una apreciable liberación del contaminante.

Como se mencionó con anterioridad, la precipitación química es un proceso adecuado en este caso, debido a que en la solución hay hierro y en presencia de Fe^{3+} , el arsénico puede precipitarse como arsenato férrico; pero es necesario que el estado de oxidación de éste sea +5.

4.2.1 Efecto del pH

Una de las variables más importantes en la precipitación química es el pH, pues de éste dependen las especies que se encuentran en solución y las características de estabilidad del precipitado. Para evaluar su efecto, se realizaron pruebas para tres valores de pH: 2, 4 y 5. Los resultados se muestran en las Figuras 4.25 y 4.26. Como se puede apreciar (Figura 4.26), porcentajes satisfactorios son alcanzados para los pH probados; no obstante los mejores resultados se obtienen para los valores de 4 y 5. En cuanto a la velocidad de precipitación, se observa en la Figura 4.25, que en la primera hora se da la mayor parte de remoción de As.

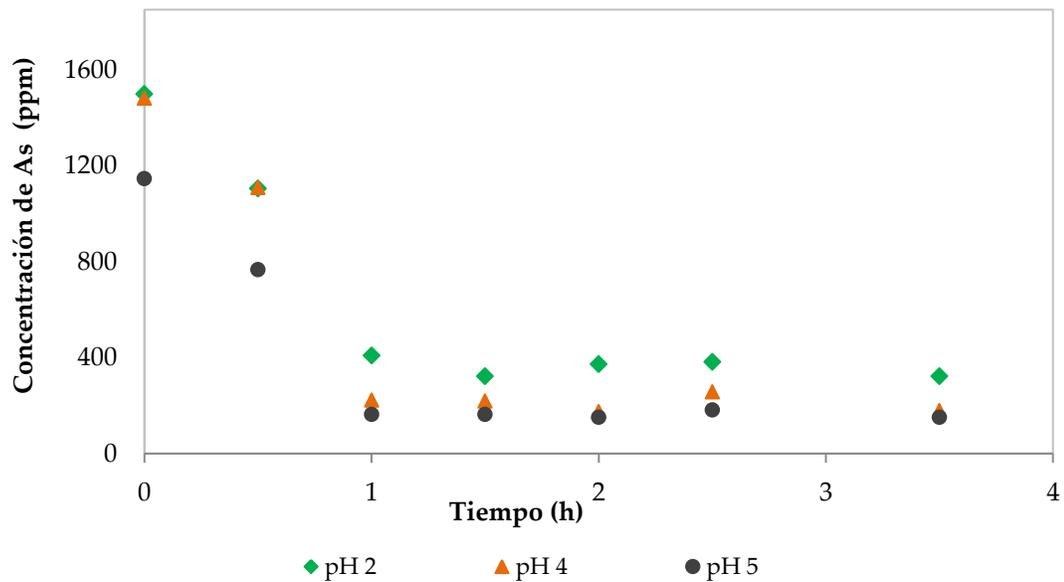


Figura 4.25. Resultados para la concentración de arsénico durante las pruebas de precipitación a diferentes pH.

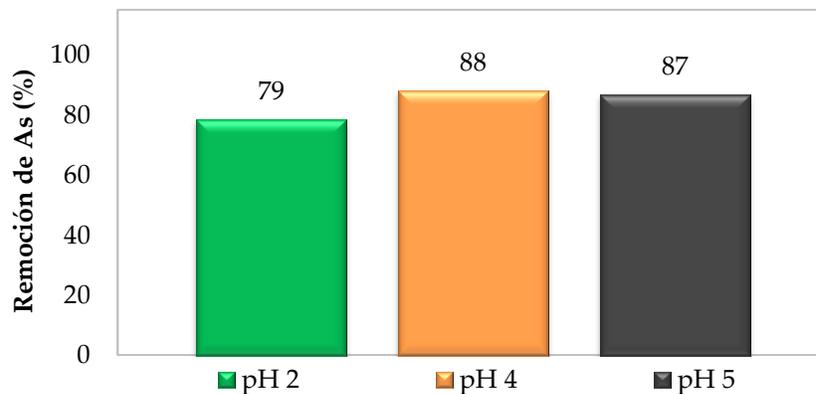


Figura 4.26. Arsénico removido en las pruebas de precipitación a diferentes pH.

4.2.2 Efecto de la relación Fe/As

La relación de hierro y arsénico en solución tiene una influencia considerable en la estabilidad del sólido obtenido, si se utiliza una relación de 1, el producto obtenido es muy soluble y por tanto no es adecuado para la disposición del contaminante. Por esta razón, se evaluaron dos relaciones diferentes de Fe/As: 2 y 4. La metodología y condiciones fueron las que se señalan en la sección 2.7. El pH utilizado fue 4 debido a que con éste se alcanzaron los mejores resultados.

Como se puede apreciar en la Figura 4.27, con el aumento en la relación Fe/As no se obtienen mejoras significativas en cuanto al porcentaje de remoción, esto puede ser una muestra de que, la relación Fe/As podría estar asociada con la estabilidad del sólido y no con la cantidad total de arsénico removido, tal como se encuentra reportado en la literatura (Jia y Demopoulos, 2008).

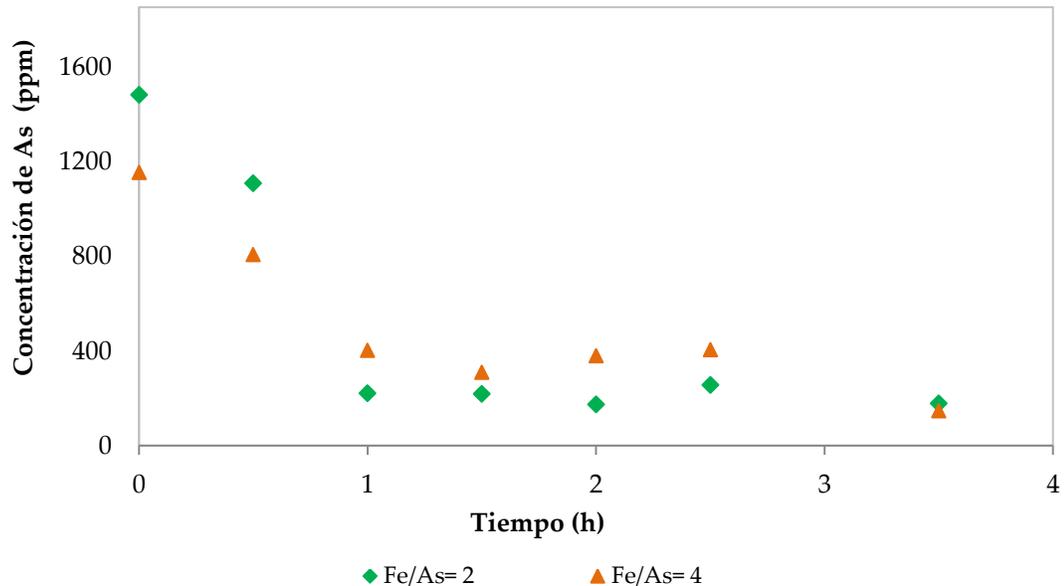


Figura 4.27. Resultados para la concentración de arsénico durante las pruebas de precipitación a diferentes relaciones Fe/As.

De cualquier manera, estos resultados son una muestra de que el proceso de precipitación química representa una excelente opción para la disposición segura del arsénico liberado.

4.2.3 Análisis químico del sólido obtenido por espectrofotometría de absorción atómica

El objetivo del análisis químico fue determinar si el sólido contenía hierro y arsénico y comprobar si la concentración de arsénico coincidía con lo determinado durante la precipitación por espectrofotometría de absorción atómica.

En la tabla 4.5 se muestra la comparación de los resultados obtenidos mediante la precipitación y el análisis químico del sólido y se observa que al realizar este último, se obtienen resultados similares a los obtenidos con la cuantificación del arsénico en solución durante la precipitación. Cabe mencionar, que la diferencia en los valores puede estar relacionada con la pérdida frecuente de algo de sólido luego de la precipitación.

Tabla 4.5. Resultados para precipitación de arsénico y el análisis químico del sólido obtenido.

(%As removido) Precipitación química	(%As removido) Análisis químico del sólido
79	75
87	85
88	84

4.3 CONCLUSIONES

La liberación de arsénico generada por el procesamiento de minerales como la arsenopirita, hace necesaria la búsqueda de alternativas que permitan la estabilización de éste contaminante. Por esta razón, en este capítulo se estudió una etapa de lixiviación previa a la extracción de oro, con la que se consiguió reducir la extracción de As en esta última 97.7 %, el agente lixivante utilizado fue el ácido oxálico que forma complejos superficiales y además puede disolver óxidos de hierro. Una vez que se consiguió minimizar la salida de As en la lixiviación de oro con tiosulfato, se realizaron experimentos de precipitación en soluciones sintéticas, alcanzando hasta 88 % de remoción de arsénico, demostrando con esto que las alternativas que se plantean mediante este estudio tienen gran potencial.

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

- La fuerte naturaleza refractaria del concentrado quedó en evidencia, con los resultados obtenidos mediante la prueba de cianuración “bottle roll”, en donde se alcanzó solo 23% de extracción.
- Mediante el presente estudio se demostró que es posible reemplazar el uso del cianuro como agente lixivante, e incluso se consiguieron mejores resultados y en menor tiempo con el sistema de lixiviación con tiosulfato de sodio (81 % versus 63 %); esto podría asociarse con la presencia de fases cianicidas en el depósito de la mina “El Zancudo”, dentro de dichas fases, se destacan la pirrotita y algunas sulfosales como boulangerita, tetraedrita y jamesonita, que afectan la cianuración, mediante el consumo excesivo de CN^- u O_2 .
- La aplicación de pretratamientos alcalinos con NaOH, muestra un efecto positivo sobre la extracción de oro debido a que se altera la estructura del concentrado, mediante la complejación de arsénico con los iones hidroxilo, el oro es liberado de la matriz del mineral y posteriormente puede ser fácilmente recuperado con tiosulfato de sodio. A través del diseño de experimentos planteado, se observó que la concentración de NaOH es la variable con mayor influencia y que junto con la menor relación sólido-líquido y el mayor tiempo de contacto, se obtiene 81 % de extracción, lo cual representa un aumento significativo, si es comparado con 29 % que es lo que se alcanza cuando no se aplica pretratamiento.
- En cuanto a los resultados obtenidos con los pretratamientos aplicados usando algunos ácidos carboxílicos (EDTA, ácidos: cítrico, oxálico y tartárico), se pudo apreciar que debido a la afinidad de éstos con el arsénico o el hierro de la estructura de la arsenopirita, se alcanzaron extracciones de oro superiores en todos los casos, destacando las pruebas con ácido oxálico en donde se obtuvo la mayor recuperación: 70 %. Sin embargo, los mejores resultados se consiguieron con 3 M NaOH, debido a que a mayor concentración de iones hidroxilo, se favorece el proceso de complejación del arsénico que conduce a la modificación de la matriz del mineral.

- Puesto que posiblemente en el concentrado mineral, parte del oro refractario está asociado con arsénico, se determinó la liberación de éste en los diferentes pretratamientos alcalinos probados. Los resultados obtenidos, coinciden con lo reportado en la literatura y mostraron que la extracción de oro aumenta significativamente, en función de la liberación de arsénico.
- Como segunda parte del estudio realizado, se intentó plantear una opción para el tratamiento del arsénico liberado durante las diferentes etapas de procesamiento. La implementación de una lixiviación de arsénico, tuvo como objetivo minimizar la liberación de éste en la etapa posterior de extracción de oro con soluciones de tiosulfato. Lo anterior tuvo la meta de implementar un proceso de precipitación química solamente en la solución resultante del pretratamiento. Los resultados obtenidos mediante el uso de ácido oxálico (0.1M), mostraron que es posible aminorar la liberación de arsénico en la lixiviación de oro de 640 ppm a 15 ppm (97.7 %). El mecanismo que permite esta disminución, está asociado con la formación de complejos superficiales entre el ion oxalato y el As y también la disolución de óxidos de hierro que liberan el arsénico adsorbido.
- Al realizar la precipitación química de arsénico en soluciones sintéticas, que simulaban las condiciones de la solución resultante del pretratamiento alcalino con NaOH, se consiguieron resultados satisfactorios de remoción de As: 88 %, además, éstos fueron confirmados mediante un análisis químico del sólido obtenido. Con dichos porcentajes alcanzados, se cumple el objetivo propuesto hacia el planteamiento de alternativas que conlleven a la disposición segura del arsénico liberado.

Con base en los resultados obtenidos se presenta un diagrama de flujo que resume de manera general el trabajo planteado en esta tesis.



Diagrama de Flujo para el tratamiento contra la refractariedad del depósito de la mina "El Zancudo", en donde se incluye una propuesta para el procesamiento para la disposición segura del arsénico liberado.

REFERENCIAS

Abrantes L., Costa M., (1996) *Electro-oxidation as a pre-treatment for gold recovery*. *Hydrometallurgy*, 40, 99-110.

Ahlberg E., Ásbjörnsson J., (1993) *Carbon paste electrodes in mineral processing: an electrochemical study of galena*, *Hydrometallurgy*, 34, 171-185.

Alam M., Tokunaga S., Maekawa T. (2003) *Extraction of arsenic in a synthetic arsenic contaminated soil using phosphate*. *Chemosphere* 43, 1035-1041.

Alonso A., (2007) *Electro-separación selectiva de plata a partir de soluciones amoniacaes de tiosulfato*. Tesis de Doctorado. Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. México.

Alonso A., Lapidus G., (2009) *Inhibition of lead solubilization during the leaching of gold and silver in ammoniacal thiosulfate solutions (effect of phosphate addition)*. *Hydrometallurgy* 90, 89-96.

Alp I., Celep O., Paktunç D., Thibault Y., (2014) *Influence of potassium hydroxide pretreatment on the extraction of gold and silver from a refractory ore*. *Hydrometallurgy* 146, 64-71.

Amankwah R. (2005) *Biodegradation of sulfides and carbonaceous matter in refractory gold ores*. PhD Tesis. Queen's University. Canadá.

Amankwah R., Pickles C. (2009) *Microwave roasting of a carbonaceous sulphidic gold concentrate*. *Minerals Engineering*. 22, 1095-1101.

Anawar H., Akai J., Sakugawa H., (2004) *Mobilization of arsenic from subsurface sediments by effect of bicarbonate ions in groundwater*. *Chemosphere* 54 753-762.

Anderson C., Harrison K. (1990) *Optimization of nitric-sulfuric acid pressure leaching of silver from refractory sulfide concentrates*. *Proceedings of 14th International Precious Metals Conference*. TMS.

Anderson C., (1996) *Theoretical considerations of sodium nitrite oxidation and fine grinding in refractory precious metal concentrate pressure leaching*. *Mineral and Metallurgical Processing Journal*, 4-11.

Appelo C., Weiden, M., Tournassat C., Charlet L., (2002) *Surface complexation of ferrous iron and carbonate on ferrihydrite and the mobilization of arsenic*. *Environ. Sci. Technol.* 36, 3096-3103.

Arriagada, F. J. and Osseo-Asare, K., (1984) *Gold Extraction from Refractory Ores: Roasting Behavior of Pyrite and Arsenopyrite*. Precious Metals: Mining, Extraction and Processing, Kudryk, V. (Ed.). AIME, 367 - 385.

Awe, S., Sandström, Å., (2010) *Selective leaching of arsenic and antimony from a tetrahedrite rich complex sulphide concentrate using alkaline sulphide solution*. Miner. Eng. 23, 1227–1236.

Aylmore M. G., (1995) *Distribution and agglomeration of gold in arsenopyrite and pyrite*. PhD thesis. Curtin University of Technology.

Aylmore M., Muir D., (2001) *Thiosulfate leaching of gold — a review*. Miner. Eng. 14 (2), 135–174.

Bailar, J. C., Emeleus, H. J., Nyholm, R. and Trotman-Dickenson, A. F., (1973) *Comprehensive Inorganic Chemistry*. Vol. 3 and 4, (Pergamon: Oxford, England).

Baláž P., Achimovičová M., (2006) *Selective leaching of antimony and arsenic from mechanically activated tetrahedrite, jamesonite and enargite*. Int. J. Miner. Process. 81 (1), 44–50.

Baskan M., Pala A., (2009) *Determination of arsenic removal efficiency by ferric ions using response surface methodology*. Journal of Hazardous Materials 166, 796–801.

Bean, S.L., (1997) *Thiosulfates*. In: Kroschwitz, J.I. (Ed.), Kirk-Othmer Encyclopaedia of Chemical Technology. John Wiley & Sons Inc. New York, 51-58.

Beattie, M, Poling, G., (1987) *A study of the surface oxidation of arsenopyrite using cyclic voltammetry*. Intl. J. Miner. Process., 20 (1-2), 87-108.

Beattie M., Raudsepp R., (1988) *The Arseno process an update*. 90th Annual Meeting of Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, Canada.

Bhakta, P., Langhans, J., Lei, K., (1989) *Alkaline oxidative leaching of gold-bearing arsenopyrite ores*. Bureau of Mines, Report of Investigations 9258.

Bhappu R., (1990) *Hydrometallurgical Processing of Precious Metal Ores*. Miner. Process Extr. M. 6, 67–80.

Boyle, R., (1979) *The Geochemistry of Gold and its Deposits*. Canada Geological Survey Bulletin 280.

Briones R., Lapidus G., (1998) *The Leaching of Silver Sulfide with the Thiosulfate–Ammonia–Cupric ion System*, Hydrometallurgy 50, 243- 260.

Browner R., Lee K., (1998) *Effect of pyrrhotite reactivity on cyanidation of pyrrhotite produced by pyrolysis of a sulphide ore*. Miner. Eng. 11 (9), 813–820.

Burg G., (1930) *Natur in Den Pyriten Nicht Sichtbar Enthaltene Golde*. Zeitschr. Prakt. Geologie, 43, 17-26.

Cabri L., Newville M., Gordon R., Crozier D., Sutton S., McMahon G., JlangD., et al, (2000) *Chemical speciation of gold in arsenopyrite*, *The Canadian Mineralogist*, 38, 1265-1281.

Celep O., Alp I., Deveci H., (2011a) *Improved gold and silver extraction from a refractory antimony ore by pretreatment with alkaline sulphide leach*. *Hydrometallurgy* 105, 234–239.

Celep O., Alp I., Doğan P., Yves T., (2011b) *Implementation of sodium hydroxide pretreatment for refractory antimonial gold and silver ores*. *Hydrometallurgy* 108, 109–114.

Chen T., Cabri J., Dutrizac E., (2002) *Characterizing gold in refractory sulfide gold ores and residues*. *J. Miner. Met.Mater. Soc.* 54 (12), 20–22.

Chilton, C., (1958) *Leach licks arsenic bugaboo in metal ore*. *Chem. Eng.* 65 (1), 80–82.

Chryssoulis S., Cabri L., (1990) *The significance of gold mineralogical balances in mineral processing*. *Inst. Min. Metal. (London) Trans. Sec. C99* 1-10.

Chryssoulis S., Cabri L., Salter R., (1989) *Direct determination of invisible gold in refractory sulphide ores*. *Proceedings of the Metallurgical Society of the Canadian Institute of Mining and Metallurgy*, 235-244

Chryssoulis S., McMullen J., (2005) *Mineralogical investigation of gold ores, in Advances in gold ore processing* (M.D. Adams Editor, Netherlands: Elsevier), 21–71.

Climo M., Watling H., Bronswijk W., (2000) *Biooxidation as pre-treatment for a telluride-rich refractory gold concentrate*. *Minerals Engineering*, 13(12), 1219–1229.

Cook, N., Chryssoulis S., (1990) *Concentrations of “invisible gold” in common sulphides*. *Can Mineral.* 28,1-16.

Corkhill C., Vaughan D., (2009) *Arsenopyrite oxidation — a review*. *Appl. Geochem.* 24, 2342–2361.

CSIRO Publications, Taking cyanide out of the gold equation (2014).

Cruz R., Lázaro I., González I., Monroy M., (2005) *Acid dissolution influences bacterial attachment and oxidation of arsenopyrite*. *Miner. Eng.* 18, 1024–1031.

Darban A., Aazami M., Meléndez A., Abdollahy M., Gonzalez I., (2011) *Electrochemical study of orpiment (As₂S₃) dissolution in a NaOH solution*. *Hydrometallurgy* 105, 296–303.

De Michellis I., Olivieri A., Ubaldini S., Ferella F., Beolchini F. y Veglio F., (2013) *Roasting and chlorine leaching of gold-bearing refractory concentrate: experimental and process analysis*. *Inter. Journal of Mining Science and Technology.* 29, 709-715.

Dermont G., Bergeron M., Mercier M., Richer-Lafleche M., (2008) *Soil washing for metal removal: A review of physical/chemical technologies and field applications*. J. Hazard. Mater. 152, 1–31.

Dunn, J., Chamberlain, A., (1997) *The recovery of gold from refractory arsenopyrite concentrates by pyrolysis-oxidation*. Minerals Engineering, 10(9), 919-928.

Dutta P., Pehkonen S., Sharma V., Ray A., (2005) *Photocatalytic oxidation of arsenic(III): evidence of hydroxyl radicals*. Environ. Sci. Technol. 39, 1827–1834.

EEC/FDA, (2001) (i) *European MSDS: Directive 67/548/EEC*. (ii) *American MSDS: 29 CFR 1910-1200 (US FDA)*.

Fairley L., (1998) *A survey of conventional and novel processes for the treatment of a refractory gold*. Tesis de maestría. The University of British Columbia. Canadá.

Fang Z., Han B., (2002) *Leaching gold using oxidation products of elemental sulfur in Ca(OH)₂ solution under oxygen pressure*. GuochengGongchengXuebao 2 (3), 230–234.

Flett D., Derry R., Wilson J., (1983) *Chemical Study of Thiosulphate Leaching of Silver Sulphide*. Transactions of the Institution of Mining metallurgy (Section C: Mineral Processing and Extractive Metallurgy) (92), C216-C223.

Fomchenko N., Muravyov M., Kondrat'eva T., (2010) *Two-stage bacterial–chemical oxidation of refractory gold-bearing sulfidic concentrates*. Hydrometallurgy 101, 28–34.

Fowler B., (1983) *Biological and environmental effects of arsenic*. A volume in Topics in Environmental Health.

Gallego A., Zapata D., (2003). *Caracterización mineralógica como soporte para la implementación y mejoramiento del proceso de extracción de oro. Mina de oro El Zancudo, Titiribí, Antioquia*. Tesis de grado. Universidad Nacional de Colombia.

Grimsey, E. and Aylmore, M., (1990) *Roasting of Arsenopyrite*. In: Proceedings of Gold 1990, AIME, 397-410.

Gunyanga F., Mahlangu T., Roman R., Mungoshi J., Mbeve K., (1999) *An acidic pressure oxidation pretreatment of refractory gold concentrates from the Kwekwe Roasting Plant-Zimbabwe*. Minerals Engineering, 12(8), 863-875

Gupta V., Saini V., Jain N., (2005) *Adsorption of As(III) from aqueous solutions by iron oxide-coated sand*. J. Colloid Interface Sci. 288, 55–60.

Hackl, R., (1997) *Commercial Applications of Bacterial-mineral Interactions*. Mineralogical Association of Canada, McIntosh, J. M. and Groat, L. A. (Eds.), 143 - 167.

Hammerschmidt, J., Günter, J., (2005) *Roasting of gold ore in the circulating fluidized-bed technology*. Developments in mineral processing, 15, 433-453.

Haque K., (1999) *Microwave energy for mineral treatment processes -a brief review*. Int. J. Miner. Process. 57, 1–24.

Haque, K., (1987a) *Gold leaching from refractory ores—literature survey*. Min. Proc. Extv. Metall. Rev. 2, 235–253.

Haque, K., (1987b) *Microwave irradiation pretreatment of a refractory gold concentrate*. In: Salter, R., Wyslouzil, D., McDonald, G. Eds., Proc. Int. Symp. on Gold Metallurgy. Winnipeg, Canada. 327–339.

Harris G., Monette S., (1987) *The stability of arsenic-bearing residues*. Proceedings of Arsenic Metallurgy Fundamentals and Applications. Warrendale, PA:TMS, 469-488.

Hasab M., Rashchi F., Raygan S., (2014) *Chloride-hypochlorite leaching and hydrochloric acid washing in multi-stages for extraction of gold from a refractory concentrate*. Hydrometallurgy 142, 56–59.

Hashemzadehfini M., Ficeriová J., Abkhoshk E., Shahraki B., (2011) *Effect of mechanical activation on thiosulphate leaching of gold from complex sulfide concentrate*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 21, 2744-2751

Hiskey, J., Sanchez, V., (1995) *Alkaline pressure oxidation of a gold-bearing arsenopyrite concentrate*. Miner. Prec. Extra. Metall. Rev., 15 (1-4), 61-74.

Jeffrey M., Breuer, P., Choo, W., (2001) *A Kinetic Study That Compares the Leaching of Gold in the Cyanide, Thiosulfate, and Chloride Systems*. Metallurgical Materials transactions B. 32.

Jia, Y., Demopoulos, G.P., (2008) *Coprecipitation of arsenate with iron(III) in aqueous sulfate media: effect of time, lime as base and co-ions on arsenic retention*. Water Res. 42 (3), 661–668.

Jiang T., Li Q., Yang Y., Li G., Qiu G., (2008) *Bio-oxidation of arsenopyrite* Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 18, 1433-1438.

Kaksonen A., Mudunuru B., Hackl R., (2014) *The role of microorganisms in gold processing and recovery—A review*. Hydrometallurgy 142, 70–83.

Kanel S., Manning B., Charlet L., Choi H., (2005) *Removal of arsenic(III) from groundwater by nanoscale zero-valent iron*. Environ. Sci. Technol. 39, 1291–1298.

Kantar C., Honeyman, B., (2006) *Citric acid enhanced remediation of soils contaminated with uranium by soil flushing and soil washing*. J. Environ. Eng. ASCE 132, 247–255.

Karastelev N., (2013) *Modeling of high pressure pretreatment process for gold leaching*. Tesis de maestria. Lappeenranta University of Technology. Finlandia.

Kerley B., (1983) *Recovery of precious metals from difficult ores*. U.S. Patent 4369061.

Kim K., Kim D., Yoo J., Baek K., (2011) *Electrokinetic extraction of heavy metals from dredged marine sediment*. Sep. Purif. Technol. 79, 164-169.

Kingman S., Rowson N., (1998) *Microwave treatment of minerals - a review*. Minerals Engineering. 11, 1081-1087.

Kingman S., (2006) *Recent developments in microwave processing of minerals*. International Materials Reviews. 51 (1), 1-11.

Krause E., Ettel V., (1987) *Solubilities and stabilities of ferric arsenates*. Proceedings of 17th Annual Hydrometallurgical Meeting of CIM. 3. 1-18.

Krause E., Ettel V., (1985) *Ferric arsenate compounds: Are they environmentally safe? Solubilities of basic ferric arsenates*. Proceedings of 15th Annual Hydrometallurgical Meeting of CIM. Ottawa. 5, 1-20.

Kofi J., (2008) *Microbial pre-treatment of double refractory gold ores*. Tesis de maestría. Queen's University. Canadá.

Koslides, T., Ciminelli, V., (1992) *Pressure oxidation of arsenopyrite and pyrite in alkaline solutions*. Hydrometallurgy, 30 (1-3), 87-106.

Kuo, S., Lai M., Lin C., (2006) *Influence of solution acidity and CaCl₂ concentration on the removal of heavy metals from metal-contaminated rice soils*. Environ. Pollut. 144, 918-925.

Lan X., Zhang J., (1996) *Method for extracting precious metals with modified lime-sulfur mixture*. Faming Zhuanli Shenqing Gongkai Shuomingshu, Xi'an Uni. Archit. Sci. Technol., China. CN Patent No 1128296.

Langhans Jr, J.W., Lei, K.P.V. and Carnahan, T.G., 1992. *Copper-catalyzed thiosulfate leaching of low-grade gold ores*. Hydrometallurgy, 29, 1-3, 191-203.

Lázaro I., Cruz R., González I., Monroy M., (1997) *Electrochemical oxidation of arsenopyrite in acidic media*. Int. J. Miner. Process. 50, 63-75.

Lehman M., O'Leary S., Dunn J., (2000) *An evaluation of pretreatments to increase gold recovery from a refractory ore containing arsenopyrite and pyrrhotite*. Minerals Engineering, 13(1), 1-18

Leng F., Li K., Zhang X., (2009) *Comparative study of inorganic arsenic resistance of several strains of Acidithiobacillus thiooxidans and Acidithiobacillus ferrooxidans*. Hydrometallurgy 98, 235-240.

Lim M., Kim M., (2013) *Reuse of washing effluent containing oxalic acid by a combined precipitation-acidification process*. Chemosphere 90, 1526-1532.

Lin H., Zheng Z., (1996) *Electrochemical oxidation of arsenopyrite in chloride solutions*. Hydrometallurgy 42, 411-424.

Lindström E., Sandström A., Sundkvist J., (2003) *A sequential two-step process using moderately and extremely thermophilic cultures for biooxidation of refractory gold concentrates*. Hydrometallurgy 71, 21–30.

Linge, H. G., (1991) *Basic Causes of Refractoriness and Effect on Ore Treatment*. Proceedings of the South East Asia Gold Symposium (Seagold 91) 1, 43- 49.

Long, H., Dixon D., (2004) *Pressure oxidation of pyrite in sulfuric acid media: a kinetic study*. Hydrometallurgy. 73, 3-4, 335-349.

Mandal B. y K. Suzuki K., (2002) *Arsenic round the world: a review*. Talanta 58,201-235.

Mao A., Qiu G., Deng Z., Shi X., Xu J., Wang D., (1997) *One-step leaching of some refractory gold concentrate containing arsenic and theory analysis*. J. Cent. South Univ. Technol. 4 (2), 92–95.

Marsden, J., House, I., (2006) *The chemistry of gold extraction*. 2nd ed. Ellis Horwood. New York, NY.

Meng X., Korfiatis G., Christodoulatos C., Bang S., (2001) *Treatment of arsenic in Bangladesh well water using a household co-precipitation and filtration system*. Water Res. 35 (12), 2805–2810.

Miller P., Brown A., (2005) *Bacterial oxidation of refractory gold concentrates*. Developments in Mineral Processing, 15, 371–402.

Morimoto N., Clark L., (1961) *Arsenopyrite crystal chemical relations*. Amer. Mineral., 46, 1448-1469.

Nanthakumar B., Pickles C., Kelebek S.,(2007) *Microwave pretreatment of a double refractory gold ore*. MineralsEngineering. 20, 1109–1119.

Nava J., González I., (2007) *Las técnicas electroquímicas y los electrodos de pasta de carbono en el estudio de los mecanismos de disolución de minerales metálicos*. Boletín de la sociedad química de México, 1(1), 2-18.

Nava J., González I., (2005) *Los electrodos de pasta de carbono en el estudio electroquímico de minerales metálicos*. Quim. Nova 28(5), 901-909.

Navarro P., Vargas C., Villarroel A., Alguacil F.J., (2002) *On the use of ammoniacal/ammonium thiosulfate for gold extraction from a concentrate*. Hydrometallurgy, 65, (1), 37-42.

Nesbitt, H., Muir, I., and Pratt, A., (1995) *Oxidation of arsenopyrite by air and air-saturated, distilled water, and implications for mechanism of oxidation*. Geochim.Cosmochim.Acta, 59 (9), 1773-1786.

Neuvonen M., (2013) *Pretreatment processes in gold recovery by thiosulphate leaching*. Tesis de maestría. Lappeenranta University of Technology. Finlandia.

Nickel, E., (1968), *Structural stability of minerals with the pyrite, marcasite, arsenopyrite, and loellingite structures*. Can. Mineral., 9 (3), 311-321.

Nicol, M., Fleming, C., Paul R., (1987) *The chemistry of the extraction of gold*. In *The Extractive Metallurgy of Gold in South Africa*. Vol. 2. (Ed. Stanley, G. G). (S. Afr. Inst. Min. Metall.: Johannesburg, S. Afr.), 831-905.

NOHSC, (1999) *Approved criteria for classifying hazardous substances*, National Occupational Health and Safety Commission, Sydney, Australia.

Obradović M., Sunarić S., Mitić S., Veselinović D., (2008) *Conductometric and pH metric investigations of the oxalic acid and NaAsO₂ reaction*. J. Serb. Chem. Soc. 73 (11) 1113–1122.

Ofori-Sarpong G., Osseo-Asare K., Tien M., (2011) *Fungal pretreatment of sulfides in refractory gold ores*. Minerals Engineering 24, 499–504.

Ospina J., Osorno L., Giraldo L., Mejía E., Márquez M., (2011) *Aplicaciones biotecnológicas en minería aurífera: Estado del arte sobre la oxidación bacteriana de arsenopirita (FeAsS)*. Informador Técnico (Colombia) 75, 53 – 65.

Pantsar-Kallio M., Manninen P., (1997) *Speciation of mobile arsenic in soil samples as a function of pH*. Sci. Total Environ. 204, 193–200.

Papangelakis V., Demopoulos G., (1989) *Recent Advances in Refractory Gold Processing*. CIM Bulletin. 82(931), 85-91.

Papangelakis V., Demopoulos G., (1990a) *Acid pressure oxidation of arsenopyrite: part I, reaction chemistry*. Canadian Metallurgy Quarterly, 29(1), 1-12.

Papangelakis V., Demopoulos P., (1990b) *Acid pressure oxidation of arsenopyrite: part II, reaction kinetics*. Canadian Metallurgy Quarterly, 29(1), 13-20.

Pérez J., Ramírez J., (1998) *Biolixiviación de un mineral refractario procedente de la mina el zancudo (Titiribí, Antioquia)*. Tesis de grado. Universidad Nacional de Colombia.

Peters E., (1992) *Hydrometallurgical process innovation*. Hydrometallurgy 29, 431-459.

Rawlings, D., (1997) *Mesophilic, Autotrophic, Bioleaching Bacteria: Description, Physiology and Role*. *Biomining: Theory, Microbes and Industrial Processes*, Rawlings, D. E. (Ed.). Landes and Springer-Verlag, Berlin, 229 - 245.

Restrepo J., (1986). *Metamorfismo en el sector norte de la cordillera Central de Colombia. Medellín*. Trabajo presentado para promoción a profesor titular (Ingeniero Geólogo). Universidad Nacional de Colombia.

Robinson, (1988), *The extraction of gold from sulphidic concentrates by roasting and cyanidation*. J. S. Afr. Inst. Min. Metall, **88** (4), 117-130.

Richens, D., (1997) *The Chemistry of Aqua Ions: Synthesis, Structure and Reactivity: A Tour Through the Periodic Table of the Elements*. Wiley. United Kingdom.

Rusanen L., Aromaa J. y Forsen O., (2013) *Pressure oxidation of pyrite-arsenopyrite refractory gold concentrate*. Physicochem.Probl.Miner.Process 49(1).

Sanchez V., Hiskey J., (1991) *Electrochemical behavior of arsenopyrite in alkaline media*. Miner. Metall. Process., 8 (1), 1-6.

Senanayake, G., (2005) *Role of Copper (II), Carbonate and Sulphite in Gold Leaching and Thiosulfate Degradation by oxygenated Alkaline non Ammoniacal Solutions*. Minerals Engineering 18, 409-426.

Seward T., (1992) *The hydrothermal geochemistry of gold*, in Foster R.P.(ed) *Gold Metallogeny and Exploration*, Blackie, London, 37-61.

Sill H., 1960. *Process for treating complex ores*. US Patent N° 2951741 A.

Simon G., Huang H., James E., Penner H., (1999) *Oxidation state of gold and arsenic in gold-bearing arsenian pyrite*. Am. Mineral. 84, 1071–1079.

Smedley P., Kinniburgh D., (2002) *A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters*. Applied Geochemistry, 17, 517-568.

Su C., Puls R., (2003) *In situ remediation of arsenic in simulated groundwater using zerovalent iron: laboratory column tests on combined effects of phosphate and silicate*. Environ. Sci. Technol. 37, 2582–2587.

Sun L., Zhang X., Tan W., Zhu M., (2012) *Effects of dissolved oxygen on the biooxidation process of refractory gold ores*. Journal of Bioscience and Bioengineering. 114 (5), 531-536.

Swash P., and Ellis P., (1986) *The Roasting of Arsenical Gold Ores: a Mineralogical Perspective*. Gold 100: Proceedings of the International Conference on Gold, Vol. 2, South African Institute of Mining and Metallurgy, 259-274.

Tokunaga S., Hakuta T., (2002) *Acid washing and stabilization of an artificial arsenic-contaminated soil*. Chemosphere 46, 31–38.

Tongamp W., Takasaki Y., Shibayama A., (2009) *Arsenic removal from copper ores and concentrates through alkaline leaching in NaHS media*. Hydrometallurgy 9, 213–218.

Tozawa K., Umetsu Y., (1981) *Dissolution of Gold in Ammoniacal Thiosulphate Solution*, 110th AIIME Annual Meeting. Chicago Illinois.

Vaughan D., Tossell J., (1983) Electronic structures of sulfide minerals -theory and experiment. *Phys. Chem. Miner.*, 9 (6): 253-262.

Vaughan J., (2004) *The process mineralogy of gold: The classification of ore types*, *Journal of metals*, vol. 56, pp. 46-48.

Vreugde M., (1982) *Flotation characteristics of arsenopyrite*. PhD Thesis. (The University of British Columbia: Vancouver, Canada). 166 pp.

Wovkulich K., Mailloux B., Lacko A., Keimowitz A., Stute M., Simpson H., Chillrud S., (2010) *Chemical treatments for mobilizing arsenic from contaminated aquifer solids to accelerate remediation*. *Appl. Geochem.* 25(10), 1500–1509.

Wovkulich K., Mailloux B., Bostick B., Dong H., Bishop M., Chillrud S., (2012) *Use of microfocused X-ray techniques to investigate the mobilization of arsenic by oxalic acid*. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 91, 254–270.

Wu X., Delbove F., Touray J., (1990) *Conditions of formation of gold rich arsenopyrite: A comparison of synthetic crystals with samples from Le Chatelet gold deposit, Creuse France*. *Miner. Deposita*, 25, 8-12.

Xia C., (2008) *Associated Sulfide Minerals in Thiosulfate Leaching of Gold: Problems and Solutions*. Tesis de doctorado. Queen's University. Canadá.

Yang J., Chen W., Zhao Z., (1997) *The electrochemical investigation of Na₂CO₃ effect on the oxidation mechanism of arsenopyrite*. *Zhongnan Gongye Daxue Xuebao (China)*, 28 (2), 142-145.

Zhang, S., (2004) *Oxidation of Refractory Gold Concentrates and Simultaneous Dissolution of Gold in Aerated Alkaline Solutions*. PhD thesis. Murdoch University, Australia.

Zhang S., Nicol M., (2003) *An electrochemical study of the dissolution of gold in thiosulfate solutions: part I. Alkaline solutions*. *J. Appl. Electrochem.* 33, 767–775.

Zhang S., Nicol M., (2005) *An electrochemical study of the dissolution of gold in thiosulfate solutions: part II. Effect of copper*. *J. Appl. Electrochem.* 35 (3), 339–345.

Zhang F., Itoh H., (2005) *Iron oxide-loaded slag for arsenic removal from aqueous system*. *Chemosphere* 60, 319–325.

ANEXO A

MARCO TEÓRICO

A.1 QUÍMICA Y MINERALOGÍA DEL ORO

Propiedades y características generales.

La palabra *oro* se deriva del latín *Aurum*, de ahí que el símbolo químico sea Au . Es el metal precioso por excelencia debido a su valor comercial y a su color amarillo brillante; entre sus características se destaca su ductilidad, maleabilidad y elevada densidad. Como es un metal blando, son frecuentes las aleaciones con otros metales con el fin de proporcionarle dureza. Además, es un buen conductor térmico y eléctrico, es inerte a presión y temperatura ambiente y soporta condiciones muy corrosivas (Bailar et al., 1973).

La química de complejación del oro en soluciones acuosas es limitada, pues aunque tiene seis estados de oxidación, de -1 a +5, los dos más frecuentes son: Au^+ (auroso) y Au^{3+} (áurico). Existen pocos complejos acuosos estables con el ion auroso (Richens, 1997). No obstante, la disolución de oro es un proceso combinado de oxidación y complejación, en donde la estabilidad de los iones puede incrementarse en presencia de los ligandos adecuados, como el cianuro, tiosulfato y cloruro que forman complejos estables. Dicha estabilidad de los complejos de oro está relacionada con las propiedades del ligando, y específicamente con el átomo donador del ligando que está unido al átomo de oro. En este sentido se aplican dos reglas generales (Nicol et al., 1987): la primera es que la estabilidad de los complejos tiende a disminuir cuando la electronegatividad del átomo donador aumenta y la segunda es que los ligandos fuertes tienen preferencia por el ion áurico y los débiles por el auroso. El número de coordinación del ion Au^+ es 2 y forma complejos lineales mientras que el Au^{3+} forma cuadrados planos y su número de coordinación es 4. En medio acuoso éstos dos iones están hidratados: $Au(H_2O)_2^+$ y $Au(H_2O)_4^{3+}$, pero por simplicidad se representan como Au^+ y Au^{3+} .

Mineralogía y ocurrencia del oro.

La formación de oro se da en diversos depósitos hidrotermales. Es disuelto y transportado por la oxidación de fluidos y se precipita cuando el fluido encuentra un ambiente reductor. Además, las reacciones que conducen a la deposición de oro a partir de

soluciones hidrotermales son controladas por la naturaleza de las rocas a través de las cuales pasa el fluido hidrotermal.

Por lo anterior, la mineralogía del oro es única en cada depósito y depende también de los siguientes factores:

- Mineralogía de la ocurrencia del depósito
- Distribución de tamaño de grano
- Tipo de mineral huésped
- Distribución de tamaño de grano del mineral huésped
- Asociaciones minerales
- Alteraciones minerales
- Variación de las características del depósito con el tiempo.

La ocurrencia del oro se da generalmente de forma diferente a la de los otros elementos, a continuación se describen los minerales de oro más comunes:

- **Oro nativo:**

Los granos de oro nativo pueden contener hasta 99.8 % de Au, aunque el contenido de la mayoría está entre 85 % y 95 %, con plata como mayor impureza.

- **Electrum:**

El oro puede presentarse en aleaciones con plata; no obstante, si el contenido de ésta es entre 2 5% y 55 %, el mineral se denomina Electrum.

- **Telururos de oro:**

Dentro de los telururos mas comunes se destacan, la silvanita ((Ag, Au)₂Te₄), calaverita (AuTe₂) y petzita (Ag₃AuTe₂), la ocurrencia de estos minerales de oro es comúnmente asociada con oro libre y sulfuros minerales.

- **Otros minerales de oro:**

Cuando el oro se presenta junto con bismuto, el mineral se llama maldonita (Au₂Sb) y se caracteriza por tener baja solubilidad en soluciones cianuradas. Por otro lado, el oro y el cobre forman compuestos intermetálicos como la aurocuprita (AuCu₃) y la tetra aurocuprita (AuCu).

- **Oro con sulfuros:**

El oro también puede aparecer como elemento traza en algunos sulfuros minerales y sulfoarseniuros. Esta clase de oro es llamado oro invisible, pues se presenta como inclusiones ultrafinas o en solución solida con el mineral. El contenido de oro dentro de las estructuras de sulfuros puede variar según los siguientes intervalos:

Arsenopirita: < 0.2 a 15200 g/t

Pirita: < 0.2 a 132 g/t

Tetraedrita: < 0.2 a 72 g/t
Calcopirita: < 0.2 a 7.7 g/t

En el siguiente apartado se discutirá más a cerca de estos minerales, debido a que hacen parte de una de las clasificaciones de los depósitos de oro.

Clasificación de los depósitos de oro.

Los depósitos de oro pueden ser clasificados de diversas maneras, de acuerdo con la ocurrencia y geología asociada del oro (depósitos primarios), con las características históricas (depósitos secundarios) o con los procesos de extracción (refractariedad).

Depósitos primarios:

– Placeres:

Contienen material aluvial, coluvial y eluvial. La estabilidad química y alta densidad del oro permite que pueda concentrarse mecánicamente en diferentes ambientes fluviales y conservarse en depósitos llamados placeres. Estos representan aproximadamente dos terceras partes del suministro mundial de oro y son agrupados en distintas clases: residuales, coluviales, fluviales y marinos. La mineralización del oro en placeres es diferente a la de otros depósitos, debido a que el oro es liberado gracias a extensos procesos naturales.

– Depósitos “Free milling”:

Son aquellos de los que mediante cianuración se puede extraer alrededor de 95 % de oro, siempre y cuando el tamaño de partícula del 80 % de material sea menor a 75 μm . Usualmente en este tipo de depósitos los minerales ganga no afectan significativamente el procesamiento.

– Depósitos oxidados:

Hacen referencia a depósitos en los que el material ha sido oxidado o erosionado, posiblemente en una zona atípica del depósito primario; la oxidación y procesos de alteración hidrotermales generan el colapso de la estructura de la roca, produciendo un aumento en la permeabilidad. Dicha alteración perjudicial de la estructura de las rocas conlleva a la formación de sílices, minerales arcillosos, sulfatos y fases de minerales ganga que en su mayoría se comportan como cianicidas, ocasionando la necesidad de un procesamiento más complejo.

– Depósitos ricos en plata:

Aunque generalmente el oro se encuentra asociado a plata, cuando el grado de ésta es mayor a 10 g/ton, o hay electrum, el procesamiento se ve afectado debido a que la reactividad de la plata influencia el comportamiento del oro durante etapas como flotación

o lixiviación. En particular el electrum se ve perjudicado por la presencia de iones sulfuro, que promueven la formación de capas de sulfuros de plata limitando el acceso del agente lixivante y disminuyendo con esto la cinética de disolución y la extracción de los valores.

– **Sulfuros de hierro:**

En estos depósitos el oro se encuentra encapsulado en la matriz del sulfuro o bien el comportamiento de este último afecta el procesamiento y las condiciones de operación. Los minerales más importantes son la pirita (FeS_2) de la que se hizo una descripción general en la sección 1.1.2, marcasita (FeS_2), que aunque tiene la misma composición que la pirita, cristaliza en el sistema cúbico y su ocurrencia con oro es menos frecuente que la de la pirita; en tercer lugar se encuentra la pirrotita que tiene dos tipos comunes, una hexagonal (Fe_9S_{10}) y la monoclinica (Fe_7S_8) estable bajo condiciones reductoras y por lo tanto con tendencia a oxidarse. Debe considerarse el procesamiento en este tipo de asociaciones pues estos minerales pueden obstaculizar la liberación del oro en los procesos tradicionales de extracción.

– **Sulfuros de arsénico:**

El procesamiento de minerales de oro cuando está asociado a sulfuros de arsénico generalmente es complejo, los sulfuros más comunes son la arsenopirita (FeAsS) de la que se trató en detalle en la sección 1.1.1, el oropimente (As_2S_3) que aunque suele ser componente minoritario su solubilidad en condiciones alcalinas (usadas en diversos métodos de lixiviación) da lugar a especies de arsénico no deseadas en el sistema de procesamiento. Finalmente, el rejalgar (As_2S_2 o AsS) que tiene un efecto menos significativo que el oropimente gracias a que tiene una solubilidad menor en medio alcalino.

– **Sulfuros de cobre:**

El oro asociado a sulfuros de cobre comúnmente se da cuando en la matriz hay pirita. Aunque el contenido de oro en estos depósitos usualmente es bajo (< 1 g/ton), la producción de oro como subproducto puede llegar a ser significativa debido a la gran cantidad de material que se procesa. Alrededor del 80 % de oro como subproducto es generado de esta forma, la porción restante se produce en mezclas de depósitos de Cu-Pb-Zn.

– **Sulfuros de antimonio:**

Los sulfuros de antimonio más representativos son la auroestibina (AuSb_3) que tiene baja solubilidad en soluciones cianuradas y bajas propiedades de amalgamación y la estibina (Sb_2S_3) que es la mayor fuente de antimonio metálico, las asociaciones con oro no son comunes pero cuando se presentan, afectan el procesamiento del depósito.

– **Telururos:**

Estos depósitos usualmente contienen algo de oro nativo junto con los telururos metálicos. Son los únicos minerales de oro distintos de aleaciones metálicas de oro y de

oro y plata que son de importancia económica. La ocurrencia de telururos de oro y plata se da principalmente en dos ambientes geológicos, el primero son venas y fisuras en rocas terciarias compuestas por minerales de cuarzo y carbonatos en donde el oro nativo es raro, el segundo son rocas precámbricas o lava volcánica en metamorfosis, en donde los telururos son raros y el oro nativo es abundante, generalmente se da con la presencia de otros telururos de mercurio, cobre y bismuto.

– **Depósitos carbonáceos:**

La presencia de materia carbonácea es otro factor que disminuye la extracción de oro. En este sentido, Vaughan (2004) clasificó estos depósitos en dos grupos, según la forma en la que los minerales ganga afectan la extracción. El primero son depósitos preg-robbing que adsorben el oro lixiviado de la solución y el segundo son minerales que al asociarse al oro consumen cantidades excesivas de reactivos.

No todos los componentes de la materia carbonácea pueden estar presentes en un depósito y por lo tanto pueden existir variaciones extremas en la concentración de material, composición y comportamiento, de un lugar a otro dentro del mismo depósito. El material carbonáceo se distingue según la presencia de tres componentes principales, un carbono de naturaleza similar a carbón activado, hidrocarburos alifáticos de cadena larga y ácidos húmicos.

Depósitos secundarios:

Son materiales de composición mineralógica inusual, producidos en diversos procesos tales como: flotación, amalgamación, cianuración, electrorecuperación, tostación, entre otros. O bien materiales que resultan de procesos de fabricación en joyería o componentes electrónicos. Se subdividen en 5 categorías:

- Concentrados por gravedad
- Concentrados de flotación
- Residuos de mina
- Materiales de refinación
- Oro reciclado

Depósitos según la refractariedad.

Otro método de clasificación conocido se basa en el proceso de extracción y clasifica los depósitos como **refractarios** o **no refractarios**. Estos últimos incluyen placeres, depósitos “free milling” y depósitos oxidados en donde un alto porcentaje de oro (alrededor del 95%) puede ser recuperado por cianuración. El término refractario hace referencia a depósitos difíciles de tratar, en donde una significativa porción de oro no puede ser recuperada por métodos convencionales. Los factores mineralógicos más importantes para

determinar la refractariedad son: la naturaleza del mineral aurífero y la naturaleza de los minerales ganga. Por lo tanto, hay varios casos o tipos de refractariedad, que pueden incluso presentarse en el mismo depósito, por ejemplo: compuestos en donde el oro está combinado químicamente con otros minerales como telururos, selenuros y antimonuros (refractariedad química); mientras que la oclusión de partículas de oro ultrafinas en la matriz de minerales como sulfuros, silicatos, materia carbonácea o compuestos de bismuto causa refractariedad de tipo física; estas asociaciones minerales dificultan significativamente la liberación del oro presente en el depósito (Marsden y House, 2006). La refractariedad del oro en minerales ganga también puede ser causada por la reacción con el cianuro y oxígeno necesarios para la disolución del metal o mediante la adsorción del oro disuelto en la solución (fenómeno preg-robbing). Además, algunos minerales pueden pasivar la superficie del oro evitando de esta forma el contacto con la solución lixivante. Considerando todo esto, Linge (1991) sugirió una clasificación en basándose en el grado de refractariedad (Tabla 1.1).

Tabla A.1 Clasificación de depósitos de oro refractarios (Linge, 1991).

Clasificación	Recuperación de oro
No refractario (Free milling)	Más de 95%
Ligeramente refractario	80-95%
Moderadamente refractario	50-80%
Altamente refractario	Menos del 50%

El estudio de cada uno de los depósitos minerales de oro refractario es muy importante debido que pueden presentarse uno o más tipos de refractariedad y de esto depende el procesamiento que necesita el material para conseguir una extracción satisfactoria del metal.

A.2 QUÍMICA Y PROPIEDADES GENERALES DEL ARSÉNICO

El arsénico es un elemento de número atómico 33 y peso atómico 74.92 g/mol, muy común en rocas, suelo, hidrosfera y biósfera; por su posición en la tabla periódica tiene propiedades de metaloide, aunque por su electronegatividad y energía de ionización predominan las características de no metal y forma más fácilmente aniones que cationes. El arsénico suele unirse covalentemente con la mayoría de metales y no metales y puede formar parte de moléculas orgánicas estables. Así, los estados de oxidación más frecuentes son -3, 0, +3 y +5.

El arsénico puede sustituir al Si(IV), Al(III), Fe(III) y Ti(IV) en muchas estructuras de compuestos, encontrándose de esta manera en numerosos minerales formadores de rocas, tales como arseniatos (60 %), sulfuros y sulfosales (20 %) y otros como arseniuros, arsenitos, óxidos y silicatos (20 %) (Mandal y Suzuki, 2002). Dentro de los minerales más

comunes se destacan el oropimente (As_2S_3), arsenopirita (FeAsS), rejalgá (AsS) y lollingita (FeAs_2).

La toxicidad del arsénico depende de la forma química en la que se presente, las especies arsenicales inorgánicas son más tóxicas que las orgánicas; además los compuestos de arsénico en estado de oxidación trivalente son más tóxicos que los pentavalentes (Fowler 1983), debido a reacciones enzimáticas (metabolismo humano). En adición a esto, los compuestos de As (III) son de 4 a 10 veces más móviles que los compuestos de As (V).

Las especies inorgánicas de arsénico en solución acuosa pueden ser variadas, no obstante los estados de oxidación más comunes son +3 y +5. Según la Figura 1.1 la especie de As (III) más frecuente en un amplio rango de pH es H_3AsO_3 y para As (V) son H_2AsO_4^- y HAsO_4^{2-} . Las constantes de ionización del ácido arsénico son $\text{pK}_{a1}=2.3$; $\text{pK}_{a2}=6.8$; $\text{pK}_{a3}=11.6$, mientras que el del ion arsenito es $\text{pK}_{a1}=9.2$ y $\text{pK}_{a2}=11.8$. Los compuestos orgánicos en solución acuosa también pueden presentarse, pero son menos usuales y existen en baja concentración con respecto a las especies inorgánicas (Smedley y Kinniburgh, 2002).

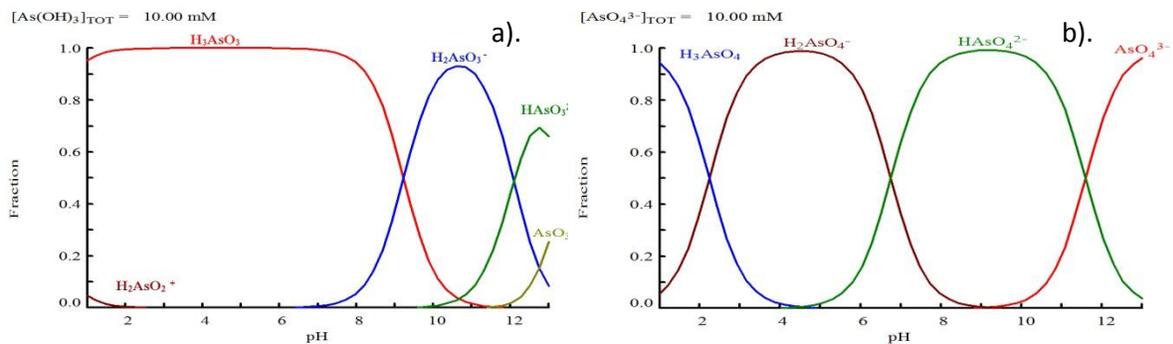


Figura A.1 Diagramas de especies de a). As (III) y b). As (V).

Las condiciones de pH y potencial redox tienen una gran influencia en la formación, estabilidad y movilidad de las especies de arsénico. La Figura A.1 muestra el diagrama Eh-pH para las especies arsenicales en sistema acuoso; en general las especies de As (III), son más estables termodinámicamente bajo condiciones reductoras y las especies de As (V) bajo ambientes oxidantes. Por su movilidad, la forma reducida de As tiene mayor inclinación a la lixiviación. A valores de $\text{pH} < 2$ y condiciones oxidantes, el ion arsenato existe como H_3AsO_4 . En el intervalo de 2 a 11, el H_3AsO_4 se disocia en H_2AsO_4^- a pH ácido y HAsO_4^{2-} en ambientes alcalinos. Para $\text{pH} < 9$ y condiciones reductoras, el ion arsenito predomina como H_3AsO_3 , por encima de este pH, existen H_2AsO_3^- , HAsO_3^{2-} y AsO_3^{3-} .

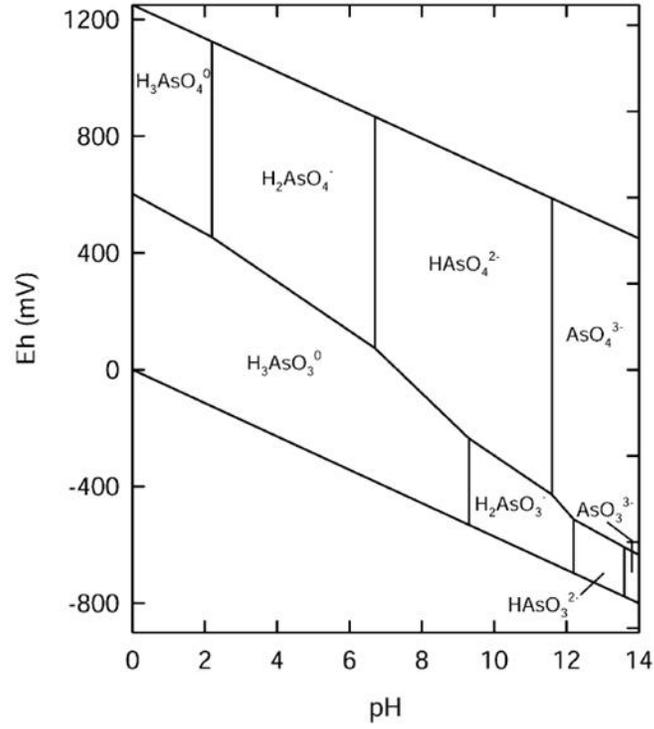


Figura A.2 Diagrama tipo Pourbaix para el arsénico en medio acuoso a 25 °C y 1 bar.