



UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO
DIVISIÓN DE INGENIERÍAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA EN MINAS, METALURGIA Y
GEOLOGÍA

“Estudio del Efecto del Tamaño de la Partícula en la Disolución de la
Matriz Silíceas en Minerales con Plata Ocluida con Triisopropanolamina”

T E S I S

PARA OBTENER EL TÍTULO DE INGENIERO METALÚRGICO

PRESENTA:

JORGE OCTAVIO BESAREZ SÁNCHEZ

ASESORES:

DRA. MA. MERCEDES SALAZAR HERNÁNDEZ

DR. ENRIQUE ELORZA RODRÍGUEZ

Noviembre 2020

AGRADECIMIENTOS

Agradezco infinitamente a cada persona que aportó y colaboró en el desarrollo de este trabajo de investigación, así como a cada uno de mis profesores y maestros que me apoyaron para poder adquirir las herramientas necesarias para lograr este trabajo, así como para prepararme profesionalmente.

A mis padres y mi hermana les agradezco su apoyo para lograr alcanzar este título y desarrollarme de manera integral, por sus consejos, educación y amor incondicional. A cada uno de mis amigos y conocidos durante este camino en la vida universitaria por apoyarme a ser la persona que soy ahora.

Agradezco de manera especial a la Dra. Mercedes por ser mi asesora de tesis, mi tutora y sobretodo una amiga. Quien fue un apoyo incondicional para poder realizar mis estudios y también en mi vida universitaria.

Agradecemos al Laboratorio de Investigación y Caracterización de Minerales y Materiales (LICAMM) del departamento de Minas, Metalurgia y Geología de la Universidad de Guanajuato por el apoyo otorgado en la caracterización del mineral de estudio, así como el apoyo otorgado por parte de la CONACYT.

INDICE DE TABLAS

		PÁGINA
Tabla 1.1	Principales características de los depósitos de oro y sus asociaciones mineralógicas	7
Tabla 2.1	Concentración de sílica soluble en la naturaleza	17
Tabla 2.2	Concentración de sílica soluble en un rango de pH de 6-11	19
Tabla 2.3	Composición mineralógica del Jal proveniente de Pinos Altos, Cahuisori Chihuahua	24
Tabla 2.4	Condiciones óptimas de disolución de la matriz silíceica de minerales con plata ocluida con dietilenglicol y triisopropanolamina.	24
Tabla 4.1	Composición mineralógica del Jal proveniente de Pinos Altos, Cahuisori Chihuahua.	32
Tabla 4.2	Comparación de las Condiciones de Disolución de la Matriz de Sílice con Dioles.	36
Tabla 4.3	Comparación de los parámetros cinéticos de la disolución de la matriz de cuarzo con Dioles.	37
Tabla 4.4	Reconstrucción mineralógica del mineral tratado con Dietanolamina	37
Tabla 4.5	Parámetros cinéticos de la disolución de la matriz a 50, 100 y 130 μm con triisopropanolamina	41
Tabla 4.6	Reconstrucción mineralógica de la composición del mineral de Pinos Altos en estudio y las muestras tratadas con Triisopropanolamina a diferentes tamaños de partícula.	42
Tabla 4.7	Frecuencias de vibración para el complejo $\text{Fe}(\text{triisopropanolamina})_2$.	44
Tabla 4.8	Frecuencias de vibración para el complejo $\text{Mn}(\text{triisopropanolamina})_2$.	45

INDICE DE FIGURAS

	PÁGINA
Figura 1.1	Tipos y causas de la refractariedad de los minerales de oro. 10
Figura 1.2	Transformaciones de la Pirita y Arsenopirita en los procesos de tostación. 11
Figura 1.3	Mecanismos de biooxidación 13
Figura 1.4	<i>Diagrama Eh/pH del sistema oro y auro-cianuro</i> 15
Figura 1.5	<i>Sistema auro-cianuro visto como un sistema electroquímico</i> 16
Figura 2.1	Logaritmo de la velocidad de disolución de sílice amorfa contra el pH. La pendiente de la línea punteada indica que entre el pH 3 y 5 la velocidad es aproximadamente proporcional a la concentración del ion hidroxilo. 20
Figura 2.2	SEM del mineral de Pinos Altos, fases mineralógicas de plata ocluidas en cuarzo: (a) AgCl y (b) Ag ₂ S 23
Figura 2.3	Porcentaje de disolución de las distintas fases de la matriz del mineral de Pinos Altos con triisopropanolamina y el dietilenglicol. 25
Figura 2.4	Partículas libres con el tratamiento con dietilenglicol. (a) plata, (b) oro y (c) óxidos de Fe, Zn y Cu 25
Figura 2.5	Partículas metálicas libres con en tratamiento con triisopropanolamina. (a) AgCl y (b) FeS ₂ y ZnS. 26
Figura 2.6	% Recuperación de Oro y Plata del Mineral de Pinos Altos Tratado con Dietilenglicol (PA-diet) y Triisopropanolamina (PA-tris) 27
Figura 2.7	Efecto del tipo de base en la disolución de la matriz. 27
Figura 3.1	<i>Sistema de reacción, para la disolución parcial de la matriz silíceo del mineral.</i> 30
Figura 4.1	SEM del mineral de Pinos Altos, fases mineralógicas de plata ocluidas en cuarzo: (a) AgCl y (b) Ag ₂ S 33
Figura 4.2	Efecto de la Concentración de la Base en la Disolución de la Matriz con Dietanolamina 34
Figura 4.3	Efecto de la Concentración de la Base en la Disolución de la Matriz con Dietanolamina 35
Figura 4.4	Cinética de Disolución de la Matriz con Dietanolamina 35
Figura 4.5	(a) Cinética de disolución de la matriz silíceo de minerales con plata ocluida en cuarzo con Dietanolamina y (b) Ajuste de los datos cinéticos al modelo cinético de núcleo sin reaccionar. 36
Figura 4.6	Comparación de la Disolución de la Matriz de Cuarzo con Dietanolamina y Triisopropanolamina. 38
Figura 4.7	Mineral tratado con triisopropanolamina. (a) Partículas de Ag liberadas en el borde del cuarzo y (b) Partículas metálicas de Zn y Cu liberadas después del fraccionamiento de las partículas de cuarzo. 39
Figura 4.8	Efecto del tiempo de molienda en la reducción del tamaño de la partícula, (a) 15 minutos de molienda y (b) 30 minutos de 40

	molienda	
Figura 4.9	Efecto del tamaño de la partícula en la disolución de la matriz. (a) Cinética de disolución a 50, 100 y 130 μm . (b) Ajuste de los datos cinéticos al modelo cinético de núcleo sin reaccionar limitado por difusión a través de la capa de ceniza.	41
Figura 4.10	% de Disolución de las Fases Mineralógicas con la Triisopropanolamina a Distintos Tamaños de Partícula. (a) Fase de silicatos y (b) Fases metálicas	43
Figura 4.11	Caracterización por FTIR del complejo $\text{Fe}(\text{triisopropanolamina})_2$.	44
Figura 4.12	Caracterización por FTIR del complejo $\text{Mn}(\text{triisopropanolamina})_2$.	

INDICE DE ESQUEMAS

		PÁGINA
Esquema 1	Tratamientos para los minerales refractarios de oro-plata	3
Esquema 1.1	Principales formas y portadores del oro.	9
Esquema 2.1	Mecanismo de reacción de la sílice con etilenglicol	22
Esquema 2.2	Disolución Parcial de la matriz silícea de minerales con plata ocluida en cuarzo con polioles.	23
Esquema 4.1	Reacción de polimerización de la dietanolamina	34
Esquema 4.2	Proceso de disolución de la matriz de cuarzo en minerales con plata ocluida con triisopropanolamina.	45

Resumen

El presente trabajo de tesis, muestra la evaluación de las condiciones de disolución de la matriz silíceo con dietanolamina y su comparación con los dioles anteriormente estudiados como son la triisopropanolamina, dietilenglicol y la N-fenildietanolamina.

Se ha observado un requerimiento de altas concentraciones del diol (SiO_2 :Diol de 1:4) y bajas concentraciones de KOH (1%) para la mejor disolución de la matriz con dietanolamina, comparado con los dioles antes mencionados que requieren concentraciones de KOH del 3% y relaciones SiO_2 :Diol de 1:3. Estas condiciones se deben al mayor carácter básico del diol (PK_a 14.44) que origina una mayor reacción de polimerización de este, favoreciéndose esta con la concentración de KOH y evitando a bajas concentraciones de diol la disolución de la matriz.

La comparación de los parámetros cinéticos y de la composición de las fases mineralógicas del mineral tratado con dietanolamina, triisopropanolamina y dietilenglicol, mostraron la mayor disolución de la matriz y un mayor coeficiente de difusión efectiva en función del carácter básico del diol, así como una anómala mayor velocidad de disolución y coeficiente de difusión efectivo en la triisopropanolamina ($0.66 \text{ mmolmin}^{-1}$ y $1.36 \times 10^{-8} \text{ cm}^2\text{min}^{-1}$), esto debido a la mayor disolución de las fases metálicas de Fe, Mn y otras (Zn, Pb) con dicho diol, por lo que se puede indicar, que la disolución de la matriz depende:

- 1) Del carácter básico del diol que favorece la disolución de las fases de Si y Al
- 2) Del carácter quelante del diol que favorece la disolución de las fases metálicas (Fe, Mn, Zn y Pb) mediante la formación de los complejos de dichos metales con el diol.

La evaluación del efecto del tamaño de la partícula en la disolución del diol, con la triisopropanolamina, así como la factible formación de los quelatos de Mn y Fe a partir de los óxidos metálicos bajo las condiciones de la reacción, mostraron una mayor disolución de la matriz a menor tamaño de partícula y la factible formación de los complejos con el diol para la extracción de los componentes metálicos ya antes mencionados.

Introducción

Se habla de refractariedad para referirse a aquellas menas de oro-plata en las que solo es posible beneficiar y/o extraer parcialmente los metales preciosos (<80%), la refractariedad puede dividirse en refractariedad física y química [1]. Hace unas décadas el procesamiento de menas refractarias era poco inusual, en 1990, sólo se procesaba un 5.6% de menas refractarias; en la actualidad este porcentaje es posible que rebase el 40%, esto debido al alto precio del oro, alta demanda y el agotamiento de reservas de fácil tratamiento. Es por ello que la búsqueda de tratamientos efectivos y costeables que permitan la extracción de los metales preciosos en este tipo de menas es de interés. La causa más común de la refractariedad en los minerales es la oclusión o diseminación de finas partículas de oro (<2 μm) en los minerales de sulfuros, tales como la pirita (FeS_2), arsenopirita (FeAsS) y cuarzo (SiO_2), las cuales son matrices insolubles y difíciles de penetrar con las soluciones de cianuro durante la lixiviación [1-5].

Hasta antes de 1990, el tratamiento de menas refractarias de oro era escaso, sólo del 5.6%, en la actualidad este porcentaje es posible que rebase el 40%, las razones principales se pudieran resumir a: el alto precio del oro, alta demanda y el agotamiento de reservas de fácil tratamiento, entre otras; es por ello que la búsqueda de tratamientos efectivos y costeables para la extracción de los metales preciosos en menas refractarias es de interés.

La causa más común de refractariedad en los minerales es la oclusión o diseminación de finas partículas de oro (<1 μm) en los minerales de sulfuros, tales como la pirita (FeS_2), arsenopirita (FeAsS) y *cuarzo* (SiO_2), las cuales son matrices insolubles y difíciles de penetrar con las soluciones de cianuro durante la lixiviación [2,6-11]. Otras causas de refractabilidad son por ejemplo:

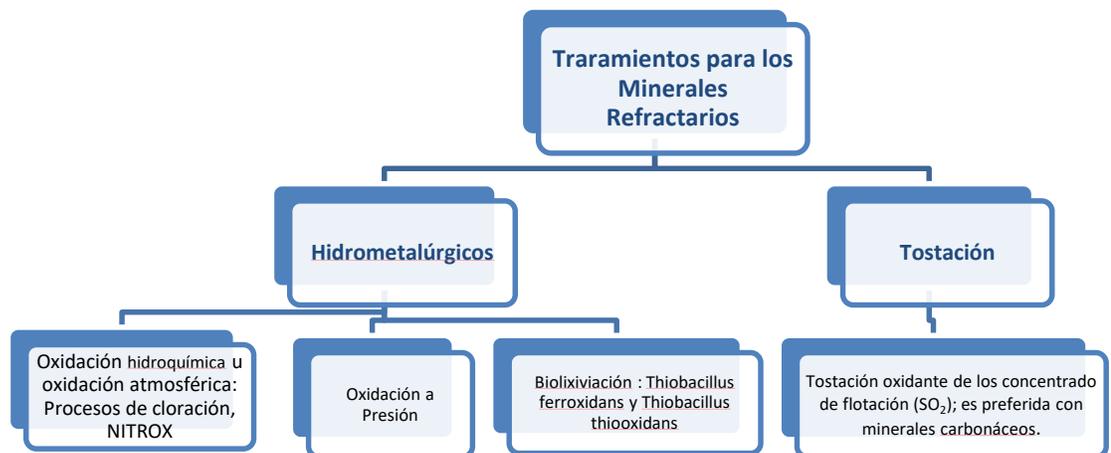
I. La insolubilidad de minerales auríferos, como teluros, auroestibinitas y maldonitas, así como de compuestos formados durante la tostación reductora de minerales de plomo, antimonio y arsénico [2, 7].

II. La formación de capas de óxidos y compuestos de hierro, plomo, arsénico y antimonio alrededor de las partículas de oro y plata durante algunos procesos de extracción; dichas capas inhiben la disolución de los metales preciosos durante la cianuración.

III. La descomposición de minerales asociados, tales como pirrotita, covelita y calcocita, en complejos consumidores de cianuro (especies cianicidas).

IV. La presencia de minerales de carbón amorfo o materia carbonácea que genera propiedades de pre-robo (preg-robbing).

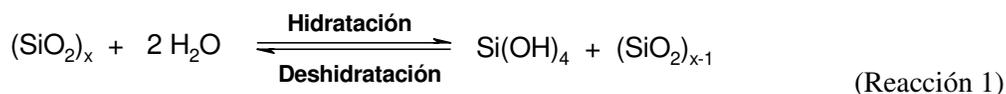
El Esquema 1, muestra los tratamientos más comunes para la extracción de los metales preciosos en minerales refractarios, entre los que se encuentran los procesos de tostación, tostación oxidante, procesos hidrometalúrgicos tales como la oxidación química, oxidación bajo presión y la biolixiviación [11-13]. Estos tratamientos son utilizados principalmente para el caso de menas refractarias por oclusión en matrices sulfurosas, en donde la matriz de sulfuros es transformada a SO_2 , S° , o H_2SO_4 permitiendo la liberación de los metales preciosos de dicha matriz.



Esquema 1. Tratamientos para los minerales refractarios de oro-plata [2, 9].

La oclusión o encapsulamiento de los metales preciosos en matrices silíceas, está clasificada dentro de la refractariedad física. Los tratamientos de las menas refractarias, en las que el oro se encuentra *ocluido en sílice*, básicamente se han circunscrito a molienda fina y calentamiento-fracturamiento. En este último caso la mena es llevada a altas temperaturas $> 500^\circ\text{C}$, en hornos de hogares múltiples, para enseguida ser enfriada en agua. El choque térmico causa el agrietamiento de las partículas, lo que permite que las soluciones de cianuro penetren y disuelvan el oro. Este proceso es altamente demandante de energía, y por ende de alto costo. Es por ello que la búsqueda de alternativas que permitan el beneficio de este tipo de menas es de interés para la metalurgia extractiva.

En este sentido, se sabe que la disolución de la sílice es un proceso químico que involucra la de-polimerización de la matriz inorgánica, mediante reacciones de hidrólisis (reacción 1) para generar el ácido silícico ($\text{Si}(\text{OH})_4$), que es la especie soluble de ésta. Dicho proceso depende de propiedades físico-químicas como son el pH, la temperatura, la cantidad de grupos Si-OH en la superficie de la matriz, así como de la naturaleza cristalina de la sílice que se desea disolver [14]. Favoreciéndose dicha disolución a pH básicos (>10) por la formación de silicatos y a pH ácidos ($\text{pH}<2$) por la formación del $\text{Si}(\text{OH})_4$, ambos procesos son lentos a temperatura ambiente.



Dentro de la química y tecnología del silicio, la búsqueda de rutas sintéticas que permitan la obtención de derivados de silicio que no involucren el proceso directo han sido de gran interés; proponiéndose la obtención de compuestos primarios de silicio (alcóxidos) a partir de sílice y polioles; reportándose en 1931 por Rosenheim, el primer complejo hexacoordinado de silicio obtenido a partir de la sílica gel y catecol [16,17, 24-26], la reactividad de este complejo fue más tarde estudiada por Corriu, quien reportó la obtención de una gran variedad de derivados de silicio a partir de dicho complejo [16, 27]. Algunos otros polioles que se han utilizado para la obtención de derivados de silicio a partir de la disolución directa de la sílice son por ejemplo el etilenglicol [15, 18] la triisopropanolamina [29,30], trietanolamina [20], N-fenildietanolamina [21, 22] y el dietilenglicol [22, 23, 28]. Se ha propuesto que la obtención de estos compuestos, se lleva a cabo mediante *el rompimiento de la red de la sílice* vía la formación de intermediarios hiper-cordinados con el diol en la red, favoreciéndose el rompimiento del enlace Si-O-Si de la red y la formación del complejo de silicio-diol [18, 22].

Estos estudios muestran la factibilidad de la disolución de la sílice (silica-gel) con polioles y por ende el rompimiento del enlace siloxano de la red extremadamente estable. Esta propuesta de investigación, propone el estudio de la disolución parcial de la matriz sílice de menas con oro (>2g/Ton) y/o plata ocluida con polioles en medios básicos, como una posible alternativa para la exposición de los metales preciosos y su posible extracción por cianuración.

Se ha evaluado el estudio cinético de la disolución parcial de la matriz de sílice en minerales con plata ocluida en cuarzo, con polioles tales como el dietilenglicol, la N-fenildietanolamina y la triisopropanolamina, así como el estudio físico-químico de los minerales tratados. Se ha determinado

las condiciones óptimas para la disolución de la matriz de sílice con dichos dióles, observándose una concentración del 3 y 1 % mol de KOH, una relación SiO₂:Diol de 1:3 y 1:4 para la N-fenildietanolamina y dietanolamina respectivamente. La cinética de disolución se ajustó al modelo de núcleo sin reaccionar limitado por difusión a través de la capa de ceniza, observándose un coeficiente de difusión efectiva de $1.93 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$, para la N-fenildietanolamina. El efecto del tamaño de la partícula en la disolución de la matriz con triisopropanolamina, no ha sido evaluado, así como algunos otros aspectos del proceso de disolución que permitan proponer el mecanismo mediante el cual se lleva a cabo dicho proceso, es por ello que el presente trabajo de tesis retoma dichos aspectos.

Hipótesis

La disminución del tamaño de la partícula en el mineral, favorecerá la disolución de la matriz, permitiendo una mayor recuperación de los valores, así como una posible liberación del mineral por molienda, lo que también favorecerá la recuperación del oro y la plata. La disolución de las fases de hierro y manganeso en el sistema se puede llevar a cabo mediante la quelatación de dichos metales con el diol, lo que favorece la formación de fracturas en el cuarzo y la liberación parcial de la plata y el oro de la matriz.

Justificación

En la actualidad el procesamiento de minerales de oro y plata ha enfrentado problemáticas por el tipo de menas con las que se cuenta, observándose el problema de la refractariedad de estos minerales, entre los cuales se encuentra la oclusión de los metales preciosos en matrices de sulfuros o sílice; muy particularmente en los minerales con oro y/o plata ocluida en sílice son poco procesados ya que su procesamiento incluye la búsqueda de la liberación del metal con moliendas finas (pulverización) que hacen poco costoso dicho proceso. Es por ello que la búsqueda de un pre-tratamiento que permita el procesamiento de estas menas es necesaria. El presente proyecto involucra el estudio de los parámetros cinéticos (constante de velocidad y energía de activación) de la disolución de la matriz de sílice de minerales con plata ocluida en cuarzo con dióles tales como la dietanolamina. Dichos estudios forman parte del desarrollo del proyecto de CB-25700 de la SEP-CONACyT.

Objetivo General

Evaluar el efecto del tamaño de la partícula en la cinética de la disolución de la matriz con Triisopropanolamina y la posible ruta de disolución de las fases de hierro y manganeso con la Triisopropanolamina.

Objetivos Específicos

- I. Caracterización físico-química de la composición del mineral (Pinos Altos).
- II. Caracterización mineralógica del mineral (Pinos Altos).
- III. Reducción del tamaño de la partícula a 130, 100, 73 y 50 μm .
- IV. Evaluación de la cinética de disolución del mineral a 130, 100, 73 y 50 μm .
- V. Cianuración de los minerales tratados a los diferentes tamaños de partícula.
- VI. Evaluación de la disolución de sales de manganeso y hierro con triisopropanolamina.

Capítulo I: Menas de Oro y/o Plata

Desde la perspectiva de los procesos metalúrgicos, las menas de oro pueden ser clasificadas en dos grupos: menas “free-milling” y menas refractarias. Típicamente, las menas “free-milling” son aquellas donde la recuperación de oro puede ser arriba del 90% por medio de una cianuración convencional; mientras que las menas refractarias son aquellas que tienen porcentajes de extracción muy bajos o que para tener altos porcentajes de recuperación necesitan del uso de más agentes o complejos pre-tratamientos [33].

A diferencia de las menas de metales base, las cuales son usualmente procesadas mediante flotación, las menas de oro son con regularidad tratadas usando severos procesos, en combinación con separaciones por gravedad, flotación y cianuración. Para las menas refractarias de oro, en las cuales éste se encuentra como sub-microscópico en minerales sulfurosos, o está asociado con materia carbonosa, los pre-tratamientos son en extremo importantes, y el procesamiento de estas menas es por demás desafiante; así que la caracterización mineralógica de éstas es crucialmente importante [33-25].

Hoy en día, aproximadamente el 60% del oro minado y extraído es retenido por los gobiernos y los bancos centrales. De acuerdo a Wise “el desarrollo de complejos sistemas económicos le ha dado al oro una mayor función, como una alta denominación de la moneda y como un sistema de respaldo del papel moneda, funciones en las cuales se mantiene en muchas naciones”

El oro forma parte del grupo XI de la tabla periódica, en el cual están incluidos el cobre, la plata y el oro. Es un metal considerado de transición, de color amarillo suave, con punto de fusión de 1063°C y posee alta conductividad eléctrica y térmica. La Tabla 1.1, resume las principales características físicas de los depósitos de oro y sus asociaciones con otros minerales.

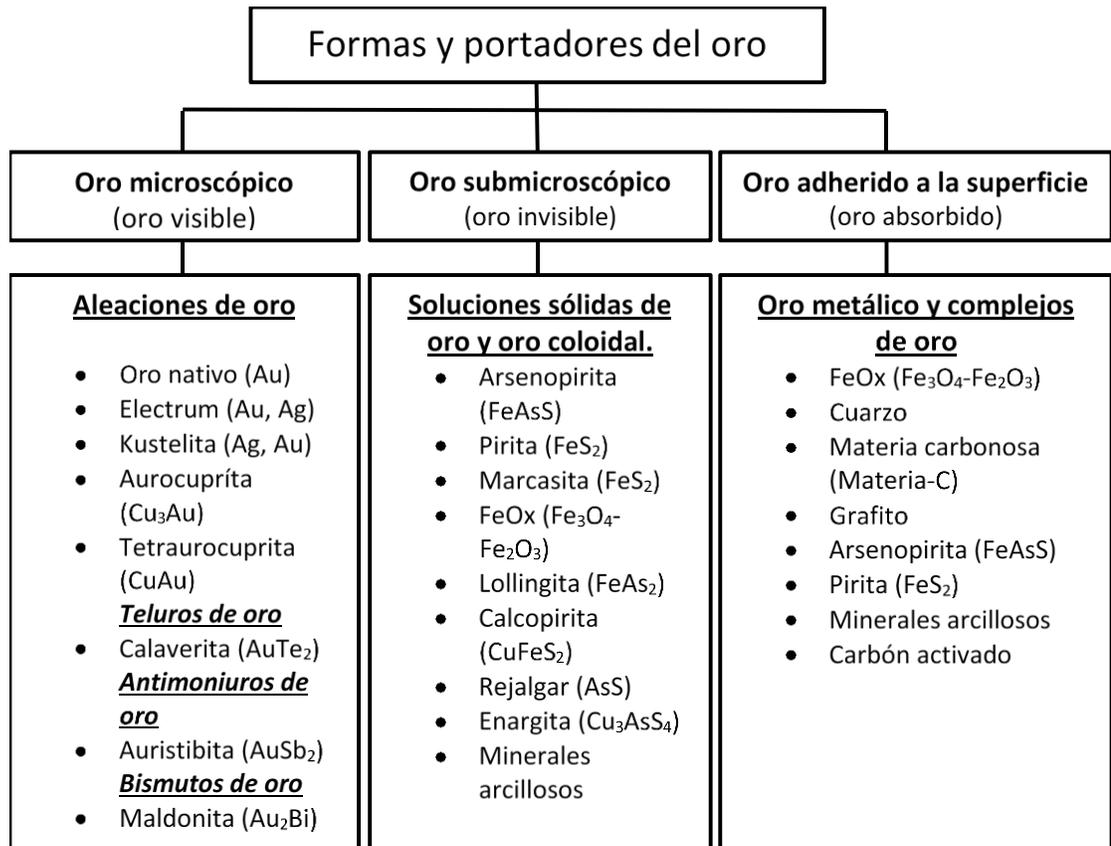
Tabla 1.1. Principales características de los depósitos de oro y sus asociaciones mineralógicas [25].

Depósito	Carácter estructural	Principales minerales	Minerales Asociados	Elementos típicos	Metal minado	% Producción mundial
Lodos de oro-cuarzo	Venas hidrotermales	Oro nativo y de bajo contenido en plata	Cuarzo	Si	Au	20-25
Depósitos epitermales	Venas hidrotermales	Oro nativo, telururos y de alto contenido en plata	Cuarzo, carbonatos, barita y fluorita	Te, Bi, Pb, As, Sb, Hg, etc.	Au, Ag, y algunos metales base	Muy pequeña

Oro diseminado		Oro nativo en tamaños muy finos	Sílice, barita, pirita y otros sulfuros.	Fe, As, Sb, Hg, C y muy poca Ag	Au	Se trajo a la producción en 1935
Rocas verdes jóvenes	Rocas volcánicas metamorfizadas	Oro nativo	Pirita, Óxidos de Hierro y varios silicatos	Fe, Si	Au	Ha ido incrementando

Mineralógicamente, el oro en una mena puede ser clasificado en tres formas base: oro microscópico, oro submicroscópico y oro superficial. El oro microscópico también conocido como oro visible, comprende todos los minerales de oro visibles al microscopio como: arcillas, telururos, sulfuros, selenuros, sulfotelururos, sulfoseleniuros. El oro microscópico se encuentra en muchas menas y es el principal tipo de oro en menas no refractarias. El oro que es invisible mediante microscopio óptico y microscopio electrónico de barrido es referido como oro sub-microscópico (u oro invisible) y es la mayor forma de oro en menas refractarias, como en los depósitos de oro tipo Carlín, algunos depósitos epitermales y en sulfuros volcánicos masivos. El oro superficial es aquel que precipita o es absorbido en la superficie de otros minerales (como materia carbonosa u óxidos de hierro) sea durante la mineralización, la oxidación subsecuente o el procesamiento metalúrgico.

La asociación mineralógica del oro es, predominante, y de acuerdo a Boyle (1968), “con ganga de cuarzo, en la cual el oro está dentro de la misma o de otra forma asociada con arsenopirita, calcopirita y pirita”. El oro cuando se presenta en menas de silicatos o carbonatos; donde hay sulfuros presentes, tiende a estar asociado a partículas totalmente encapsuladas. El cuarzo como la pirita, son huéspedes comunes del oro. Las diferencias entre estas asociaciones (oro-cuarzo u oro-pirita), están relacionadas a los tamaños de grano del oro, los cuales son más grandes en una matriz de cuarzo, y frecuentemente distribuidos a lo largo de los bordes, en lugar de adentro de éstos. El Esquema 1.1, resume las principales asociaciones y portadores presentes en los minerales de oro.



Esquema 1. 1. Principales formas y portadores del oro.

1.1.- Menas Refractarias de Oro y/o Plata

Los depósitos refractarios se clasifican geoquímicamente como minerales sedimentarios, los que tienen oro libre incluido, y minerales hidrotermales en los que el oro está asociado con sulfuros, carbón y compuestos de sílice [2, 36].

La refractariedad es causada por la falta de liberación del oro, incluso después de una molienda fina, ello debido a que la molienda puede reducir de tamaño solamente a rangos de 10 a 15 micras como máximo, y como consecuencia no permite la liberación o exposición de partículas más finas. Una mena refractaria también puede ser aquella donde el mineral de oro a extraer esté representado por un teluro insoluble; o puede ser incluso rico en arcillas o grafito, debido a que estos minerales afectan la disolución de oro.

La refractariedad puede dividirse de acuerdo a la naturaleza de lo que la propicia en física y química, las cuales a su vez son debidas a diferentes factores y se subdividen de acuerdo a la Figura 1.1.

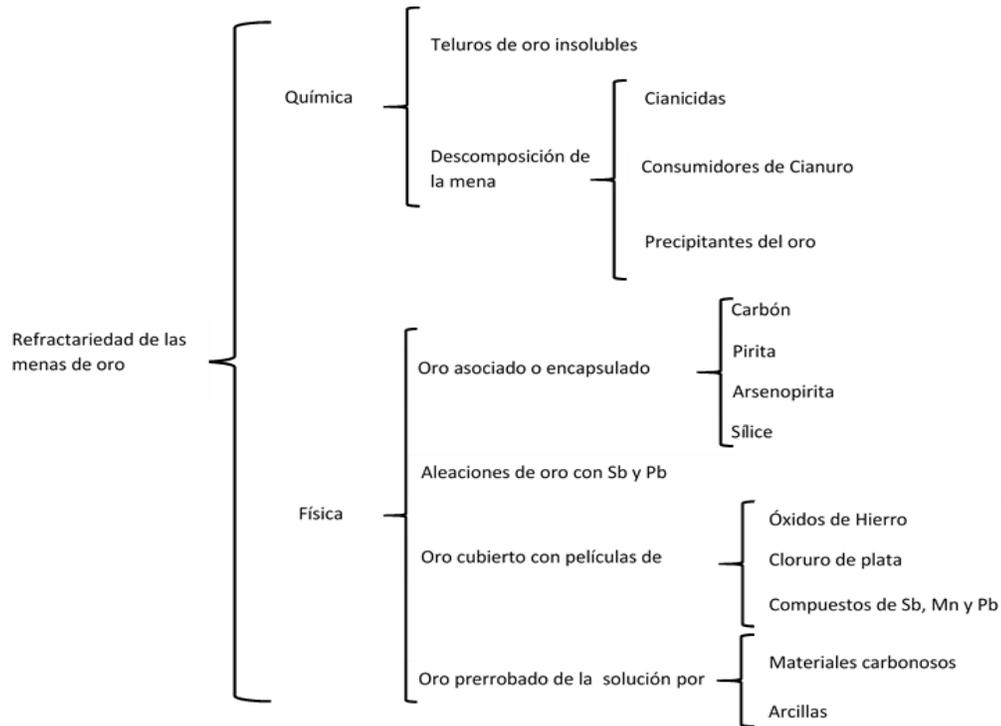


Figura 1. 1. Tipos y causas de la refractariedad de los minerales de oro.

La refractariedad del oro puede ser ampliamente distinguida debido a su naturaleza fisico-química. La refractariedad química es relativamente rara y confinada a tres condiciones:

- Teluros de oro insolubles.
- Componentes de la mena que pueden descomponerse y reaccionar con el cianuro (especies cianicidas)
- Componentes de la mena que consumen oxígeno.

La refractariedad preponderante de las menas refractarias es la de naturaleza física, y debe ser especificada por la caracterización mineralógica de la muestra.

1.2 Pre-tratamiento de las Menas Refractarias de Oro y/o Plata

En forma general los minerales refractarios de oro-plata, son tratados mediante procesos de tostación e hidrometárgicos tales como la oxidación hidroquímica, la oxidación bajo presión y biolixiviación (Esquema 1.1)[2,13]

El tratamiento más común para las menas refractarias de sulfuros es la tostación oxidante, este proceso es comúnmente utilizado para el tratamiento de los concentrados de flotación, en el cual se desprende el azufre formando una calcina porosa que permite la cianuración del mineral. La tostación de minerales de sulfuros como la pirita y arsenopirita, implica diversas transformaciones en un intervalo de temperaturas de 500-700°C, que implican la formación de magnetita y hematita; cuando el ambiente en el sistema es reductor, es decir es rico en SO₂, la tostación de estos minerales produce pirrotita que obliga a una segunda etapa de tostación que normalmente produce un producto de mayor porosidad que permite mejores rendimientos en la cianuración del oro y la plata [12, 30]. Las transformaciones que ocurren durante la tostación de pirita y arsenopirita, se resumen en la Figura 1.2

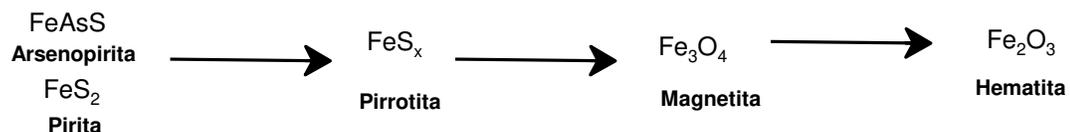


Figura 1. 2. Transformaciones de la Pirita y Arsenopirita en los procesos de tostación.

Sin embargo la formación del SO₂, vapores de azufre, arsénico, antimonio y mercurio durante la tostación involucran una problemática ambiental y de salud, que hacen poco atractivo este tratamiento, aunado al hecho de que la presencia de elementos tales como el antimonio y el plomo en el concentrado, disminuyen la porosidad de la calcina y dificultan la cianuración de los metales preciosos [2,38].

Actualmente, el tratamiento de menas de oro asociadas a materia carbonosa con alta actividad prerrobadora, pueden ser apropiadamente tratadas usando circuitos de carbón activado en lixiviación, en los que además se suele añadir agentes cegadores (keroseno). Los minerales ricos en carbón, frecuentemente presentan propiedades de adsorción, lo que provoca la adsorción del oro en estos durante la cianuración del mineral. La tostación de estos minerales genera CO₂, los carbonatos de calcio y magnesio presentes en el sistema producen sus óxidos metálicos y las calcinas producidas en este proceso, rara vez, presentan propiedades de adsorción. Las reacciones involucradas en este proceso se muestran a continuación.



Algunas de las variantes de este proceso, son la llamada tostación reductora y clorante, que son de carácter reductor y requieren de un control de la relación de CO/CO_2 o H_2/Cl_2 en la atmósfera del horno; este proceso es generalmente utilizado para la eliminación de carbonatos y sulfuros así como para producir aglomerados [2, 11, 37-39]. Los tratamientos hidrometalúrgicos para el procesamiento de menas refractarias implican la oxidación de la matriz de sulfuros ya sea con diversos agentes oxidantes (HCl o HNO_3), bajo presión o bien mediante procesos de biolixiviación [2]

La oxidación biológica o bioquímica (biolixiviación), involucra la oxidación de minerales sulfurosos con bacterias, tales como la *Thiobacillus ferrooxidans* y la *Thiobacillus thiooxidans*. El ataque directo de los microorganismos a la estructura del mineral y un ataque indirecto por la regeneración del Fe(II) a Fe(III) en el sistema (Figura 1.3). La biolixiviación se lleva frecuentemente entre $30\text{-}40^\circ\text{C}$ y con frecuencia involucra tiempos de retención prolongados de hasta 6 días, lo que provoca un alto consumo energético por la agitación requerida en los tanques, así como la necesidad de utilizar un sistema de enfriamiento para el control de la temperatura de dicho sistema [40-50]. Sin embargo, este proceso resulta muy atractivo debido a que no involucra la formación de gases nocivos (SO_2 , NO) y genera desechos biodegradables o químicamente estables [44-47]. Actualmente del 10-15% de la producción mundial de cobre se lleva a cabo mediante procesos de biolixiviación, lo que demuestra la versatilidad de este proceso [47]. Entre las ventajas que ofrece la oxidación bacteriana se encuentra, el ataque selectivo de los sulfuros a lo largo de planos cristalográficos, límites de grano y cualquier tipo de irregularidad del cristal de sulfuros, favoreciéndose la exposición del oro a la cianuración [45]. El mecanismo mediante el cual los microorganismos se adhieren a los minerales, es mediante diversos tipos de interacciones, tales como: i) hidrofobicidad, ii) fuerzas electrostáticas, iii) fuerzas de Van der Waals y iv) por la generación de glycocalyx por la bacteria [47]. Los principales parámetros de investigación y control en estos procesos son, la adaptación del microorganismo en el sistema así como la optimización de las condiciones de acidez para el crecimiento del microorganismo [47].

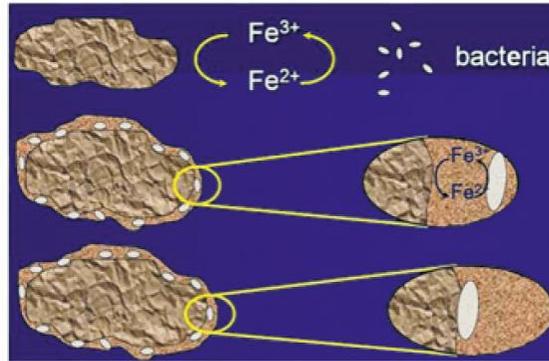


Figura 1. 3. Mecanismos de biooxidación [47]

La oxidación bajo presión, ha sido empleada desde los años cincuenta, para el pretratamiento de menas de oro ocluidas en pirita y arsenopirita. Las condiciones típicas de oxidación bajo esta metodología es a una temperatura entre 190-230 °C y una presión de oxígeno entre 350-700 KPa (50-100 psi), con un tiempo de residencia de 1-2 h. Este proceso permite la recuperación de los metales preciosos en hasta un 90%, mostrándose como una alternativa viable para el tratamiento de este tipo de menas [51-53].

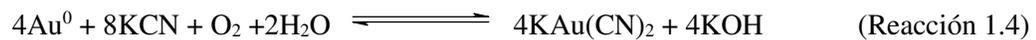
Algunas variantes para el tratamiento oxidativo de los sulfuros en menas refractarias, es el uso de microondas. Las ventajas que ofrece este tratamiento, es el hecho de que tanto el azufre como el carbón adsorben rápida y selectivamente la radiación del microondas, lo que permite una rápida y efectiva oxidación de las especies de carbono y sulfuros. [51-53].

Todos los tratamientos mostrados hasta el momento para la recuperación de los valores metálicos en menas refractarias de oro y/o plata, se enfocan al tratamiento de menas con oro ocluido en matrices de azufre o carbón, estas metodologías no pueden ser aplicadas para el beneficio de minerales con oro ocluido en matrices silíceas; para estos casos el tratamiento **obliga a procesos de molienda muy fina**, que hacen poco costable el tratamiento de estas menas. Es por ello que la búsqueda de tratamientos físicos o químicos que permitan la cianuración de estos minerales resulta de gran importancia e interés en la metalurgia extractiva. Este proyecto muestra el estudio de la disolución parcial de la matriz silíceas como una alternativa para la exposición de mineral a la cianuración con dióles, tales como la tri-isopropanolamina y sus condiciones óptimas de disolución.

1.3 Metalurgia del oro

A pesar de los avances tecnológicos y el desarrollo de nuevos procesos en los procesos metalúrgicos, no ha habido cambios drásticos en los procesos metalúrgicos relacionados con el oro desde la introducción de la cianuración. El proceso envuelve la disolución del oro (y de cualquier forma soluble de plata) de la mena en la solución de cianuro en presencia de caliza y oxígeno. [35]

Elsner fue quien primero estableció la necesidad de la presencia de oxígeno para que el cianuro disuelva al oro, planteando la reacción global:



La recuperación del oro disuelto debido a esta reacción puede ser recuperado mediante el proceso de la precipitación o llamado también cementación con zinc, después de haber deairado la solución resultante. Este proceso es conocido como "Merrill-Crowe", y se rige por la siguiente ecuación:



La lixiviación con cianuro se lleva a cabo con algunas de las formas más solubles de éste, como el cianuro de potasio, el cianuro de sodio o el cianuro de calcio. Industrialmente el más utilizado es el NaCN debido a su mayor contenido de CN^- . Esto influye directamente en los precios de comercialización y transporte [54].

La cianuración en base al diagrama Eh/pH (Figura 1.4) tiene que cumplir con las siguientes consideraciones:

- El proceso debe ser realizado entre pH 10 y 11.5.
- Para la cianuración se requieren condiciones de operación más bien oxidantes.
- La precipitación o cementación con zinc requiere que se conserve el pH alcalino y condiciones totalmente reductoras [54].

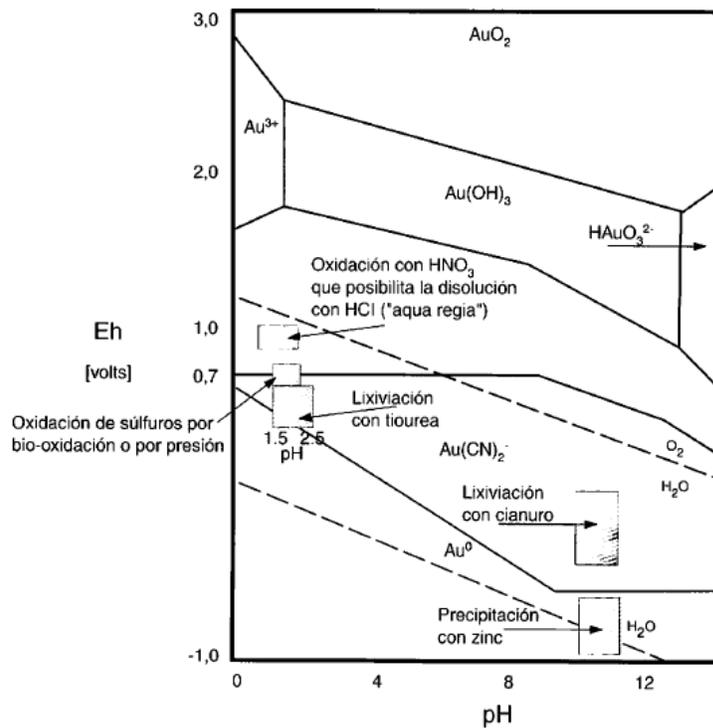


Figura 1. 4. Diagrama Eh/pH del sistema oro y auro-cianuro [61].

Mecanismo de la cianuración

La cianuración es un proceso que involucra reacciones heterogéneas de interfaces sólido-líquido (Figura 1.5) y se lleva a cabo de la siguiente manera:

1. Absorción del oxígeno en la solución.
2. Transporte del cianuro y el oxígeno disuelto a la interfase sólido-líquido.
3. Absorción de reactantes (CN⁻ y O₂) en la superficie sólida.
4. Reacción electroquímica.
5. Desorción de los complejos solubles oro-cianuro y otros productos de reacción de la superficie sólida.
6. Transporte y mezclado de los productos desorbidos en el bulk de la solución

[1]

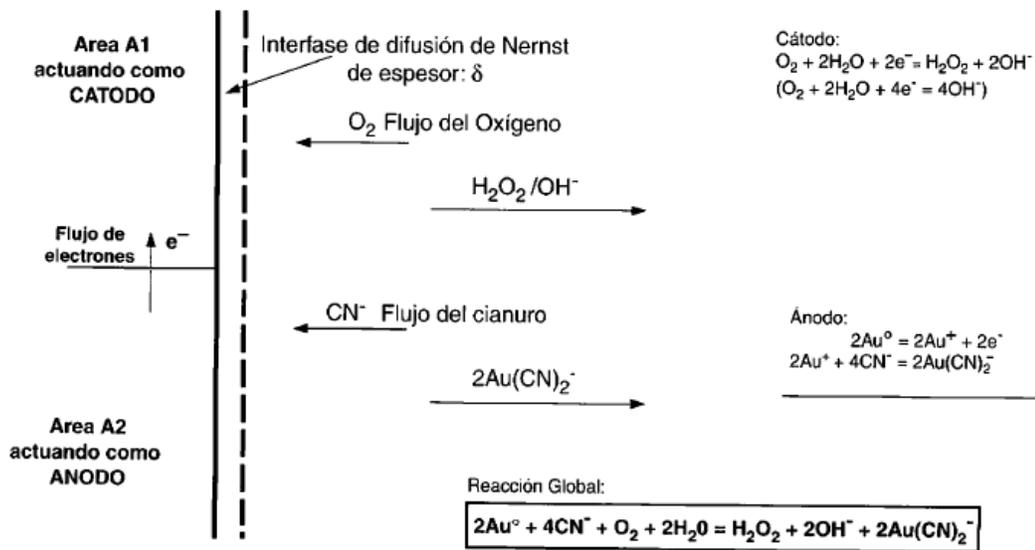
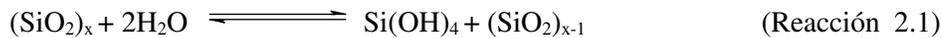


Figura 1. 5. Sistema auro-cianuro visto como un sistema electroquímico. [54]

Capítulo II: Disolución de la Matriz de Cuarzo en Minerales con Plata Ocluida en Cuarzo

2.1.-Disolución de la Sílice

La solubilidad de la sílice es un proceso químico que involucra la de-polimerización de la matriz inorgánica, mediante reacciones de hidrólisis (reacción 2.1) para generar el ácido silícico (Si(OH)_4), que es la especie soluble de la sílica; se ha reportado una concentración entre 100-130 ppm de esta especie en medios acuosos. Dicho proceso depende de propiedades físico-químicas como son el pH, la temperatura, la cantidad de grupos Si-OH en la superficie de la matriz, así como de la naturaleza cristalina de la sílice que se desea disolver. Las características de hidratación de la superficie del óxido determinan sus propiedades de solubilidad, observándose para sílices con altas densidades de grupos silanoles en la superficie una alta solubilidad, de hasta 130 ppm SiO_2 [14].



La sílice soluble es principalmente derivada del desgaste de minerales de los cuales, en algunos casos, resulta en residuos de sílice amorfa que entonces se disuelven. Muy poca cantidad de esta sílice viene de lo que es conocido como arena de playa o cuarzo, el cual sólo es soluble en pocas partes por millón; además la velocidad de disolución es extremadamente lenta. La sílice, sin embargo, es removida constantemente del agua por procesos bioquímicos. Y la concentración promedio regular de sílice en el agua se muestra en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Concentración de sílica soluble en la naturaleza [14].

Depósito	<i>ppm</i> SiO_2
Agua de río	5-35/75
Agua de río (al llegar al mar)	5-15
Agua del mar	2-14
Océano pacífico	0.0001-0.3

Diferentes estudios han demostrado que algunos silicatos, como las arcillas, se disuelven en agua del mar lo suficiente para dar una concentración de 10 *ppm*. También se ha encontrado que la sílice amorfa es probablemente más soluble en agua de mar a grandes profundidades debido a las altas

presiones. Stöber, basado en sus investigaciones, creía que la interacción de $\text{Si}(\text{OH})_4$ y la superficie de la sílice envuelve las siguientes etapas [14, 55]:

1. En la superficie Si-O-Si los enlaces son separados por hidrólisis, en promedio dos enlaces por tetraedro forman la molécula de ácido silícico absorbido en la superficie.
2. El $\text{Si}(\text{OH})_4$ es desorbido en la solución.
3. El $\text{Si}(\text{OH})_4$ es absorbido en la superficie, en el equilibrio, la reacción inversa ocurre; seguida por la condensación y la adición de SiO_2 a la superficie.

Sakabe encontró que en suspensión neutra o alcalina el cuarzo libera ambas, sílice soluble y partículas coloidales de naturaleza cristalina, de tamaños de 0.01 a 0.3 micras. Intensamente pulverizado, el cuarzo puede incrementar su solubilidad en agua de 10 a 70 ppm a 25 °C.

La solubilidad reportada para la sílice amorfa va de 70 a más de 150 ppm a 25 °C. Las variaciones son debidas aparentemente a diferencias en el tamaño de partícula, al estado de hidratación interna, a la presencia de impurezas y a lo absorbido en la superficie durante las mediciones. Van Lier encontró que el cuarzo limpio tiene una solubilidad definida en agua a presión autógena, que puede ser expresada mediante la siguiente expresión [14].

$$\text{Log } C = 0.151 - 1162T^{-1}$$

En donde:

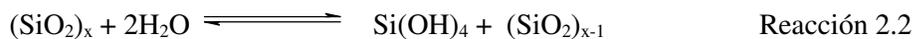
C= concentración molar de $\text{Si}(\text{OH})_4$, y

T = temperatura absoluta del sistema.

La solubilidad de la sílice como ya se mencionó, es un equilibrio dinámico entre la sílice en la solución y en fase sólida, el que aparentemente sólo existe con cuarzo cristalino, sílice amorfa y vítrea. La disolución de las fases cristalinas como cristobalita, coesita, tridimita y estishovita con una creciente concentración de $\text{Si}(\text{OH})_4$, es acompañada por una absorción de $\text{Si}(\text{OH})_4$ en la superficie del cristal lo que inhibe la disolución subsecuente. Así, la concentración final de sílice soluble depende de las velocidades relativas de disolución y adsorción, y puede alcanzar el límite de solubilidad presente en la sílice amorfa.

2.2. Dependencia del pH en la solubilidad de la sílica

En el rango de pH 9-10.7 hay un incremento aparente en la solubilidad de sílice amorfa, ello debido a la formación del ion silicato en adición al monómero, el cual está en equilibrio con la fase sólida. Desde que el ion silicato es convertido instantáneamente a monómero en la solución ácida, ambos, el monómero y el ion silicato están incluidos en la determinación de sílice soluble con el agente molibdato. En este intervalo, la sílice amorfa está en equilibrio de solubilidad con el monómero neutro y los iones silicatos (Reacción 2.2 y 2.3) [10, 52].



Por encima de un pH de 10.7, toda la fase sólida de la sílice amorfa se disuelve para formar el silicato soluble, ya que a mayor pH la concentración de $\text{Si}(\text{OH})_4$ es considerablemente baja por la conversión de especies iónicas, de manera que el sólido amorfo no puede mantenerse en equilibrio con ésta.

En la determinación de la sílice soluble ($\text{Si}(\text{OH})_4$) mediante la determinación del complejo molibdato-sílice, se han observado rangos de concentración de ácido silícico altas de 876 ppm a pH elevados; la Tabla 2.3, resume las concentraciones de sílice soluble encontradas en un rango de pH de 6-11.

Tabla 2.2. Concentración de sílica soluble en un rango de pH de 6-11 [10]

pH	6-8	9	9.5	10	10.6
ppm de sílice soluble a 25°C	120	138	180	310	876

La Figura 2.1, muestra en forma global el efecto del pH en la disolución de la sílica, en donde se puede observar una mayor velocidad de disolución de la sílica a pH básicos por la formación de los silicatos solubles.

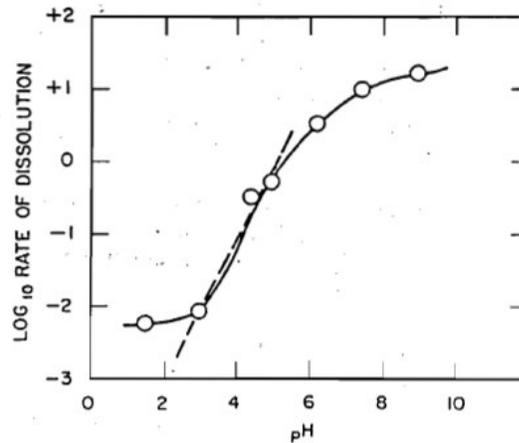


Figura 2.1. Logaritmo de la velocidad de disolución de sílice amorfa contra el pH. La pendiente de la línea punteada indica que entre el pH 3 y 5 la velocidad es aproximadamente proporcional a la concentración del ion hidróxido [10].

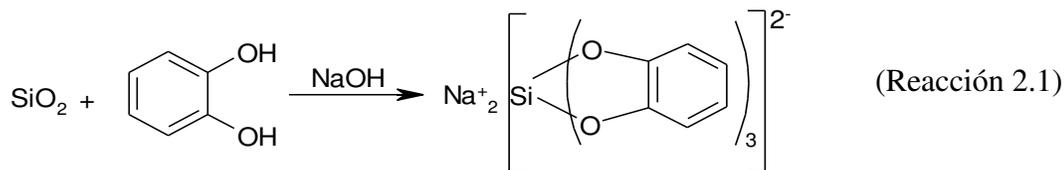
Otro factor que influye en la disolución de la sílice, son las impurezas, tales como el aluminio en cantidades pequeñas no solo reducen la velocidad de disolución de sílice, sino que por quimisorción, incluso en cantidades menores a una capa monomolecular, reducen la solubilidad de la sílice en el equilibrio.

El efecto de las impurezas en la solubilidad de la vidrio en soluciones alcalinas ha sido discutido por Weil y Marboe. Los hidróxidos de calcio, zinc y aluminio a bajos niveles retardan extremadamente el ataque por el alcalí y en soluciones fuertemente alcalinas, la sílice compensa el efecto de estos hidróxidos y se disuelve con la formación de silicatos solubles en el sistema.

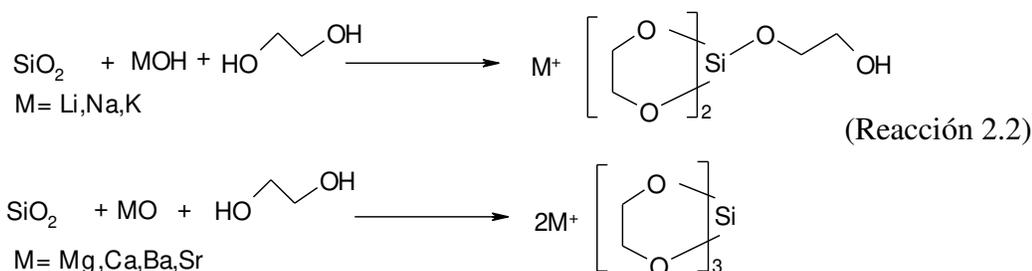
Se ha reportado que algunos compuestos orgánicos pueden en un caso retardar la disolución al recubrir la superficie de la sílice con una película fuertemente absorbida o en otro caso acelerando la disolución al remover el $\text{Si}(\text{OH})_4$ soluble que está en equilibrio con la superficie convirtiéndolo a un complejo estable [14].

2.3. Disolución de la sílice con polioles

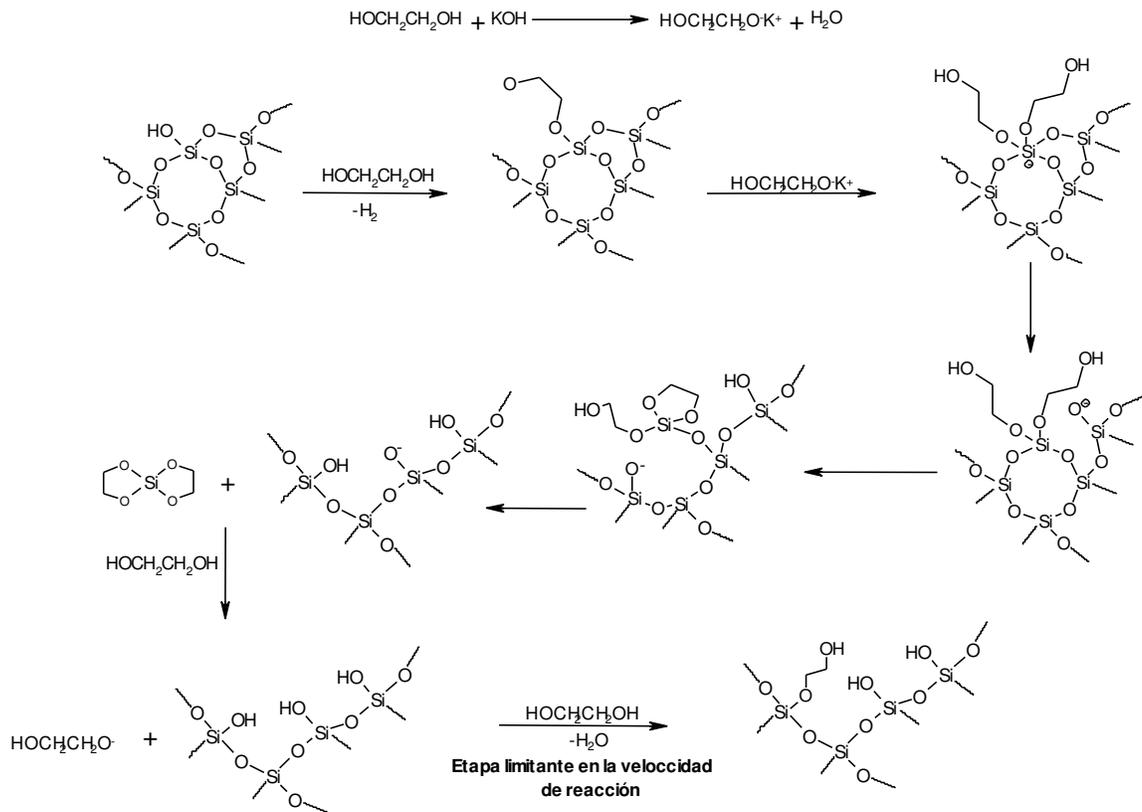
En 1931 Rosenheim, reportó la síntesis de un complejo dianiónico hexacoordinado de silicio ($[\text{Si}(\text{cat})_3]^{2-}$ (cat = catecolato)) a partir de sílice (SiO_2) y catecol [$\text{o-C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$] en medio básico (Reacción 2.1) [24,27].



El complejo reportado por Rosenheim (tris-catecol silicato), es un compuesto hipercoordinado de silicio estable en agua, cuya reactividad se estudió para la obtención de diversos derivados de silicio discretos de interés industrial [13,54]. Algunos otros ejemplos del estudio de la reactividad de la sílice con polioles, fueron los reportados por R. Laine en 1990, quien publicó, la obtención de complejos hipervalentes (penta y hexa coordinados) de silicio a partir de sílice y etilenglicol (Reacción 2.2). La síntesis de estos complejos se lleva a cabo bajo atmósfera inerte y en medio básico; separando del medio de reacción el agua formada por codestilación con el etilenglicol. Laine reporta la obtención de especies diméricas al concentrar y destilar el excedente de solvente (etilenglicol) [15-30].



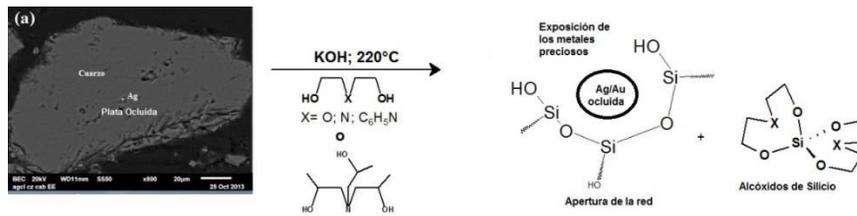
El mecanismo de disolución de la sílice en etilenglicol, propuesto por Laine consiste básicamente en la desprotonación del ligante (etilenglicol), promoviéndose el ataque a la red de la sílice y generándose una carga negativa en la red, que es atacada por una segunda molécula de etilenglicol, formando un silicio pentavalente con carga negativa, estabilizándose la carga en un oxígeno de la red provocando la formación de especies tetravalentes de silicio y la eliminación de agua de la red de silicio (Esquema 2.1) [17].



Esquema 2. 1. Mecanismo de reacción de la sílice con etilenglicol [17].

2.3.1 Disolución de la matriz de sílice en minerales con plata ocluida en cuarzo

El beneficio de minerales de oro y/o plata ocluida en matrices silíceas es poco viable, ya que la liberación de los metales preciosos para su beneficio en este tipo de menas, se realiza mediante procesos de molienda finas a tamaños nanométricos que son económicamente poco viables o bien mediante algún proceso químico que permita la desintegración de la matriz silíceas, procesos poco conocidos o de manipulación compleja. Esta propuesta de investigación involucra el estudio del tratamiento químico de matrices silíceas con polioles en medios básicos para la disolución parcial de la red como un pretratamiento que permita una mayor exposición y beneficio de los metales preciosos, mediante procesos de cianuración (Esquema 2.2).



Esquema 2.2. Disolución Parcial de la matriz silíceo de minerales con plata ocluida en cuarzo con polioles.

El mineral en estudio, es una muestra de colas de cianuración proveniente de la unidad minera de Pinos Altos en Chihuahua, con una ley de Au de 0.3 gTon^{-1} y Ag de 52 gTon^{-1} . Dicho mineral muestra la presencia de plata ocluida en cuarzo en tamaños inferiores a las $2 \mu\text{m}$, así como la presencia de las fases de aluminosilicatos mayoritariamente en los bordes de los cristales de cuarzo, la composición metálica principalmente óxidos de hierro, manganeso, zinc y titanía se encuentran ocluidos en la matriz. La Figura 2.2, muestra una partícula de plata querargirita (AgCl) de tamaño de $1.05 \mu\text{m}$ y acantita (Ag_2S) en tamaños de 475 nm . En la Tabla 2.3, se resumen la composición mineralógica del mineral en estudio.

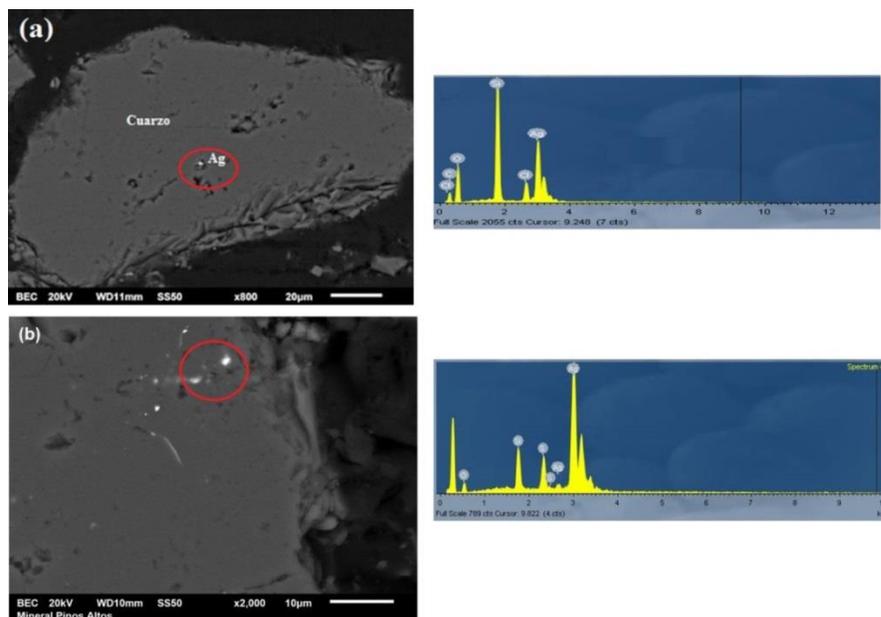


Figura 2.2. SEM del mineral de Pinos Altos, fases mineralógicas de plata ocluidas en cuarzo: (a) AgCl y (b) Ag_2S

Tabla 2.3. Composición mineralógica del Jal proveniente de Pinos Altos, Cahuisori Chihuahua

Composición Mineralógica			Ganga
Ag	Querargirita (AgCl) Acantita (Ag ₂ S) Freibergita (Ag ₆ Cu ₄ Fe ₂ Sb ₄ S ₁₃)	<2 μm	Cuarzos SiO ₂ [58μm] Aluminio Silicatos de Ca, Mg, K (anortita, sanidina)
Mn	Psilomelano [(Ba, H ₂ O)Mn ₅ O ₁₀]		
Fe, Ti	Óxido de Hierro (Fe ₂ O ₃) Ilmenita (FeTiO ₃) Calcopirita (CuFeS ₂)		

Las condiciones óptimas de disolución de la matriz silíceas en minerales con plata ocluida con dietilenglicol y triisopropanolamina, se resumen en la Tabla 2.4, obteniéndose un máximo de disolución del 12 y 25 % con el dietilenglicol y la triisopropanolamina respectivamente. Con ambos tratamientos se observó la disolución de las fases de aluminosilicatos (anortita y sanidina), los óxidos de hierro y manganeso presentes en el mineral. La cinética de disolución mostro una velocidad de disolución de 0.24 y 1.67 mmolmin⁻¹ para el dietilenglicol y la triisopropanolamina respectivamente [31, 32, 56].

Tabla 2.4.- Condiciones óptimas de disolución de la matriz silíceas de minerales con plata ocluida con dietilenglicol y triisopropanolamina.

	%KOH	SiO ₂ :diol	Tiempo[min]	Temperatura [°C]	% disolución
Dietilenglicol	5	1:5	60	220-240	12
Triisopropanolamina	3	1:3	60	220-240	17

La Figura 2.3, muestra los porcentajes globales de disolución por fases mineralógicas con el tratamiento con ambos dioles, observándose una disolución similar de la sanidina con ambos dioles y favoreciéndose la disolución de la anortita, hematita y psilomelano con la triisopropanolamina. La mayor disolución de las fases de hematita y psilomelano en la triisopropanolamina podrían favorecer la mayor craquelación del cuarzo de la matriz favoreciendo la liberación de los metales ocluidos y su posible recuperación. En la Figura 2.4, se muestran las micrografías de partículas metálicas, de oro y plata libres después del tratamiento con el dietilenglicol y la Figura 2.5 muestra micrografías similares pero con el tratamiento con la triisopropanolamina. Estas micrografías demuestran la factibilidad de la

liberación de las partículas metálicas en minerales con plata ocluida en cuarzo con el tratamiento con dióles [31, 32, 56].

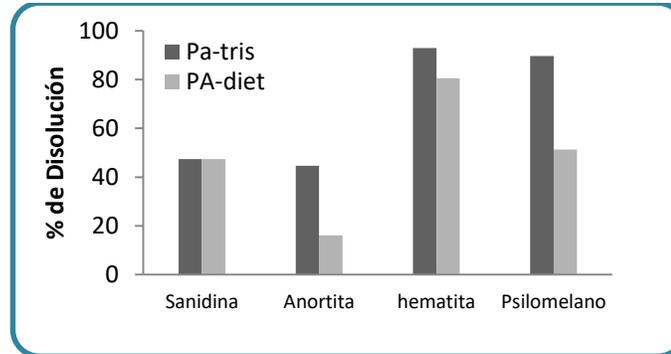


Figura 2.3.- Porcentaje de disolución de las distintas fases de la matriz del mineral de Pinos Altos con triisopropanolamina y el dietilenglicol.

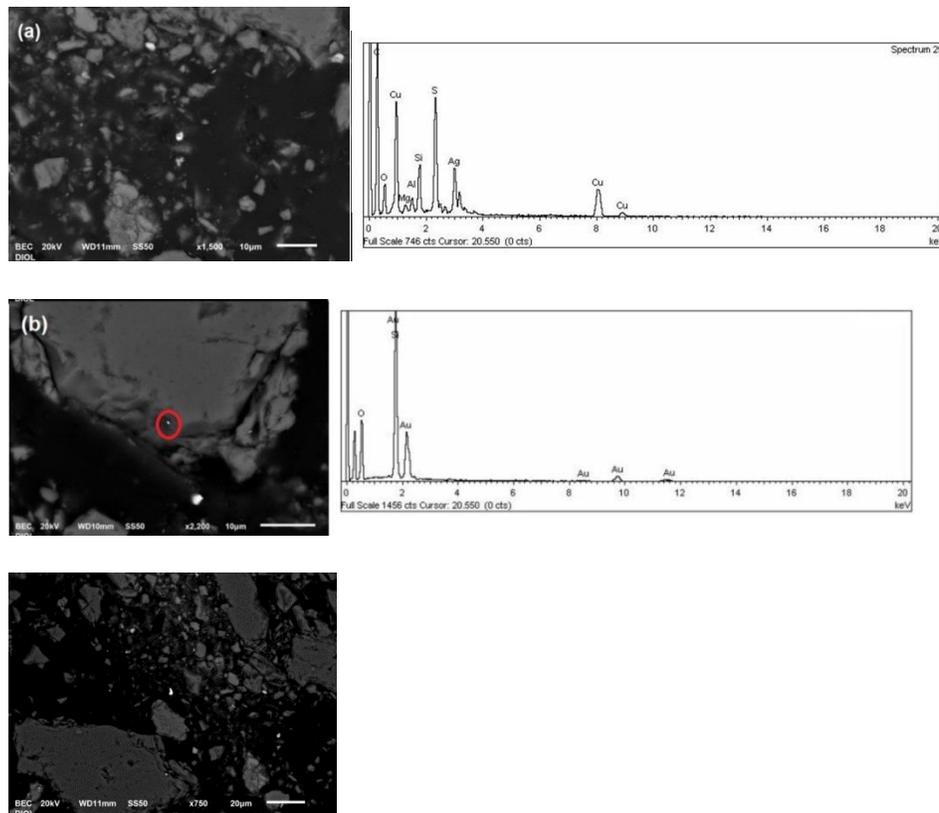


Figura 2.4. Partículas libres con el tratamiento con dietilenglicol. (a) plata, (b) oro y (c) óxidos de Fe, Zn y Cu

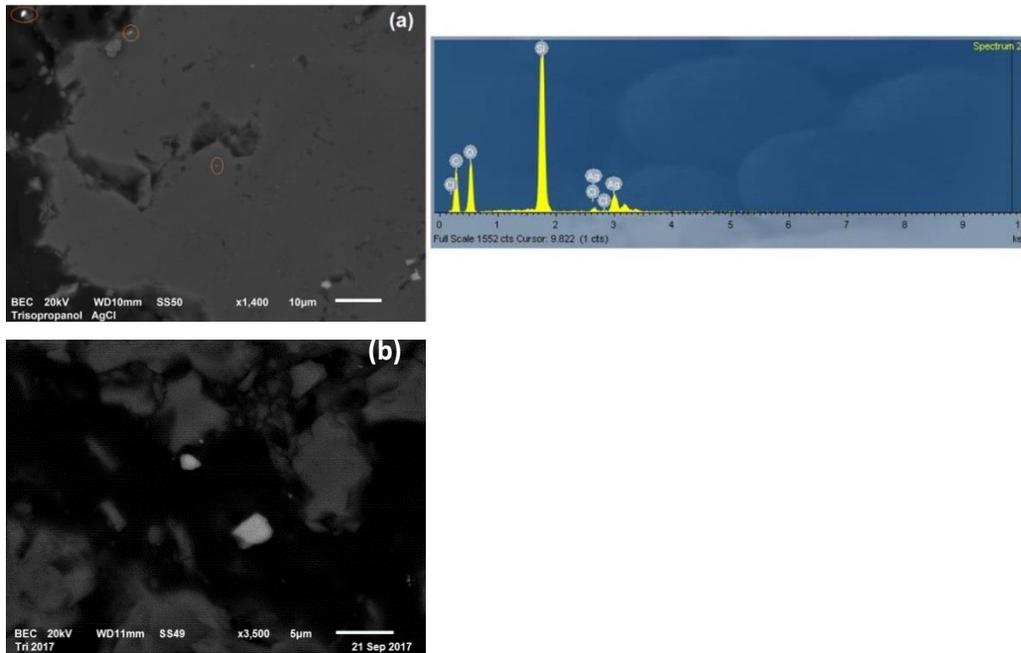


Figura 2.5. Partículas metálicas libres con en tratamiento con triisopropanolamina. (a) AgCl y (b) FeS₂ y ZnS.

La viabilidad de la recuperación de la plata y el oro con ambos tratamientos, se evaluó mediante cianuración por 72 h con el 0.5% de NaCN y a un 33% de sólidos. La recuperación se muestra en la Figura 2.6, en donde se observa una recuperación similar del oro con ambos tratamientos y una recuperación moderada de la plata de hasta un 32 % con el tratamiento con triisopropanolamina. Esta baja recuperación se puede deber a que parte de las partículas de acantita (Ag₂S) presentes en el mineral de tamaños de 500 nm no son liberadas con el tratamiento. En este sentido se podría evaluar el efecto de otros dioles y el efecto del tamaño de la partícula en la disolución de tal forma que uan reducción a tamaños de 1 µm podría favorecer una mayor disolución de la matriz y tal vez la liberación de las partículas manométricas ocluidas en la matriz [31, 32, 56].

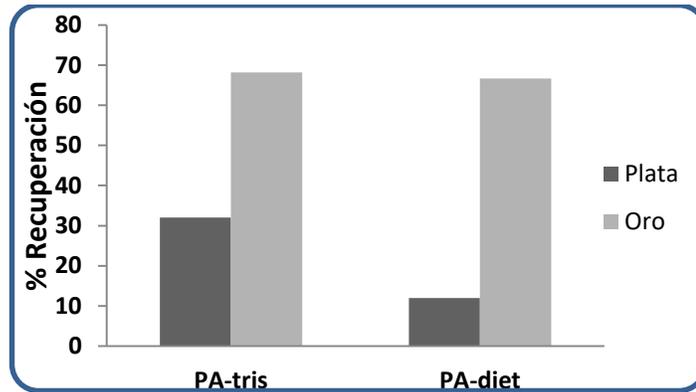


Figura 2.6. % Recuperación de Oro y Plata del Mineral de Pinos Altos Tratado con Dietilenglicol (PA-diet) y Triisopropanolamina (PA-tris)

2.3.2.-Evaluación del tipo de base en la disolución de la matriz

El efecto del tipo de base en la disolución de la matriz se evaluó utilizando la triisopropanolamina como diol en estudio y bases orgánicas como la trietilamina, etilendiamina, dietilamina y la butilamina. La Figura 2.7, muestra el efecto del tipo de la base en la disolución de la matriz, observándose una mayor disolución con las bases fuertes y un posible efecto quelato favorecido con la dietilamina en donde se observa una aumento en la disolución de la matriz, este resultado sugiere una posible extracción de las fases de Fe y Mn en forma de quelatos con en diol-base.

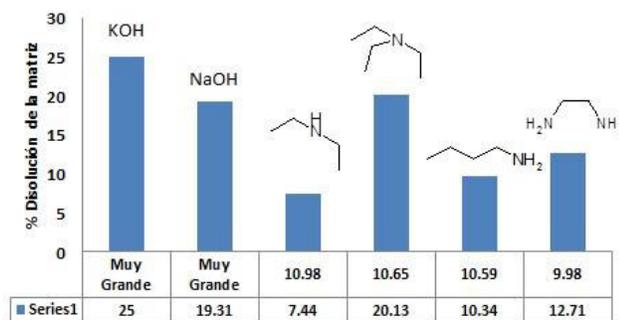


Figura 2.7. Efecto del tipo de base en la disolución de la matriz.

Los estudios realizados con ambos dioles, muestran la factible disolución parcial de la matriz con ambos tratamientos, favoreciéndose la liberación de la plata ocluida en tamaños mayores de 1µm, por lo que las fases ocluidas en tamaños nanométricos no son recuperables, en ese sentido se buscará evaluar la factible liberación de dichas partículas con otros dioles o con tratamientos más prolongados.

Capítulo III: Metodologías Experimentales

3.1. Caracterización del Mineral en Estudio

La mena en estudio fue un Jal proveniente de la Unidad Minera de Pinos Altos Chihuahua, México. La caracterización mineralógica de éste se realizó mediante vía húmeda con un espectrómetro de absorción atómica AAnalyst-100 y un espectrómetro de fluorescencia de rayos X por dispersión de geometría cartesiana Rigaku NEX CG. La caracterización mineralógica se realizó mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB-EDS) en un microscopio JEOL 6510 plus.

3.2. Determinación del Efecto del Tamaño de la Partícula en la disolución

El efecto del tamaño de la partícula en la disolución de la matriz de cuarzo, se evaluó siguiendo la cinética de disolución de las partículas a 50, 74, 100 y 130 μm , bajo las condiciones óptimas de disolución con triisopropanolamina bajo la metodología general a continuación descrita [32].

Se precalientan a 200°C en un matraz de 250 mL, 47.81 gramos de tri-isopropanolamina (relación 1:3 de SiO_2 :diol) y se adicionan bajo agitación constante 5 g del mineral previamente mezclado con el 3 % en mol de KOH con respecto a la base que se desea desprotonar (1:4 con respecto a la sílica); posteriormente, se coloca un sistema de destilación (Figura 3.1) y se lleva la reacción a 220°C por tiempos de 5, 10, 15, 45 y 60 min. Al término de este tiempo, el sistema es enfriado a temperatura ambiente y se adicionan 100 mL de cloroformo para filtrar el sólido sin reaccionar. El sólido es lavado con 3 porciones de 15 mL de etanol, 5 mL de acetona y secado a 90°C por 12 h. El sólido residual es calcinado a 650°C por 1 h para eliminar la materia orgánica presente en el mineral y determinar el porcentaje de sílice disuelta por gravimetría.



Figura 3. 1. Sistema de reacción, para la disolución parcial de la matriz silíceo del mineral.

3.3. Caracterización Físico-Química del Mineral Tratado y Reconstrucción Mineralógica

La composición química del mineral tratado, fue determinada mediante análisis vía húmeda por espectroscopia de absorción atómica en un espectrofotómetro Perkin Elmer Analyst-100. Los sólidos tratados fueron caracterizados por FTIR en un espectrofotómetro Perkin Elmer FTIR-100, con una resolución de 4 cm^{-1} y 32 barridos en un rango de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$.

La caracterización por microscopía electrónica de barrido, se realizó en un microscopio JEOL modelo 6510 plus equipado con EDS; la composición química de los sólidos se evaluó mediante espectrometría de fluorescencia de rayos X por dispersión de geometría cartesiana en un espectrómetro de fluorescencia de rayos X modelo NEX CG de Rigaku.

La caracterización por DRX se llevó a cabo en muestras de polvo, en un difractómetro de rayos X modelo ULTIMA IV de RIGAKU. La reconstrucción mineralógica del mineral sin tratar y tratado, se realizó mediante el balance de masa de las fases mineralógicas detectadas con respecto al análisis elemental observado en los estudios de fluorescencia de rayos X.

3.4. Evaluación de las Condiciones Óptimas de Disolución de la Matriz de Cuarzo con Dietanolamina

Las condiciones de disolución de la matriz de cuarzo con dietanolamina, se evaluaron determinando la concentración de KOH, la relación SiO_2 :Diol y la cinética de disolución de la matriz con este diol. Estos parámetros se evaluaron siguiendo la metodología general antes descrita, variando a su vez:

- 1) La concentración de KOH en 0, 1,2, 3,5 y 10%
- 2) La relación SiO_2 :Diol en 1:2, 1:3, 1:4 y 1:6
- 3) La cinética de disolución.

Capítulo IV: Resultados y Discusión

4.1.- Caracterización del Mineral en Estudio

El mineral en estudio, es una muestra de colas de cianuración proveniente de la unidad minera de Pinos Altos en Chihuahua, con una ley de Au de 0.3 gTon⁻¹ y Ag de 52 gTon⁻¹. Dicho mineral muestra la presencia de plata ocluida en cuarzo en tamaños inferiores a las 2 μm, así como la presencia de las fases de aluminosilicatos mayoritariamente en los bordes de los cristales de cuarzo, la composición metálica principalmente óxidos de hierro, manganeso, zinc y titanía se encuentran ocluidos en la matriz. En la Tabla 4.1, se resumen la composición mineralógica del mineral en estudio [56], la Figura 4.1, muestra la presencia de la Ag ocluida en el cuarzo.

Tabla 4.1. Composición mineralógica del Jal proveniente de Pinos Altos, Cahuisori Chihuahua.

Composición Mineralógica			Ganga
Ag	Querargirita (AgCl) Acantita (Ag ₂ S) Freibergita (Ag ₆ Cu ₄ Fe ₂ Sb ₄ S ₁₃)	<2 μm	Cuarzos SiO ₂ [58μm] Aluminio Silicatos de Ca, Mg, K (anortita, sanidina)
Mn	Psilomelano [(Ba, H ₂ O)Mn ₅ O ₁₀]		
Fe, Ti	Óxido de Hierro (Fe ₂ O ₃) Ilmenita (FeTiO ₃) Calcopirita (CuFeS ₂)		

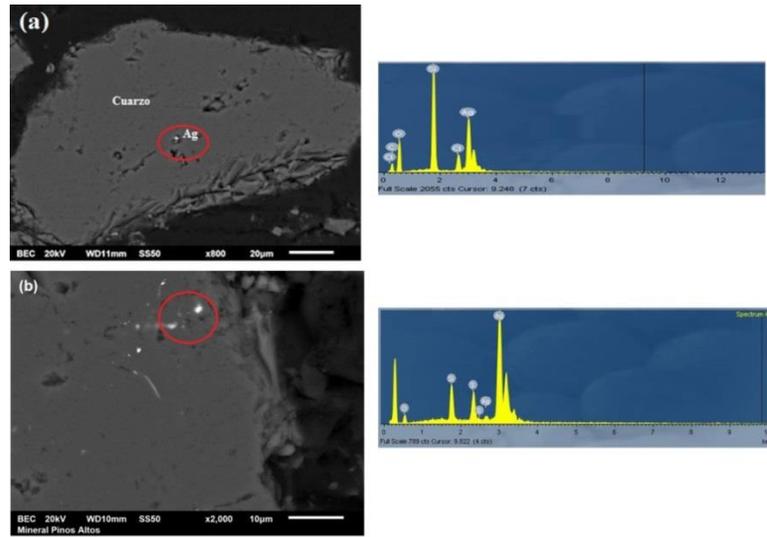


Figura 4.1. SEM del mineral de Pinos Altos, fases mineralógicas de plata ocluidas en cuarzo: (a) AgCl y (b) Ag₂S

4.2.- Determinación de las Condiciones Óptimas de Disolución de la Matriz con Dietanolamina

El efecto de la concentración de la base en la disolución de la matriz de sílice con dietanolamina, se muestra en la Figura 4.2, en donde se observa un máximo de disolución del 16% con el 1% en mol de KOH y la disminución drástica de la disolución de la matriz a concentraciones mayores de KOH. Este comportamiento puede deberse a que se favorecen las reacciones de polimerización del diol a estas condiciones, evitándose así la disolución de la matriz (Esquema 4.1).

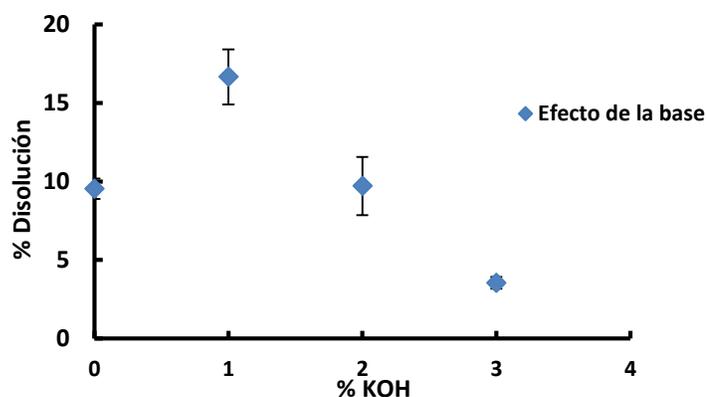
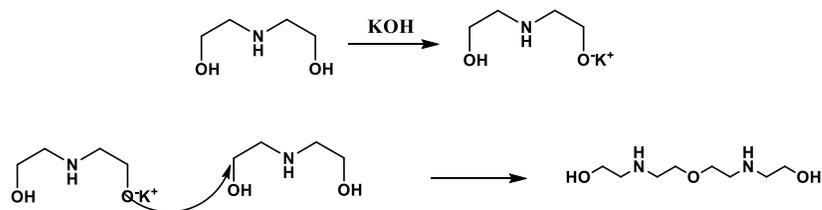


Figura 4.2. Efecto de la Concentración de la Base en la Disolución de la Matriz con Dietanolamina



Esquema 4.1. Reacción de polimerización de la dietanolamina

El efecto de la relación SiO₂:Diol, se muestra en la Figura 4.3, en donde se muestra la necesidad de tener altas relaciones SiO₂:Diol, esto en función de la mayor polimerización del diol en el sistema (Esquema 4.1), lo cual hace necesario un mayor exceso de diol para que la disolución de la matriz se pueda llevar a cabo. En la Figura 4.4, se muestra la cinética de disolución de la matriz con la dietanolamina, en donde se observa un máximo de disolución de la matriz a los 60 minutos, esto provocado por la pasivación de la superficie con el diol, este comportamiento también es observado

con la triisopropanolamina, la N-fenildietanolamina y el dietilenglicol anteriormente estudiados [31,32,56].

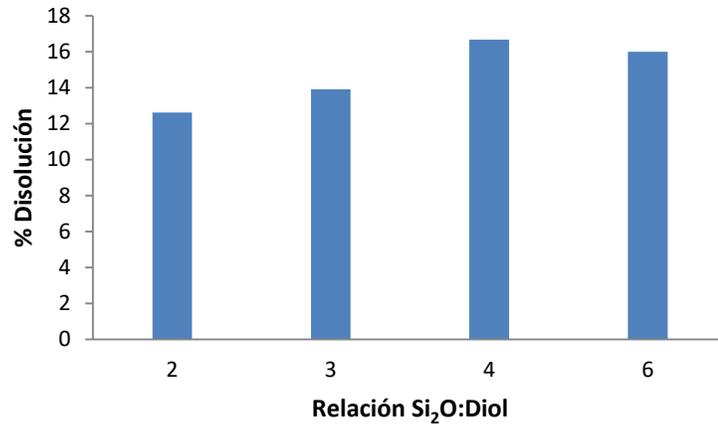


Figura 4.3. Efecto de la Concentración de la Base en la Disolución de la Matriz con Dietanolamina

La Tabla 4.2, muestra la comparación de las condiciones de disolución de la matriz con la dietanolamina y los diversos dioles evaluados en estudios anteriores, en esta tabla, se observa como ya se mencionó antes una baja concentración de KOH y altas relaciones SiO₂:Diol, para la óptima disolución de la matriz, la cual se muestra en rangos del 15-17 % para todos los dioles, estas condiciones se deben a la alta polimerización del diol bajo las condiciones de reacción.

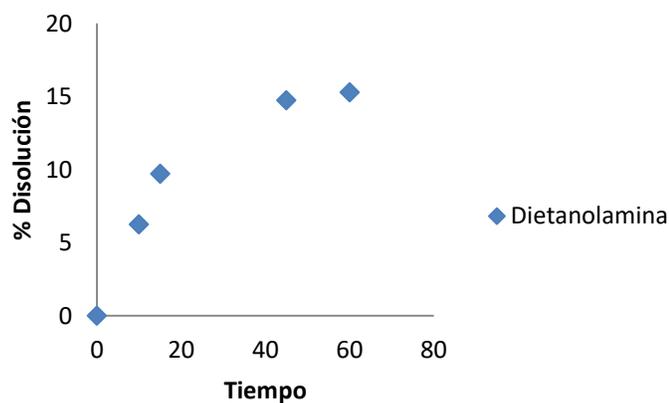
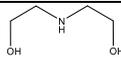
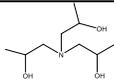
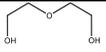


Figura 4.4. Cinética de Disolución de la Matriz con Dietanolamina

Tabla 4.2. Comparación de las Condiciones de Disolución de la Matriz de Sílice con Dioles.

Diol	pKa	% Disolución	%KOH	SiO ₂ :Diol	Tiempo Reacción (min)
 Dietanolamina	14.44	16	1	1:4	60
 Triisopropanolamina [31,32,56]	14.37	17.5	3	1:3	60
 N-fenildietanolamina [31,32,56]	14.31	14	3	1:3	60
 Dietilenglicol, [31,32,56]	14.03	15	5	1:5	60

En forma similar a los dioles antes estudiados, los datos cinéticos experimentales son ajustados al modelo cinético de núcleo sin reaccionar limitado por difusión a través de la capa de ceniza, observándose una velocidad de disolución de $0.537 \text{ mmol min}^{-1}$ y un coeficiente de difusión efectiva de $1.93 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$ (Figura 4.5)

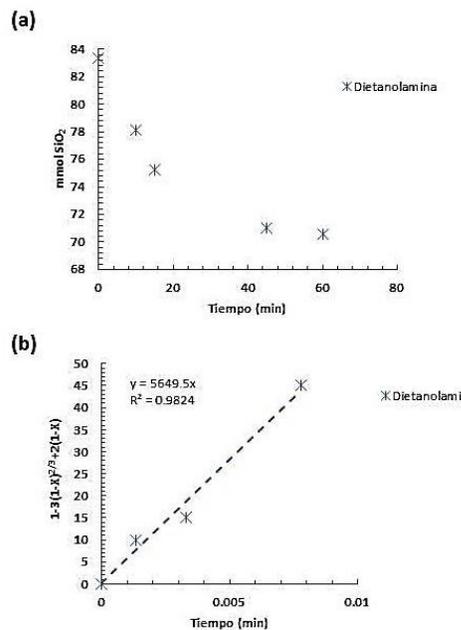


Figura 4.5. (a) Cinética de disolución de la matriz silíceo de minerales con plata ocluida en cuarzo con Dietanolamina y (b) Ajuste de los datos cinéticos al modelo cinético de núcleo sin reaccionar.

La comparación de los parámetros cinéticos, de la disolución de la matriz de sílice en los minerales con plata ocluida en cuarzo, se muestra en la Tabla 4.3, donde se observan velocidades de disolución similares para las etanolaminas, aunque la basicidad entre estas es similar se favorece la disolución en la triisopropanolamina por su mayor capacidad quelante que le permite una mayor extracción de los diferentes componentes metálicos (Fe, Mn, Cu, Pb y Zn), favoreciendo así el porcentaje de disolución del sistema, sin embargo en comparación con el dietilenglicol, se observa que el carácter básico del diol si favorece la disolución de la matriz, observándose una menor disolución con el dietilenglicol.

Tabla 4.3. Comparación de los parámetros cinéticos de la disolución de la matriz de cuarzo con Dioles.

Diol	pKa	Tamaño(cm)	τ (min)	De(cm ² min ⁻¹)	v (mmol min ⁻¹)
Dietanolamina	14.44	0.013	5649.5	1.26X10 ⁻⁸	0.66
Triisopropanolamina	14.37	0.013	5258.8	1.36X10 ⁻⁸	0.66
Dietilenglicol	14.03	0.013	17524	4.07X10 ⁻⁹	0.149

La Tabla 4.4, resume la reconstrucción mineralógica del mineral (Pinos Altos) y el mineral tratado con la dietanolamina, en donde se observa una pre-concentración de las fases de SiO₂, KAlSi₃O₈ y de las fases metálicas como (Zn y Pb) cuantificadas en “otros”. La pre-concentración del cuarzo, es menor en 14.28 unidades comparada con la triisopropanolamina (Tabla 4.3 y 4.8), lo que sugiere una mayor disolución del cuarzo, esto favorecido posiblemente por el mayor carácter básico del diol. La Figura 4.6, muestra la comparación de la disolución de las diversas fases mineralógicas, con la dietanolamina y la triisopropanolamina, en esta figura se muestra claramente la mayor disolución de las fases de cuarzo y alumina con la dietanolamina, y la mayor disolución de las fases metálicas como Fe y otras con la triisopropanolamina, lo que sugiere la mayor disolución de estas fases por el mayor carácter quelante del diol, mientras que la basicidad del diol favorece la disolución de las fases de Si y Al.

Tabla 4.4. Reconstrucción mineralógica del mineral tratado con Dietanolamina

Fases	Pinos Altos	Dietanolamina
SiO ₂	55.63	57.28
Al ₂ O ₃	2.39	1.59
KAlSi ₃ O ₈	19.51	20.97
CaAl ₂ Si ₂ O ₈	2.21	1.87
NaAlSi ₃ O ₈	2.64	0
(Mg,Fe)Al(OH) ₆ AlSi ₃ O ₁₀	9.66	6.29
(Ba,H ₂ O)Mn ₅ O ₁₀	0.238	0.112
FeTiO ₃	0.435	0.355

CuFeS₂	0.033	0.0303
Fe₂O₃	0.816	0.666
Otros	6.438	10.8367

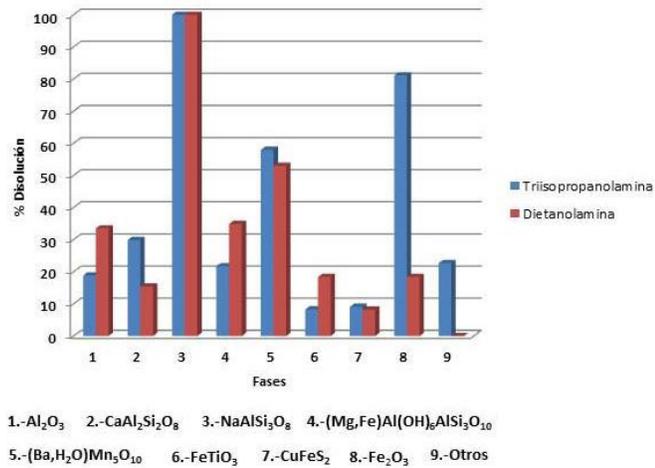
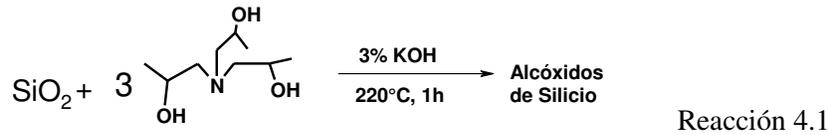


Figura 4.6. Comparación de la Disolución de la Matriz de Cuarzo con Dietanolamina y Triisopropanolamina.

4.3.- Disolución de la Matriz de Cuarzo de Minerales con Ag Ocluida con Triisopropanolamina

Se ha observado un máximo de disolución de la matriz silíceo con triisopropanolamina del 17-20 % de la matriz, lo anterior bajo una relación 1:3 SiO₂:Diol a 220°C por un tiempo máximo de 60 minutos de tratamiento y con el 3% de KOH como catalizador. Esta reacción (Reacción 4.1), permite la disolución de las fases de silicatos principalmente la anortita, así como de otras fases metálicas de Fe, Mn y Ti (óxidos) [32,56].



La disolución parcial de los silicatos de la matriz y de los óxidos de Fe y Mn, genera partículas de menor tamaño, así como fracturas en la red que permite la liberación parcial de las partículas metálicas (Figura 4.7), así como la posible disponibilidad de los componentes metálicos del mineral al proceso de cianuración. En la Figura 4.1, se muestra la MEB del mineral tratado con triisopropanolamina, en donde se observa en los bordes de una partícula de cuarzo una partícula de Ag liberada de aproximadamente 100μ (Fig. 4.7a) y partículas de cuarzo fragmentadas generando la liberación de las partículas metálicas (Zn y Cu) ocluidas en el cuarzo (Fig. 4.7b).

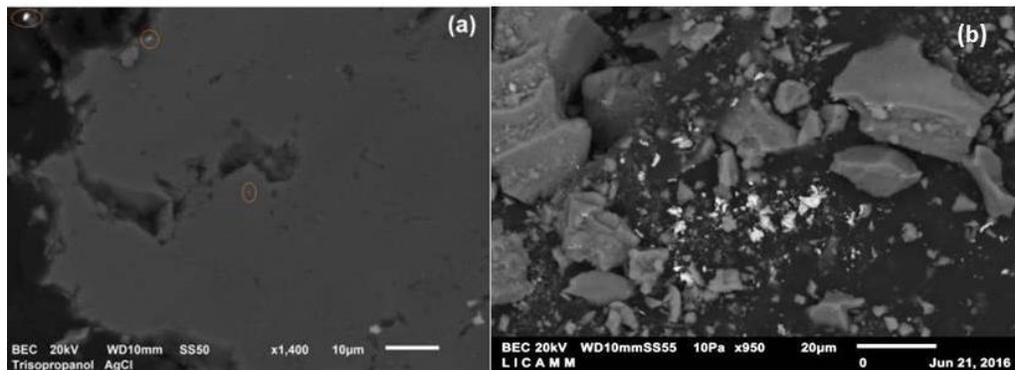


Figura 4.7. Mineral tratado con triisopropanolamina. (a) Partículas de Ag liberadas en el borde del cuarzo y (b) Partículas metálicas de Zn y Cu liberadas después del fraccionamiento de las partículas de cuarzo.

La viabilidad de la recuperación de la plata y el oro con triisopropanolamina, se evaluó mediante cianuración por 72 h con el 0.5% de NaCN y a un 33% de sólidos. Se observó una recuperación moderada de la plata de hasta un 32 % y de un 70% del oro presente en el mineral. Esta baja recuperación se puede deber a que parte de las partículas de acantita (Ag₂S) presentes en el mineral en tamaños de 500 nm no son liberadas con el tratamiento [32,56].

4.4.-Efecto del Tamaño de la Partícula en la Disolución de la Matriz de Sílice de Minerales con Ag Ocluida en Cuarzo y Evaluación de la Disolución de las Fases de Fe y Mn con Triisopropanolamina.

La reducción del tamaño de la partícula se realizó en molienda en seco comenzando con una partícula de 300 μm de tamaño, se evaluaron los tiempos de molienda y cribado de 15 y 30 minutos, observándose la misma distribución de tamaños para ambos tiempos de cribado, sin embargo el tiempo óptimo para la reducción del tamaño a 130 μm , se observa a los 30 minutos, tal y como lo muestra la Figura 4.8.

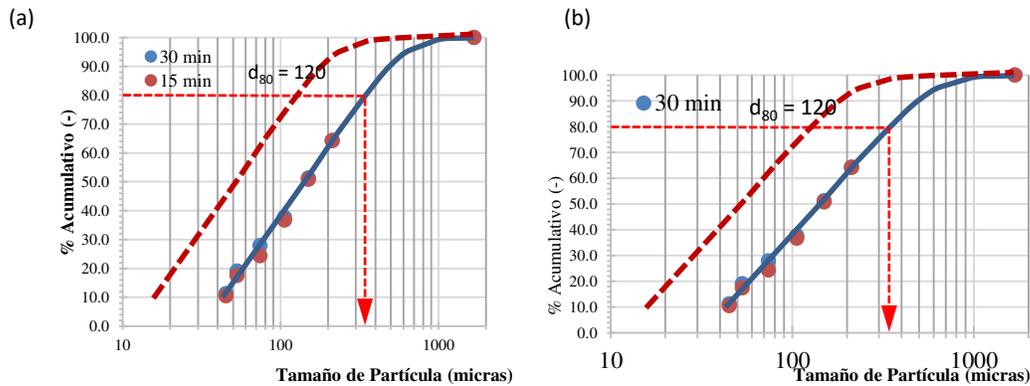


Figura 4.8. Efecto del tiempo de molienda en la reducción del tamaño de la partícula, (a) 15 minutos de molienda y (b) 30 minutos de molienda

El efecto del tamaño de la partícula en la disolución de la matriz de cuarzo, se muestra en la Figura 4.9 (a), en donde se observa una mayor velocidad de disolución a menores tamaños de partícula, observándose velocidades de 0.66-1.26 $\text{mmol}\cdot\text{min}^{-1}$, aumentando está a menor tamaño de partícula. El ajuste de los datos cinéticos al modelo cinético de núcleo sin reaccionar se muestra en la Figura 4.9 (b); en la Tabla 4.5, se resumen los parámetros cinéticos observados, en donde se observa el menor τ para las partículas de 50 μm de 690.6 min, así mismo el mayor coeficiente de difusión efectiva de $1.527 \times 10^{-8} \text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$.

Tabla 4.5. Parámetros cinéticos de la disolución de la matriz a 50, 100 y 130 μm con triisopropanolamina

Tamaño(μm)	Tamaño(cm)	$\tau(\text{min})$	$D_e(\text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1})$	$v(\text{mmol}\cdot\text{min}^{-1})$
130	0.013	5258.8	1.36×10^{-8}	0.66
100	0.01	10447	4.04×10^{-9}	0.43

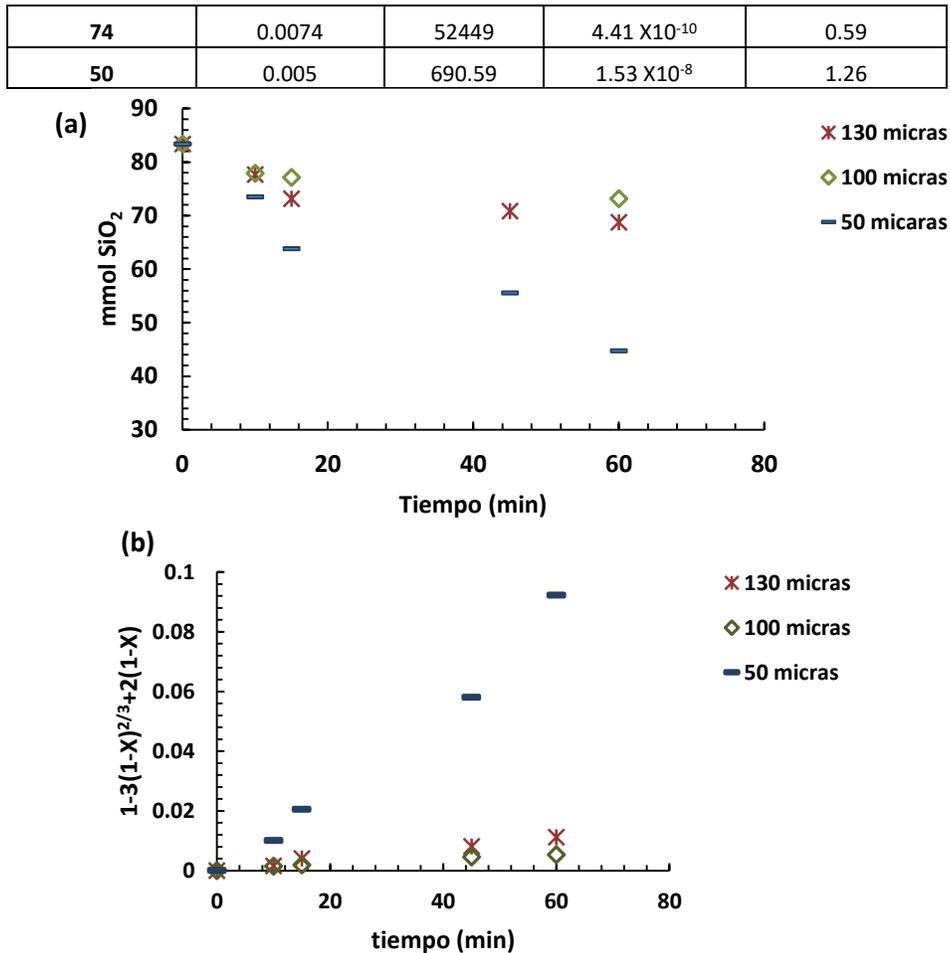


Figura 4.9. Efecto del tamaño de la partícula en la disolución de la matriz. (a) Cinética de disolución a 50, 100 y 130 μm . (b) Ajuste de los datos cinéticos al modelo cinético de núcleo sin reaccionar limitado por difusión a través de la capa de ceniza.

La velocidad de disolución de las partículas a 130 μm , se observa superior a la esperada, de acuerdo con la tendencia de mayor disolución a menor tamaño de partícula, observándose esta de prácticamente la mitad de la observada con las partículas de 50 μm , esto puede deberse a la mayor disolución de las fases de Fe, Mn y otras fases metálicas en el sistema, de acuerdo a lo observado por la reconstrucción mineralógica mostrada en la Tabla 4.6.

Tabla 4.6. Reconstrucción mineralógica de la composición del mineral de Pinos Altos en estudio y las muestras tratadas con Triisopropanolamina a diferentes tamaños de partícula.

	Pinos Altos	Triisopropanolamina			
		130 μm	100 μm	74 μm	50 μm
SiO ₂	55.63	61.18	59.7	60.34	64.18

Al_2O_3	2.39	1.94	2.24	1.76	1.93
KAlSi_3O_8	19.51	22.11	22.19	20.1	21.95
$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	2.21	1.55	1.72	1.28	1.38
$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	2.64	0	0	0	0
$(\text{Mg,Fe})\text{Al}(\text{OH})_6\text{AlSi}_3\text{O}_{10}$	9.66	7.56	7.39	6.46	7.025
$(\text{Ba,H}_2\text{O})\text{Mn}_5\text{O}_{10}$	0.238	0.1	0.107	0.086	0.101
FeTiO_3	0.435	0.399	0.371	0.358	0.491
CuFeS_2	0.033	0.03	0.028	0.025	0.032
Fe_2O_3	0.816	0.154	0.224	0.159	0.178
Otros	6.438	4.977	6.03	9.432	2.733

La Figura 4.10, muestra el porcentaje de disolución de las diversas fases mineralógicas de la muestra, observándose la disolución total de las fases de aluminosilicatos de sodio en todos los tamaños evaluados, los silicatos de magnesio son disueltos en un 20-30%, similar a la alumina en la muestra; la anortita mostro una disolución entre el 20-40%, la disolución de los silicatos se favorece a menor tamaño de la partícula, tal y como se muestra en la Figura 4.10 (a). Las principales fases metálicas disueltas son las fases de Mn y Fe, las cuales muestran una disolución del 50-60% del Mn_5O_{10} y un 80% del Fe_3O_2 , sin embargo las fases metálicas restantes como Zn y Pb presentes se contabilizaron en el rubro de otros, el cual si muestra una variación significativa en su disolución con respecto al tamaño, la disolución de estas fases, se favorece a 130 y 50 μm (Figura 4.10 (b)), y es la disolución de estas fases la que origina la anómalo velocidad de disolución de la matriz a 130 μm .

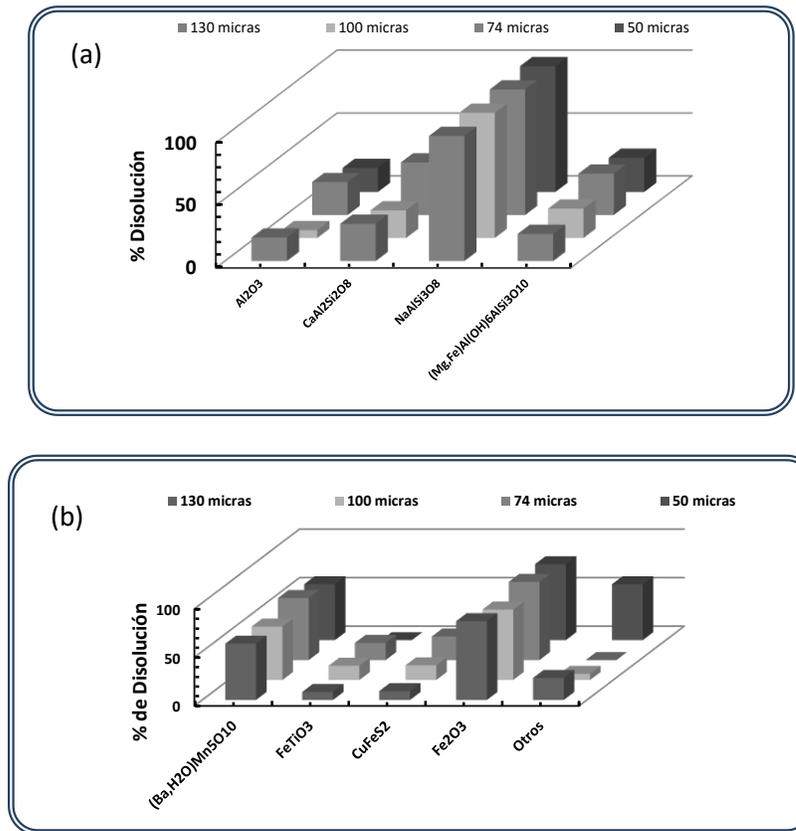


Figura 4.10. % de Disolución de las Fases Mineralógicas con la Triisopropanolamina a Distintos Tamaños de Partícula. (a) Fase de silicatos y (b) Fases metálicas

La disolución de las fases de Mn y Fe en el mineral, así como la de los otros componentes metálicos como Pb o Zn, generan la formación de fracturas en la red permitiendo la posible exposición de los valores (Figura 4.7). La extracción de estas fases metálicas, se puede llevar a cabo mediante la quelatación de los metales con el diol. El estudio de la posible complejación de dichos metales con la triisopropanolamina, se realizó mediante la formación de los quelatos con los óxidos metálicos de hierro y manganeso, en ambos casos se obtuvieron sólidos poco solubles en disolventes no polares y solubles en disolventes polares como acetona y etanol, dichos quelatos mostraron una característica hidroscópica.

La caracterización química del quelato obtenido a partir de Fe_2O_3 con la triisopropanolamina por fluorescencia de rayos-X, mostro una composición de Fe del 18%, que sugiere la relación 2:1 Diol:Fe en el quelato, observándose para esta relación una composición teórica de 13% de Fe. La caracterización por FTIR del complejo $Fe(\text{triisopropanolamina})_2$, se muestra en la Figura 4.11, así

como las vibraciones observadas se muestran en la Tabla 4.7. Las vibraciones de deformación C-N, C-O muestran un corrimiento a frecuencias menores que sugieren la quelatación del diol con el Fe.

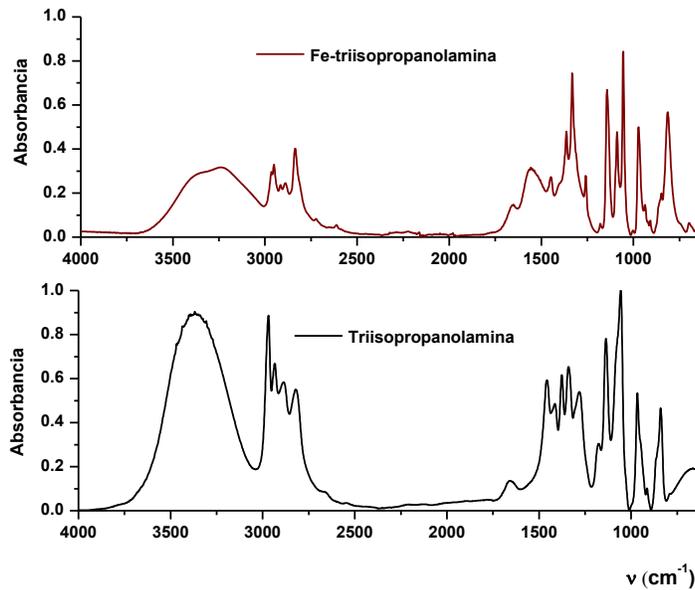
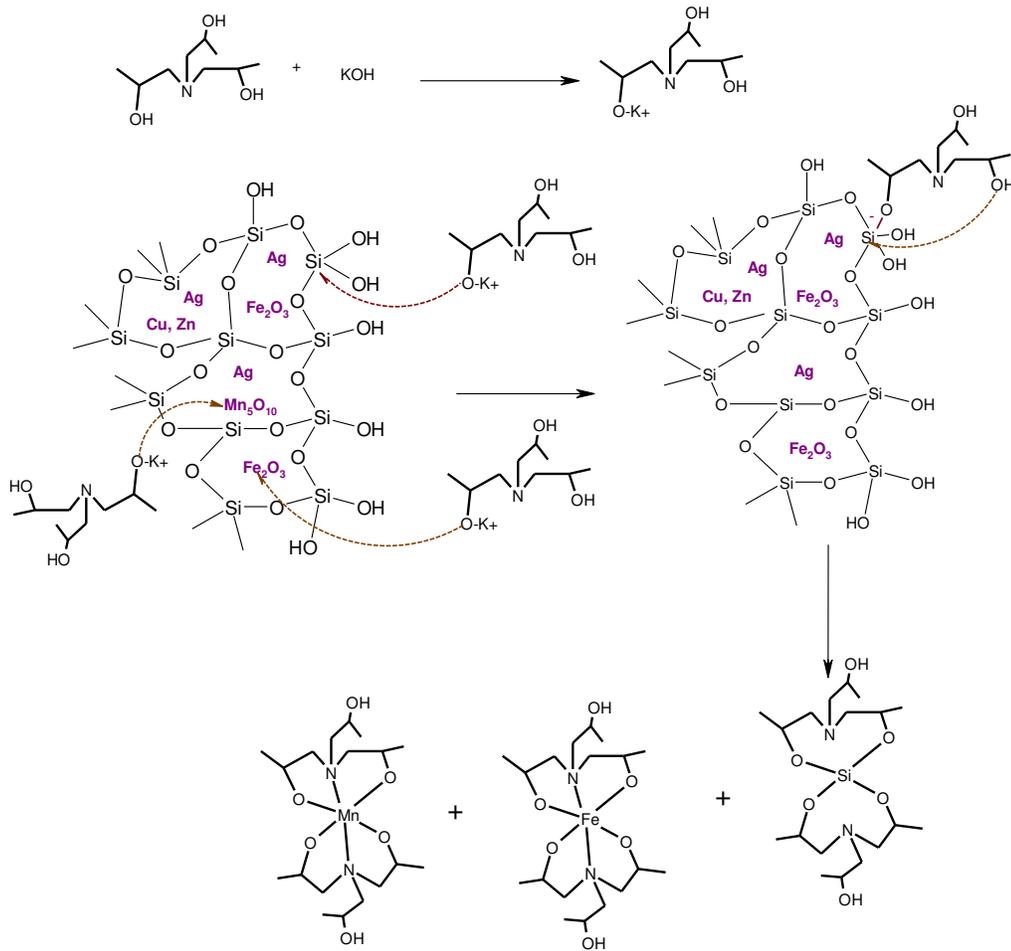


Figura 4.11. Caracterización por FTIR del complejo Fe(triisopropanolamina)₂.

Tabla 4.7. Frecuencias de vibración para el complejo Fe(triisopropanolamina)₂.

Vibración	Triisopropanolamina (cm ⁻¹)	Fe(triisopropanolamina) ₂ (cm ⁻¹)
v OH	3370.6	3247.23 (H ₂ O)
v C-H; δ C-H	2974-2820; 1463, 1375, 1340, 965, 837	2951-2833; 1555.9, 1370.8, 1331.4, 974.4, 811.5
δ O-H, H ₂ O	1657	1657
v C-N; δ C-N	1415, 1133.12	155.94, 1053
v C-O; δ C-O	1463.7, 1058	1445, 1260

En base a todos los estudios antes mencionados el posible mecanismo de la disolución de la matriz de cuarzo con la triisopropanolamina, se muestra en el Esquema 4.2, en donde se propone la formación de quelatos con las fases metálicas presentes (Fe, Mn), ocasionando fracturas en la red y la formación de los espirosilicatos y espiroaluminatranos respectivos para la disolución del Si y el Al en el sistema. La formación de quelatos de Fe y Mn con etanolaminas, ha sido ya reportada y verificado su obtención a partir de los óxidos metálicos respectivos, por lo que la formación de dichos compuestos durante el proceso de disolución de la matriz de cuarzo es factible. Estos quelatos han sido utilizados en aplicaciones catalíticas para la descomposición de H₂O₂ y la polimerización de vinilos, entre otras aplicaciones [57-59].



Esquema 4.2. Proceso de disolución de la matriz de cuarzo en minerales con plata ocluida con triisopropanolamina.

Conclusiones Generales

La cinética de disolución de la matriz de cuarzo en minerales con plata ocluida en cuarzo, con dioles, tales como la triisopropanolamina, han mostrado una dependencia de la concentración de la KOH y la relación SiO₂:Diol en el sistema, observándose para este diol en específico las mejores condiciones de disolución con un 3% de KOH y una relación SiO₂:Diol de 1:3.

El efecto del tamaño de la partícula en la disolución de la matriz, con dicho diol, mostró una mayor disolución de la matriz a menor tamaño de partícula, favoreciéndose la disolución de las fases de silicio y aluminio con el menor tamaño de esta. Los datos cinéticos fueron ajustados al modelo de núcleo sin reaccionar limitado por difusión a través de la capa de ceniza, observándose coeficientes de difusión efectiva en intervalos de 4.04×10^{-9} a 1.53×10^{-8} cm²min⁻¹ y velocidades de disolución en intervalos de 0.43-1.26mmolmin⁻¹, favoreciéndose ambos a menor tamaño de la partícula. Las partículas a 130 μm, mostraron una anómala alta velocidad de disolución y coeficiente de disolución (0.66 mmolmin⁻¹ y 1.36×10^{-8} cm²min⁻¹), esto ocasionado por la mayor disolución de las fases metálicas presentes en el mineral (Fe, Mn, Zn y Pb).

El estudio de la disolución de la matriz con dietanolamina, mostro las mejores condiciones de disolución con 1% de KOH y una relación SiO₂:Diol de 1:4, condiciones relativamente diferentes a los dioles ya antes estudiados (relaciones Si₂O:Diol de 1:3 y %KOH 3-5), estas condiciones se deben al mayor carácter básico del diol que favorece las reacciones de polimerización de este a la temperatura de reacción (220°C) y no la disolución de la matriz a relaciones bajas de SiO₂:Diol.

La comparación de los parámetros cinéticos de la disolución de la matriz de sílice con dietanolamina y los otros Dioles ya antes estudiados, así como la reconstrucción mineralógica de los minerales tratados con dichos dioles (dietanolamina, triisopropanolamina y dietilenglicol), siguieren una mayor velocidad de disolución y coeficientes de difusión efectiva a mayor carácter básico del diol. El carácter básico del diol favorece la disolución de las fases de silicio y aluminio, mientras que el carácter quelante del diol favorece la extracción de los componentes metálicos por quelatación de estos.

La formación de los quelatos de Fe y Mn con etanolaminas, tales como la etanolamina, dietanolamina y trietanolamina, ya ha sido reportada con anterioridad, por lo que la extracción de los componentes metálicos en el mineral podría ser viable con los dioles en estudio (dietanolamina, triisopropanolamina, dietilenglicol y N-fenildietanolamina). La síntesis de dichos quelatos a partir de

los óxidos metálicos y su caracterización por FTIR y RMN ^1H y ^{13}C , sugiere la extracción de dichas fases del mineral, mediante la formación de los quelatos respectivos con el diol.

Estos estudios han permitido sugerir que la disolución de la matriz se lleva a cabo mediante:

- 1) La formación de los espirosilicatos y espiroaluminatranos respectivos con el diol y el Si y Al de las fases de anortita, silicato de sodio, aluminosilicato de magnesio y alumina presentes en el mineral.
- 2) La formación de complejos metálicos tipo quelatos con el diol y las fases de Fe, Cu, Mn, Zn y Pb, presentes en el mineral.

Referencias

- 1.- Yannopoulos J.C. Treatment of Refractory Gold Ores (Chapter 5). The Extractive Metallurgy of Gold. Van Nostrand Reinhold, New York, pág.: 79-110. 1991
- 2.- Parga J. R., Carrillo F. R. *Rev. Metal. Madrid*. (1996) 32(4): 254-261.
- 3.- J. H. Coronado, M. A. Encinas, J. C. Leyva, J. L. Valenzuela, A. Valenzuela, G.T. Munive *Rev. Metal. Madrid* (2012) 48(3), 165-174. DOI 10.3989/revmetalm.1102.
- 4.- Yongbin Yang, Shiqian Liu, Bin Xu, Qian Li, Tao Jiang, Peng Lv (2015) Rare Metal Technology 2015 TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 55-62.
- 5.- D. Barrie Johnson, Chris A. du Plessis Minerals Engineering 75 (2015) 2-5. dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2014.09.024
- 6.-Metallurgy of Gold. Van Nostrand Reinhold (1991), New York, pág.: 79-110.
- 7.-Chen B., Reddy R. G. *Advances in gold and silver processing. Proc. Symp. At GOLDTech 4 SME-AIME*, (1990): 201-214.
- 8.- Petruk W. *CIM Bulletin*, (1989): 37-39
- 9.-Weir D. R., Berezowsky R. M. G. S. *Proc. Intern. Conf. on Gold. Vol 2: Extractive Metallurgy Gold. SAIMM*. (1986): 275-285.
- 10.-Marsden J., House I. The chemistry of gold extraction. (1990) Ed. Ellis Horwood Series. New York: 60-71.
- 11.-Demopoulos G. P., Papangelakis V. G. *CIM Bulletin*, (1989): 85-91.
- 12.-Deventer, J. S., Teague. A. J., Swaminathan C. **Factors Affecting the Flotation of free gold in the presence of Refractory Gold** *Proceedings of the XXI International Mineral Processing Congress (2000)*, B8a: 24-32.
- 13.-Aksoy, B. S. and B. Yarar. **Processing of Complex Ores**, Pergamon Press, N.Y, 1989.
- 14.-Iler R. K. The Chemistry of silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica, (1979), Wiley
- 15.- Laine R. M., Blohowiak K. Y., Robinson T. R. Hoppe M. L. Nardi P., Kampf J., Uhm J. *Nature* (1991) 353: 642 – 644.
- 16.-Boudin A., G. Cerveau, Chuit C., Corriu R. J. P., Reye C. *Organometallics*, (1988), 7(5): 1165–1171.
- 17.- Blohowiak K. Y., Treadwell D. R., Mueller B. L., Hoppe M. L., Jouppi S., Kansal P., Chew K. W., Scotto C. L. S., Babonneau F. *Chem. Mater.* (1994) 6(11), pág.: 2177–2192.
- 18.- Cheng H., Tamaki R., Laine R. M., Babonneau F., Chujo Y., Treadwell D. R. *J. Am. Chem. Soc.* (2000) 122: 10063-10072.

- 19.- Jitchum V., Chivin S., Wongkasemjit S., Ishida H. *Tetrahedron* (2001) 57: 3997-4003.
- 20.- Kemmitt T., Henderson W. *A Australian Journal of Chemistry*, (1998) 51(11): 1031 – 1035.
- 21.- Ma. Mercedes Salazar-Hernández; Marco Antonio Leyva-Ramírez; J. Alfredo Gutiérrez. *Polyhedron* (2009) 28: 4044–4050.
- 22.- Ma. Mercedes Salazar Hernández (2009), **Estudio de la Formación y Reactividad de Alcóxidos de Silicio Obtenidos a Partir de Sílica Gel**. Tesis de Doctorado en Química (Química Inorgánica). Universidad de Guanajuato, México. Director de tesis J. A. Gutiérrez.
- 23.- Ma. del Carmen Salazar Hernández. (2003), **Estudio de la producción de alcóxidos de silicio a partir de sílice**, Tesis de licenciatura (Ingeniero Químico). Universidad de Guanajuato, México. Director de tesis J. A. Gutiérrez.
- 24.-Rosenheim A., Raibmann B., Schendel G.; *Anorg. Chem.* (1931), 224: 251
- 25.-Flynn J. J., Boer F. P., J. Ame. Chem. Soc.** Structural studies of hexacoordinate silicon. Tris(o-phenylenedioxy) silicate (1969), 91: 5756.
- 26.-Frye C.; *J. Ame. Chem. Soc.* (1964), 86: 3170
- 27.- Corriu R., *Pure and Appl. Chem.* (1988), 60: 99
- 28.- Jiménez-Halla J. Oscar C., Robles J., Villanueva M., Cervantes J., González-García G., Salazar-Hernández M. C., Leyva-Ramírez M. A., Ramírez- Monroy A., Gutiérrez J. A. *Journal of the Mexican Chemical Society* (2006), 50: 146 - 157
- 29.- Wongkasemjit S, Laine R M, Piboonchaisit P, *Journal of Scientific Research of Chulalongkorn University* (2001) 29: 95-106.
- 30.- Piboonchaisit P, Wongkasemjit S, Laine R M, *Science Asia* (1999) 25: 113-119.
- 31.- Víctor Fernando Coronado Azuela; "Estudio de la disolución de la matriz sílice de minerales con oro ocluido con dietilenglicol", Tesis para obtener el grado de Ingeniero Metalúrgico, 2015, DEPARTAMENTO DE INGENIRÍA EN MINAS, METALURGIA Y GEOLOGÍA, DI-CGTO.
- 32.- Mariano Emmanuel Morales Ramírez; "Estudio de la disolución de la matriz silíceas con triisopropanolamina en minerales con oro y/o plata ocluida en sílica", *Tesis para obtener el grado de Ingeniero Metalúrgico*, 2017, DEPARTAMENTO DE INGENIRÍA EN MINAS, METALURGIA Y GEOLOGÍA, DI-CG.
- 33.- Joe Zhou, Bruce Jago, Chris Martin –"Establishing the process mineralogy of gold ores"- SGS Minerals, Technical Bulletin 2004-03.
34. - Adams Mike, "Gold ore processing: Project development and operations", Ed. Elsevier, 2016.
- 35.-Gasparrini Claudia. Gold and Other Precios Metals Springer-Verlang, 1er edición, Berlin, 1993.

- 36.- Chen B., Reddy R. G. Advances in gold and silver processing. Proc. Symp. At GOLDTech 4 SME-AIME, (1990): 201-214.
- 37.-Delgado Ramírez Oscar Iván, Mendoza Prada Alvaro Aléxis (2006), Activación con molienda mecánica como pretratamiento en la cianuración de minerales refractarios de oro. Tesis de Ingeniero Metalúrgico. Universidad de Santander. Bucaramanga.
- 38.- Rudolf Van Den Berg. (2000) Inhibition of the pregrobbing phenomenon in gold ores. Department of chemical engineering of the Cape Technikon. Tesis para la obtención del grado de Maestría en Ingeniería en Química.
- 39.- Shoemaker R. R. Refractory gold ore processing. Advances in gold and silver processing. Proc. Symp. At GoldTech 4. SME-AIME. Reno N. V (EE. UU) (1990):113-118.
- 40.- Holder R. Mineral processing and extractive metallurgy (Trans. Inst Min. Metall C.) (2012), 121(4):190-198.
- 41.- Van Hille R. P., Dawson E., Edward C., Harrison S. T. L. Minerals Engineering (2015), 75:110-115.
- 42.-Ngoma I. E., Ojumu T. V., Harrison S. T. L. Minerals Engineering (2015), 75:6-13.
- 43.-Mäkinen J., Bachér J., Kaartinen T., Wahlström M., Salminen J. Minerals Engineering (2015), 75: 26-31.
- 44.- Mejía-Restrepo E., Osorno-Bedoya L., Ospina Correa J. D., Márquez-Godoy M. A. Informador Técnico (Colombia) (2011), 75: 23-29.
- 45.- Barrie-Johnson D., Du Plessis Ch. A. Minerals Engineering (2015), 75: 2-5.
- 46.-Chiacchiarini P., De la Fuente V., Donati E. IV Coloquio latinoamericano de fractura y fatiga: Jornadas SAM. (2000): 39-44.
- 47.-Ospina Correa J. D., Osorno Bedoya L., Giraldo Builes J., Mejía Restrepo E., Márquez Godoy M. A. Informador Técnico (Colombia) (2011), 75: 53-65.
- 48.- Chong N., Karamanev D. G., Margaritis A. Biotechnology and bioengineering (2002), 80(3): 249-357.
- 49.-Brierley J. A. Microbiology Reviews (1990), 75: 287-299.
- 50.- Hansford G. S., Miller D. M. Microbiology Reviews (1993), 11: 175-182.
- 51.-Salinas E., Rivera I., Carrillo F. R., Patiño F., Hernández J. *Rev. Soc. Quím. Mex.* (2004), 48: 315-320.
- 52.-Marchbank A. R., Thomas K- G., Dreisinger D., Fleming Ch. **Gold recovery from refractory carbonaceous ores by pressure oxidation and thiosulfate leaching.** *United States Patent US005536297A.*

- 53.-Thomas K. G., Pieterse H. H. J. H., Williams R. A., Bolland A. W. **Gold recovery using controlled oxygen distribution pressure oxidation**. *United States Patent US005489326A*.
- 54.- Domic Mihovilovic E. M. "Hidrometalurgia fundamentos, procesos y aplicaciones" págs. 195-197.
- 55.-Brinker C. J., Scherer G. W.; **Sol Gel Science**, 1ª edición; Academic Press INC. capítulo 10. **1990**.
- 56.-Elorza-Rodriguez Enrique, Salazar-Hernández Carmen, Puy-Alquiza María Jesús, Salazar-Hernández Ma. Mercedes, "Estudio mineralógico de la disolución de la matriz silíceo en minerales con plata ocluida en silica" *Revista de Simulación y Laboratorio* **(2018)** 5(14): 12-17
- 57.-Ibrahim A. Salem "Kinetics of hydrogen peroxide decomposition with Fe(III) and Cr(III)-ethanolamines complexes sorbed on dowex-50W resin" *International Journal of Chemical Kinetics* (1995) **27(5): 499-505**.
- 58.- Gnanasundaram, P.; Kothandaraman, H. "Preparation of bis(diethanolaminatomanganate (III))" *Current Science* **(1978)** 47(23): 987-998.
- 59.-P. Gnanasundarm, H. Kothandaraman "Vinyl polymerization by a manganese (III) complex" *European Polymer Journal* **(1979)** 15(4): 399-401.