



UNIVERSIDAD  
**NACIONAL**  
DE COLOMBIA

# **Pretratamiento de un mineral de oro refractario asociado con telururos de oro y plata**

**Carlos Enrique Argumedo Jiménez**

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Minas, Departamento de Materiales y Minerales  
Medellín, Colombia  
2024



# **Pretratamiento de un mineral de oro refractario asociado con telururos de oro y plata**

**Carlos Enrique Argumedo Jiménez**

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:

**Magister en Ingeniería – Recursos Minerales**

Director (a):

Oscar Jaime Restrepo Baena

IMM, MSc. PhD

Profesor Titular

Línea de Investigación:

Metalurgia Extractiva

Grupo de Investigación:

Instituto de Minerales CIMEX

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Minas, Departamento de Materiales y Minerales

Medellín, Colombia

2024



*A mi madre por todo su apoyo.*

*“Hay hombres que luchan un día y son buenos.  
Hay otros que luchan un año y son mejores.  
Hay quienes luchan muchos años, y son muy  
buenos. Pero hay los que luchan toda la vida:  
esos son los imprescindibles.”*

*Bertolt Brecht*

## **Agradecimientos**

Al profesor Oscar Jaime Restrepo Baena por su apoyo, confianza y paciencia. Por alentarme a dar lo mejor de mí y por siempre mostrar disposición para aportar a mi formación integral.

Al Instituto de Minerales CIMEX que me permitió realizar ensayos de caracterización y pruebas experimentales en sus instalaciones. A su personal técnico que de una u otra forma apoyaron durante esta investigación.

A los profesores David Dixon y Edouard Asselin de la British Columbia University, por recibirme en sus laboratorios y facilitarme los medios para aprender distintas pruebas hidrometalúrgicas. Igualmente, a Baseer, Ronny y Francisco por su apoyo durante mi estadía en Vancouver.

A mis compañeros del grupo de posgrado, por estar siempre dispuestos a compartir su conocimiento y ayudar a sus pares.

## Resumen

El agotamiento de los minerales auríferos fáciles de tratar está haciendo crecer la necesidad de procesar depósitos de oro no convencionales que se caracterizan por la presencia de oro asociado a ciertos elementos que no permiten obtener buenas recuperaciones del metal precioso usando la cianuración convencional. Entre todos los tipos de minerales de oro refractarios, los telururos de oro-plata son bien conocidos como refractarios, pero es limitada la información sobre opciones para procesarlos.

En este trabajo se presenta la investigación de un pretratamiento propuesto para el tratamiento de un mineral de oro asociado a telururos de oro y plata. El pretratamiento propuesto se basa en el uso de ácido nítrico para oxidar los minerales que generan la refractariedad en una muestra de mineral de oro asociado a telururos proveniente de la región del Bajo Cauca.

Durante esta investigación se realizó una caracterización física y química del mineral para después proponer un tratamiento adecuado y capaz de potenciar la recuperación de oro y plata desde la muestra recibida. El tratamiento propuesto consistió en tres etapas: (i) acidificación del mineral para descomponer cualquier especie importante consumidora de ácido presente en el mineral, (ii) lixiviación atmosférica del mineral con una solución diluida de ácido nítrico (pretratamiento) para eliminar la refractariedad, y (iii) cianuración del residuo sólido del pretratamiento para recuperar el oro y la plata contenidos en el mineral.

Para estudiar el efecto de las variables del pretratamiento sobre la recuperación de oro en la cianuración post pretratamiento se estableció un diseño experimental factorial  $2^k$  y se realizó un análisis ANOVA de los resultados. Los resultados del diseño experimental mostraron que después del pretratamiento la recuperación de oro mediante cianuración convencional aumenta hasta un 30% en comparación con las cianuraciones base. Se encontró que las tres variables estudiadas del pretratamiento estaban correlacionadas positivamente con la recuperación de oro durante la cianuración del residuo sólido del

pretratamiento. Para la plata se encontró la correlación opuesta ya que el pretratamiento no mejoró la recuperación de la plata y las tres variables del pretratamiento resultaron estar correlacionadas negativamente con su recuperación. Como se esperaba, se encontró que el aumento de la recuperación de oro durante la cianuración estaba asociado con la descomposición de los telururos durante el pretratamiento.

**Palabras clave:** mineral de oro refractario, telururos, pretratamiento, ácido nítrico, lixiviación atmosférica, cianuración

## Abstract

### Pretreatment of a Refractory Gold Ore Associated with Gold and Silver Tellurides

Depletion of easy-to-treat ores is heightening the necessity for processing non-conventional gold deposits characterized by the presence of gold associated with certain elements that impede efficient recovery of the precious metals through the conventional cyanidation process. Among all types of refractory gold ores, gold-silver tellurides are well known as refractory, but limited information is available on processing options to treat them.

This work presents an investigation into a proposed pretreatment designed for the processing of a gold ore associated with gold and gold-silver tellurides. The proposed pretreatment is based in use of nitric acid to oxidize the minerals responsible of the refractoriness of a gold ore sample associated with tellurides from the Bajo Cauca region.

Physical and chemical characterization of the ore was carried out to then propose a suitable treatment capable of enhancing the gold and silver recovery from the received ore. The proposed treatment consisted of three stages: (i) acidification of the ore to decompose any major acid consumer specie present in the ore, (ii) atmospheric leaching of the ore with diluted solution of nitric acid (pretreatment) to eliminate the refractoriness, and (iii) cyanidation of the pretreatment solid residues to recover the ore's gold and silver content.

To study the effect of the pretreatment variables on the gold recovery during the post pretreatment cyanidation, a  $2^k$  factorial experimental design was established, and an ANOVA analysis of the results was carried out. The results of the  $2^k$  factorial experimental design showed that after the pretreatment gold recovery by conventional cyanidation increase up to 30% compared with base cyanidations. The three studied pretreatment variables were found to be positively correlated with gold recovery during cyanidation of the solid residue of the pretreatment. For silver, the opposite correlation was found since the pretreatment did not improve the silver recovery and the three pretreatment variables turned out to be negatively correlated with its recovery. As expected, the increase of the gold recovery during the cyanidation was found to be associated with the decomposition of the tellurides during the pretreatment.

**Keywords:** refractory gold ore, tellurides, pretreatment, nitric acid, atmospheric leaching, cyanidation



## Tabla de contenido

	Pág.
<b>Resumen .....</b>	<b>VII</b>
<b>Tabla de contenido .....</b>	<b>XI</b>
<b>Lista de figuras.....</b>	<b>XIII</b>
<b>Lista de tablas .....</b>	<b>XIV</b>
<b>Introducción .....</b>	<b>1</b>
<b>1. Generalidades del oro y de los telururos de oro y oro-plata .....</b>	<b>5</b>
1.1 Ocurrencia y asociación del oro.....	5
1.2 Minerales de oro refractario .....	6
1.3 Importancia de los telururos de oro y plata.....	8
1.4 Conclusiones parciales .....	10
<b>2. Naturaleza refractaria de los telururos de oro y plata.....</b>	<b>11</b>
2.1 Cianuración de oro .....	11
2.2 Cianuración de plata .....	13
2.3 Cianuración de telururos de oro y plata.....	14
2.3.1 Consideraciones termodinámicas .....	14
2.3.2 Consideraciones cinéticas.....	20
2.4 Conclusiones parciales .....	24
<b>3. Pretratamiento de minerales con ácido nítrico HNO<sub>3</sub>.....</b>	<b>25</b>
3.1 Uso del ácido nítrico en procesos hidrometalúrgicos.....	25
3.2 Tratamiento de minerales de oro refractario con ácido nítrico .....	28
3.3 Conclusiones parciales .....	33
<b>4. Materiales y métodos .....</b>	<b>35</b>
4.1 Materiales .....	36
4.1.1 Reactivos .....	36
4.1.2 Muestra mineral .....	37
4.2 Análisis .....	38
4.2.1 Análisis del tamaño de partícula .....	38
4.2.2 Ensayo al fuego .....	39
4.2.3 Digestión ácida .....	41
4.2.4 Fluorescencia de Rayos X (FRX).....	42
4.2.5 Difracción de rayos X (DRX) .....	42
4.3 Acidificación del concentrado mineral recibido (CMR).....	43

4.3.1	Montaje experimental .....	43
4.3.2	Método experimental .....	44
4.4	Diseño de experimentos .....	45
4.5	Pretratamiento .....	48
4.5.1	Montaje experimental .....	48
4.5.2	Método experimental .....	49
4.6	Cianuraciones .....	51
4.6.1	Montaje experimental .....	51
4.6.2	Método experimental .....	52
<b>5.</b>	<b>Resultados y discusión .....</b>	<b>53</b>
5.1	Análisis del concentrado mineral recibido (CMR) .....	53
5.1.1	Análisis del tamaño de partícula .....	53
5.1.2	Ensayo al fuego y digestión ácida en microondas del CMR .....	54
5.1.3	Fluorescencia de rayos X (FRX) del CMR .....	56
5.1.4	Difracción de rayos X (DRX) del CMR .....	57
5.1.5	Cianuración base - CMR .....	58
5.2	Acidificación del concentrado mineral recibido (CMR) .....	59
5.3	Caracterización del concentrado mineral acidificado (CMA) .....	62
5.3.1	Análisis del tamaño de partícula .....	62
5.3.2	Ensayo al fuego y digestión ácida en microondas del CMA .....	63
5.3.3	Fluorescencia de rayos X (FRX) del CMA .....	64
5.3.4	Difracción de rayos X (DRX) del CMA .....	65
5.3.5	Cianuración base - CMA .....	66
5.4	Definición del tiempo de pretratamiento .....	69
5.5	Efecto del pretratamiento en la recuperación de oro mediante la cianuración ...	70
5.6	Efecto del pretratamiento en la recuperación de plata mediante la cianuración	73
5.7	Análisis estadístico de la recuperación de oro en la cianuración post- pretratamiento .....	77
5.8	Análisis estadístico de la recuperación de plata en la cianuración post- pretratamiento .....	85
5.9	Diagrama de flujo propuesto .....	85
<b>6.</b>	<b>Conclusiones y recomendaciones .....</b>	<b>87</b>
<b>7.</b>	<b>Referencias bibliográficas .....</b>	<b>91</b>
<b>A.</b>	<b>Anexo: Consumo de ácido versus contenido de carbonatos .....</b>	<b>97</b>

## Lista de figuras

	Pág.
<b>Figura 2-1.</b> Proceso de disolución electroquímica del oro en la cianuración.....	12
<b>Figura 4-1.</b> Metodología experimental.....	36
<b>Figura 4-2.</b> Muestra mineral recibida.....	37
<b>Figura 4-3.</b> Digestor Ethos UP-EASY®.....	41
<b>Figura 4-4.</b> ICP-OES Agilent 5100®.....	41
<b>Figura 4-5.</b> Reactor para pruebas de acidificación.....	43
<b>Figura 4-6.</b> Montaje de filtración en vacío.....	44
<b>Figura 4-7.</b> Reactor para pruebas de pretratamiento.....	48
<b>Figura 4-8.</b> Banco de reactor usado para pruebas de cianuración.....	51
<b>Figura 5-1.</b> Distribución de tamaño de partícula en el CMR.....	53
<b>Figura 5-2.</b> Difractograma del CMR e identificación de minerales.....	57
<b>Figura 5-3.</b> Recuperación Au y Ag en cianuración del CMR.....	59
<b>Figura 5-4.</b> Difractogramas del CMR y residuo sólido de cada una acidificación preliminar (■ Birnesita, ● Cuarzo, ◆ Yeso, ▼ Calcita).....	60
<b>Figura 5-5.</b> Distribución de tamaño de partícula concentrado mineral recibido (CMR)....	62
<b>Figura 5-6.</b> Difractograma del CMA e identificación de minerales.....	65
<b>Figura 5-7.</b> Recuperación Au y Ag en cianuración del CMA y del CMR.....	66
<b>Figura 5-8.</b> Cianuración del CMA a diferentes concentraciones de NaCN.....	68
<b>Figura 5-9.</b> Efecto del tiempo de pretratamiento en la extracción de telurio.....	68
<b>Figura 5-10.</b> Efecto del pretratamiento en la recuperación de oro en la cianuración.....	70
<b>Figura 5-11.</b> Extracción de telurio durante el pretratamiento.....	72
<b>Figura 5-12.</b> Recuperación y pérdidas de plata durante la cianuración.....	73
<b>Figura 5-13.</b> Extracción de plata durante los pretratamientos.....	75
<b>Figura 5-14.</b> Diagrama de Pareto de efectos estandarizados para la variable de respuesta % Au recuperado ( $\alpha = 0.05$ ).....	79
<b>Figura 5-15.</b> Efectos principales para % Extracción Au.....	81
<b>Figura 5-16.</b> Gráfico de interacciones para la variable de respuesta %Au.....	82
<b>Figura 5-17.</b> Prueba de normalidad Anderson-Darling para los residuos.....	83
<b>Figura 5-18.</b> Residuos vs Orden de Observación.....	83
<b>Figura 5-19.</b> Residuos vs [HNO <sub>3</sub> ]. Variable de Respuesta %Au Extraído.....	84
<b>Figura 5-20.</b> Residuos vs Temperatura. Variable de Respuesta %Au Extraído.....	84
<b>Figura 5-21.</b> Residuos vs Agitación. Variable de Respuesta %Au Extraído.....	84
<b>Figura 5-22.</b> Flujo de procesos propuesto.....	86

## Lista de tablas

	Pág.
<b>Tabla 1-1.</b> Clasificación de minerales auríferos por tipo de refractariedad.....	6
<b>Tabla 2-1.</b> Disolución de calaverita y silvanita.....	23
<b>Tabla 4-1.</b> Reactivos utilizados.....	37
<b>Tabla 4-2.</b> Composición fundente ensayo al fuego Tipo 1.....	39
<b>Tabla 4-3.</b> Parámetros utilizados en análisis DRX.....	42
<b>Tabla 4-4.</b> Variables y niveles del diseño experimental.....	46
<b>Tabla 4-5.</b> Matriz DOE 2IV3 completamente aleatorizado con tres réplicas al centro.....	47
<b>Tabla 4-6.</b> Condiciones de pretratamientos preliminares.....	50
<b>Tabla 4-7.</b> Condiciones de pretratamiento de muestra CMR.....	50
<b>Tabla 4-8.</b> Condiciones para las cianuraciones base.....	52
<b>Tabla 5-1.</b> d80, d50 y d10 del concentrado mineral recibido (CMR).....	54
<b>Tabla 5-2.</b> Comparativo ensayo al fuego Tipo 2 y digestión ácida del CMR.....	55
<b>Tabla 5-3.</b> Resultado FRX de la muestra CMR.....	56
<b>Tabla 5-4.</b> d80, d50 y d10 del concentrado mineral acidificado (CMA).....	63
<b>Tabla 5-5.</b> Comparativo ensayo al fuego Tipo 2 y digestión ácida de muestra CMA.....	63
<b>Tabla 5-6.</b> Resultado FRX de la muestra CMA.....	64
<b>Tabla 5-7.</b> Resultados del DOE factorial 2IV3 con tres replicas al centro.....	77
<b>Tabla 5-8.</b> Tabla de efectos.....	78
<b>Tabla 5-9.</b> Análisis de varianza para el porcentaje de recuperación de oro.....	78
<b>Tabla 5-10.</b> Mejor ANOVA para el porcentaje de recuperación de oro.....	80

# Introducción

El oro es una de las materias primas o productos básicos más raros y valiosos del mundo. Este metal siempre ha sido muy apreciado por sus características especiales, por ejemplo, en la antigüedad fue valorado por su lustre y maleabilidad, dos características que lo hacían ideal para la fabricación de joyas. Ya en décadas más recientes, el oro empezó a serpreciado en otros ramos como, por ejemplo, en la industria electrónica, en la cual es considerado un metal indispensable por sus propiedades de conductividad eléctrica y poca reactividad (Adams 2016; Marsden y House 2006; Yannopoulos 1991). Lo anterior muestra la importancia que han tenido y siguen teniendo para la humanidad, el oro y los minerales que lo contienen.

De manera general, se puede decir que existen dos grupos de menas en las que se puede encontrar el oro en la naturaleza. El primer grupo está compuesto por los minerales de oro libre o “free mill”, que son aquellos minerales fáciles de procesar utilizando procesos de concentración gravimétrica o utilizando el proceso de cianuración convencional. El segundo grupo corresponde a los minerales de oro refractario, los cuales son minerales que no responden adecuadamente al proceso de cianuración y que por ende deben ser sometidos a pretratamientos previos a la cianuración o que deben ser procesados mediante otro método (piro o hidrometalúrgico) para poder recuperar el metal precioso de una manera eficiente (Yannopoulos 1991; Adams 2005; 2016; Marsden y House 2006; La Brooy, Linge, y Walker 1994).

Dentro del grupo de los minerales de oro refractario se encuentra el subgrupo de los telururos de oro y plata, los cuales son minerales en los que el oro se encuentra formando parte de la estructura química del mineral junto con el telurio, la plata u otros elementos. La naturaleza refractaria de este grupo de minerales de oro en la cianuración ha suscitado el interés de los investigadores y operarios de plantas metalúrgicas desde principios del siglo XX. Los estudios y reportes sobre el tema han mostrado que los concentrados

auríferos asociados con telururos no responden bien a la cianuración convencional y que es necesario implementar modificaciones durante la cianuración o buscar soluciones alternativas como pretratamientos que mejoren la recuperación de oro en la etapa posterior de cianuración (Hedley y Tabachnick 1968; Dorr y Bosqui 1950; Johnston 1933b; 1933a).

Dentro del amplio número de pretratamientos que han sido utilizados para procesar los minerales de oro refractario (lixiviación con ácido sulfúrico, lixiviación alcalina, bio-oxidación, inyección de ozono, lixiviación clorurada, etc.), el ácido nítrico ha demostrado ser un pretratamiento adecuado para procesar minerales de oro asociados con sulfuros como la pirita y la arsenopirita, ya que en cortos periodos de tiempo se puede lograr la descomposición total de los sulfuros. Esta efectividad del ácido nítrico parece estar asociada a su capacidad de actuar al mismo tiempo como un ácido y un oxidante fuerte (Gao et al. 2009; Pashkov et al. 2002; Fair, Schneider, y Van Weert 1987; Gus Van Weert, Fair, y Aprahamian 1988).

Con base en estos antecedentes y dado que no se encontró evidencia de investigaciones donde utilizaban ácido nítrico para el pretratamiento de minerales de oro refractario asociados con telururos, se planteó la siguiente pregunta de investigación: ¿Podría mejorarse, mediante la aplicación de un pretratamiento basado en la lixiviación de minerales con ácido nítrico, la recuperación de oro y plata en la cianuración de un mineral de oro refractario asociado con telururos de oro y plata? Para resolver la pregunta de investigación propuesta se plantearon los siguientes objetivos:

Objetivo general:

Proponer un proceso de oxidación química de minerales de oro refractario asociados con telururos, como pretratamiento para mejorar la posterior recuperación de oro y plata mediante cianuración.

Objetivos específicos:

- i. Determinar el efecto de un pretratamiento basado en la oxidación de minerales, sobre la recuperación de oro durante la cianuración de un mineral aurífero asociado a telururos.

- ii. Estudiar el efecto de un pretratamiento basado en la oxidación de minerales, sobre la recuperación de plata durante la cianuración de un mineral aurífero asociado a telururos.
- iii. Proponer un flujo de proceso para el tratamiento de un mineral auro-argentífero refractario asociado con telururos con el fin de aumentar su recuperación de oro y plata mediante cianuración.

Para cumplir estos objetivos propuestos, primero se realizó una revisión de las generalidades de los telururos y sobre la cianuración de estos minerales. Esta revisión se presenta en los primeros 3 Capítulos de este documento. En el Capítulo 1 se revisan varios aspectos de los telururos de oro y plata que permiten comprender la importancia de estos minerales. En el Capítulo 2, se estudian las reacciones que gobiernan la disolución de varios telururos de oro y oro-plata en soluciones de cianuro y el efecto que tienen algunos parámetros de la cianuración sobre el rendimiento del proceso de lixiviación. Como cierre de esta revisión, en el Capítulo 3 se presenta información relevante sobre la disolución de minerales en soluciones de ácido nítrico, como, por ejemplo, algunas ventajas y desventajas de este reactivo en el campo de la hidrometalurgia. Esta revisión general permitió entender los fundamentos fisicoquímicos del proceso que genera la refractariedad de los telururos y algunas de las consideraciones que se deben tener en cuenta a la hora de usar el ácido nítrico en un proceso de oxidación química de minerales de oro refractario.

A lo largo del Capítulo 4 se describen los materiales y métodos utilizados para la caracterización y preparación del mineral, así como los experimentos realizados para estudiar el efecto de un pretratamiento basado en la oxidación de ácido nítrico aplicado al mineral de oro refractario asociado con telururos de oro y plata. Durante el desarrollo de este trabajo de investigación se utilizó una muestra mineral proveniente de región del Bajo Cauca antioqueño (Colombia), que fue caracterizada, preparada y sometida a una serie de experimentos que consistieron en la aplicación de un pretratamiento con soluciones diluidas de ácido nítrico en una primera etapa y en la cianuración de los residuos sólidos de los pretratamientos realizados en una segunda etapa.

Por último, en el Capítulo 5 se detallan los resultados obtenidos durante la presente investigación, los cuales se dividen en tres partes.

En la primera se presentan los resultados obtenidos en la caracterización del concentrado mineral recibido (CMR) y se discute como cada uno de estos resultados influye en la definición del tratamiento escogido para procesar el concentrado mineral utilizado en esta investigación. También se discuten los resultados de las pruebas realizadas para encontrar unas condiciones de acidificación adecuadas que permitieran eliminar los minerales consumidores de ácido y altamente efervescentes identificados durante la caracterización del CMR. Finalmente, se presentan los resultados de la caracterización del concentrado mineral acidificado (CMA).

En la segunda parte se discuten los resultados de las pruebas realizadas para definir el tiempo o duración máxima de las pruebas del pretratamiento, así como las recuperaciones de oro y plata obtenidas durante las cianuraciones de los residuos sólidos de cada uno de los pretratamientos realizados. Posteriormente se muestran los resultados del análisis estadístico que se llevó a cabo para entender mejor la relación entre las variables de pretratamiento y la recuperación de oro durante la cianuración.

En la tercera parte, con base en los resultados presentados en las partes 1 y 2 del presente capítulo, se propone un diagrama de flujo de procesos que puede ser implementado para mejorar la recuperación de oro y plata desde un mineral de oro refractario asociado con telururos de oro y oro-plata.

Finalmente, en el Capítulo 6 se presentan las conclusiones producto de este trabajo investigativo y algunas recomendaciones para futuras investigaciones. Concretamente, este capítulo resume el aporte de conocimiento al área de la metalurgia extractiva del oro que se realizó con esta tesis, al estudiar un pretratamiento prometedor que permite mejorar el aprovechamiento de los recursos minerales al incrementar la recuperación de metales preciosos desde minerales de oro refractario asociados con telururos, los cuales no responden adecuadamente a la ruta de tratamiento tradicional (cianuración convencional).

# 1. Generalidades del oro y de los telururos de oro y oro-plata

## 1.1 Ocurrencia y asociación del oro

Las formas de ocurrencia más comunes del oro en la naturaleza son como pequeñas partículas oro metálico, en forma de electrum (aleación de oro y plata) o formando parte de la estructura química de minerales de oro-telurio y oro-plata-telurio (Marsden y House 2006; Yannopoulos 1991). Otras formas menos comunes de ocurrencia del oro son los compuestos y aleaciones que el oro forma con metales de transición como cobre, bismuto (maldonita  $\text{Au}_2\text{Bi}_{(s)}$ ), antimonio (aurostibnita  $\text{AuSb}_{2(s)}$ ), hierro, entre otros (Marsden y House 2006; Yannopoulos 1991).

Cuando se indaga sobre la forma de ocurrencia del oro en los depósitos minerales o en concentrados minerales producidos por el hombre en las plantas metalúrgicas, se encuentra que las partículas, aleaciones y/o compuestos de oro están inmersos dentro de una matriz compuesta por muchos otros minerales y materiales. En general, la composición de esta matriz en la que se encuentra el oro, dependerá de los procesos geológicos que ocurrieron durante la formación del depósito mineral y de los procesos de beneficio que se aplicaron al mineral extraído de la mina. Así, el oro presente en un depósito mineral o en un concentrado estará asociado siempre con diversos tipos de minerales que pueden ser, por ejemplo, del grupo de los silicatos, sulfuros, sulfatos, carbonatos, óxidos, hidróxidos, telururos; incluso el oro puede encontrarse asociado a materia carbonosa u otros tipos de material orgánico (Marsden y House 2006; Yannopoulos 1991).

Desde el punto de vista metalúrgico, la forma de ocurrencia del oro y los minerales y materiales que lo acompañan en un depósito mineral natural y en los concentrados minerales producidos por el hombre, son de interés porque cada material afectará negativa o positivamente los procesos de concentración, extracción y purificación, afectando directamente la recuperación metalúrgica final de oro que se pueda lograr.

## 1.2 Minerales de oro refractario

Desde un punto de vista metalúrgico, los minerales y concentrados que contienen oro pueden clasificarse en dos grupos que son: (i) los minerales fáciles de tratar (también conocidos como minerales “free milling” y (ii) los minerales de oro refractario.

El primer grupo se refiere a los minerales en los que se alcanzan extracciones de oro mayores al 90% utilizando cianuración convencional y un tamaño de partícula de 60-80% pasante malla 200 (75  $\mu\text{m}$ ) (La Brooy, Linge, y Walker 1994; Marsden y House 2006; Yannopoulos 1991). El segundo grupo recoge todos aquellos minerales en los que se alcanzan recuperaciones de oro menores al 90% (lo cual, también puede estar acompañado por un excesivo consumo de cianuro) y para los cuales La Brooy, Linge y Walker (1994) propusieron una clasificación en función la recuperación de oro alcanzada usando cianuración convencional (ver Tabla 1-1).

**Tabla 1-1.** Clasificación de minerales auríferos por tipo de refractariedad.

<b>Recuperación</b>	<b>Tipo de Refractariedad</b>
< 50 %	Altamente refractario
50-80 %	Moderadamente refractario
80-90 %	Levemente refractario
90-100 %	No refractario (Free Milling)

**Fuente:** Tomado de La Brooy, Linge, y Walker (1994).

Sobre el origen de la refractariedad, se sabe que existen varias condiciones mineralógicas que actúan en detrimento de la recuperación del metal precioso (Komnitsas y Pooley

1989). A continuación, se resumen brevemente las condiciones que pueden generar el comportamiento refractario en un mineral de oro (Komnitsas y Pooley 1989; La Brooy, Linge, y Walker 1994; Marsden y House 2006; Yannopoulos 1991):

- i. Cuando el oro se presenta como telururos de oro y telururos de oro-plata, los cuales son minerales poco solubles en soluciones de cianuro. Por ejemplo, minerales como la calaverita  $\text{AuTe}_{2(s)}$  o la silvanita  $\text{AuAgTe}_{4(s)}$ .
- ii. La presencia de minerales que reaccionan y consumen el oxígeno y/o el cianuro requerido para disolver las partículas o minerales de oro. Por ejemplo, cuando los concentrados contienen minerales solubles de cobre (óxidos de cobre), hierro (marcasita, pirrotita), arsénico (oropimente), antimonio (estibina), etc.
- iii. Cuando las partículas de oro están ocluidas dentro granos de otros minerales que son insolubles o poco solubles en soluciones alcalinas de cianuro. Por ejemplo, cuando las partículas de oro se encuentran ocluidas dentro de pirita, hematita, cuarzo u otros silicatos insolubles o poco solubles en soluciones de cianuro.
- iv. El oro que se presenta en tamaño submicroscópico (partículas de oro que tienen un tamaño menor a  $10 \mu\text{m}$ ) como inclusiones dentro de la estructura de otros minerales, principalmente sulfuros como arsenopirita y pirita.
- v. Presencia de una capa pasivante sobre la superficie del oro que impide su disolución. Por ejemplo, la pasivación de partículas de oro por capas de óxidos e hidróxidos de hierro.
- vi. Presencia en el mineral de algún tipo de materia carbonosa o arcilla que tiene la capacidad de absorber el oro ya disuelto en la solución de cianuración. Por ejemplo, cuando se tiene grafito en el mineral.

### 1.3 Importancia de los telururos de oro y plata

Los telururos de oro y oro-plata son los compuestos de oro más comunes y fáciles de encontrar en la naturaleza (Marsden y House 2006). Estos minerales son de gran interés económico porque en su estructura pueden contener hasta un 43.6% de oro y altos porcentajes de plata y telurio. Lo anterior se traduce en que estos minerales pueden ser utilizados simultáneamente como mena de oro, plata y telurio, permitiendo obtener un mayor beneficio económico al procesarlos efectivamente, ya que se podrían producir dos metales preciosos (Au y Ag) y como subproducto un metaloide (Te) que es altamente demandado en industrias de alta tecnología como, por ejemplo, la industria de las energías renovables para la fabricación de paneles solares (Cornwell y Hisshion 1976).

Los telururos de oro y plata se han beneficiado comercialmente en varias operaciones mineras alrededor del mundo y hoy en día se sabe que una parte considerable de las reservas de oro y plata en algunos de los depósitos auríferos más importantes a nivel mundial se presentan en dicha forma (Zhao y Pring 2019). Así, para tener una mejor idea de la importancia que han tenido y tendrán los telururos de oro y plata, se presenta un listado de las operaciones mineras y depósitos auríferos más importantes donde se han procesado estos minerales o donde se ha reportado que las reservas de oro están asociadas a ellos:

- i. Depósito Golden Mile en Kalgoorlie, Western Australia (Shackleton, Spry, y Bateman 2003): constituye un mega depósito para el cual se han reportado reservas de más de 1,457 toneladas de oro y el cual ha sido explotado por más de un siglo. Se reportó que aproximadamente el 20% de la producción de oro de este depósito corresponde al tratamiento de telururos, habiéndose identificado hasta diecinueve telururos, dentro de los cuales la calaverita y la petzita fueron los más comunes.
- ii. Depósito Emperor, Fiji, Hawai (Cook et al. 2009; Ahmad, Solomon, y Walshe 1987): depósito con 340 a 360 toneladas de oro, de las cuales entre un 10 y 50% se presentan como telururos de oro y plata. En este depósito se produjo telurio como subproducto del proceso de recuperación del oro y la plata.

- 
- iii. Depósito Cripple Creek, Colorado, USA (Kelley et al. 1998): con más de 650 toneladas de oro producidas y más de 800 toneladas de reservas, este depósito es uno de los campos auríferos más grandes en el mundo. Se ha reportado que las mineralizaciones predominantes consisten en vetas de telururos de oro de alto tenor y depósitos de bajo tenor asociados con pirita y oro diseminado.
  - iv. Depósito Sacarimb, Romania (Cook et al. 2005): depósito de 10 millones de onzas de oro con tenor promedio de 1-2 g/t, donde la mayoría del oro se presenta como telururos, siendo la especie más común en el depósito la nagyagita que es un mineral compuesto por sulfuro, plomo, antimonio, oro y telurio.
  - v. Depósitos en Xiaoqinling, China (Yang et al. 2019): en esta región de china se ha reportado la existencia de un gran número de depósitos donde la mineralización está asociada con altos contenidos de telurio.
  - vi. Depósito Sandaowanzi, provincia de Heilongjiang, noreste de China (Zhai y Liu 2014; Liu et al. 2013): se reportan reservas mayores a 25 toneladas, de las cuales, más de un 95% se presentan como telururos.
  - vii. Minas la Ye y el Limón, Antioquia, Colombia: se reporta la presencia de telururos de oro y plata (Sierra 2016).

## 1.4 Conclusiones parciales

- i. Los telururos de oro y plata son un tipo de minerales de oro por los cual existe interés económico, ya que han existido y existen operaciones mineras donde se procesan este tipo de minerales para producir metales preciosos.
- ii. Los telururos de oro y plata, además de ser menas de metales preciosos como el oro y la plata, también pueden ser menas de telurio, que es un metaloide estratégico para la fabricación de paneles solares. Esta característica debe ser considerada al momento de plantear una ruta para el tratamiento de este tipo de minerales.
- iii. En Colombia hay presencia de telururos de oro y plata, lo cual muestra la importancia de investigar tratamientos que permitan explotar el potencial que tienen este tipo de minerales como menas de oro y plata.

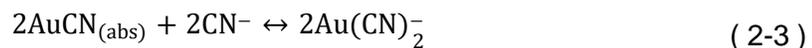
## 2. Naturaleza refractaria de los telururos de oro y plata

Para entender el comportamiento refractario de los telururos de oro y plata, se presenta a continuación una revisión de las reacciones que gobiernan la disolución del oro, la plata y de algunos telururos de oro-plata en soluciones de cianuro. También se discute la cinética de estos procesos de disolución.

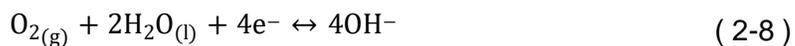
### 2.1 Cianuración de oro

La disolución de oro en soluciones de cianuro corresponde a un proceso de naturaleza electroquímica que está dado por las reacciones ( 2-1 ) a ( 2-8 ). Estas reacciones en conjunto describen la reducción del oxígeno en la zona catódica y la oxidación del oro en la zona anódica. Esquemáticamente, la Figura 2-1 muestra el proceso de disolución del oro en soluciones alcalinas de cianuro.

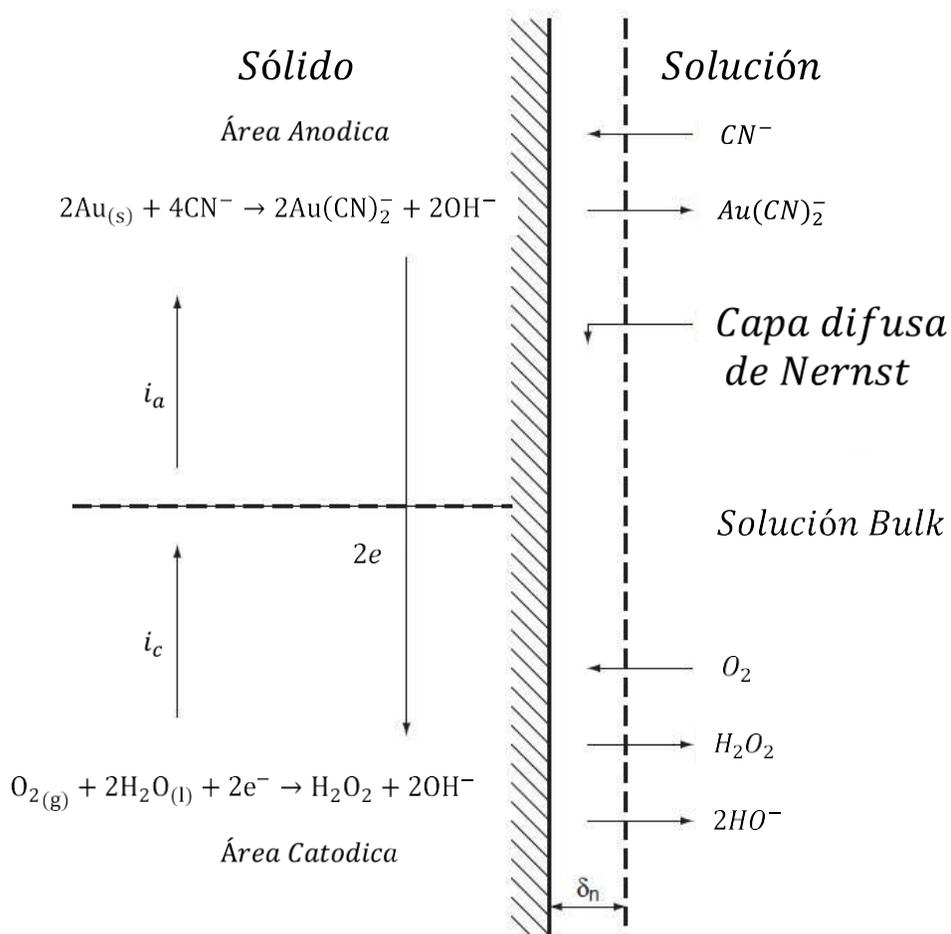
Reacciones anódicas:



Reacciones catódicas:

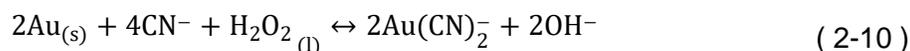
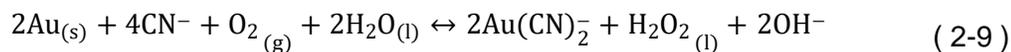


**Figura 2-1.** Proceso de disolución electroquímica del oro en la cianuración.



**Fuente:** Modificado a partir de Marsden y House (2006).

Considerando en conjunto las reacciones anódicas y catódicas que describen la disolución de oro en soluciones alcalinas de cianuro, se puede reducir el proceso a las reacciones ( 2-9 ) y ( 2-10 ):

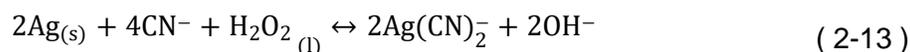
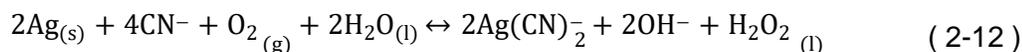


Las dos reacciones anteriores pueden ser simplificadas en la reacción ( 2-11 ) que es conocida como la reacción de Elsner y es una de las reacciones más aceptadas para describir el proceso de cianuración de oro:



## 2.2 Cianuración de plata

A diferencia del oro, que se encuentra en la naturaleza principalmente en forma metálica por ser un metal extremadamente noble, la plata, principalmente, se encuentra como un constituyente más en la estructura química de un amplio número de minerales de diverso tipo (sulfuros, telururos, haluros, sulfatos, silicatos, boratos, carbonatos, óxidos, hidróxidos, etc.). Por esta razón, la termodinámica y cinética de extracción de plata en la cianuración dependerá en primera instancia del mineral de plata que se esté cianurando. Las reacciones ( 2-12 ) a ( 2-14 ) describen los procesos que gobiernan la disolución de la plata metálica durante la cianuración (Marsden y House 2006).



## 2.3 Cianuración de telururos de oro y plata

La cianuración de telururos de oro y oro-plata ha sido estudiada muy poco debido a la ocurrencia tan especial de estos compuestos en sólo algunos depósitos minerales alrededor del mundo (ver sección 1.3).

A continuación, se presentan las reacciones propuestas para explicar el proceso de disolución de algunos telururos de oro y oro-plata en soluciones alcalinas de cianuro y también se presenta una descripción de la cinética de cianuración de estos minerales. Con base en esta revisión de la termodinámica y de la cinética de la disolución de algunos de los telururos de oro y plata más importantes, se busca entender los fenómenos que generan el comportamiento refractario de estos minerales.

### 2.3.1 Consideraciones termodinámicas

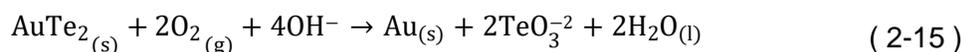
- **Telururos de oro**

Wang y Forssberg (1990) presentaron los diagramas de Pourbaix para los sistemas  $Au - Te - H_2O$  y  $Au - Te - CN$ . En estos diagramas se observó que la región de estabilidad del compuesto  $Au(CN)_2^-$  se reduce al pasar del sistema  $Au - CN$  al sistema  $Au - Te - CN$ . Lo anterior es un indicativo de que en soluciones de cianuro los telururos de oro son más estables que el oro metálico y que, por ende, la cianuración convencional puede ser un proceso inadecuado para tratar los telururos de oro.

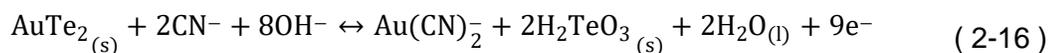
Según los diagramas de Pourbaix presentados por Wang y Forssberg (1990), los compuestos de telurio que se forman en la cianuración de la calaverita  $AuTe_{2(s)}$  son  $TeO_2(s)$ ,  $HTeO_4^-$  y  $TeO_4^{2-}$ . Es importante mencionar que en el diagrama de Pourbaix realizado por Wang y Forssberg (1990) para el sistema  $Au - Te - CN$  no se evidenció la formación de compuestos de telurio y cianuro.

Según los datos termodinámicos disponibles, los telururos de Au – Te son compuestos termodinámicamente estables con respecto a sus constituyentes elementales y por ende cualquier reacción que ocurra durante la cianuración incluirá dichos compuestos (Padmanaban, Lawson, y Fellow 1991).

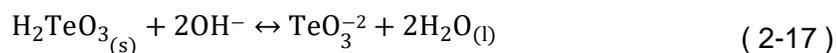
En el caso de la calaverita  $\text{AuTe}_{2(s)}$ , que es el telururo de oro más importante desde el punto de vista económico, se han propuesto diversas rutas para explicar su disolución durante la cianuración. Por ejemplo, Kakovskii, I.A. y Sorokina (1972) propusieron que la disolución estaba gobernada por la reacción ( 2-15 ), que muestra la fuerte dependencia de la disolución de este mineral con el pH y el agente oxidante:



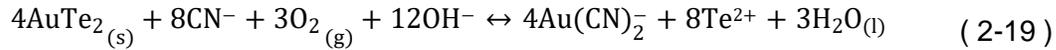
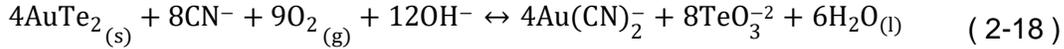
En la actualidad, una de las reacciones más aceptadas para explicar la disolución de la calaverita es la reacción ( 2-16 ), que está basada en los resultados del estudio realizado por Jayasekera (1989) sobre la disolución del  $\text{Te}_{(s)}$  y  $\text{AuTe}_{2(s)}$  en soluciones alcalinas utilizando métodos electroquímicos. En dicho estudio se presentaron varias reacciones para explicar cómo funciona la disolución anódica y catódica de la calaverita y se reportó por primera vez haber detectado la formación de una capa pasivante compuesta de  $\text{H}_2\text{TeO}_{3(s)}$ , lo cual ha sido posteriormente verificado en otros estudios (Jayasekera 1989; Jayasekera, Ritchie, and Avraamides 1991; Avraamides et al. 1992; Climo, Walting, and Van Bronswijk 2000; Nava-Alonso et al. 2017).



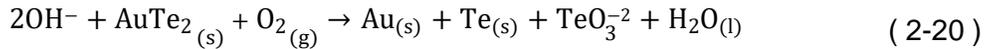
Sobre el  $\text{H}_2\text{TeO}_{3(s)}$  formado durante la disolución del  $\text{AuTe}_{2(s)}$  se ha reportado que es un compuesto escasamente soluble en soluciones alcalinas a ciertos valores de pH y que su redisolución puede estar dada por la reacción ( 2-17 ).



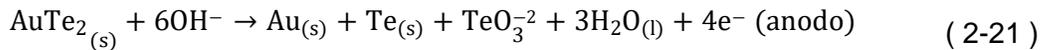
Dziurdzak, Kyle, y Dunne (1989) propusieron que, con suficiente oxígeno, la disolución de la calaverita puede seguir la ecuación ( 2-18 ), mientras que cuando hay oxígeno insuficiente la disolución puede seguir la ecuación ( 2-19 ).



Padmanaban, Lawson, y Fellow (1991) propusieron que a valores de pH en el rango de 11 a 13, la disolución de calaverita en soluciones de cianuro se da siguiendo la reacción ( 2-20 ):



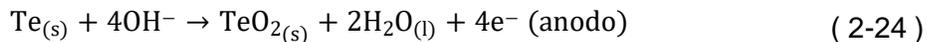
Siendo las semirreacciones ( 2-21 ) y ( 2-22 ) las asociadas al proceso.

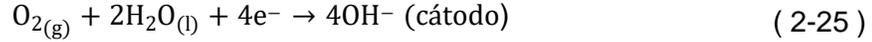


A diferencia de lo propuesto en las reacciones ( 2-15 ) a ( 2-20 ), Padmanaban, Lawson, y Fellow (1991) reportaron que los residuos de lixiviación de la calaverita pueden ser  $\text{Au}_{(s)}$ ,  $\text{Te}_{(s)}$  y  $\text{TeO}_3^{-2}$  (con pH entre 11 y 13); y que para soluciones a un pH de 14 se forma una capa pasivante de  $\text{TeO}_{2(s)}$  junto a una pequeña cantidad de  $\text{Te}_{(s)}$ . La formación del  $\text{TeO}_{2(s)}$  se da probablemente a partir del  $\text{Te}_{(s)}$  siguiendo la reacción ( 2-23 ) (Padmanaban, Lawson, y Fellow 1991; A. A. González-Ibarra, Nava-Alonso, y Uribe-Salas 2017).



Que tiene como semirreacciones las reacciones ( 2-24 ) y ( 2-25 ).

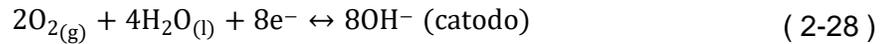
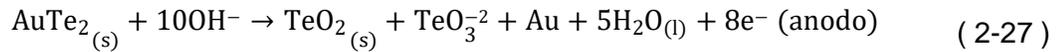




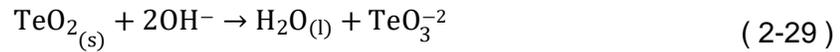
El  $\text{TeO}_2_{(\text{s})}$  (o los iones derivados de este como  $\text{HTeO}_3^-$  o  $\text{TeO}_3^-$ ) también pueden formarse directamente siguiendo la reacción ( 2-26 ) (Padmanaban, Lawson, y Fellow 1991).



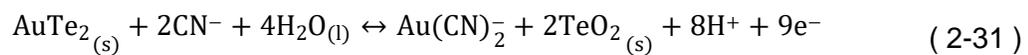
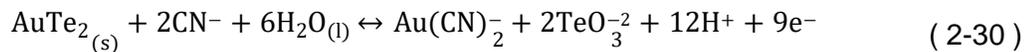
Cuyas semirreacciones están dadas por las ecuaciones ( 2-27 ) y ( 2-28 ).



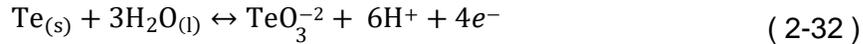
Después de formado el  $\text{TeO}_{2(\text{s})}$ , este compuesto puede solubilizarse en condiciones alcalinas siguiendo la reacción ( 2-29 ) (Padmanaban, Lawson, y Fellow 1991).



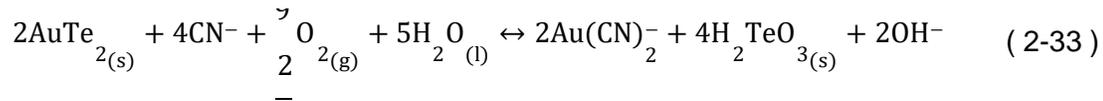
Mediante el uso de la técnica de XPS (espectroscopía fotoelectrónica de rayos X) se verificó que durante la disolución de la calaverita  $\text{AuTe}_{2(\text{s})}$  en soluciones cianuradas a pH 11.5 y 500 ppm de  $\text{NaCN}_{(\text{s})}$ , efectivamente se forma  $\text{TeO}_{2(\text{s})}$  en la superficie del mineral y que el telurio permanece en solución probablemente como  $\text{TeO}_3^{-2}$  (Deschenes et al. 2006; Ellis y Deschênes 2016; Dyer et al. 2017), este proceso se cree que se da siguiendo las reacciones ( 2-30 ) y ( 2-31 ).



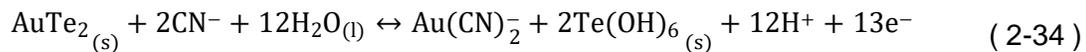
Una ruta para la formación para del  $\text{TeO}_3^{2-}$  diferente a la mostrada en la reacción ( 2-29 ), fue propuesta por Dyer et al. (2017; 2012), quienes proponen que la dificultad para disolver el  $\text{AuTe}_{2(s)}$  radica en la formación de una capa pasivante y por la dificultad de oxidar el telurio a  $\text{TeO}_3^{2-}$ , lo cual se da según la reacción ( 2-32 ).



Recientemente, se reportó que la disolución de  $\text{AuTe}_{2(s)}$  en soluciones alcalinas de cianuro también podía seguir la reacción ( 2-33 ). Esta reacción es acorde con la idea de que la disolución del telururo de oro se ve bloqueada por la formación de una capa pasivante de  $\text{H}_2\text{TeO}_3_{(s)}$  pero tiene una estequiometría diferente a la reacción ( 2-16 ) (Korolev et al. 2022).



Adicional a las especies ya mencionadas de telurio, se reportó la formación del hidróxido  $\text{Te}(\text{OH})_6_{(s)}$  en la cianuración de calaverita cuando hay altos niveles de oxígeno y nitrato de plata, una especie no reportada previamente y cuya formación se puede dar siguiendo la ecuación ( 2-34 ) (Deschenes et al. 2006).

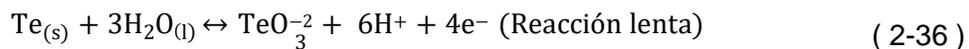
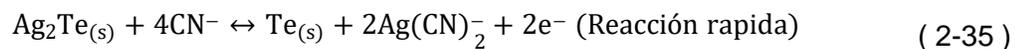


#### ▪ Telururos de plata y oro-plata

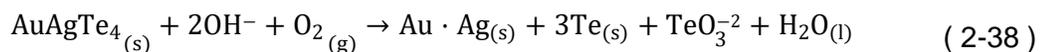
Los telururos provistos de plata más importantes son la silvanita  $\text{AuAgTe}_{4(s)}$  y la petzita  $\text{Ag}_3\text{AuTe}_{2(s)}$  por ser telururos que contiene oro y la hessita  $\text{AgTe}_{2(s)}$  por su alto porcentaje de plata. Estos telururos de plata u oro-plata se disuelven más fácil que la calaverita en soluciones alcalinas de cianuro, sin embargo, su disolución es más lenta que la del oro y la plata en estado nativo (Lu, Lawson, y Fellow 1994; A. González-Ibarra, Nava-Alonso, y Uribe-Salas 2019; A. A. González-Ibarra, Nava-Alonso, y Uribe-Salas 2017; Dyer et al. 2017; 2012; Marsden y House 2006; Wang y Forssberg 1990).

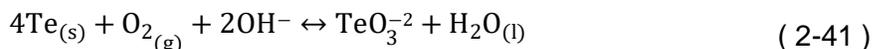
Wang y Forssberg (1990) presentaron el diagrama de estabilidad para la disolución de la hessita  $\text{AgTe}_{2(s)}$  en soluciones con y sin iones cianuro. Según el diagrama de Pourbaix presentado, la disolución de la hessita en soluciones alcalinas de cianuro es termodinámicamente factible, teniendo el compuesto  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  una región de estabilidad más pequeña en el sistema  $\text{Ag} - \text{Te} - \text{CN}$  que en el sistema  $\text{Ag} - \text{CN}$ , similar a como se reportó para la calaverita.

En el caso de la hessita  $\text{Ag}_2\text{Te}_{(s)}$ , González-Ibarra, Nava-Alonso, y Uribe-Salas (2019) mostraron que durante la cianuración de este mineral ocurren por los menos dos reacciones de oxidación consecutivas dadas por las ecuaciones ( 2-35 ) y ( 2-36 ). Dichas reacciones están acompañadas por la reacción( 2-37 ) que representa la reducción catódica de la hessita  $\text{AgTe}_{2(s)}$ .



Para la silvanita  $\text{AuAgTe}_{4(s)}$ , Lu, Lawson, y Fellow (1994) reportaron que la reacción de disolución de dicho mineral en soluciones alcalinas de cianuro estaba dada por la ecuación ( 2-38 ). Adicionalmente reportaron que las ecuaciones ( 2-39 ) a ( 2-41 ) representaban como el oro, la plata y el telurio producidos al disolverse el mineral pasaban posteriormente a estado iónico.





Al igual a como ocurre para la calaverita  $\text{AuTe}_{2(s)}$ , en la disolución de la hessita  $\text{Ag}_2\text{Te}_{(s)}$  y de la silvanita  $\text{AuAgTe}_{4(s)}$  también se observa la formación de  $\text{TeO}_3^{-2}$  que puede estar actuando como el complejo pasivante si se forma la especie intermedia  $\text{H}_2\text{TeO}_{3(s)}$  (Jayasekera 1989).

### 2.3.2 Consideraciones cinéticas

Los estudios realizados sobre la disolución de telururos de oro y plata han mostrado que este tipo de minerales no se disuelven adecuadamente en soluciones alcalinas de cianuro. Por ejemplo, Jayasekera (1989) mostró que la velocidad de disolución de  $\text{AuTe}_{2(s)}$  era hasta 25 veces menor que la del  $\text{Au}_{(s)}$  ( $0.18 \text{ mg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  vs  $5.00 \text{ mg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) en condiciones convencionales de cianuración a pH 10, 0.10 M  $\text{CN}^-$  y usando el oxígeno disuelto en el aire como oxidante.

La mayoría de los estudios realizados hasta el momento se han centrado en investigar la relación que existe entre las variables de cianuración (pH, el agente oxidante, la concentración de cianuro, etc.) y la velocidad de disolución de los telururos de oro y plata. Como resultado de lo anterior, en la actualidad se encuentra poca información sobre el mecanismo a través del cual ocurre la disolución de estos minerales. Por ejemplo, solo se encontró para la hessita  $\text{Ag}_2\text{Te}_{(s)}$  un modelo cinético publicado que logra establecer que su disolución en soluciones alcalinas de cianuro en temperaturas entre 20 y 27 °C, es un proceso controlado por la velocidad de la reacción química con una energía de activación de  $191.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ , mientras que cuando la cianuración se realiza entre 30 y 40°C, la disolución es controlada por la velocidad de difusión de los reactivos a través de una capa de producto compuesta de  $\text{Ag}_5\text{Te}_{3(s)}$ ; para este rango de temperaturas se determinó una energía de activación de  $25.2 \text{ kJ mol}^{-1}$  (A. A. González-Ibarra, Nava-Alonso, y Uribe-Salas 2017).

Así, a continuación, se presenta una breve revisión del conocimiento disponible sobre el efecto que tienen algunas de las variables más importantes de la cianuración sobre la disolución de telururos de oro y oro-plata, esto con el fin de entender el porqué del comportamiento refractario de los telururos de oro y oro-plata.

#### ▪ Efecto del pH

Jayasekera (1989) mostró que el pH utilizado en la cianuración tiene un efecto significativo sobre la disolución de  $\text{AuTe}_{2(s)}$ , pudiendo duplicar la velocidad de disolución del mineral al variar el pH de 10 a 13 usando aire como agente oxidante.

Lo anterior fue corroborado en pruebas de disolución de calaverita  $\text{AuTe}_{2(s)}$  y silvanita  $\text{AuAgTe}_{4(s)}$  realizadas por Padmanaban, Lawson, y Fellow (1991) y Lu, Lawson, Fellow (1994), en las cuales encontraron que a pH menores a 14 la recuperación de oro siempre es baja (por debajo de 5.2% en  $\text{AuTe}_{2(s)}$  y 10.7% en  $\text{AuAgTe}_{4(s)}$ ), pero aumentaba ligeramente con el incremento del pH. Por ejemplo, en soluciones de  $1.0 \text{ g L}^{-1}$  KCN, el oro en solución pasa de 2.0% a 3.2% en el caso de la calaverita y de 3.6% a 7.0% en el caso de la silvanita, solo con pasar de pH 11 a pH 14.

En el caso de la plata, se encontró un resultado similar al del oro, pues la plata en solución siempre es baja (máximo 14.8% al usar  $5.0 \text{ g L}^{-1}$  KCN y pH 14), pero aumenta ligeramente con el aumento del pH. En el caso de la  $\text{AuAgTe}_{4(s)}$  en soluciones de  $1.0 \text{ g L}^{-1}$  KCN la plata en solución pasa de 5.4% a 9.0% al aumentar el pH de 11 a 14. Un comportamiento similar se observó a otras concentraciones de cianuro.

En el caso del telurio, Jayasekera (1989) encontró que a condiciones de pH mayores a 14 la disolución del telurio incrementa. Esto ocurre porque el  $\text{H}_2\text{TeO}_{3(s)}$  es un compuesto más soluble en soluciones alcalinas y por ello dicho material se disuelve más rápido a dichas condiciones. Estos resultados son acordes con lo evidenciado en los estudios de Padmanaban, Lawson, y Fellow (1991), pues, en el caso de la calaverita en soluciones de  $1.0 \text{ g L}^{-1}$  KCN el telurio en solución pasa de 31.6% a 87.7% al pasar de un valor de pH de 11 a 14. En el caso de la silvanita, el efecto del pH sobre la disolución del telurio también

era considerable pues, en soluciones de  $1.0 \text{ g L}^{-1}$  KCN el telurio en solución pasaba de 26.1% a 62.8% al incrementar el pH de 11 a 14.

Una posible explicación propuesta por varios autores para esta baja disolución del oro y plata durante la cianuración de telururos es la pasivación de las partículas por la formación del  $\text{H}_2\text{TeO}_{3(s)}$  que es un compuesto escasamente soluble, o por la formación de una capa de  $\text{TeO}_{2(s)}$ .

En la Tabla 2-1, la cual fue construida a partir de los resultados reportados por Padmanaban, Lawson, y Fellow (1991) y Lu, Lawson, y Fellow (1994), se pueden observar los porcentajes de disolución de oro, plata y telurio durante la cianuración de  $\text{AuTe}_{2(s)}$  y  $\text{AuAgTe}_{4(s)}$  en un espectro más amplio de condiciones de pH y concentraciones de cianuro.

- **Efecto de la concentración de cianuro**

Para la disolución de la calaverita  $\text{AuTe}_{2(s)}$  y silvanita  $\text{AuAgTe}_{4(s)}$ , se ha reportado que la concentración de cianuro tiene un efecto menos significativo que el pH sobre la disolución de oro, plata o telurio. Pues a valores altos de pH se pueden alcanzar mayores velocidades de disolución del  $\text{AuTe}_{2(s)}$  incluso usando bajas concentraciones de cianuro (Padmanaban, Lawson, y Fellow 1991; Lu, Lawson, y Fellow 1994; Jayasekera 1989). De la Tabla 2-1 se puede evidenciar que para los tres metales la concentración de cianuro tiene un efecto menos significativo que el pH.

- **Efecto del agente oxidante**

Jayasekera (1989) mostró que el oxidante utilizado tiene un efecto significativo sobre la disolución de  $\text{AuTe}_{2(s)}$  en soluciones de cianuro, pudiendo duplicar la velocidad de disolución de oro al usar oxígeno como oxidante en vez de aire, a un pH de 10. Igualmente, en la Tabla 2-1 se muestran los resultados de pruebas experimentales donde se encontró que las mejores extracciones de oro y plata desde la Silvanita  $\text{AuAgTe}_{4(s)}$  se obtienen utilizando el oxígeno como agente oxidante.

**Tabla 2-1.** Disolución de calaverita y silvanita.

Concentración de Cianuro g/l	pH	Calaverita - $AuTe_2(s)$		Silvanita - $AuAgTe_4(s)$		
		% Extraído en solución		% Extraído en solución		
		Au	Te	Au	Ag	Te
0.5	10	1.5	14.0	-	-	-
	11	2.6	28.1	-	-	-
	12	2.5	30.7	-	-	-
	13	2.8	50.0	-	-	-
	13.3	2.0	88.1	-	-	-
	14	2.8	87.7	-	-	-
1.0	10	1.9	31.6	-	-	-
	11	2.0	37.7	3.6	5.4	26.1
	12	2.4	38.6	4.4	6.2	32.3
	13	3.1	43.9	5.5	7.2	55.7
	13.3	2.8	84.2	6.1	8.1	56.3
	14	3.2	87.7	7.0	9.0	62.8
2.0	10	4.0	50.9	-	-	-
	11	4.4	52.6	-	-	-
	12	4.7	49.1	4.8	6.6	42.9
	13	5.0	52.6	6.2	8.6	58.2
	13.3	4.7	79.5	-	-	-
	14	5.2	98.2	8.4	9.4	68.3
2.0 oxidante: $O_{2(g)}$	12	-	-	10.0	13.1	48.0
	13	-	-	16.0	19.5	68.5
5.0	11	-	-	5.6	7.6	42.3
	12	-	-	6.8	6.8	46.2
	13	-	-	8.8	10.7	59.6
	14	-	-	10.7	14.8	72.2

Fuente: Modificado a partir de Padmanaban, Lawson, y Fellow (1991) y Lu, Lawson, y Fellow (1994)

## 2.4 Conclusiones parciales

El tratamiento de los telururos de oro y oro-plata mediante cianuración convencional ha mostrado ser poco efectivo, ya que la velocidad de disolución de estos minerales en soluciones alcalinas de cianuro es sustancialmente menor a la del oro metálico.

La disolución de los telururos de oro y oro-plata durante la cianuración también parece estar controlada por la pasivación que generan los productos de la oxidación de los telururos, entre los cuales puede estar el  $\text{H}_2\text{TeO}_3(\text{s})$  o el  $\text{TeO}_2(\text{s})$ . Así, para lograr la extracción del oro presente en los telururos mediante cianuración se debe eliminar el telurio causante de la pasivación. Esto se puede lograr aplicando un pretratamiento que separe el oro del telurio y que permita eliminar el telurio antes de la etapa de cianuración.

Se deben realizar estudios que permitan comprobar experimentalmente la estequiometría de las reacciones, ya que se han propuesto varias rutas para la disolución de algunos telururos de oro y oro-plata en soluciones alcalinas de cianuro, pero no parece haber un consenso sobre la ruta más acertada.

Se deben realizar estudios cinéticos con especies puras que permitan obtener un modelo cinético que aclare el debate sobre por qué la disolución de los telururos de oro y plata presenta problemas. Solo se encontró una investigación donde se determinó la etapa controlante de la disolución de hessita bajo condiciones de cianuración.

## **3. Pretratamiento de minerales con ácido nítrico $\text{HNO}_3$**

### **3.1 Uso del ácido nítrico en procesos hidrometalúrgicos**

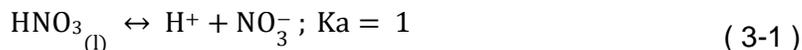
Diferentes tratamientos se han propuesto para mejorar la extracción de metales desde los minerales que los contienen. Estos tratamientos se pueden dividir grosso modo en dos grandes grupos que son: (i) los tratamientos basados en el uso de técnicas pirometalúrgicas y (ii) los tratamientos basados en técnicas hidrometalúrgicas (estando incluida la lixiviación en autoclaves y los métodos de biooxidación en este último grupo).

Los tratamientos basados en técnicas pirometalúrgicas han sido históricamente los más usados en la industria metalúrgica a la hora de tratar minerales complejos, principalmente por ser procesos bien conocidos, que operan a presiones bajas, con aire y que están asociados a reacciones rápidas que ocurren dentro de los reactores pirometalúrgicos (Komnitsas y Pooley 1989; Bas, Ghali, y Choi 2017). Sin embargo, por la creciente preocupación sobre los efectos medio ambientales generados por los procesos pirometalúrgicos se ha evidenciado un incremento en la investigación y desarrollo de tratamientos alternativos basados en la hidrometalurgia.

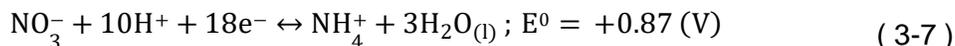
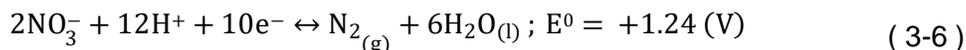
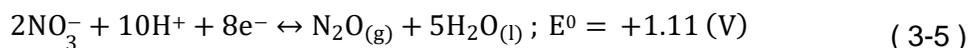
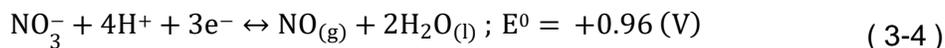
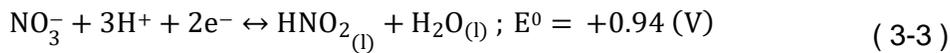
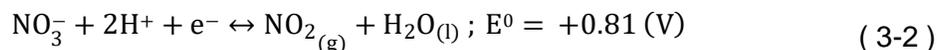
Dentro del amplio catálogo de alternativas hidrometalúrgicas se encuentra que el ácido nítrico es un compuesto acuoso que ha sido utilizado como agente oxidante en el tratamiento de diversos metales base como zinc, cobre, níquel, plomo, plata y cobalto (C. G. Anderson y Twidwell 2008; Kuzas et al. 2022; Zárate-Gutiérrez, Lapidus, y Morales 2012; D. A. Rogozhnikov, Mamyachenkov, y Anisimova 2016). El ácido nítrico también ha

sido usado durante varias décadas en la hidrometalurgia del uranio para disolver compuestos de uranio o barras fisionables de uranio gastadas (Habashi, 1999).

De forma general, la oxidación de minerales con ácido nítrico se basa en las diferentes reacciones de óxido-reducción que ocurren entre el mineral y los iones que se forman después de la disociación del ácido nítrico en el agua, según la siguiente reacción.

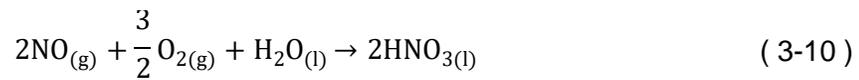


El ion nitrato  $\text{NO}_3^-$  actúa como receptor de electrones en las reacciones de óxido reducción presentadas en las ecuaciones ( 3-2 ) a ( 3-7 ). En dichas reacciones se observa que el ácido nítrico tiende un potencial de oxidación estándar alto, cuando es reducido a dióxido de nitrógeno o a iones de amonio o monóxido de nitrógeno (Nyavor 1991; Gao et al. 2009).



Sobre la regeneración de nitrógeno se ha postulado que las reacciones que tienen lugar están dadas por las ecuaciones ( 3-8 ) a ( 3-10 ) (Nyavor 1991; G Van Weert, Fair, y Schneider 1986).





Entre las características propias del ácido nítrico que lo convierten en un reactivo ideal para disolver minerales están (Gao et al. 2009; Pashkov et al. 2002; Fair, Schneider, y VanWeert 1987; Gus Van Weert, Fair, y Aprahamian 1988):

- Es un reactivo capaz de actuar simultáneamente como un ácido fuerte y como un oxidante fuerte, lo cual permite que en una solución de éste se puedan alcanzar las condiciones de Eh-pH requeridas sin ningún otro reactivo.
- Puede ser fácilmente reciclado después de oxidar los minerales, ya sea mediante la reacción con oxígeno dentro de la pulpa de lixiviación o mediante la oxidación de los gases nitrosos que se producen por fuera del reactor de lixiviación.
- A diferencia del oxígeno o el ozono, es un compuesto líquido, por lo cual la oxidación de minerales no requiere la difusión de un oxidante gaseoso a través de la interfase líquido-gas y desde la fase líquida a la superficie del mineral.
- Las reacciones que ocurren entre el ácido nítrico y los minerales son reacciones rápidas, llegando a lograr la descomposición total de éstos en cortos periodos de tiempo.

Por otra parte, entre las desventajas de la oxidación de minerales en soluciones de ácido nítrico están:

- La necesidad de recuperar los gases  $\text{NO}_{x(g)}$  producidos en las reacciones, tanto por motivos ambientales como por motivos económicos (G Van Weert, Fair, y Schneider 1986).
- Durante la oxidación de minerales sulfurados, se produce la oxidación de azufre presente en los sulfuros ( $\text{S}^{2-}$ ), generando azufre elemental (puede encapsular el oro disuelto) y sulfato. Lo anterior resulta en un incremento del consumo de ácido e

induce a la necesidad de utilizar o remover el azufre y el sulfato, elevando el costo del tratamiento de la solución y de la regeneración del ácido nítrico (Pashkov et al. 2002; Gus Van Weert, Fair, y Aprahamian 1988).

### **3.2 Tratamiento de minerales de oro refractario con ácido nítrico**

Como se mencionó anteriormente, el ácido nítrico ha sido utilizado para el tratamiento de algunos minerales, entre ellos los minerales de oro refractario y principalmente aquellos asociados con sulfuros como la pirita y la arsenopirita (G Van Weert, Fair, y Schneider 1986; Fair, Schneider, y Van Weert 1987; Gus Van Weert, Fair, y Aprahamian 1988; Nathalie et al. 2021; Beattie, Raudsepp, y Ismay 1989; Beattie y Raudsepp 1988; 1989; Kuzas et al. 2022; Gao et al. 2009; Zárate-Gutiérrez, Lapidus, y Morales 2012).

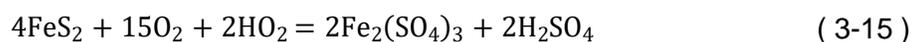
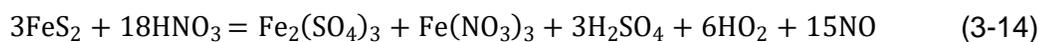
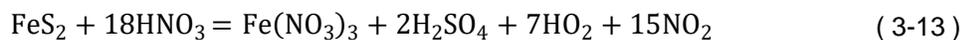
En lo referente al tratamiento de minerales de oro refractario, el ácido nítrico ha sido utilizado principalmente para tratar minerales y concentrados donde el oro está asociado con sulfuros como la pirita y la arsenopirita (Raudsepp, Peters, y Beattie 1987; Celep, Yazici, y Deveci 2017; Nathalie et al. 2021; Peters 1992). Concretamente, los procesos que han sido desarrollados y patentados para este fin son: Nitrox, Arseno, Redox, lixiviación a presión NSC (“Nitrogen Species-Catalyzed”) y el proceso HMC “Hydromet”. Dentro de las particularidades de cada uno de estos procesos se tiene:

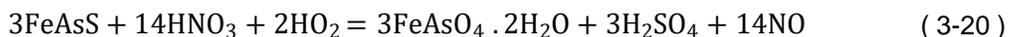
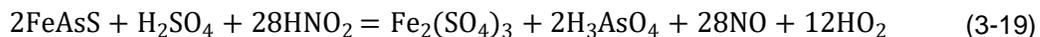
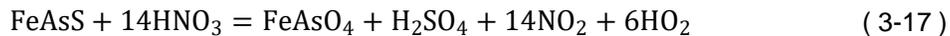
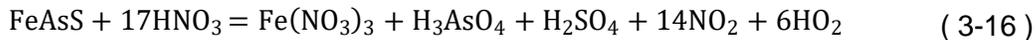
- El proceso Nitrox utiliza aire como oxidante y es un proceso que ocurre a presión atmosférica usando temperaturas menores a 105 °C. También, permite regenerar el ácido nítrico que es consumido en las reacciones de oxidación a partir de los gases nitrosos producidos (Gus Van Weert, Fair, y Aprahamian 1988; Fair, Schneider, y Van Weert 1987; G Van Weert, Fair, y Schneider 1986).
- El proceso Arseno (también llamado Redox) utiliza oxígeno presurizado como oxidante y es un proceso que puede ejecutarse a presión atmosférica para minerales con bajo contenido de sulfuros y a presiones hasta de 700 kPa para minerales con alto contenido de sulfuros. Durante la cianuración de minerales y

concentrados minerales que han sido sometidos al pretratamiento Arseno se han reportado recuperaciones de oro del orden de 90 al 95% (Beattie, Raudsepp, y Ismay 1989; Beattie y Raudsepp 1989; 1988).

- El proceso de lixiviación a presión basado en las especies de nitrógeno catalizadoras NSC utiliza el ion  $\text{NO}_2^-$  en vez del ion  $\text{NO}_3^-$  como especie inicial para la oxidación de los minerales. Es un proceso que utiliza temperaturas y presiones de operación de alrededor de 130 °C y 620 kPag respectivamente (Corby G Anderson 2013).

Todas las reacciones que gobiernan la oxidación de la piritita y la arsenopiritita en soluciones de ácido nítrico son reacciones complejas que involucran pasos intermedios y reacciones catalíticas. Para que ocurran estas reacciones se ha mostrado que el potencial de oxidación de la solución debe ser mantenido en valores superiores a 0.6 V y el pH debe estar por debajo de 1.0 (Denis A. Rogozhnikov et al. 2019; G Van Weert, Fair, y Schneider 1986). También se ha mostrado que el ácido nítrico no reacciona directamente con el mineral, sino que actúa como un agente catalizador que facilita el transporte de oxígeno hasta la superficie del mineral (Corby G Anderson 2013; Nyavor 1991). Las reacciones que tienen lugar durante la interacción entre el ácido nítrico y estos minerales están dadas por las ecuaciones ( 3-11) a ( 3-21) (Denis A. Rogozhnikov et al. 2019; G Van Weert, Fair, y Schneider 1986; Fair, Schneider, y Van Weert 1987; Beattie y Raudsepp 1989; 1988; Raudsepp, Peters, y Beattie 1987).





En diversos estudios se ha encontrado que, durante el pretratamiento de minerales de oro refractario asociados a sulfuros con ácido nítrico, la descomposición de los sulfuros puede lograrse utilizando tiempos cortos de pretratamiento del orden de 60 a 90 min (Fair, Schneider, y Van Weert 1987). El efecto de parámetros operacionales como la temperatura, concentración de ácido nítrico, velocidad de agitación, dilución y contenido de sulfuro están correlacionados de forma positiva con la descomposición de los minerales causantes de la refractariedad, es decir, cuanto mayor son los valores de estos parámetros operacionales, mayor será el porcentaje de descomposición de las fases causantes de la refractariedad (Nathalie et al. 2021; Denis A. Rogozhnikov et al. 2019). A diferencia de los parámetros ya mencionados, el tamaño de partícula del material alimentado al pretratamiento parece tener una correlación negativa respecto al porcentaje de descomposición de los sulfuros que se puede alcanzar durante el pretratamiento (Gao et al. 2009). En general, la capacidad del ácido nítrico para descomponer minerales causantes de la refractariedad es alta y esto ha sido mostrado en diferentes estudios, tales como:

- En el trabajo de Denis A. Rogozhnikov et al. (2019) se mostró que en tan solo 1 h se puede obtener una extracción del 98.10 % del hierro presente en un mineral de oro refractario asociado con pirita (29.57 % w/w) y arsenopirita (28.68 % w/w).
- Gao et al. (2009) lograron extraer cerca del 80 % del hierro presente en un concentrado mineral con alto contenido de sulfuros en tan solo 90 min utilizando

una solución con 30 % de ácido nítrico, una temperatura de 65 °C, una velocidad de agitación de 600 rpm y un tamaño de partícula del material tratado en el rango entre 74-154 µm.

- Li, Li, y Gao (2007) mostraron que puede obtenerse una conversión del 90.06 % de los sulfuros presentes en colas de cianuración utilizando las siguientes condiciones de pretratamiento con ácido nítrico: temperatura inicial 80 °C, una concentración de ácido nítrico inicial de 30 %, una dilución de 3:1 y un tiempo de reacción de 2 h.

Similar a como ocurre con el efecto de los parámetros de pretratamiento sobre la descomposición de las fases causantes de la refractariedad (sulfuros de hierro y arsénico), estos parámetros también tienen un efecto en la posterior extracción de oro mediante cianuración. Se ha encontrado que temperaturas mayores de pretratamiento favorecen la recuperación de oro durante la cianuración de los residuos de pretratamiento (Celep, Yazici, y Deveci 2017; Nathalie et al. 2021). Esto se debe a que a mayor temperatura de pretratamiento mayor descomposición de sulfuro se logra y esto conlleva a una mayor exposición de las partículas de oro, lo cual facilita el contacto entre el oro, el oxígeno y el cianuro. Específicamente se resaltan los siguientes resultados de estudios previos:

- En el trabajo de Nathalie et al. (2021) se reportó que la utilización del ácido nítrico en el pretratamiento de dos muestras minerales de oro refractario asociados principalmente con pirita, calcopirita y esfalerita se tradujo en una mejora significativa en la extracción del oro, pues se pasó recuperaciones de oro durante la cianuración por debajo de 61% a recuperaciones en el rango de 85.16 % y 95.87 %.
- Celep, Yazici, y Deveci (2017), aplicaron un pretratamiento con ácido nítrico a un mineral de plata con contenido de arsenitos de hierro y plomo; y a un mineral de oro-plata refractario con un alto contenido de pirita (32.65 % w/w), acompañado de esfalerita (5.37 % w/w) y galena (2.12 % w/w). Se encontró que después del pretratamiento la recuperación de oro mediante cianuración aumentó en un 55 % al pasar de extracciones de 45 % en 24 h de cianuración a recuperaciones de casi 100 %. En cuanto a la plata se encontró que para el mineral de plata una pequeña fracción de este metal se extrajo en el pretratamiento (<2%), mientras que para el

concentrado refractario de oro-plata ocurrieron extracciones de plata superiores al 40 %. Esta diferencia en el porcentaje de extracción de planta solubilizado en el pretratamiento de ácido nítrico se debe a que la plata, en el primer caso, se presenta como un mineral insoluble y en el otro, se presenta como una aleación con oro. Después del pretratamiento, en la cianuración se presenta una mejoría del 20 % en la extracción de plata para el mineral y del 55 % para el concentrado. Otra ventaja reportada del pretratamiento con ácido nítrico es una disminución considerable del consumo de cianuro después del pretratamiento (Corby G Anderson 2013).

- D. Li (2009) encontró que las condiciones óptimas de un proceso de oxidación con ácido nítrico que permite exponer el oro encapsulado en los sulfuros presentes en unas colas de cianuración son: temperatura de pretratamiento de 80 °C, solución al 30 % p/p de ácido nítrico, dilución S/L de 3/1 y un tiempo de pretratamiento de 2 h. Con estas condiciones se logró la descomposición del 90.06 % de la piritita presente en el mineral y la recuperación de oro fue del 92.3 %.

### 3.3 Conclusiones parciales

El ácido nítrico es un reactivo químico que ya ha sido utilizado para la disolución de diversos minerales que son menas de diferentes elementos metálicos. Incluso, se han propuesto diversos procesos para el tratamiento de minerales de oro refractario (Nitrox, Arseno, etc.). Esto hace que el ácido nítrico sea una opción válida para considerar como alternativa para el tratamiento de minerales de oro refractarios asociados con telururos de oro y plata.

Dentro de las ventajas que ofrece el ácido nítrico como agente oxidante para los telururos de oro y plata se tiene que es un compuesto que actúa como ácido y oxidante fuerte al mismo tiempo. Sin embargo, al momento de la evaluación de la factibilidad de un pretratamiento basado en el uso del ácido nítrico se deben tener en cuenta factores como la recuperación de los gases nitrosos, el tratamiento de las soluciones post pretratamiento y la disolución de los metales de interés durante el pretratamiento.

Según el diagrama de Pourbaix del telurio y de la calaverita, estos materiales se pueden llegar a solubilizar bajo condiciones altamente ácidas y oxidantes. En el caso de la plata, la extracción de este metal en soluciones de ácido nítrico parece depender de la forma en la que esté presente la plata, ya que algunas investigaciones reportan altos porcentajes de plata disuelta en la solución de ácido nítrico mientras que otros estudios reportan bajos porcentajes de extracción.



## 4. Materiales y métodos

Para el desarrollo de esta investigación se inició con la caracterización del concentrado mineral recibido (CMR). Después, este CMR fue sometido a una etapa de acidificación y el concentrado mineral acidificado (CMA) resultante fue caracterizado y utilizado junto con el CMR, en las pruebas experimentales diseñadas para evaluar el pretratamiento. Estas pruebas experimentales se dividieron en dos etapas que consistieron en:

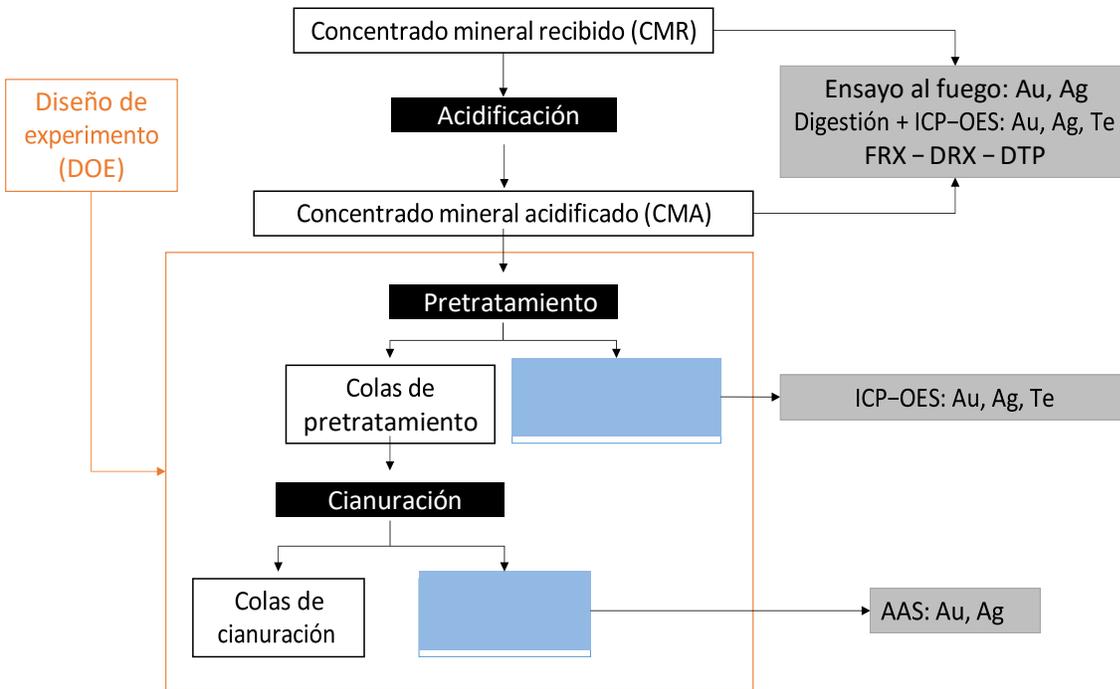
- i. Etapa 1: someter el CMA a un pretratamiento en el que se utilizó el ácido nítrico como agente oxidante.
- ii. Etapa 2: cianurar los residuos sólidos del pretratamiento mediante cianuración convencional para extraer el oro presente en el mineral.

En cada prueba experimental del pretratamiento se modificaron las variables experimentales de la etapa 1 siguiendo un diseño de experimentos, mientras que las variables de la etapa 2 permanecieron constantes. Lo anterior se hizo con el propósito de obtener información que permitiera entender el efecto que las variables de pretratamiento (Etapa 1) tienen sobre la extracción de oro y plata en la etapa posterior de cianuración donde se lixiviaron los residuos sólidos de los pretratamientos (Etapa 2).

En la Figura 4-1 se muestra esquemáticamente la metodología aplicada durante este trabajo de investigación en cada una de las pruebas experimentales del pretratamiento, indicando los procesos aplicados (acidificación, pretratamiento, cianuración), los materiales alimentados y resultantes de cada proceso (CMR, CMA, soluciones) y los análisis aplicados a cada uno de estos materiales. Durante el presente capítulo se

describen los materiales y métodos utilizados en la formulación y ejecución de las pruebas experimentales.

**Figura 4-1. Metodología experimental.**



## 4.1 Materiales

### 4.1.1 Reactivos

Todos los reactivos utilizados en este trabajo son de grado químico, analítico o de alta pureza para el análisis de metales. Ninguno de los reactivos aquí utilizados fue sometido a una purificación adicional y en todas las pruebas de pretratamiento se utilizó agua desionizada.

En la Tabla 4-1 se listan los reactivos químicos que fueron utilizados durante el desarrollo experimental de este trabajo, detallando el grado o pureza y la presentación de cada uno.

**Tabla 4-1.** Reactivos utilizados.

Reactivo	Grado/Pureza	Presentación
Fundente anachemia science	65% Pb	Sólido
Harina de trigo	Comercial	Sólido
Sílice	≥93.5%	Sólido
Carbonato de sodio	≥99%	Sólido
Borax	≥99.9%	Sólido
Litargirio	≥99%	Sólido
Ácido nítrico 65%-	Grado ACS Merck	Líquido
Ácido nítrico 65%-análisis metales traza	Grado Ultrapure VWR	Líquido
Ácido clorhídrico 36%	Grado ACS Merck	Líquido
Ácido clorhídrico 36%-análisis metales traza	Grado Ultrapure VWR	Líquido
Ácido sulfúrico 36%	ACS Merck	Líquido
Cianuro de sodio	≥95%	Sólido
Cal	Comercial	Sólido
Nitrato de plata	99.99% Merck	Sólido
Yoduro de potasio	≥ 99.5 %	Líquido

#### 4.1.2 Muestra mineral

Para el desarrollo de esta investigación se utilizó un concentrado mineral proveniente de una mina del Bajo Cauca antioqueño. Se recibieron alrededor de 10 kg de material en forma de un polvo claro, de grano fino y con una textura suave (Figura 4-2).

**Figura 4-2.** Muestra mineral recibida.

## 4.2 Análisis

Se utilizaron muestras representativas del concentrado mineral recibido (CMR) y del concentrado mineral acidificado (CMA) en diferentes pruebas de caracterización física y química. Se utilizaron muestras de 1 g para ensayos de granulometría; entre 10 y 30 g para determinar el contenido de oro y plata mediante ensayo al fuego; muestras de 5 g en análisis de composición química usando fluorescencia de rayos X (FRX); muestras de 5 g en los análisis de difracción de rayos X (DRX); muestras entre 0.5 a 1.0 g para la determinación del contenido de oro, plata y telurio por medio de digestión ácida en microondas y análisis elemental en espectroscopia de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES). Ninguno de los residuos sólidos de los pretratamientos o cianuraciones fue analizado para oro y plata por ensayo al fuego. Las soluciones de pretratamiento con ácido nítrico fueron analizadas utilizando ICP-OES para determinar telurio y por espectroscopia de absorción atómica (AAS) para determinar oro y plata; las soluciones de cianuración fueron analizadas utilizando AAS para determinar oro y plata.

### 4.2.1 Análisis del tamaño de partícula

Se determinó la distribución granulométrica del concentrado mineral antes y después de ser acidificado (CMR y CMA) utilizando un equipo Mastersizer 2000® marca Malvern Instruments. Una cantidad menor a un gramo del material se dispersó en agua. La granulometría en este equipo se determina en función del grado de difracción que sufren los rayos láseres que se hacen pasar a través de la solución compuesta por las partículas en suspensión y el medio dispersante.

## 4.2.2 Ensayo al fuego

Se realizaron varios ensayos al fuego para determinar el contenido de oro y plata en el concentrado mineral recibido antes y después de ser acidificado (CMR y CMA). Se utilizaron dos tipos de ensayo al fuego para determinar cuál mezcla de reactivos lograba minimizar las pérdidas de oro por absorción en la escoria y en la copela del proceso. En el ensayo al fuego Tipo 1 se usó una carga de fundente preparada manualmente para minerales de oro y en el ensayo al fuego Tipo 2 se usó una carga compuesta por un fundente comercial de la marca Anachemia Science®. Todos los ensayos al fuego se realizaron al menos por duplicado y en algunos casos por triplicado. La composición de la carga preparada se presenta en la Tabla 4-2.

**Tabla 4-2.** Composición fundente ensayo al fuego Tipo 1.

Componente	Gramos (g)
Muestra	25
Harina	6
Sílice	10
Carbonato de sodio	55
Bórax	20
Litargirio	40
Total	156

También se realizaron ensayos al fuego a las escorias y copelas de fundición que se obtuvieron en los ensayos al fuego de las muestras minerales. Esto se hizo para resolver el interrogante de si durante el ensayo al fuego de las muestras de CMR y CMA podían ocurrir pérdidas de oro por absorción en la escoria de fundición y la copela utilizada en la copelación. Así, para obtener muestras representativas de las copelas y escorias, estos elementos fueron pulverizados utilizando una pulverizadora de disco Tromar® y mediante cuarteo se obtuvieron las muestras para realizar los ensayos al fuego.

Es importante mencionar que respecto a la “pérdida” de oro en el ensayo al fuego de minerales de oro asociados con telururos, otros investigadores ya habían reportado que durante este ensayo parte del oro se absorbía en las escorias y copelas usadas en el proceso, causando así la subestimación de la concentración de oro de la muestra analizada (Santos-Munguía et al. 2019).

El procedimiento que se siguió para la preparación de las muestras para ensayo al fuego fue el mismo para todos los tipos de muestra (mineral, copelas y escorias pulverizadas). Inicialmente se pesó cada uno de los componentes del ensayo al fuego y después se mezcló la muestra con los otros componentes para lograr una mezcla homogénea. Esta mezcla se vertió dentro del crisol de fundición y se cubrió con una capa de bórax para evitar la pérdida de material por salpicadura y finalmente se introdujo el crisol en un horno de fundición durante 1 h. Durante este proceso de fundición se logró que el plomo presente como litargirio se redujese a plomo metálico y en dicha forma actuara como una fase colectora de los metales preciosos. Una vez extraído el fundido y depositado en una lingotera, se dejó enfriar hasta que las fases solidificaran y fuera posible separar la fase metálica (régulo metálico) de la fase vítrea (escoria) con la ayuda de un martillo. Para terminar la etapa de fundición, el regulo metálico se limpió y se recolectó la escoria para el ensayo posterior.

En la siguiente etapa del ensayo al fuego conocida como copelación, cada régulo metálico se colocó dentro de una copela nueva hecha de cemento y hueso, en el caso del ensayo al fuego Tipo 1 o dentro de una copela comercial nueva referencia 7AS de MgO en el caso del ensayo Tipo 2. El conjunto de régulo metálico y copela se llevó al horno de copelación a temperaturas en el rango de 830 a 920 °C durante 30 a 40 min. Durante el proceso de copelación se retira el plomo del régulo y se obtiene un botón metálico denominado “doré” el cual es una aleación de oro y plata. La copela se pesó y pulverizó para el ensayo posterior.

Para la cuantificación de oro del ensayo al fuego Tipo 1 se atacó el botón de oro-plata en dos pasos con ácido nítrico y con agua regia. La solución final fue diluida con agua desionizada en un balón volumétrico y posteriormente analizada en un espectrofotómetro de Absorción Atómica iCE™ 3300 de la marca Thermo Scientific. En el ensayo al fuego Tipo 2 se realizó la determinación de la ley de oro y plata por medio finalización por gravimetría utilizando una micro balanza XPR 2® de la marca Mettler Toledo.

### 4.2.3 Digestión ácida

Se realizaron digestiones en agua regia utilizando el sistema de digestión de microondas para determinar la concentración de telurio en el concentrado mineral recibido antes y después de ser acidificado (CMR y CMA), así como para verificar los resultados obtenidos en el ensayo al fuego para leyes de oro y plata. Las digestiones se realizaron en el digestor Ethos UP-EASY® de la marca Milestone y la concentración de elementos en solución fue determinada mediante un espectrómetro de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente ICP-OES 5100® de la marca Agilent, ambos equipos ubicados en el Departamento de Materiales de la Universidad de British Columbia (Figura 4-3 y Figura 4-4).

**Figura 4-3.** Digestor Ethos UP-EASY®.



**Figura 4-4.** ICP-OES Agilent 5100®.



**Fuente:** Tomado de [www.Google.com](http://www.Google.com)

Con el objetivo de verificar los resultados obtenidos en las digestiones realizadas, se envió una muestra del concentrado mineral recibido (CMR) a un laboratorio comercial.

#### 4.2.4 Fluorescencia de Rayos X (FRX)

Los análisis de fluorescencia de rayos X se realizaron con el fin de conocer la composición química del concentrado mineral recibido (CMR) y después de ser acidificado (CMA). Los análisis se realizaron en un espectrofotómetro de rayos X modelo EPSILON 1 ® de la marca Malvern Panalytical.

#### 4.2.5 Difracción de rayos X (DRX)

Se analizaron muestras mediante DRX con el objetivo de determinar las principales especies mineralógicas presentes en el concentrado mineral recibido y acidificado (CMR y CMA). Los difractogramas del concentrado mineral recibido y después de ser acidificado con varios tipos de ácido (ácido sulfúrico, ácido clorhídrico o una combinación de estos) fueron obtenidos en un equipo difractómetro Rigaku Multiflex® 2kW ubicado en el Departamento de Materiales de la Universidad de British Columbia, Canadá. Los parámetros para los análisis se resumen en la Tabla 4-3.

**Tabla 4-3.** Parámetros utilizados en análisis DRX.

Parámetro	Set-Up
Angulo $2\theta$ inicial	10°
Angulo $2\theta$ final	70°
Velocidad de escaneo	1°/minuto
Voltaje de fuente	10 kV
Tipo de fuente	Cu 1.68

Todos los difractogramas obtenidos fueron analizados utilizando el software MATCH!®.

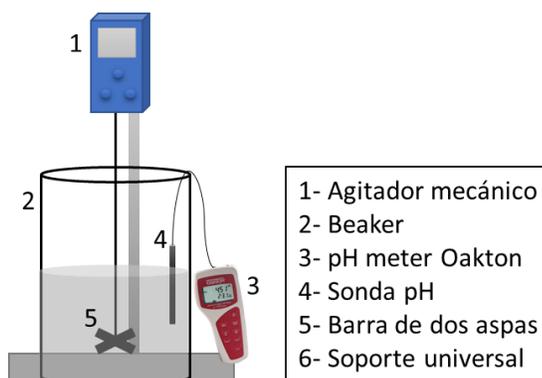
## 4.3 Acidificación del concentrado mineral recibido (CMR)

### 4.3.1 Montaje experimental

Para las pruebas de acidificación se preparó una solución ácida a la concentración requerida y se procedió a realizar la acidificación utilizando una dilución con la que se garantizara tener suficiente reactivo disponible para descomponer las especies minerales objetivo.

Todas las pruebas de acidificación se realizaron en reactores abiertos, con una temperatura ambiente de 21.6 °C y con agitación provista por un agitador mecánico acoplado a una barra de agitación de dos cuchillas. El pH se midió durante cada prueba de acidificación con un medidor de pH Oakton serie 10. El montaje para las pruebas de acidificación se muestra en la Figura 4-5.

**Figura 4-5.** Reactor para pruebas de acidificación.



Los residuos de las pruebas de acidificación se filtraron en un sistema de filtración de vacío con embudo cerámico (ver Figura 4-6) y fueron secados en un horno eléctrico.

**Figura 4-6.** Montaje de filtración en vacío.



### 4.3.2 Método experimental

#### ▪ Definición de las condiciones de acidificación

Inicialmente, se realizaron cuatro pruebas de acidificación preliminares para encontrar las condiciones que efectivamente permitieran eliminar los minerales presentes en el CMR que tuvieran la capacidad de consumir ácido nítrico en exceso durante el pretratamiento. Se probaron acidificaciones con ácido sulfúrico, ácido clorhídrico o la combinación de ellos, como se detalla a continuación:

- i. 1.0 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , L/S: 10/1.5; tiempo 6 h; lavado del residuo con una solución de HCl pH 1 y agua
- ii. 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , L/S: 4/1; tiempo 2 h; lavado del residuo con agua
- iii. 0.5 M HCl, L/S: 4/1; tiempo 2 h; lavado del residuo con agua
- iv. 0.5 M HCl, L/S: 4/1; tiempo 6 h; lavado del residuo con agua

Para estas pruebas de acidificación preliminares se usaron muestras representativas del concentrado mineral recibido (CMR) que fueron obtenidas por medio cuarteo. Los residuos de las acidificaciones preliminares se secaron en un horno a 80-70 °C durante 12 h aproximadamente. Cada uno de los residuos de las acidificaciones preliminares se analizó utilizando DRX (parámetros descritos en la Tabla 4-3) y con base en los difractogramas obtenidos se determinó cuál de las acidificaciones propuestas resultaba ser más efectiva.

#### ▪ Acidificación con solución de HCl al 0.5 M

Después de haber definido unas condiciones de acidificación efectivas, se procedió a acidificar 5 kg de concentrado mineral recibido (CMR) para tener suficiente muestra acidificada (concentrado mineral acidificado - CMA) para realizar todas las pruebas de pretratamiento y cianuración de esta investigación.

Esta acidificación se realizó utilizando el mismo montaje de la Figura 4-5. En este caso se acidificó el material en lotes de 300 g de muestra para evitar taponamiento en la etapa de filtrado, que se hizo con el montaje de filtración de vacío con embudo cerámico que se muestra en la Figura 4-6. En estas acidificaciones el material después de ser acidificado y filtrado se secó en un horno a 90 °C durante 6 h aproximadamente.

## 4.4 Diseño de experimentos

El diseño de experimentos es una metodología que permite estudiar los efectos que una o varias variables de proceso tiene sobre una o varias variables de respuesta. Se utilizó el diseño factorial por ser la herramienta más eficiente para los experimentos donde se estudian dos o más variables, ya que, con el mínimo número de experimentos permite conocer el efecto de las variables principales y de sus interacciones sobre la o las variables de respuesta estudiadas (Montgomery 2004).

Las tres variables de pretratamiento consideradas como relevantes para investigar el efecto de un pretratamiento basado en la oxidación química de minerales con ácido nítrico, sobre la extracción de oro y plata en una etapa posterior de cianuración donde se lixivian los residuos sólidos del pretratamiento, fueron:

*A*: Concentración de ácido nítrico

*B*: Temperatura

*C*: Velocidad de agitación

Para determinar el efecto de las variables del pretratamiento consideradas sobre la extracción de oro y plata en la posterior cianuración, se realizó un diseño de experimentos factorial completo  $2^3_V$  completamente aleatorizado con tres réplicas al centro (para estimar el error experimental puro). Para el experimento se tienen dos variables de respuesta que se estudiaron de forma independiente:

*X*: porcentaje de extracción de oro en la cianuración de los residuos del pretratamiento

*Y*: porcentaje de extracción de plata en la cianuración de los residuos del pretratamiento

Los valores (niveles) escogidos para estudiar las variables *A* y *B* que corresponden a la concentración de ácido nítrico y temperatura de pretratamiento, se seleccionaron con base en los valores usados en investigaciones previas donde se utilizó el ácido nítrico para el pretratamiento de minerales de oro refractario (Denis A. Rogozhnikov et al. 2019; Gao et al. 2009; Gus Van Weert, Fair, y Aprahamian 1988; Nathalie et al. 2021; Celep, Yazici, y Deveci 2017). Los valores (niveles) para la variable *C* correspondiente a velocidad de agitación, se escogieron en un rango que permitiera mantener los sólidos en suspensión y evitar salpicaduras. Las variables y niveles (valores de cada variable) estudiados se resumen en la Tabla 4-4.

**Tabla 4-4.** Variables y niveles del diseño experimental.

Variables	Niveles		
	Bajo	Base	Alto
<i>A</i> : Concentración de ácido nítrico (moles/l)	1	2	3
<i>B</i> : Temperatura (°C)	20	50	80
<i>C</i> : Velocidad de agitación (rpm)	700	900	1100

Para la generación de la matriz experimental del diseño  $2^3_V$  completamente aleatorizado con tres réplicas al centro que se planteó para realizar la investigación se utilizó el software Minitab 19®. La matriz resultante se muestra en la Tabla 4-5 y en ella se presentan tanto las variables naturales como las variables codificadas en el rango de [-1,1], siendo estas últimas calculadas según las siguientes ecuaciones:

$$x_1 = \frac{A-2}{1}$$

$$x_2 = \frac{B-50}{30}$$

$$x_3 = \frac{C-900}{200}$$

**Tabla 4-5.** Matriz DOE  $2^3_V$  completamente aleatorizado con tres réplicas al centro.

Prueba #	Variables Naturales			Variables Codificadas		
	A	B	C	$x_1$	$x_2$	$x_3$
1	1	20	700	-1	-1	-1
2	2	50	900	0	0	0
3	1	20	1100	-1	-1	1
4	1	80	1100	-1	1	1
5	2	50	900	0	0	0
6	3	80	700	1	1	-1
7	3	80	1100	1	1	1
8	3	20	1100	1	-1	1
9	2	50	900	0	0	0
10	3	20	700	1	-1	-1
11	1	80	700	-1	1	-1

**Fuente:** Elaboración propia con la ayuda del software Minitab® 19.

Como resultado del diseño factorial y su posterior análisis, fue posible formular modelos matemáticos de primer o segundo orden que estadísticamente permitieran estimar las respuestas ( $X$ ) y ( $Y$ ) basados en los datos experimentales. Los modelos están dados por las ecuaciones ( 4-1 ) y ( 4-2 ).

$$Respuesta = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j x_j + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (4-1)$$

$$Respuesta = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j x_j + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{j=1}^k \beta_{jj} x_j^2 + \varepsilon \quad (4-2)$$

Donde  $x_i$  y  $x_j$  representan las variables codificadas del experimento,  $\beta_0$  es la constante del modelo,  $\beta_j$  son los coeficientes de los términos lineales,  $\beta_{ij}$  son los coeficientes de los términos de interacción,  $\beta_{jj}$  son los coeficientes de los términos cuadráticos puros,  $\varepsilon$  es un error aleatorio con media cero y varianza  $\sigma^2$ .

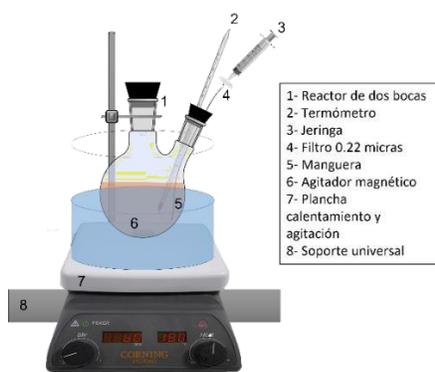
## 4.5 Pretratamiento

### 4.5.1 Montaje experimental

Para cada una de las pruebas de pretratamiento se preparó una solución ácida a la concentración requerida. Esta solución se vertió dentro del reactor de pretratamiento y se calentó hasta llegar a la temperatura deseada. Rápidamente, la muestra mineral se adicionó al reactor con la ayuda de un embudo para evitar pérdidas. Una vez que toda la muestra mineral se encontraba dentro del reactor se empezó a contabilizar el tiempo de pretratamiento.

Todas las pruebas de pretratamiento se realizaron utilizando el montaje que se muestra en la Figura 4-7. Se usaron reactores redondos con dos bocas, la temperatura se controló con un baño maría calentado en una plancha marca CORNING® y la agitación fue provista con un agitador magnético controlado por la misma plancha CORNING®. En ninguna de las pruebas se tuvo una desviación de temperatura mayor a 3 °C. Cuando fue necesario, se colectaron muestras de la solución de pretratamiento utilizando una jeringa acoplada a un microfiltro de 0.22 µm y a una manguera plástica. Igualmente, en algunas pruebas se realizaron mediciones de pH y OPR utilizando un medidor de pH marca Oakton serie 10, esto con el fin de conocer las condiciones en el seno de la solución (el equipo fue calibrado antes de cada prueba según recomendación del fabricante).

**Figura 4-7.** Reactor para pruebas de pretratamiento.



Los residuos de las pruebas de pretratamiento se filtraron en un sistema de filtración de vacío con embudo cerámico (ver Figura 4-6) y se secaron en un horno eléctrico a 90 °C durante 6 h. Durante la filtración, la torta de filtrado se lavó con suficiente agua para eliminar cualquier residuo de ácido nítrico en el material.

## 4.5.2 Método experimental

### ▪ Definición del tiempo de pretratamiento

Como en la literatura revisada no se encontró información sobre la disolución de los telururos de oro y plata en el sistema  $H_2O - HNO_3$  y se encontró que la pirita y la arsenopirita se disuelven rápidamente en soluciones de ácido nítrico, se decidió realizar dos pruebas preliminares del pretratamiento con el objetivo de tener un panorama inicial sobre la disolución de los telururos, el oro y la plata durante el pretratamiento propuesto.

Estas pruebas preliminares se corrieron por un tiempo prolongado de 6 h, esto con el fin de recolectar información suficiente que permitiera seleccionar el tiempo de pretratamiento adecuado en la aplicación del diseño de experimentos descrito en la Tabla 4-5.

Las condiciones para cada una de las pruebas preliminares se detallan en la Tabla 4-6. Estas condiciones se escogieron de acuerdo con los estudios encontrados en la literatura sobre la disolución de varios sulfuros en ácido nítrico (D. Li 2009; D.-X. Li, Li, y Gao 2007; Denis A. Rogozhnikov et al. 2019; Gao et al. 2009; Nathalie et al. 2021; Celep, Yazici, y Deveci 2017).

### ▪ Pretratamientos CMR y CMA

Después de haber definido el tiempo de pretratamiento se realizó una prueba de pretratamiento con la muestra del CMR. Esto se hizo con el propósito de tener los resultados de esta prueba como base para comparar los resultados obtenidos cuando el pretratamiento es aplicado a muestras del CMA, usando las diversas condiciones de

pretratamientos planteadas en el diseño de experimento. Las condiciones de esta prueba de se detallan en la Tabla 4-7.

**Tabla 4-6.** Condiciones de pretratamientos preliminares.

Condición	Prueba 1	Prueba 2
[HNO <sub>3</sub> ] (mol/l)	1	2
Dilución (sólido/líquido)	1/5	1/5
Temperatura (°C)	80	80
Agitación (rpm)	1100	1100
Tiempo (min)	360	360

**Tabla 4-7.** Condiciones de pretratamiento de muestra CMR.

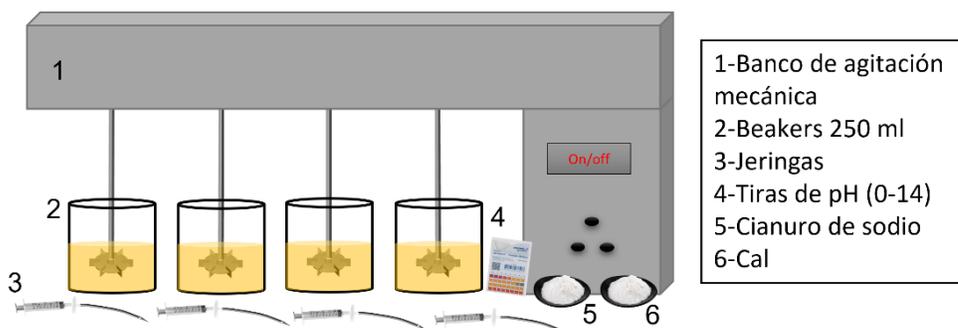
Condición	Prueba CMR
[HNO <sub>3</sub> ] (mol/l)	3
Dilución (sólido/líquido)	1/5
Temperatura (°C)	80
Agitación (rpm)	1100
Tiempo (min)	60

## 4.6 Cianuraciones

### 4.6.1 Montaje experimental

Todas las pruebas de cianuración se realizaron en reactores abiertos (beakers), a temperatura ambiente. La agitación fue provista por un banco de agitación mecánica con agitadores con hélices de 6 aspas. El montaje experimental de las pruebas de cianuración se presenta en la Figura 4-8. Para cada cianuración se adicionó la cantidad de agua desionizada requerida según la cantidad de muestra y dilución a utilizar. Posteriormente se ajustó el pH con cal al valor deseado, para finalmente, adicionar la cantidad de cianuro requerida para la prueba.

**Figura 4-8.** Banco de reactor usado para pruebas de cianuración.



Durante las pruebas de cianuración se midió, cada determinado tiempo (1, 2, 4, 8, 12 o 24 h) el pH con cinta indicadora y se determinó la cantidad cianuro presente usando titulación con nitrato de plata. Cuando fue necesario se adicionó cal para corregir el pH o cianuro de sodio para mantener la concentración deseada. En los mismos tiempos en que se reguló el pH y la concentración de cianuro, también se colectaron muestras de la solución de cianuración con la ayuda de una jeringa acoplada a un microfiltro de 0.22  $\mu\text{m}$  y a una manguera. Estas muestras fueron analizadas posteriormente usando espectroscopia de absorción atómica (AAS) para determinar la concentración de oro y plata presente y así mismo los porcentajes de recuperación de cada uno de estos metales.

## 4.6.2 Método experimental

### ▪ Cianuraciones base

El CMR y el CMA fueron sometidos a pruebas de cianuración base para determinar la extracción de oro que se podía obtener sin ningún pretratamiento en una cianuración convencional y así corroborar el comportamiento refractario del CMR y el CMA. Las condiciones utilizadas en las cianuraciones base se muestran en la Tabla 4-8.

**Tabla 4-8.** Condiciones para las cianuraciones base.

Condición	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3	Prueba 4
Material	CMR	CMA	CMA	CMA
Muestra (g)	60	60	60	60
NaCN (g/l)	1	1	2	3
pH	11	11	11	11
Dilución (sólido/líquido)	1/3	1/3	1/3	1/3
Agitación (rpm)	420	420	420	420
Tiempo (h)	24	24	24	24

Los resultados de las cianuraciones base se tomaron como referencia para comparar los resultados obtenidos en las cianuraciones de los residuos sólidos de cada uno de los pretratamientos listados en la Tabla 4-5.

### ▪ Cianuraciones de los residuos de pretratamientos

Las cianuraciones de los residuos de cada uno de los pretratamientos descritos en la Tabla 4-5 se realizaron a las mismas condiciones a las que se realizaron las Pruebas 1 y 2 de la tabla Tabla 4-8, la única diferencia es que en estas cianuraciones se utilizó la cantidad de material que se obtuvo después de realizar cada pretratamiento y no 60 g como en las Pruebas 1 y 2 de la Tabla 4-8.

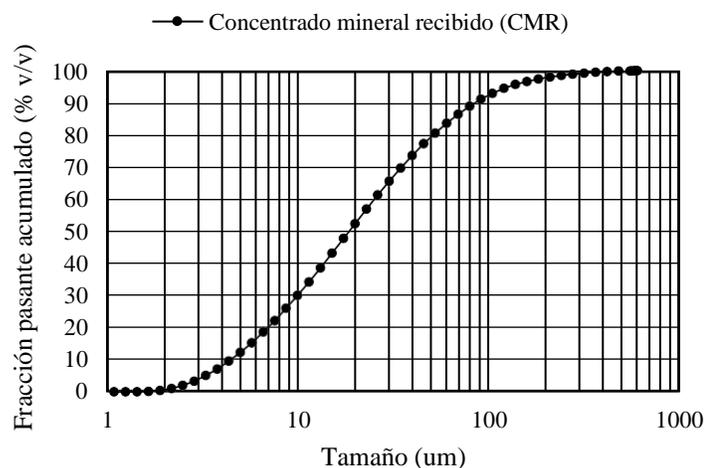
## 5. Resultados y discusión

### 5.1 Análisis del concentrado mineral recibido (CMR)

#### 5.1.1 Análisis del tamaño de partícula

En la Figura 5-1 se presenta la distribución de tamaños de partícula (DTP) obtenida para el CMR. A partir de la DTP se pudo concluir que más de un 80 % de las partículas tiene un tamaño menor a 53  $\mu\text{m}$ , algo que se esperaba ya que el CMR correspondía a un concentrado de flotación. Gracias a esta granulometría fina del CMR, no fue necesario hacer una reducción adicional del tamaño del mineral. En la Tabla 5-1 se muestran algunos parámetros granulométricos de la distribución de tamaños de partícula del CMR.

**Figura 5-1.** Distribución de tamaño de partícula en el CMR.



**Tabla 5-1.** d80, d50 y d10 del concentrado mineral recibido (CMR).

Parámetro	Tamaño ( $\mu\text{m}$ )
d10	4.47
d20	6.98
d50	18.61
d80	51.17
d90	84.71

### 5.1.2 Ensayo al fuego y digestión ácida en microondas del CMR

Los ensayos al fuego realizados para determinar la cantidad de oro y plata presentes en el concentrado mineral recibido (CMR) mostraron que este material tiene un tenor de oro de 10.96 g/t (según el ensayo Tipo 1) y 24.86 g/t (según el ensayo Tipo 2). Así, el resultado del ensayo al fuego Tipo 1 resultó ser de 13.90 g/t de oro menor al resultado del ensayo Tipo 2.

Esta diferencia entre los tenores de oro determinados en cada uno de los tipos de ensayo al fuego utilizados se explica porque en el ensayo Tipo 1 se presentaron pérdidas de oro por absorción en las escorias de fundición y en las copelas utilizadas. Este fenómeno de absorción de oro en las escorias y copelas del ensayo al fuego ya se había reportado para otros minerales de oro asociados con telururos (Santos-Munguía et al. 2019). Para este caso particular, las pérdidas de oro registradas en el ensayo al fuego Tipo 1 pudieron presentarse por las siguientes razones:

- i. El fundente utilizado en el ensayo al fuego Tipo 1 tiene un 35 % menos de litargirio que el fundente del ensayo Tipo 2. Esto hizo que la capacidad para coleccionar metales del ensayo Tipo 1 fuese menor a la del ensayo Tipo 2 y que, por ende, en el ensayo Tipo 1 se favorecieron las pérdidas del oro en las escorias y copelas.
- ii. En el ensayo al fuego Tipo 1 se utilizaron copelas fabricadas artesanalmente con cemento y hueso, las cuales son más porosas que las copelas de MgO usadas en el ensayo Tipo 2. La mayor porosidad de las copelas del ensayo Tipo 1 pudo haber favorecido la absorción de metales en las copelas, pues se sabe que la presencia de telurio en el ensayo al fuego hace que baje la tensión superficial de la aleación

oro-plata-plomo facilitando que estos metales sean absorbidos en las copelas (Santos-Munguía et al. 2019).

Con base en lo anterior, los resultados del ensayo al fuego al fuego Tipo 1 fueron descartados y los resultados del ensayo Tipo 2 para oro y plata fueron verificados mediante digestiones ácidas utilizando un digestor microondas Ethos UP-EASY® y análisis elemental en ICP-OES. La Tabla 5-2 muestra un comparativo entre los resultados obtenidos para el oro y la plata mediante el ensayo al fuego Tipo 2 y el método de digestión ácida.

**Tabla 5-2.** Comparativo ensayo al fuego Tipo 2 y digestión ácida del CMR.

<b>C. Mineral Recibido</b>	
<b>Ensayo al Fuego Tipo 2</b>	
<b>Au (g/t)</b>	<b>Ag (g/t)</b>
24.860	53.575
<b>Digestión Ácida</b>	
<b>Au (g/t)</b>	<b>Ag (g/t)</b>
23.429	53.644
<b>Diferencia (%)</b>	
5.76	0.13

La Tabla 5-2 muestra que la concentración de oro reportada por el ensayo al fuego es un 5.76 % mayor que la determinada por digestión ácida y que la concentración de plata reportada la digestión ácida es un 0.13 % mayor a la determinada por ensayo al fuego. Lo anterior se puede explicar si se tiene en cuenta que:

- i. La digestión en microondas con agua regia puede que no haya sido capaz de solubilizar todo el oro presente en la muestra, ya que este método de digestión es incapaz de solubilizar el oro encapsulado en fases minerales insolubles en ácidos, como la sílice.
- ii. El método de ensayo al fuego puede arrojar valores menores de plata debido a la pérdida de plata que pudo haber ocurrido en la etapa de copelación por volatilización.

Considerando lo anterior y dada la poca diferencia entre los resultados del ensayo al fuego Tipo 2 y la digestión ácida, se tomaron los valores arrojados por el ensayo al fuego Tipo 2 como las concentraciones reales de oro y plata en el CMR.

En el caso del telurio, los análisis realizados mediante digestiones ácidas en un digestor microondas Ethos UP-EASY® y análisis elemental en un ICP-OES, arrojaron que el concentrado mineral recibido (CMR) tiene una concentración de 66.17 ppm de telurio. Este resultado es muy cercano al valor de 0.006 % reportado para una muestra de CMR que fue enviada al laboratorio externo.

### 5.1.3 Fluorescencia de rayos X (FRX) del CMR

La Tabla 5-3 presenta los resultados del análisis FRX realizado al concentrado mineral recibido (CMR). Se observa que los principales elementos encontrados en el CMR fueron silicio, aluminio, hierro, calcio y magnesio (cada elemento es reportado como su óxido más estable). Estos resultados indican la posible presencia de minerales como el cuarzo, aluminosilicatos, óxidos de hierro-calcio-magnesio o carbonatos de calcio o magnesio. El hierro reportado en la Tabla 5-3 también podría estar asociado a minerales como la pirita, un mineral que visualmente fue detectado después de realizar concentración del mineral por gravimetría en batea.

**Tabla 5-3.** Resultado FRX de la muestra CMR.

Elemento	Concentración (%)	Elemento	Concentración (%)
<b>MgO</b>	4.51	<b>MnO</b>	0.12
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	11.29	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	7.78
<b>SiO<sub>2</sub></b>	55.01	<b>Ag<sub>2</sub>O</b>	0.11
<b>SO<sub>3</sub></b>	1.43	<b>TeO<sub>2</sub></b>	0.01
<b>K<sub>2</sub>O</b>	1.09	<b>PbO</b>	0.05
<b>CaO</b>	5.79	<b>Au</b>	0.002
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.38	<b>Otros</b>	12.35

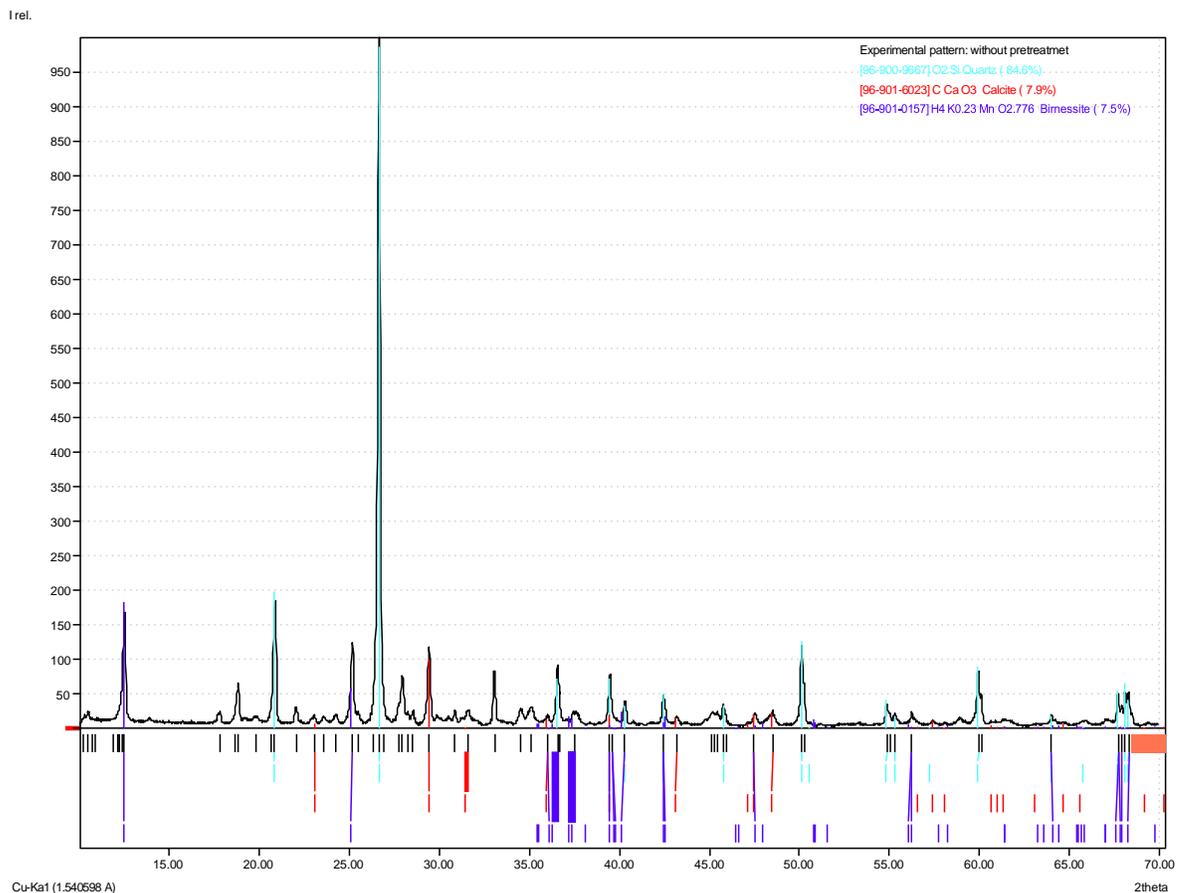
En el CMR también se encontraron elementos asociados con los telururos como el telurio, el plomo, la plata y el oro. Este resultado se esperaba, pues estos elementos son comunes

en el tipo de mineralización que se reportó para la mina que proporcionó el concentrado mineral (Sierra 2016).

### 5.1.4 Difracción de rayos X (DRX) del CMR

La Figura 5-2 muestra el difractograma obtenido mediante DRX para el concentrado mineral recibido (CMR) y la identificación de fases realizada. Se lograron identificar dos fases principales, el cuarzo y la calcita. La tercera fase identificada es un óxido hidratado de sodio, calcio y manganeso llamado birnesita.

**Figura 5-2.** Difractograma del CMR e identificación de minerales.



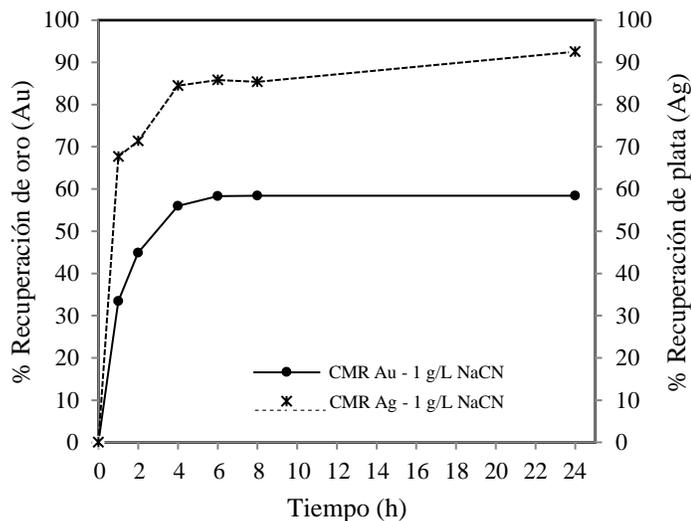
Como se ve en la Figura 5-2, los picos de la muestra se ajustaron a los picos característicos del cuarzo ubicados en los valores  $2\theta$  de  $19.8^\circ$ ,  $26.64^\circ$ ,  $36.56^\circ$ ,  $39.47^\circ$  y  $50.13^\circ$ . En el caso

de las otras dos especies identificadas, los picos característicos ajustaron en las abscisas  $2\theta$  iguales a  $23.05^\circ$ ,  $29.42^\circ$ ,  $47.48^\circ$ ,  $48.51^\circ$  para la calcita y  $12.50^\circ$ ,  $25.16^\circ$  para la birnesita.

### **5.1.5 Cianuración base - CMR**

El concentrado mineral recibido (CMR) fue sometido a una prueba de cianuración usando condiciones similares a las utilizadas en el tratamiento de minerales auríferos provenientes de vetas en el departamento de Antioquia. Las condiciones utilizadas en la cianuración base del CMR se detallan en la Tabla 4-8, correspondiendo a la prueba #1.

Los resultados obtenidos en la cianuración del CMR (material sin ningún tratamiento previo) se plasmaron en la Figura 5-3 y se puede observar que la máxima recuperación de oro obtenida fue de 58.43 % después de 8 h de cianuración, valor que se mantuvo prácticamente constante hasta las 24 h de cianuración. Este resultado encontrado para la recuperación del oro permite concluir que el CMR es un mineral que no responde adecuadamente a un tratamiento de cianuración convencional y según la Tabla 1-1, puede ser clasificado como un mineral “moderadamente refractario”. En el caso de la recuperación de plata desde el CMR, en la Figura 5-3 se evidencia que después de 8 h de cianuración se logró extraer un 85.42 % de la plata presente en el CMR y que después de 24 h la recuperación alcanza un valor de 92.52%.

**Figura 5-3.** Recuperación Au y Ag en cianuración del CMR.

Con base en los resultados presentados en la Figura 5-3, se puede también concluir que el CMR requiere de un pretratamiento que elimine los componentes causantes de la refractariedad, para obtener así una mayor recuperación del oro presente en el mineral.

## 5.2 Acidificación del concentrado mineral recibido (CMR)

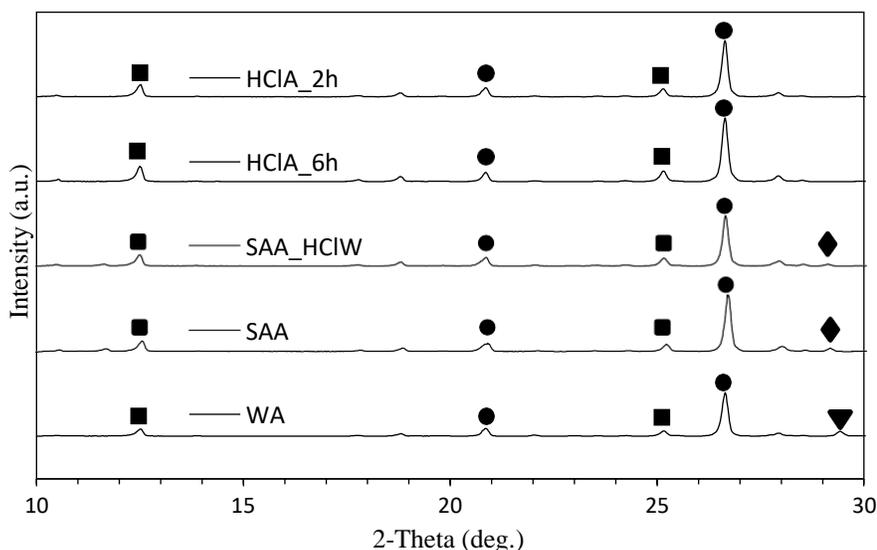
La identificación de carbonatos en el CMR que se logró mediante los análisis de FRX y DRX advirtió sobre la necesidad de realizar una acidificación del CMR antes de someterlo al pretratamiento propuesto en esta investigación. Esta necesidad se da por dos razones principales que son: (i) la reacción violenta de efervescencia que ocurre cuando los carbonatos presentes en el CMR, en especial la calcita, entran en contacto con la solución de ácido nítrico que se utiliza en el pretratamiento propuesto; y (ii) la capacidad de los carbonatos para reaccionar y consumir el ácido nítrico utilizado en el pretratamiento para oxidar los minerales generadores de la refractariedad.

En la Figura 5-4 se muestran los difractogramas obtenidos mediante análisis de DRX para muestras representativas de CMR y de los residuos sólidos de cada una de las cuatro pruebas preliminares de acidificación realizadas para definir unas condiciones adecuadas

de acidificación que permitieran lograr la eliminación de los carbonatos. La nomenclatura usada en la Figura 5-4 para nombrar los difractogramas es la siguiente:

- i. **HCIA\_2h**: Acidificación con ácido clorhídrico por 2 h.
- ii. **HCIA\_6h**: Acidificación con ácido clorhídrico por 6 h.
- iii. **SA\_HCIW**: Acidificación con ácido sulfúrico por 6 h y lavado del material acidificado con solución diluida de HCl.
- iv. **SAA**: Acidificación con ácido clorhídrico por 2 h.
- v. **WA**: CMR sin acidificación.

**Figura 5-4.** Difractogramas del CMR y residuo sólido de cada una acidificación preliminar (■ Birnesita, ● Cuarzo, ◆ Yeso, ▼ Calcita).



En los difractogramas que se presentan en la Figura 5-4 para cada uno de los residuos de las acidificaciones preliminares realizadas se muestra que las cuatro acidificaciones pudieron eliminar la calcita presente en el CMR. Este carbonato tiene los picos característicos que fueron mencionados en la sesión 5.1.4, con el pico característico principal ubicado en la abscisa  $2\theta$  igual a  $29.42^\circ$ .

En la Figura 5-4 también se muestra que en las dos acidificaciones donde se utilizó el ácido sulfúrico (SAA\_HCIW y SAA) se formó yeso, el cual es un mineral de calcio, específicamente un sulfato de calcio hidratado ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) que tiene un pico característico a  $29.17^\circ$  en la abscisa  $2\theta$ . Estos hallazgos permitieron explicar por qué

después de las acidificaciones con ácido sulfúrico el peso del material acidificado aumentaba respecto al peso del material alimentado a la acidificación.

En el caso de las acidificaciones con ácido clorhídrico (HCIA\_2h y HCIA\_6h), en la Figura 5-4 se muestra que no se detectó la formación de yeso, lo cual indica que la calcita fue disuelta y el calcio permaneció en la solución de acidificación. Estos hallazgos concuerdan con el hecho que después de las acidificaciones con ácido clorhídrico el peso del material acidificado fue menor que el peso del material alimentado a la acidificación.

Así, con base en las conclusiones extraídas de la Figura 5-4 se descartó utilizar una acidificación con ácido sulfúrico antes del pretratamiento propuesto, ya que el yeso formado en la acidificación también consume el ácido nítrico y adicionalmente la presencia de yeso aumenta la viscosidad de la solución haciendo más difícil el filtrado.

Después de la acidificación del CMR con una solución diluida de ácido clorhídrico se registró una pérdida de masa del 7.87 %, la cual corresponde al porcentaje en masa de minerales disueltos durante la acidificación. Este porcentaje se considera alto (Marsden y House 2006), pues equivale a la cantidad de especies altamente consumidoras de ácido presentes en el CMR, las cuales, de no ser removidas antes del pretratamiento consumirán el ácido nítrico, disminuyendo la disponibilidad de este reactivo para oxidar los minerales objetivo. En el caso específico del CMR, se estima que al someter una muestra de 100 g de CMR sin acidificación a pretratamientos con dilución S/L de 1/5 y concentraciones iniciales de ácido nítrico de 0.5 M, 1.0 M y 2.0 M, se estaría consumiendo un 16 %, 32 % y 64 % del ácido nítrico al reaccionar con los carbonatos o minerales altamente consumidores de ácido, lo cual disminuiría la cantidad de ácido nítrico disponible para oxidar los telururos (ver cálculos en el Anexo 1).

Finalmente se decidió que para eliminar los minerales que reaccionan violentamente al estar en contacto con la solución de ácido nítrico utilizada en el pretratamiento y para mantener una concentración de ácido más estable en la solución durante toda la prueba de pretratamiento, el concentrado mineral recibido fue acidificado con una solución al 0.5 M de ácido clorhídrico durante 2 h. Con esta decisión se eliminaron las especies “efervescentes” y consumidoras de ácido presentes en CMR.

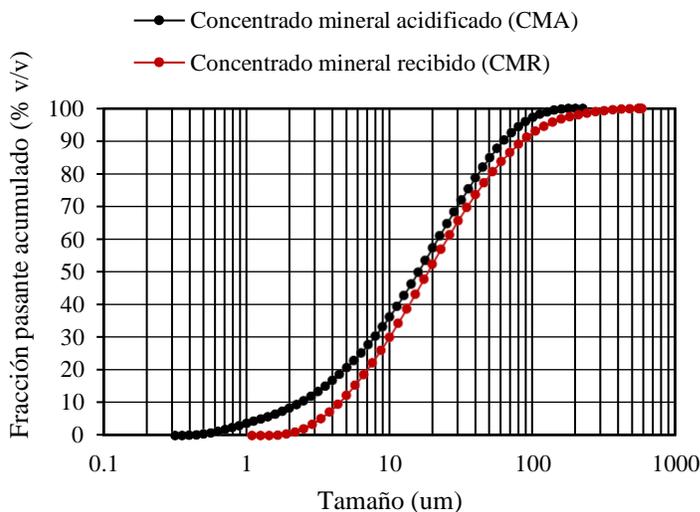
Para la acidificación con una solución diluida de ácido clorhídrico se encontró que este tratamiento no solubiliza el oro presente en el CMR, pero menos del 2.60 % del telurio y hasta un 10.14 % de la plata del CMR se extrajeron en la solución de acidificación. Este hallazgo hace que sea necesario buscar un proceso que permita recuperar la plata extraída en la solución de acidificación.

## 5.3 Caracterización del concentrado mineral acidificado (CMA)

### 5.3.1 Análisis del tamaño de partícula

En la Figura 5-5 se presenta la distribución de tamaños de partícula obtenida en el análisis granulométrico del concentrado mineral recibido (CMR) y acidificado (CMA). En la Figura 5-5 se puede observar que la acidificación realizada con una solución de ácido clorhídrico al 0.5 M generó un CMA con una granulometría más fina que la del CMR.

**Figura 5-5.** Distribución de tamaño de partícula concentrado mineral recibido (CMR).



En la Tabla 5-4 se muestra un comparativo de algunos parámetros de granulometría para el concentrado mineral recibido y acidificado. En este comparativo se observa que el material pasó de ser 80 % pasante malla 270 (53  $\mu\text{m}$ ) en el CMR a ser 80 % pasante malla 325 (43  $\mu\text{m}$ ) en el CMA, un tamaño de partícula fino, pero no lo suficiente para ser considerado como un tamaño producto de molienda ultrafina. Esto es importante porque hace que los resultados alcanzados en este estudio sean aplicables a minerales beneficiados mediante molienda convencional.

**Tabla 5-4.** d80, d50 y d10 del concentrado mineral acidificado (CMA).

Parámetro	CMR	CMA	Variación
	Tamaño ( $\mu\text{m}$ )	Tamaño ( $\mu\text{m}$ )	(porcentaje - %)
d10	4.47	2.37	46.91
d20	6.98	4.83	30.86
d50	18.61	15.94	14.33
d80	51.17	41.73	18.44
d90	84.71	62.45	26.28

### 5.3.2 Ensayo al fuego y digestión ácida en microondas del CMA

Para la determinación del tenor de oro y plata del mineral después de ser acidificado (CMA) se utilizó solo el ensayo Tipo 2 y se obtuvieron concentraciones de 26.73 g/t y 52.25 g/t para oro y plata, respectivamente. Estas concentraciones concuerdan con las concentraciones de oro y plata obtenidas a partir de digestiones ácidas realizadas al CMA (ver comparativo en la Tabla 5-5).

**Tabla 5-5.** Comparativo ensayo al fuego Tipo 2 y digestión ácida de muestra CMA.

<b>Concentrado Mineral Acidificado</b>	
<b>Ensayo al Fuego</b>	
<b>Au (g/t)</b>	<b>Ag (g/t)</b>
26.730	52.252
<b>Balance Digestión Ácida</b>	
<b>Au (g/t)</b>	<b>Ag (g/t)</b>
26.615	51.404
<b>Diferencia (%)</b>	
0.43	1.62

Similarmente a lo presentado en el concentrado mineral recibido (CMR), la concentración de oro reportada por el ensayo al fuego es un poco mayor que la calculada por medio de digestión ácida. Las razones que pueden explicar lo anterior ya fueron discutidas en la sección 5.1.2. Con base a lo anterior se tomarán los valores arrojados por el ensayo al fuego Tipo 2 como las concentraciones reales para el CMA.

En el caso del telurio, se determinó que el concentrado mineral después de ser acidificado tiene una concentración de 70.01 ppm de telurio, lo cual representa un aumento del 5.81 % en la concentración de telurio respecto al valor reportado para el CMR (66.17 ppm de telurio).

### 5.3.3 Fluorescencia de rayos X (FRX) del CMA

En la Tabla 5-6 se muestran los resultados del FRX del mineral después de ser acidificado. Al comparar los datos de los FRX del CMR y del CMA se evidenció que el mayor cambio ocurrió en el porcentaje de CaO contenido en cada una de las muestras. Esto se explica por la disolución que ocurre durante la acidificación del carbonato de calcio identificado en la muestra de CMR mediante DRX (ver sección 5.2).

**Tabla 5-6.** Resultado FRX de la muestra CMA.

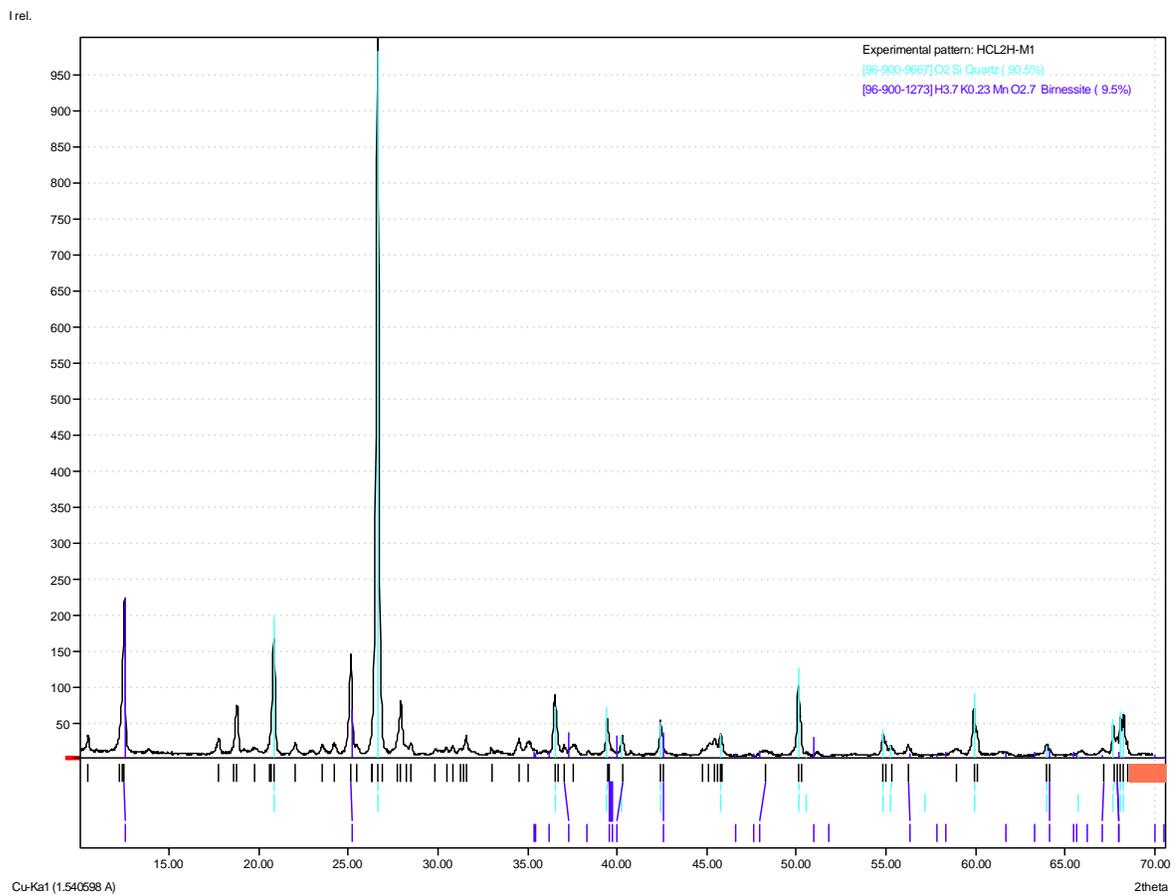
Elemento	Concentración (%)	Elemento	Concentración (%)
<b>MgO</b>	7.998	<b>MnO</b>	0.085
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	11.523	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	7.322
<b>SiO<sub>2</sub></b>	65.013	<b>Ag<sub>2</sub>O</b>	0.094
<b>SO<sub>3</sub></b>	1.049	<b>TeO<sub>2</sub></b>	0.007
<b>K<sub>2</sub>O</b>	1.153	<b>PbO</b>	0.054
<b>CaO</b>	1.897	<b>Au</b>	0.001
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.397	<b>Otros</b>	3.360

Los resultados presentados en la Tabla 5-6 también permiten evidenciar que, como resultado de la acidificación, el CMA se enriqueció en silicio, lo cual se debe a que este elemento se encontraba principalmente asociado al cuarzo, un mineral insoluble bajo las condiciones de acidificación.

### 5.3.4 Difracción de rayos X (DRX) del CMA

En la Figura 5-6 se muestra el difractograma obtenido mediante DRX para el concentrado mineral acidificado (CMA) y la identificación de fases realizada. Se lograron identificar dos fases principales que fueron el cuarzo y birnesita. No se identificaron los picos característicos de la calcita, por lo cual, la eliminación de este mineral con la acidificación fue efectiva.

**Figura 5-6.** Difractograma del CMA e identificación de minerales

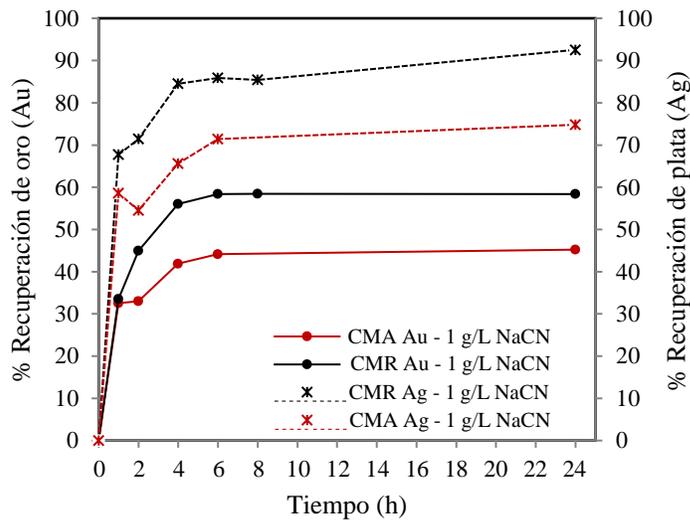


Los picos del cuarzo se ajustaron a los picos característicos ubicados en los valores  $2\theta$  de  $19.8^\circ$ ,  $26.64^\circ$ ,  $36.56^\circ$ ,  $39.47^\circ$  y  $50.13^\circ$ ; en el caso de la birnesita los picos característicos se ubicaron en valores  $2\theta$  iguales a  $12.50^\circ$  y  $25.16^\circ$ .

### 5.3.5 Cianuración base - CMA

En la Figura 5-7 se presentan las curvas de recuperación de oro y plata registradas durante la lixiviación del CMA bajo condiciones estándares de cianuración y las curvas obtenidas en la cianuración del CMR. Estas cuatro curvas plasmadas en la Figura 5-7 muestran el efecto de la acidificación sobre la recuperación del oro y la plata.

**Figura 5-7.** Recuperación Au y Ag en cianuración del CMA y del CMR.



Para la recuperación de oro se observa en la Figura 5-7, que el CMA alcanza una recuperación máxima del 45.20 % después de 24 h de cianuración. Con base en esta recuperación máxima de oro y según la clasificación de la Tabla 1-1, el CMA puede catalogarse como un mineral "altamente refractario", lo cual a su vez indica que el CMA debe ser sometido a un pretratamiento para poder aumentar la recuperación de oro en un proceso de cianuración convencional.

En la Figura 5-7 también se muestra que durante toda la cianuración del CMA las recuperaciones fueron menores a las registradas en la cianuración de CMR. Los datos registrados a las 6 y 24 h después de iniciada las cianuraciones del CMA y CMR muestran que la recuperación de oro desde el CMA fue un 14.2% y 13.2% menor si se compara con las recuperaciones alcanzadas durante la cianuración del CMR. Este hallazgo permite concluir que la acidificación realizada con una solución diluida de ácido clorhídrico tuvo por

si sola un efecto negativo en la recuperación de oro mediante cianuración. Este fenómeno puede estar asociado con la formación de compuestos que afecten negativamente la cianuración mediante la pasivación del oro, sin embargo, se debe realizar una investigación para determinar la causa de esta disminución en la recuperación de oro generada por la acidificación.

En el caso de la plata, se encontró que su recuperación durante la cianuración de CMA también es menor respecto a la recuperación registrada en la cianuración del CMR. En la Figura 5-7 se puede ver que las recuperaciones de plata registradas para el CMA a las 6 y 24 h fueron 71.40 % y 74.79 %, mientras que para el CMR se registraron recuperaciones de 85.86 % y 92.53 %, lo cual equivale a una diferencia de 14.46 % y 17.14 %, respectivamente.

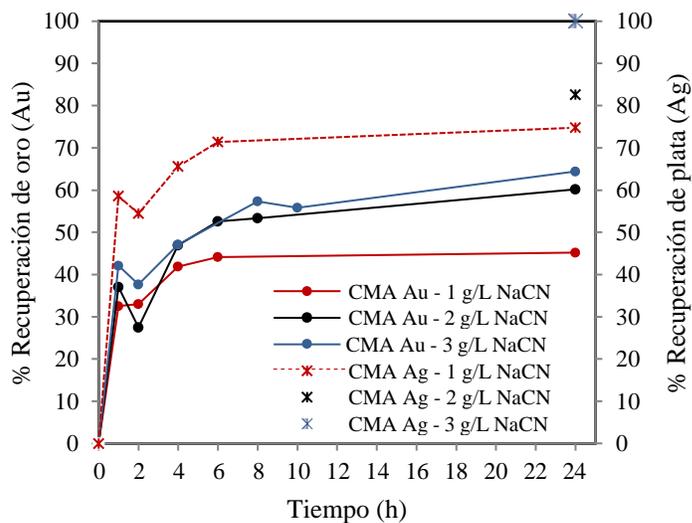
Esta disminución en la recuperación de plata desde el CMA respecto al CMR, no solo está asociada con la posible formación durante la acidificación de especies que afectan negativamente la disolución de la plata en la cianuración, sino que también está asociada con la pérdida o extracción de plata que se identificó durante la acidificación, ya que como se mencionó en la sección 5.2, aproximadamente un 10.14 % de la plata contenida en el CMR se extrajo en la solución de acidificación. Dentro de las opciones disponibles para recuperar la plata presente en la solución de acidificación están la electrodeposición y la precipitación con cloruro de plata (Anderson and Twidwell 2008).

Para comprender mejor el comportamiento refractario del CMA, se llevaron a cabo las Pruebas 3 y 4 descritas en la Tabla 1-1, en las cuales, se aumentó la concentración de cianuro de sodio utilizada en la cianuración. Los resultados obtenidos para cada una de la concentración de cianuro (1, 2 y 3 g/l de NaCN) se visualizan en la Figura 5-8 y permiten concluir que, aunque el aumento en la concentración de NaCN sí favorece la recuperación de oro, el CMA sigue siendo refractario aun cuando se utilizan concentraciones altas de 2 o 3 g NaCN/l (equivalente 6 y 9 kg NaCN/t), pues la recuperación alcanzada después de 24 h de lixiviación es de tan solo 60.18 % y 64.41 %, respectivamente.

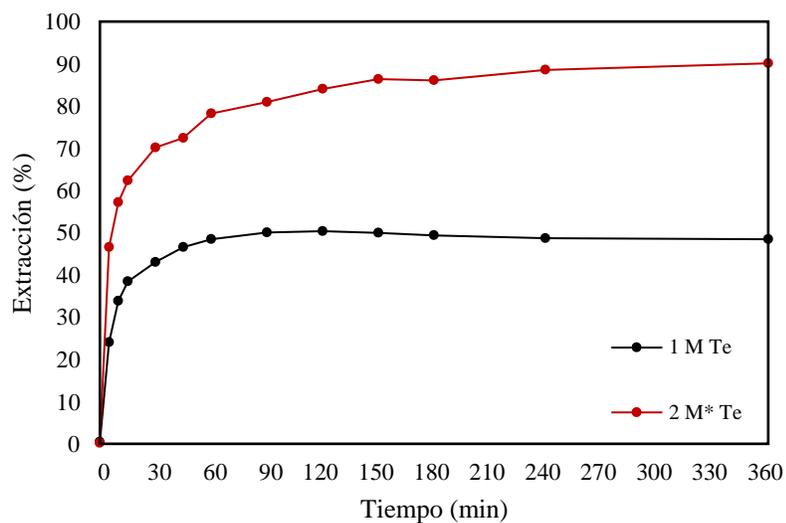
En el caso de la plata, en la Figura 5-8 se muestra que un aumento en la concentración de NaCN se traduce en una mayor recuperación, llegando a recuperar hasta un 99.99 % de

la plata contenida en el CMA después de 24 h de cianuración utilizando una concentración de cianuro de sodio de 3 g/l respectivamente.

**Figura 5-8.** Cianuración del CMA a diferentes concentraciones de NaCN.



**Figura 5-9.** Efecto del tiempo de pretratamiento en la extracción de telurio.



## 5.4 Definición del tiempo de pretratamiento

En la Figura 5-9 se presentan los resultados de las dos pruebas preliminares realizadas para determinar un tiempo adecuado a usar en el pretratamiento con ácido nítrico y cuyas condiciones fueron detalladas en la Tabla 4-6. Las curvas de extracción de telurio de la Figura 5-9 muestran que la disolución de este metal ocurrió rápido durante los primeros 15 min, con una recuperación de un 70 y 80% del telurio presente en la muestra sometida al pretratamiento.

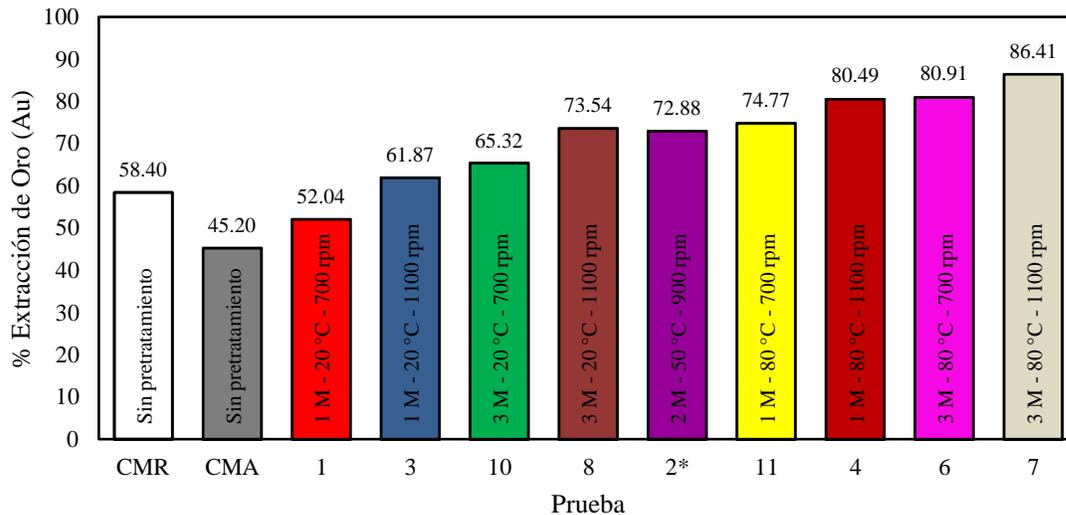
En la Figura 5-9 también se observa que hasta los primeros 60 min de pretratamiento, la extracción de telurio fue más rápida en comparación con lo que ocurrió después, pues se observa que la curva de extracción se hizo cada vez más horizontal. Por ejemplo, en el caso específico de la prueba realizada con una concentración de 2 moles/l de ácido nítrico (curva roja en la Figura 5-9), en la primera hora se logró extraer un 78.25 % y en la segunda y tercera hora la extracción solo incrementó 5.78% y 2.07 % respectivamente, acumulando un total extraído desde el minuto 60 al 360 de un 11.88 %.

Así, considerando que después de 1 h no hay un cambio considerable en la extracción de telurio y se tiene un porcentaje bajo de plata en solución, se escoge este tiempo de proceso como el máximo para el pretratamiento propuesto.

## 5.5 Efecto del pretratamiento en la recuperación de oro mediante la cianuración

En la Figura 5-10 se presentan las recuperaciones de oro obtenidas en la hora 24 de las cianuraciones base del CMR y del CMA sin ser sometidas al pretratamiento con ácido nítrico y las recuperaciones registradas a la hora 24 en la lixiviación de cada uno de los residuos de pretratamiento con ácido nítrico aplicado al CMA en los niveles alto, medio y bajo de las tres variables estudiadas (concentración de ácido, temperatura y agitación), tal como se detalla en la Tabla 4-4 y Tabla 4-5.

**Figura 5-10.** Efecto del pretratamiento en la recuperación de oro en la cianuración<sup>1</sup>.



Tal y como se discutió en la sección 5.3.5, tanto el CMR como el CMA respondieron mal al tratamiento directo mediante cianuración, ya que después de 24 h de lixiviación solo se obtuvieron recuperaciones de 58.4 % y 45.2 % para el CMR y el CMA respectivamente. Esto se puede ver en la Figura 5-10, junto con el efecto producido por cada uno de los pretratamientos realizados sobre la recuperación de oro mediante cianuración. Los resultados presentados en la Figura 5-10 permiten concluir que el pretratamiento, bajo todas las condiciones estudiadas de concentración de ácido nítrico, temperatura y

<sup>1</sup> El % Extracción de oro de la prueba 2 en la Figura 5-10 corresponde al promedio de los resultados de las pruebas 2, 5 y 9 de la tabla Tabla 4-5, realizados bajo las mismas condiciones.

agitación, favoreció la posterior recuperación de oro en la cianuración desde el residuo sólido de los pretratamientos. Otro detalle que se puede observar en la Figura 5-10 es que la recuperación de oro, después de aplicado cualquiera de los pretratamientos, fue siempre mayor a la recuperación obtenida desde el CMA y que solo en el pretratamiento en los niveles más bajos de ácido, temperatura y agitación se obtuvo una recuperación de oro menor a la registrada para el CMR.

A partir de la Figura 5-10 también se puede concluir que las mayores recuperaciones se obtienen cuando la temperatura de pretratamiento está en su nivel alto temperatura (80°C), esto es un comportamiento esperado, ya que la temperatura es una variable que normalmente se correlaciona positivamente con la descomposición de minerales (Nathalie et al. 2021; Denis A. Rogozhnikov et al. 2019).

Respecto al efecto de la concentración de ácido nítrico y de la agitación se observó que: (i) cuando se comparan las pruebas con igual temperatura y agitación (pruebas en la Figura 5-10: 1 vs 10, 3 vs 8, 11 vs 6, y 4 vs 7), se observa que el aumento en la concentración de ácido nítrico usada en el pretratamiento genera un aumento de recuperación de oro en la etapa de cianuración; y (ii) cuando se comparan las pruebas con igual concentración de ácido nítrico y temperatura (pruebas en la Figura 5-10: 1 vs 3, 10 vs 8, 11 vs 4, y 6 vs 7), se observa que el aumento en la velocidad de agitación durante el pretratamiento se traduce en el incremento de la recuperación de oro obtenida después de 24 h de cianuración.

Estos efectos sobre la recuperación de oro en la cianuración, generados por el incremento de la concentración de ácido nítrico, temperatura y velocidad de agitación empleada durante en el pretratamiento, parecen estar asociados con una mayor descomposición de los telururos presentes en el CMR y en el CMA.

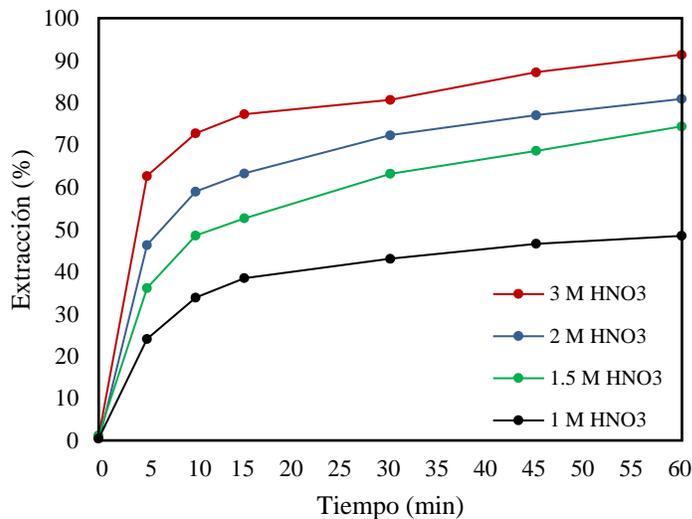
En la Figura 5-11 se presenta el porcentaje de telurio extraído desde el CMA a los 60 min de pretratamiento y el efecto que tiene la variación de la concentración de ácido nítrico inicial en la extracción del telurio y por ende en la descomposición de los minerales de telurio. Se puede concluir que la reacción del ácido nítrico con los minerales de telurio es rápida, ya que en los primeros 15 min se extrae más del 70 % del telurio total extraído en

cada prueba, y después la tasa de extracción disminuye dependiendo de la concentración de ácido utilizada.

De la Figura 5-11 también se concluye que cuando mayor es la concentración de ácido nítrico utilizada, mayor es la extracción final de telurio. Si estos hallazgos se asocian con la descomposición de telururos y con la liberación del oro desde la estructura de estos minerales, se podría concluir que el aumento en la concentración de ácido nítrico utilizada en el pretratamiento se traduce en una mayor recuperación de oro en la posterior cianuración de los residuos sólidos.

Para la temperatura y velocidad de agitación, se tiene la hipótesis de que ocurre un comportamiento similar al mostrado en la Figura 5-11, es decir, un incremento en estas variables aumenta la descomposición de telururos y la liberación del oro asociado a ellos, lo cual incrementa la recuperación de oro durante la posterior cianuración de los residuos sólidos de pretratamiento.

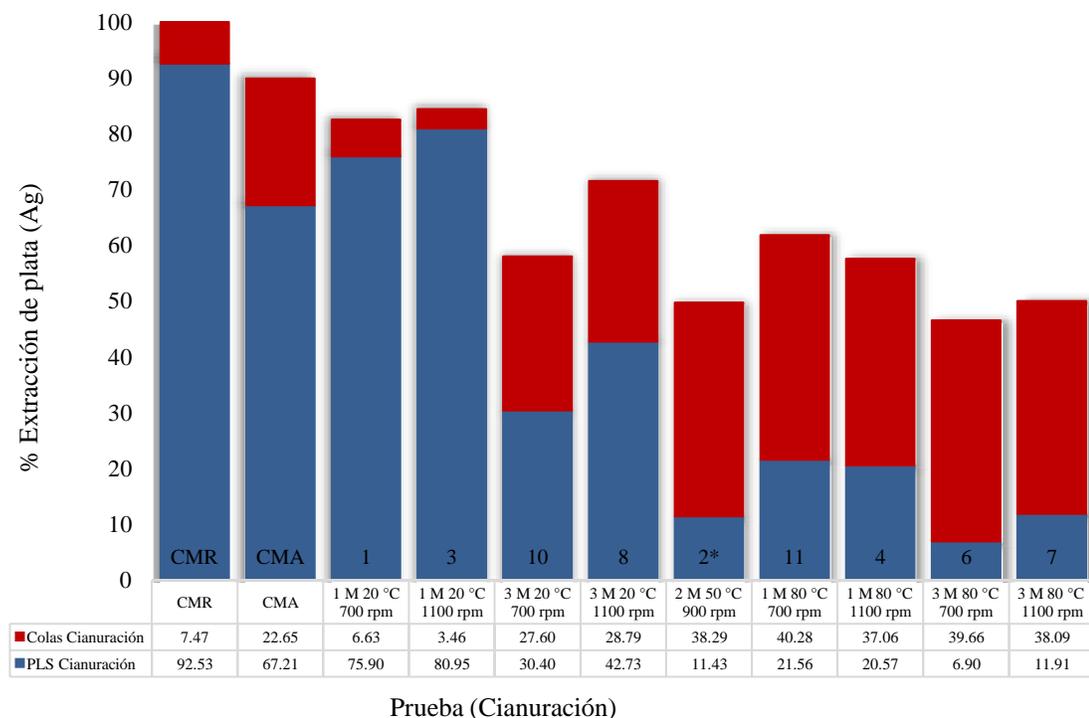
**Figura 5-11.** Extracción de telurio durante el pretratamiento.



## 5.6 Efecto del pretratamiento en la recuperación de plata mediante la cianuración

En la Figura 5-12 se presenta el porcentaje de plata recuperada en la solución de cianuración (PLS: pregnant leaching solution) y el porcentaje que terminó en las colas de proceso, después de cianurar durante 24 h el CMR, el CMA y los residuos sólidos secos obtenidos después de haber acidificado el CMR con una solución diluida de ácido clorhídrico y de haberlo sometido a un pretratamiento con una solución de ácido nítrico a varias temperaturas, concentraciones de ácido y velocidades de agitación, tal y como se describe en la Tabla 4-4 y Tabla 4-5.

**Figura 5-12.** Recuperación y pérdidas de plata durante la cianuración.



De la Figura 5-12 se concluye que el CMR posee una extracción alta de plata (mayor al 90.00 %) y que la acidificación por sí sola tiene un efecto negativo sobre la extracción de plata mediante cianuración, ya que desde el CMA solo se extrae un 67.21 %. Esta disminución en la recuperación de plata en la cianuración se puede explicar por dos razones: (i) por la formación durante la acidificación de capas pasivante sobre los

minerales de plata o la formación de especies minerales insolubles en soluciones alcalinas de cianuro y (ii) por la “pérdida” o extracción de plata que ocurre en la etapa de acidificación y que se discutió en la sección 5.2 y se presenta como una constante (10.14% de plata extraída) en la Figura 5-13.

De la Figura 5-12 también se concluye que las recuperaciones de plata desde los residuos sólidos de los pretratamientos fueron siempre menores a las obtenidas en la cianuración del CMR. Esta menor recuperación está asociada a: (i) en la etapa de acidificación se extrae hasta un 10.14 % del total de plata inicialmente presente en el CMR; (ii) en la solución de pretratamiento también se extrae plata, siendo el porcentaje extraído dependiente de las condiciones de pretratamiento y variando entre 5.45 % y 43.29 % del total de plata inicialmente presente en el CMR (ver Figura 5-13).

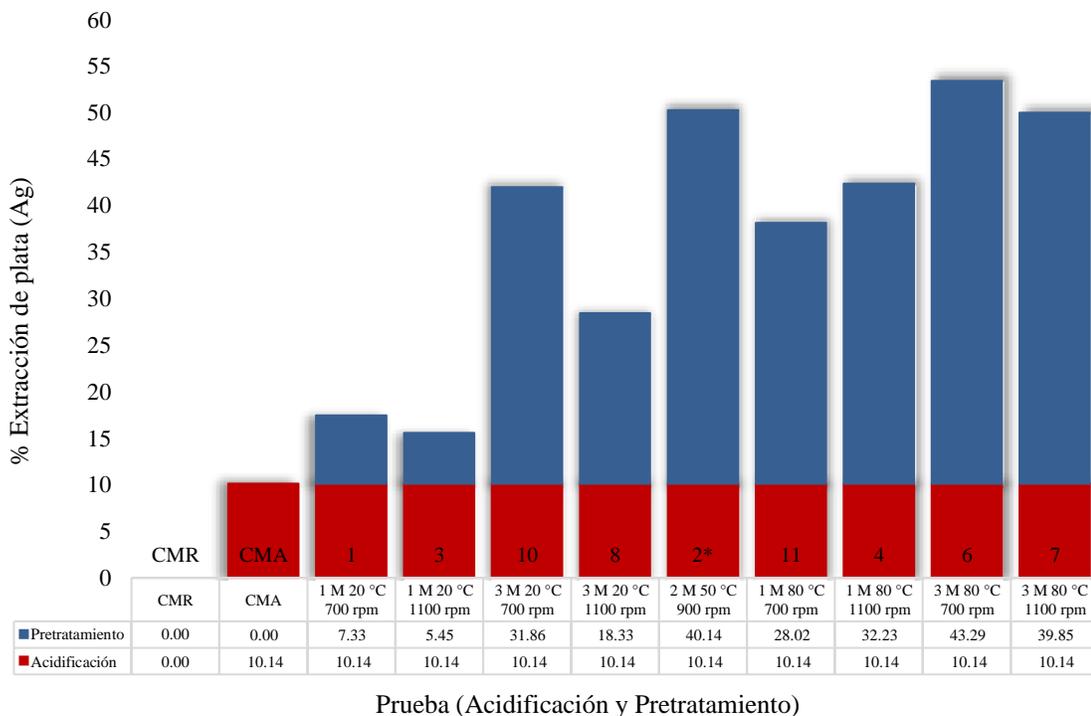
Si se compara la recuperación de plata en la cianuración de los residuos de pretratamiento respecto a los resultados del CMA, se observa en la Figura 5-12 que solo en las cianuraciones de los residuos de las pruebas de pretratamiento 1 y 3 se obtuvieron recuperaciones de plata mayores a las del CMA. Esto puede estar asociado a la formación durante el pretratamiento de una capa pasivante sobre la superficie de los minerales de plata o la formación de especies de plata insolubles en soluciones alcalinas de cianuro, las cuales impidan la disolución de la plata presente en el material que se está cianurando.

En la Figura 5-13 se presentan los porcentajes de plata extraídos en cada prueba de pretratamiento y también se presenta la cantidad de plata extraída durante la acidificación del CMR, la cual es una constante igual al 10.14 % de la plata inicialmente contenida en el CMR. Se debe tener en cuenta que todos los porcentajes presentados en la Figura 5-13 se basan en la plata contenida en la muestra inicial de CMR utilizada para esta investigación.

Claramente se observa en la Figura 5-13 que la cantidad de plata extraída durante el pretratamiento varía considerablemente según las condiciones de pretratamiento que se hayan utilizado. Por ejemplo, cuando se usaron los niveles más bajos de ácido nítrico, temperatura y velocidad de agitación se extrajo solo un 7.33% de la plata presente en la muestra; por otro lado, cuando se utilizaron las condiciones más agresivas de pretratamiento (3 M HNO<sub>3</sub>, 80 °C, 1100 rpm) se alcanzó una extracción de 39.85 %. Este

comportamiento observado para la extracción de plata en la solución de pretratamiento se relaciona con los resultados presentados en la Figura 5-12 y comentado anteriormente, ya que las menores recuperaciones de plata en la cianuración se dieron en las pruebas donde hubo mayores extracciones de plata durante el pretratamiento.

**Figura 5-13.** Extracción de plata durante los pretratamientos.



Una tendencia implícita en la Figura 5-13 es que cuando se realiza el pretratamiento a 80 °C, las extracciones de plata por lo general son mayores a las obtenidas a 20 °C. Esto se comprueba al comparar el promedio de las extracciones de plata obtenidas en los pretratamientos a 80 °C ( $\bar{x}=35.85\%$ ) versus las obtenidas a 20 °C ( $\bar{x}=15.74\%$ ), esto indica que un aumento en la temperatura favorece la extracción de plata en la solución de pretratamiento.

Similar a como ocurre con la temperatura, la concentración de ácido nítrico parece estar correlacionada positivamente con la extracción de plata durante el pretratamiento propuesto. Esto se puede evidenciar si se comparan los pares de pruebas con niveles iguales de temperatura y velocidad de agitación (pruebas en Figura 5-13: 1 vs 10, 3 vs 8,

11 vs 6, 4 vs 7). Haciendo este análisis en la Figura 5-13 se observa que las extracciones de plata en los pretratamientos donde se utilizó una concentración de 3 moles/l de ácido nítrico siempre son mayores que sus pares donde se utilizó solo 1 mol/l de ácido.

A diferencia de lo observado para la temperatura y la concentración de ácido nítrico, que parecen estar correlacionadas positivamente con el porcentaje de plata que se logra disolver durante el pretratamiento, la velocidad de agitación parece correlacionarse negativamente, ya que al promediar las extracciones de plata de todas las pruebas realizadas a 700 rpm se obtiene un valor mayor que el obtenido al promediar los resultados de las pruebas realizadas a 1100 rpm ( $\bar{x}$  27.63 % de plata extraída vs =  $\bar{x}$  23.97 % de plata extraída respectivamente). Pese a lo anterior, en la Figura 5-13 también se muestra que según los niveles de temperatura y concentración de ácido que se estén utilizando, un aumento en la velocidad de agitación puede disminuir la extracción de plata en soluciones de ácido nítrico (pruebas en la Figura 5-13: 1 vs 3, 10 vs 8, 6 vs 7) o puede aumentarla (pruebas en la Figura 5-13: 11 vs 4).

## 5.7 Análisis estadístico de la recuperación de oro en la cianuración post-pretratamiento

En la Tabla 5-7 se presentan los resultados de cada una de las pruebas incluidas en la matriz experimental del diseño de experimentos, que fue planteado para determinar el efecto de tres variables de pretratamiento ([HNO<sub>3</sub>], temperatura y velocidad de agitación) sobre la recuperación de oro en una etapa posterior de cianuración donde se lixivian los residuos sólidos del pretratamiento.

**Tabla 5-7.** Resultados del DOE factorial  $2^3_{IV}$  con tres replicas al centro.

Prueba #	Variables Naturales			Variables Codificadas			Recuperación de Oro (%)
	A	B	C	$x_1$	$x_2$	$x_3$	
1	1	20	700	-1	-1	-1	52.04
2	2	50	900	0	0	0	75.82
3	1	20	1100	-1	-1	1	61.87
4	1	80	1100	-1	1	1	80.49
5	2	50	900	0	0	0	71.75
6	3	80	700	1	1	-1	80.91
7	3	80	1100	1	1	1	86.41
8	3	20	1100	1	-1	1	73.54
9	2	50	900	0	0	0	71.07
10	3	20	700	1	-1	-1	65.32
11	1	80	700	-1	1	-1	74.77

En la Tabla 5-8 se presentan los efectos que tienen sobre la variable de respuesta (% Recuperación de Oro), las variables de proceso estudiadas y las interacciones entre éstas. Numéricamente se observa en la Tabla 5-8 que las tres variables estudiadas tienen un efecto o relación positiva respecto a la variable de respuesta, es decir, cuando se incrementa la [HNO<sub>3</sub>], la temperatura o la velocidad de agitación en el pretratamiento, entonces aumentará el porcentaje de oro recuperado durante la cianuración. Para las interacciones entre variables del pretratamiento se encontró que estas tienen un efecto negativo o muy bajo, respecto al porcentaje de oro recuperado en la cianuración, es decir, cuando aumenta una variable disminuye el efecto de las otras variables sobre la recuperación de oro en la cianuración.

En la Tabla 5-9 se presentan los resultados de un análisis de varianza (ANOVA) realizado con un  $\alpha = 0.05$ , en el cual se encontró que los términos lineales [HNO<sub>3</sub>], temperatura y velocidad de agitación son significativos ya que se valor P es menor a 0.05. También se puede observar en la Tabla 5-9 que todos los valores P de las interacciones entre variables son mayores a 0.05 y por ende se puede concluir que sus efectos sobre la recuperación de oro en la cianuración post pretratamiento no son estadísticamente significativos y por ende se puede reducir el análisis estadístico eliminando dichas interacciones.

**Tabla 5-8.** Tabla de efectos.

Término	Efecto	Coef*	EE coef.**	Valor T	FIV***
Constante		72.181	0.679	106.34	
[HNO <sub>3</sub> ]	9.252	4.626	0.796	5.81	1.00
Temperatura	17.452	8.726	0.796	10.96	1.00
Agitación	7.320	3.660	0.796	4.60	1.00
[HNO <sub>3</sub> ]*Temperatura	-3.225	-1.612	0.796	-2.03	1.00
[HNO <sub>3</sub> ]*Agitación	-0.457	-0.229	0.796	-0.29	1.00
Temperatura*Agitación	-1.707	-0.854	0.796	-1.07	1.00
[HNO <sub>3</sub> ]*Temperatura*Agitación	0.347	0.174	0.796	0.22	1.00

\***Coef**: coeficiente; **EE Coef**: error estándar del coeficiente; \*\*\***FIV**: factor de inflación de la varianza)

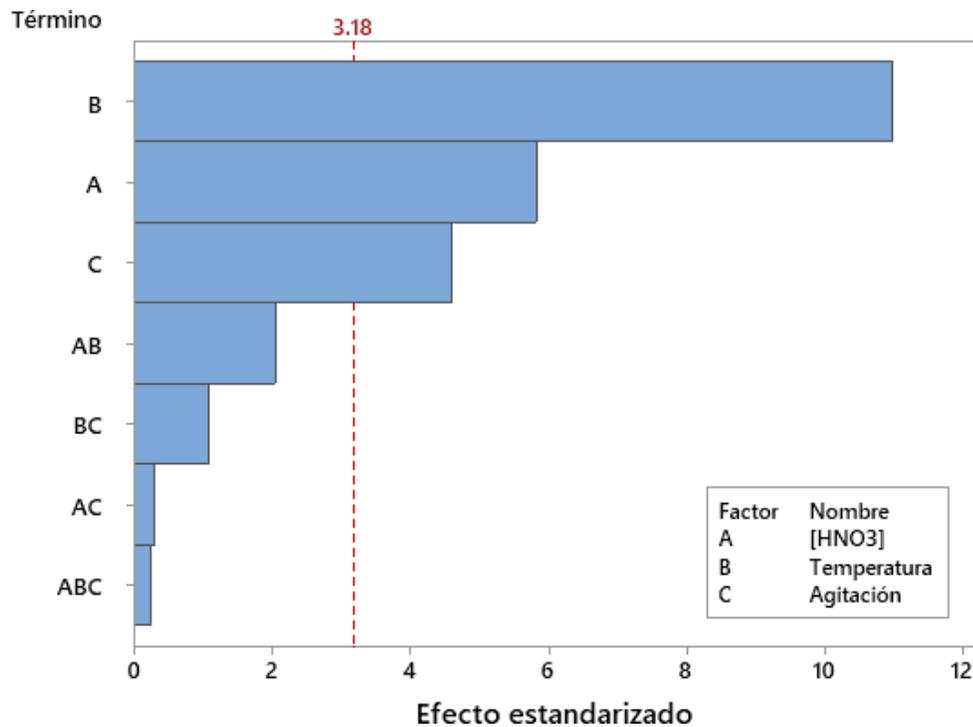
**Tabla 5-9.** Análisis de varianza para el porcentaje de recuperación de oro.

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	7	914.816	130.688	25.79	0.011
Lineal	3	887.529	295.843	58.37	0.004
[HNO <sub>3</sub> ]	1	171.214	171.214	33.78	0.010
Temperatura	1	609.157	609.157	120.19	0.002
Agitación	1	107.157	107.157	21.14	0.019
Interacciones de 2 términos	3	27.046	9.015	1.78	0.324
[HNO <sub>3</sub> ]*Temperatura	1	20.797	20.797	4.10	0.136
[HNO <sub>3</sub> ]*Agitación	1	0.418	0.418	0.08	0.793
Temperatura*Agitación	1	5.831	5.831	1.15	0.362
Interacciones de 3 términos	1	0.241	0.241	0.05	0.841
[HNO <sub>3</sub> ]*Temperatura*Agitación	1	0.241	0.241	0.05	0.841
Error	3	15.205	5.068		
Curvatura	1	2.020	2.020	0.31	0.635
Error puro	2	13.184	6.592		
Total	10	930.021			

Una forma de condensar la información plasmada en las Tabla 5-8 y Tabla 5-9 es mediante el diagrama de Pareto de efectos estandarizados que se presenta en la Figura 5-14, pues,

en esta figura se observa que las variables codificadas A, B y C son las únicas variables significativas, ya que sus efectos estandarizados son mayores al valor de la línea roja que es una referencia que indica el límite a partir del cual un efecto es estadísticamente significativo o no.

**Figura 5-14.** Diagrama de Pareto de efectos estandarizados para la variable de respuesta % Au recuperado ( $\alpha = 0.05$ ).



A partir de la Figura 5-14 también se concluye que la variable B (temperatura usada en el pretratamiento) es la variable más significativa, por tener un efecto estandarizado mayor y es seguida por las variables A (concentración de ácido nítrico usada en el pretratamiento) y C (velocidad de agitación en el pretratamiento). En el caso de las interacciones, se observa que no son significativas por tener un efecto estandarizado menor al valor de la línea de referencia.

Para obtener un modelo más reducido que relacione las variables de pretratamiento con la variable de respuesta (% Au recuperado en cianuración), se analizaron los resultados del diseño de experimentos teniendo en cuenta solo las variables que demostraron ser estadísticamente significativas en el ANOVA inicial, siendo en este caso solamente las

variables lineales A, B y C. En este caso se obtuvo el modelo presentado en la ecuación ( 5-1 ) y el cual tiene un coeficiente de determinación ajustado  $R_{adj}^2$  igual a 93.47%, que es muy parecido al  $R_{adj}^2$  de 94.55% que se obtuvo en el análisis inicial realizado sin eliminar las interacciones entre las variables. Esta cercanía entre los dos coeficientes de determinación ajustado indica que el modelo sigue siendo válido para representar los datos experimentales.

$$Au = 31.92 + 4.626 * [HNO_3] + 0.291 * Temperatura + 0.0183 * Agitación \quad ( 5-1 )$$

Con el fin de determinar si este nuevo modelo efectivamente se ajusta a los datos, se formula una prueba de hipótesis para la falta de ajuste del modelo de regresión, cuyas hipótesis nula y alternativa son:

Ho: el modelo se ajusta de manera adecuada a los datos.

Ha: el modelo no se ajusta de manera adecuada a los datos.

Considerando los resultados del mejor ANOVA que son presentados en la Tabla 5-10, se tiene que el Valor-P para la falta de error es igual a  $0.545 > \alpha = 0.05$  (ver Tabla 5-10) y por ello, no se rechaza la hipótesis nula y se concluye que el modelo de primer orden sí se ajusta a los datos.

**Tabla 5-10.** Mejor ANOVA para el porcentaje de recuperación de oro

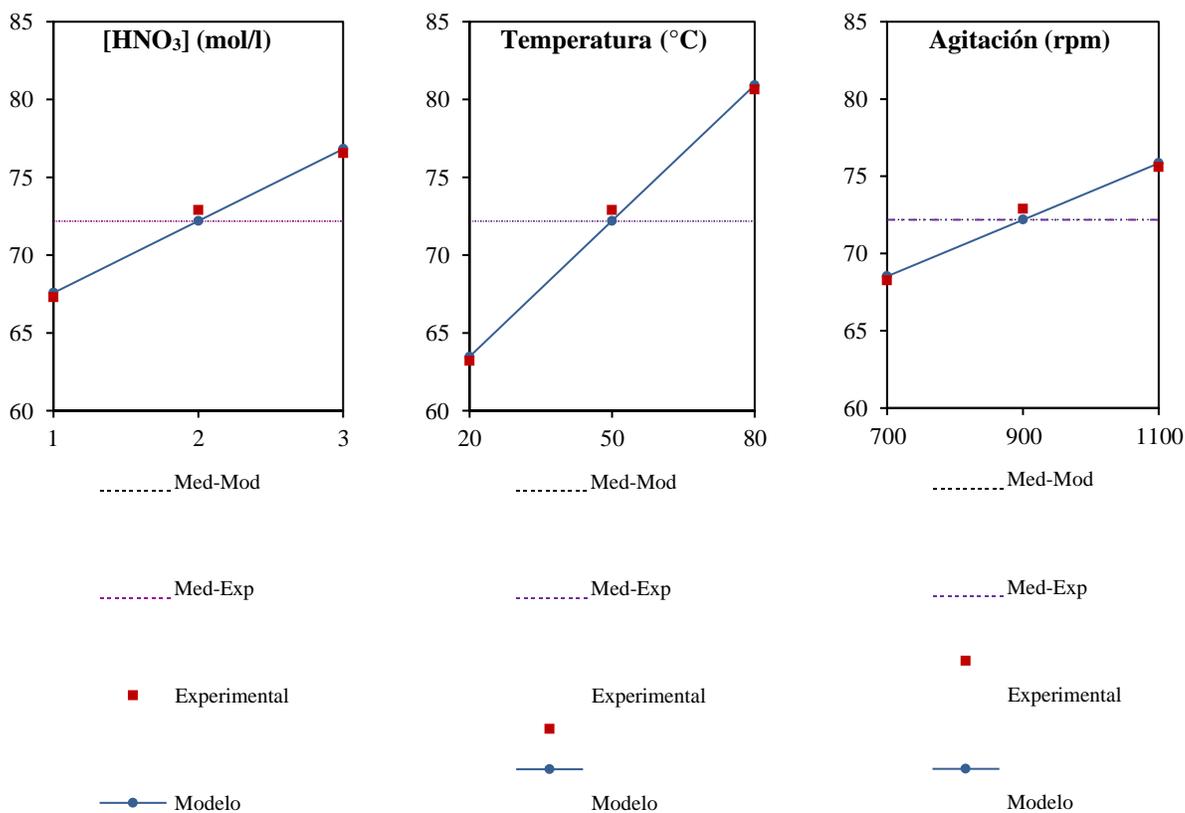
<b>Fuente</b>	<b>GL</b>	<b>SC Ajust.</b>	<b>MC Ajust.</b>	<b>Valor F</b>	<b>Valor p</b>
Modelo	3	887.529	295.843	48.74	0.000
Lineal	3	887.529	295.843	48.74	0.000
[HNO <sub>3</sub> ]	1	171.214	171.214	28.21	0.001
Temperatura	1	609.157	609.157	100.35	0.000
Agitación	1	107.157	107.157	17.65	0.004
Error	7	42.492	6.070		
Curvatura	1	2.020	2.020	0.30	0.604
Falta de ajuste	4	27.287	6.822	1.03	0.545
Error puro	2	13.184	6.592		
Total	10	930.021			

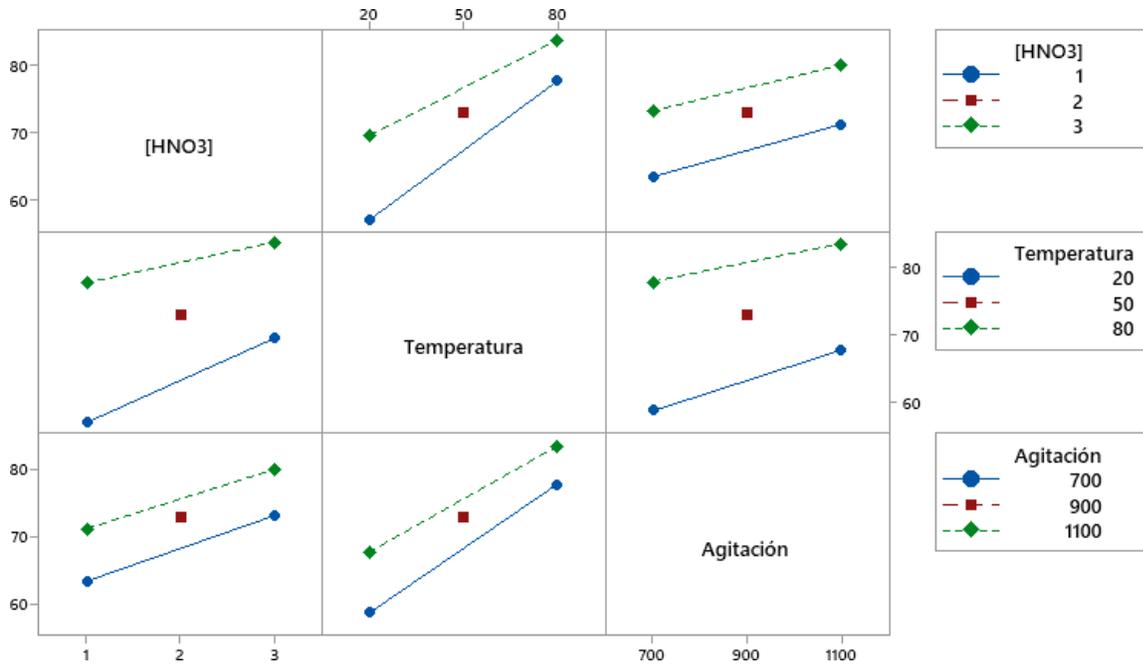
Haciendo el mismo análisis anterior, pero para la curvatura del modelo se puede concluir que no existe curvatura en la región experimental evaluada ya que el Valor-P para la

curvatura es 0.498, ósea que es mayor al  $\alpha = 0.05$ . Así, se acepta el modelo estadístico presentado en la ecuación ( 5-1 ) como adecuado para relacionar la recuperación de oro en la cianuración de los residuos sólidos del pretratamiento con las variables de pretratamiento ( $[\text{HNO}_3]$ , la temperatura o la velocidad de agitación) en la región experimental estudiada.

En las Figura 5-15 y Figura 5-16 se presentan las gráficas de efectos principales e interacciones para el porcentaje de extracción de Au. De estas gráficas se puede concluir lo mencionado anteriormente sobre el efecto positivo que genera un aumento en las variables estudiadas sobre la extracción de oro, específicamente esto se plasma en la Figura 5-15, donde se puede ver que al pasar de los niveles bajos a los altos hay un aumento en el porcentaje de oro extraído, dándose el mayor aumento cuando se incrementa la temperatura y el menor aumento cuando incrementa la velocidad de agitación. En la Figura 5-16 se observa que con el incremento en una variable se genera una disminución del efecto de las otras variables sobre la extracción de oro en la etapa de cianuración, tal como se mostró en la Tabla 5-8.

**Figura 5-15.** Efectos principales para % Extracción Au



**Figura 5-16.** Gráfico de interacciones para la variable de respuesta %Au.

#### ▪ Verificación de supuestos

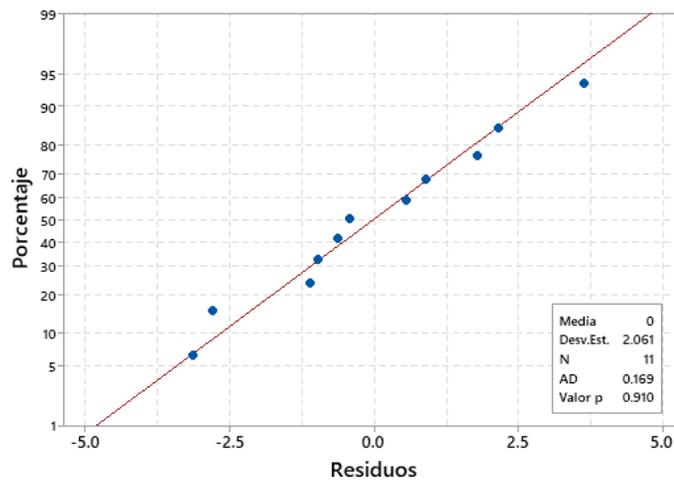
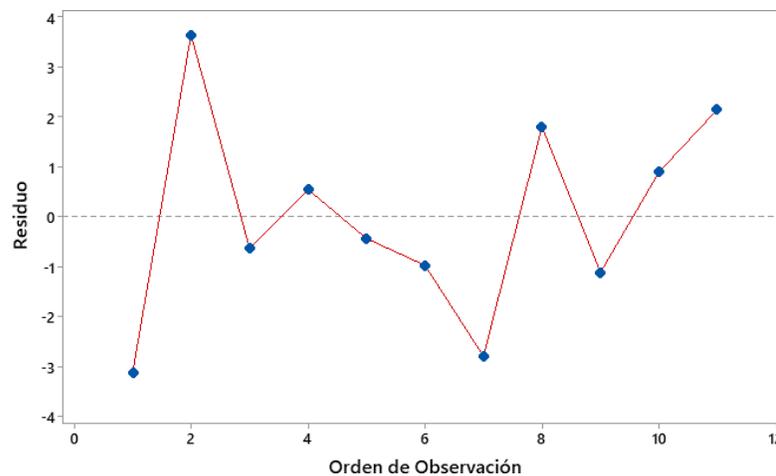
Para dar validez estadística a los resultados del ANOVA aquí presentado, se probó mediante el análisis de los residuos, que los errores siguen una distribución normal e independiente con media cero y varianza constante, tal y como lo establece la metodología ANOVA (Montgomery 2004).

#### **Normalidad**

En la Figura 5-17 se presentan los resultados de la prueba de Normalidad de Anderson Darling, donde se encontró un Valor-P = 0.910 > 0.05 y una media de cero, así que se determina con un 95% de confianza que la evidencia no es lo suficientemente fuerte para demostrar que los datos no se ajustan a una distribución normal.

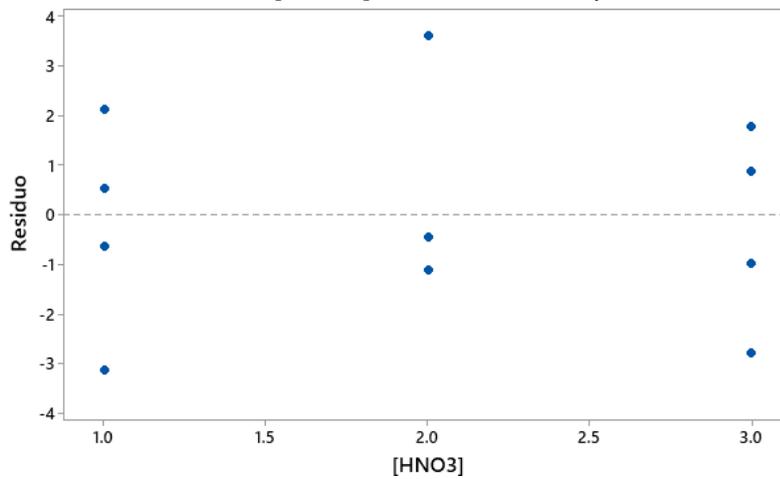
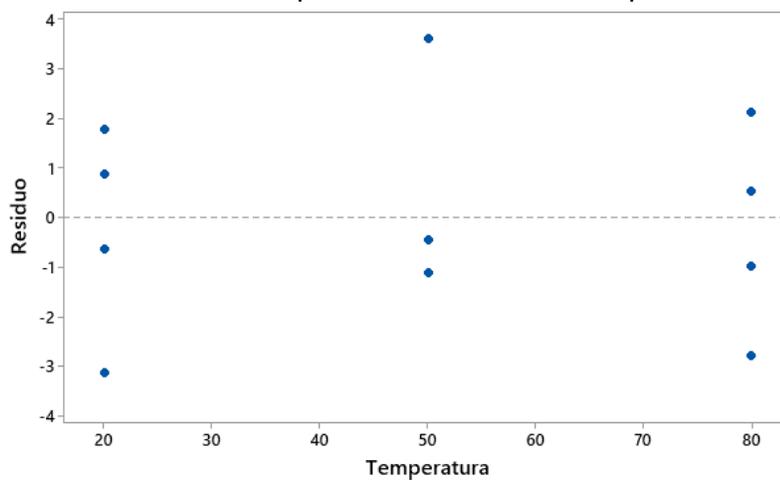
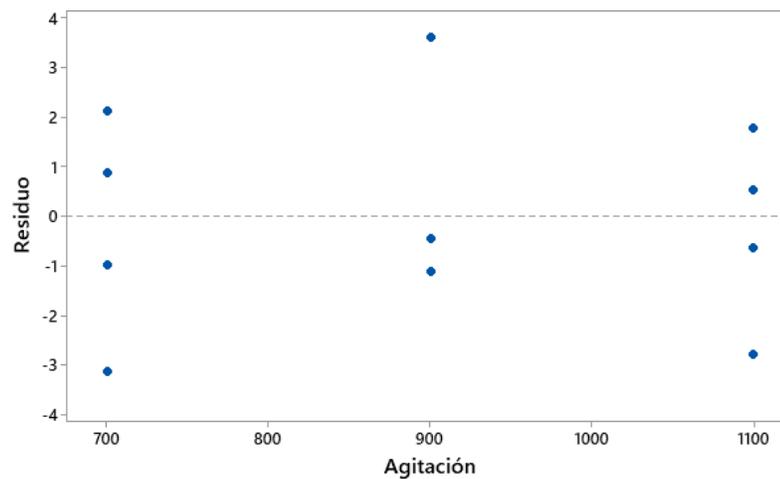
#### **Independencia**

La Figura 5-18 corresponde al gráfico de residuos versus el orden de observación. Como no hay un patrón definido en los datos, se puede concluir que los errores observados son independientes, cumpliéndose así el supuesto de independencia.

**Figura 5-17.** Prueba de normalidad Anderson-Darling para los residuos.**Figura 5-18.** Residuos vs Orden de Observación.

### ***Varianza constante***

De las gráficas de residuos vs factores estudiados y valor ajustado de la variable respuesta, Figura 5-19, Figura 5-20 y Figura 5-21 se determina que la varianza es constante, pues no se observa que los datos sigan algún patrón definido en las gráficas.

**Figura 5-19.** Residuos vs [HNO<sub>3</sub>]. Variable de Respuesta %Au Extraído.**Figura 5-20.** Residuos vs Temperatura. Variable de Respuesta %Au Extraído.**Figura 5-21.** Residuos vs Agitación. Variable de Respuesta %Au Extraído.

## **5.8 Análisis estadístico de la recuperación de plata en la cianuración post-pretratamiento**

Como se detalló en las secciones anteriores, la plata exhibió un comportamiento más complejo que el oro, ya que la plata se solubilizaba parcialmente en las etapas del proceso previas a la cianuración (acidificación y pretratamiento). Esta situación hace que el diseño de experimentos planteados no sea lo suficientemente robusto para poder realizar un análisis estadístico del efecto de las variables de pretratamiento sobre la recuperación de plata en la cianuración.

## **5.9 Diagrama de flujo propuesto**

Con base en los resultados encontrados durante esta investigación, se plantea el flujo de procesos plasmado en la Figura 5-22, como una alternativa para el tratamiento de un mineral de oro refractario con un alto contenido de minerales consumidores de ácidos y asociado con telururos de oro y plata.

Como se observa en la Figura 5-22, la primera operación unitaria por la cual pasa el Concentrado Mineral Recibido es una acidificación donde se elimina los componentes consumidores de ácidos presentes en el mineral. En este caso se propone una acidificación con una solución diluida de ácido clorhídrico porque esta opción mostró ser capaz de eliminar los carbonatos.

**Figura 5-22.** Flujo de procesos propuesto

Para el tratamiento de la solución de acidificación se podría llegar a necesitar un sistema de precipitación de plata ya que la acidificación con ácido clorhídrico puede llegar a solubilizar un porcentaje importante de la plata presente en el CMR. La necesidad de este sistema dependerá del porcentaje de plata que se solubilice, lo cual a su vez dependerá de las formas en la que se presente la plata (plata metálica, minerales solubles o insolubles de plata). Estado sólido

La segunda operación unitaria del proceso corresponde al pretratamiento con ácido nítrico. En este caso se pondrá el contacto con el mineral acidificado con una solución de ácido nítrico en tanques agitados. Para que sea viable este pretratamiento desde el punto de vista económico y ambiental, los gases nitrosos generados durante la oxidación de los minerales deben ser colectados y a partir de ellos se debe regenerar el ácido nítrico.

La tercera y última etapa del proceso es la cianuración de los residuos sólidos de pretratamiento, en la cual se recupera el oro y la plata restante por recuperar mediante algunas de las técnicas ya establecidas para ello.

## 6. Conclusiones y recomendaciones

Con base en la revisión realizada sobre la naturaleza refractaria de los telururos de oro y plata en soluciones alcalinas de cianuro se puede concluir que la refractariedad de los telururos de oro y plata parece ser causada por dos fenómenos: (i) la velocidad de disolución de algunos telururos en soluciones alcalinas de cianuro resulta ser menor que la velocidad de disolución del oro, y (ii) los productos que se generan durante la disolución de estos los telururos parecen depositarse en la superficie del mineral impidiendo o dificultando su completa disolución. Estas dos causas de la refractariedad de los telururos en solución alcalinas de cianuro hacen evidente la necesidad de idear un pretratamiento que descomponga los telururos de oro y oro-plata, y que deje los metales preciosos en su estado metálico disponibles para ser cianurados.

Con base en la revisión realizada sobre el uso del ácido nítrico en la hidrometalurgia de algunos metales base y de los minerales de oro refractario asociados con sulfuros, se identificó el potencial del ácido nítrico para ser utilizado como un agente oxidante para descomponer los telururos de oro y plata presente en un mineral de oro refractario. Así, se planteó una metodología experimental que permitió determinar si un pretratamiento basado en la oxidación de minerales con ácido nítrico mejoraba o no, la recuperación de oro y plata en la cianuración de un mineral de oro refractario asociado con telururos.

Mediante pruebas de caracterización físicas y químicas se determinó que el concentrado mineral recibido correspondía a un mineral de color claro, grano fino, que estaba principalmente compuesto por silicatos, carbonatos y óxidos. Además, se encontró que este mineral presentó un contenido de oro, plata y telurio de 24.86 g/t, 53.57 g/t y 66.17 g/t, respectivamente. Se concluye al igual a como se ha reportado en las investigaciones de otros autores, el ensayo al fuego a este tipo de minerales puede ser una técnica no

representativa si no se utilizan los componentes adecuados. También se concluye con base en los resultados de las cianuraciones base realizadas que, un aumento en la concentración de cianuro por sí sola no mejora considerablemente la recuperación de oro desde un mineral moderadamente refractario como el CMR.

En futuras investigaciones, se puede lograr una mejor caracterización de minerales de oro refractarios asociados con telururos de oro y plata con técnicas como el QEMSCAN, que permitan cuantificar la proporción del oro en el mineral que se presenta como telururos de oro y plata.

Con base en el alto contenido de carbonatos del CMR y las pruebas de acidificación realizadas se concluye que, para minerales con alto contenido de carbonato, una etapa de acidificación previa al pretratamiento con ácido nítrico es necesaria para eliminar la efervescencia y reducir el consumo de ácido nítrico. Se encontró que una acidificación con una solución de ácido clorhídrico al 0.5 M durante 2 h es capaz de eliminar los carbonatos presentes en el CMR. Adicionalmente se encontró que este tipo de acidificación puede disolver una cantidad considerable de plata y, por ende, la solución de acidificación debe ser tratada de tal forma que se pueda recuperar la plata en solución.

Se deben realizar estudios comparativos para determinar el ácido más adecuado para realizar la acidificación. Pues, aunque en la presente investigación el ácido clorhídrico mostró ser efectivo en la eliminación de los carbonatos, estuvo por fuera del alcance del presente trabajo realizar un análisis profundo de las ventajas y desventajas (técnicas y económicas) al utilizar este ácido y de hacer una comparación versus otros ácidos como el sulfúrico o el mismo ácido nítrico. Dentro de los aspectos a considerar en este estudio comparativo deben estar: el costo de los reactivos, etapas de lavado necesarias, la seguridad del proceso y la materialidad requerida para implementar dicho proceso a escala industrial.

Entre las variables de pretratamiento estudiadas, la temperatura de pretratamiento mostró ser la que mayor efecto tenía sobre la recuperación de oro en una etapa posterior donde se cianuraron los residuos de pretratamiento. La concentración de ácido nítrico utilizada en el pretratamiento y la velocidad de agitación también mostraron estar correlacionadas positivamente con la recuperación de oro alcanzada durante la cianuración de los residuos

de pretratamiento. El modelo presentado por la ecuación ( 5-1 ) describe con un 95 % de certeza como se relaciona la extracción de oro lograda en la etapa de cianuración de los residuos de pretratamiento con las variables de pretratamiento utilizadas. En el mejor escenario encontrado, el pretratamiento con ácido nítrico tuvo un efecto positivo sobre la recuperación de oro en la etapa posterior de cianuración de los residuos de pretratamiento. Se pudieron alcanzar mejoras en la recuperación de oro cercanas al 30%, mostrando la capacidad del pretratamiento estudiado para eliminar la refractariedad de un mineral.

Aunque las recuperaciones de oro en la cianuración post pretratamiento fueron favorables, una evaluación de los pretratamientos que utilizan ácido nítrico debe ser estudiado a detalle al momento de tratar minerales con altos contenidos de plata o donde la recuperación de plata sea un factor importante, ya que parte de este metal puede ser extraído durante el pretratamiento y por ello se requerirá una etapa para recuperar la platasolubilizada. En este caso particular, con la muestra mineral utilizada los resultados obtenidos en las pruebas mostraron que todas las variables de pretratamiento están correlacionadas negativamente con la recuperación de plata alcanzada en la etapa de cianuración de los residuos de pretratamiento, y que la temperatura es la variable que más afecta dicha recuperación ya que las mayores pérdidas de plata en los relaves de las cianuraciones se reportan justo en las lixiviaciones de los residuos de los pretratamientos realizados a 80 °C.

Se encontró que la descomposición de telururos en soluciones diluidas de ácido nítrico es un proceso rápido cuando se utilizan temperaturas de proceso de alrededor de 80 °C. En las pruebas realizadas en la presente investigación se encontró que se puede extraer casi un 80% del telurio presente en la muestra mineral en 60 min de pretratamiento. Esto permite concluir que los telururos de oro y plata pueden ser efectivamente descompuestos en este tipo de pretratamiento. Estos resultados pueden alentar a futuras investigaciones donde se realice una ampliación de la región experimental y se incluyan variables adicionales para determinar las condiciones que permitan lograr el 100 % de descomposición de los telururos. Es importante evaluar la factibilidad del aprovechamiento del telurio como subproducto del proceso pretratamiento cianuración de minerales de oro refractario asociados con telururos.

Dado que en esta investigación se usó un concentrado mineral que contenía pequeñas cantidades de telururos, para futuras investigaciones se recomienda realizar estudios

sobre muestras puras o sintéticas de telururos de oro y oro-plata. Mediante este tipo de investigaciones se puede desvelar los mecanismos de disolución de los telururos en soluciones diluidas de ácido nítrico y lograr entender la cinética de estos procesos.

De forma general se concluye que el presente trabajo investigativo propuso un proceso de oxidación química de minerales de oro refractario asociados con telururos, el cual, efectivamente logró descomponer los telururos y permitió mejorar la recuperación de oro mediante cianuración. Adicionalmente, los resultados de las pruebas realizadas permitieron concluir que este pretratamiento por sí solo no mejora la recuperación de plata en la cianuración post pretratamiento. En conjunto la metodología empleada y los resultados encontrados permitieron generar un diagrama de flujo de procesos compuesto de varias operaciones unitarias que en conjunto mejorarían la recuperación de oro y plata desde una muestra mineral donde el oro este asociado con telururos.

## 7. Referencias bibliográficas

- Adams, Mike D. 2005. *Advances in Gold Ore Processing*. Editado por B. A. Wills.
- . 2016. *Gold Ore Processing Project Development and Operations*. Editado por Mike D. Adams. 2a ed. Vol. 15. Elsevier.
- Ahmad, M, M Solomon, y J L Walshe. 1987. "Mineralogical and Geochemical Studies of the Emperor Gold Telluride Deposit, Fiji". *Economic Geology* 82:345–70.
- Anderson, C. G., y L. G. Twidwell. 2008. "Hydrometallurgical processing of gold-bearing copper enargite concentrates". *Canadian Metallurgical Quarterly* 47 (3): 337–45.
- Anderson, Corby G. 2013. "The optimization, design and economics of Industrial NSC oxidative pressure leaching of complex sulfide concentrates". *The International Journal of Engineering and Science (The IJES)* 2 (11). [www.theijes.com](http://www.theijes.com).
- Avraamides, J., K. Jones, W. P. Staunton, y B. Sceresini. 1992. "Gold hydrometallurgy research at the mineral processing laboratory of the Department of Mines, Western Australia". *Hydrometallurgy* 30:163–75.
- Bas, Ahmet Deniz, Edward Ghali, y Yeonuk Choi. 2017. "A Review on electrochemical dissolution and passivation of gold during cyanidation in presence of sulphides and oxides". *Hydrometallurgy* 172 (septiembre):30–44. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.06.021>.
- Beattie, M. J. V., y R. Raudsepp. 1988. "The Arseno process—an update." En *90th Annual Meeting of Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum*. Edmonton.
- Beattie, M. J. V., y R. Raudsepp. 1989. "Application of Arseno (Redox) process technology to refractory ores and concentrates". En *Precious Metals*, 327–33. Montreal.
- Beattie, M. J. V., R. Raudsepp, y A. Ismay. 1989. "Arseno/Redox process for refractory gold ores". En *Processing of Complex Ores, Proceedings of the International Symposium, CIM*, 431–39. Halifax.

- Brooy, S R La, H G Linge, y G S Walker. 1994. "Review of Gold Extraction from Ores". *Minerals Engineering* 7 (10): 1213–41.
- Celep, Oktay, Ersin Y Yazici, y Haci Deveci. 2017. "A preliminary study on nitric acid pre-treatment of refractory gold/silver ores". En *IMET 2017 - Proceedings of 25th International Mining Congress of Turkey*, 463–68. <https://www.researchgate.net/publication/316169344>.
- Climo, M., H.R. Waltling, y W. Van Bronswijk. 2000. "Biooxidation as Pre-Treatment for a Telluride-Rich Refractory Gold Concentrate". *Minerals Engineering* 13 (12): 1219–29.
- Cook, Nigel J, Cristiana L Ciobanu, Paul G Spry, Panagiotis Voudouris, y Participants of IGCP-486. 2009. "Understanding Gold-(Silver)-Telluride-(Selenide) Mineral Deposits". *Episodes* 32 (4): 249–63.
- Cook, Nigel J., Cristina L. Giobanu, Nicu Capraru, Gheorghe Damian, y Petru Cristea. 2005. "Mineral Assemblages From the Vein Salband at Sacarimb, Golden Quadrilateral, Romania: II. Tellurides". *Geochemistry, Mineralogy and Petrology* 43:56–63.
- Cornwell, W. G., y R. J. Hisshion. 1976. "Leaching of Telluride Concentrates from Gold, Silver, and Tellurium - Emperor Process". *Society of Mining Engineers of AIME - Transactions* 260:108–12.
- Deschenes, Guy, Allen Pratt, Mike Fulton, y Hai Guo. 2006. "Kinetics and Mechanism of Leaching Synthetic Calaverite in Cyanide Solutions". *Minerals & Metallurgical Processing* 23 (3): 133–38.
- Dorr, John V. N., y Francis L. Bosqui. 1950. *Cyanidation and Concentration of Gold and Silver Ores*. 2a ed. McGraw-Hill Book Company, Inc.
- Dyer, Laurence G., Eghbalnia Maziar, David G. Dixon, John Rumball, y Edouard Asselin. 2012. "Electrochemical Evaluation of Petzite Leaching". En *Electrometallurgy 2012 - TMS*, 227–35. <https://doi.org/10.1002/9781118371350>.
- Dyer, Laurence G., Maziar Sauber, David G. Dixon, y Edouard Asselin. 2017. "On the Refractory Nature of Precious Metal Tellurides". *Hydrometallurgy* 169 (169): 488–95. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.03.009>.
- Dziurdzak, Grazyna, James H. Kyle, y Robert C. Dunne. 1989. "The Pressure Aqueous Pre-Oxidation of a Refractory Gold Ore from the Golden Mile, Kalgoorlie, Western Australia". En *World Gold*, 315–21.
- Ellis, S., y G. Deschênes. 2016. "Treatment of Gold–Telluride Ores". En *Gold Ore Processing*, 919–26. Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63658-4.00051-7>.

- Fair, K.J., J.C. Schneider, y G. Van Weert. 1987. "Options in the nitrox process®". En *Proceedings of the International Symposium on Gold Metallurgy*, 279–91. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-035882-6.50035-2>.
- Gao, Guolong, Dengxin Li, Yong Zhou, Xianhao Sun, y Wen Sun. 2009. "Kinetics of high-sulphur and high-arsenic refractory gold concentrate oxidation by dilute nitric acid under mild conditions". *Minerals Engineering* 22 (2): 111–15. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2008.05.001>.
- González-Ibarra, A. A., F. Nava-Alonso, y A. Uribe-Salas. 2017. "Cyanidation Kinetics of Silver Telluride (Ag<sub>2</sub>Te)". *Canadian Metallurgical Quarterly* 56 (3): 272–80. <https://doi.org/10.1080/00084433.2017.1350391>.
- González-Ibarra, A., F. Nava-Alonso, y A. Uribe-Salas. 2019. "Electrochemical study of silver telluride (Ag<sub>2</sub>Te): anodic and cathodic potential dependent-reactions in alkaline cyanide solutions". *Hydrometallurgy* 183 (enero):230–39. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.12.019>.
- Habashi, Fathi. 1999. "Nitric acid in the hydrometallurgy of sulfides". En *EPD Congress*, editado por B Mishra, 357–64. The Minerals, Metals & Materials Society. <https://www.researchgate.net/publication/287661305>.
- Hedley, Norman, y Howard Tabachnick. 1968. *Chemistry of Cyanidation. Mineral Dressing Notes*. American Cyanamid Company.
- Jayasekera, S. 1989. "Study of the Electrochemistry of Gold Telluride in Acid and Alkaline Solutions". Murdoch University.
- Jayasekera, S, I M Ritchie, y J Avraamides. 1991. "Prospects for the Direct Leaching of Gold Tellurides - Recent Developments". *World Gold 91. Cairns Australia*, 181–83.
- Johnston, W. E. 1933a. "Gold Tellurides are Soluble in Cyanide". *The Canadian Institute of Mining and Metallurgy*, 224–25.
- . 1933b. "Tellurides - Problem or Alibi?" *Engineering and Mining Journal* 134 (8): 333–34.
- Kelley, Karen D, Samuel B Romberger, David W Beaty, Jeffrey A Pontius, Lawrence W Snee, Holly J Stein, y Tommy B Thompson. 1998. "Geochemical and Geochronological Constraints on the Genesis of Au-Te Deposits at Cripple Creek, Colorado". *Economic Geology* 93:981–1012.
- Komnitsas, C, y F. D. Pooley. 1989. "Mineralogical characteristics and treatment of refractory gold ores". *Minerals Engineering* 2 (4): 449–57.

- Korolev, Ivan, Pelin Altinkaya, Mika Haapalainen, Eero Kolehmainen, Kirsi Yliniemi, y Mari Lundström. 2022. "Electro-hydrometallurgical chloride process for selective gold recovery from refractory telluride gold ores: A mini-pilot study". *Chemical Engineering Journal* 429 (febrero). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132283>.
- Kuzas, Evgeniy, Denis Rogozhnikov, Oleg Dizer, Kirill Karimov, Andrei Shoppert, Alexey Suntsov, y Ivan Zhidkov. 2022. "Kinetic study on arsenopyrite dissolution in nitric acid media by the rotating disk method". *Minerals Engineering* 187 (septiembre). <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107770>.
- Li, Dengxin. 2009. "Developments in the pretreatment of refractory gold minerals by nitric acid". En *World Gold Conference*, 145–50. Johannesburg, South Africa.
- Li, D-X, Q-C Li, y G-L Gao. 2007. "Research on leaching gold from cyanided tailings by nitric acid recycling oxidation". En *World Gold Conference*, 103–7. Cairns, Australia.
- Liu, Junlai, Shengjin Zhao, Nigel J. Cook, Xiangdong Bai, Zhaochong Zhang, Zhidan Zhao, Haibin Zhao, y Jun Lu. 2013. "Bonanza-Grade Accumulations of Gold Tellurides in the Early Cretaceous Sandaowanzi Deposit, Northeast China". *Ore Geology Reviews* 54 (octubre):110–26. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2013.03.003>.
- Lu, Zhengya, Frank Lawson, y Fellow. 1994. "Metallurgical Properties of Synthetic Sylvanite". *The AusIMM proceedings* 296 (2): 89–93.
- Marsden, John, y Lain House. 2006. *The Chemistry of Gold Extraction*. Second.
- Montgomery, Douglas C. 2004. *Diseño y análisis de experimentos*. 2nd ed. Limusa Wiley.
- Nathalie, Muñoz, Jaramillo Rosalia, Peña Elizabeth, y Jiménez-Oyola Samantha. 2021. "Procesamiento de menas refractarias aplicando el método Nitrox". En *19th LACCEI International Multi-Conference for Engineering, Education, and Technology*, 21–23.
- Nava-Alonso, F., A. A González-Ibarra, E. Pérez-García, E.N. Castillo-Ventureño, A. Uribe-Salas, y J.C. Fuentes-Aceituno. 2017. "Leaching Alternatives to Recover Gold and Silver from Tellurides". En *Conference of Metallurgists (COM2017) hosting World Gold and Nickel - Cobalt*.
- Nyavor, Kafui. 1991. "Extraction of gold from a double-refractory concentrate". Edmonton: University of Alberta.
- Padmanaban, Venkatalakshmi, Frank Lawson, y Fellow. 1991. "Metallurgical Properties of Synthetic Calaverite". *The AusIMM proceedings* 296 (1): 31–37.

- Pashkov, Gennady L., Elena V. Mikhlina, Alexander G. Kholmogorov, y Yuri L. Mikhlina. 2002. "Effect of potential and ferric ions on lead sulfide dissolution in nitric acid". *Hydrometallurgy* 63:171–79. [www.elsevier.com/locate/hydromet](http://www.elsevier.com/locate/hydromet).
- Peters, E. 1992. "Hydrometallurgical process innovation". *Hydrometallurgy* 29:431–59.
- Raudsepp, Rein, Ernest Peters, y Morris Beattie. 1987. Process for recovering gold and silver from refractory ores. 4,647,307, issued el 3 de marzo de 1987.
- Rogozhnikov, D. A., S. V. Mamyachenkov, y O. S. Anisimova. 2016. "Nitric acid leaching of copper-zinc sulfide middlings". *Metallurgist* 60 (1–2): 229–33. <https://doi.org/10.1007/s11015-016-0278-7>.
- Rogozhnikov, Denis A., Andrei A. Shoppert, Oleg A. Dizer, Kirill A. Karimov, y Rostislav E. Rusalev. 2019. "Leaching kinetics of sulfides from refractory gold concentrates by nitric acid". *Metals* 9 (4). <https://doi.org/10.3390/met9040465>.
- Santos-Munguía, P. C., F. Nava-Alonso, V. M. Rodríguez-Chávez, y O. Alonso-González. 2019. "Hidden gold in fire assay of gold telluride ores". *Minerals Engineering* 141 (septiembre). <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.105844>.
- Shackleton, Jill M, Paul G Spry, y Roger Bateman. 2003. "Telluride Mineralogy of the Golden Mile Deposit, Kalgoorlie, Western Australia". *The Canadian Mineralogist* 41:1503–24.
- Sierra, Edwin. 2016. "Tamaños y asociaciones de los telururos y partículas de oro en la mineralización de mina la ye y mina los mangos".
- Wang, Xianghuai, y Eric K. S. Forssberg. 1990. "The Chemistry of Cyanide-Metal Complexes in Relation to Hydrometallurgical Processes of Precious Metals". *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* 6 (1–4): 81–125. <https://doi.org/10.1080/08827509008952658>.
- Weert, G Van, K J Fair, y J E Schneider. 1986. "Prochem's NITROX process". *Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum (CIM)* 79 (895): 84–85.
- Weert, Gus Van, Ken J Fair, y Vicken H Aprahamian. 1988. "Design and operating results of the Nitrox process". En *2nd International Gold Conference*, 286–302. Vancouver, BC, Canada.
- Yang, Wei, Gang Wang, Qian Wang, Ping Dong, Huan Cao, y Kai Zhang. 2019. "Comprehensive Recovery Technology for Te, Au, and Ag from a Telluride-Type Refractory Gold Mine". *Minerals* 9 (10). <https://doi.org/10.3390/min9100597>.

Yannopoulos, John C. 1991. *The Extractive Metallurgy of Gold*.

<https://doi.org/10.1007/978-1-4684-8425-0>.

Zárate-Gutiérrez, R., G. T. Lapidus, y R. D. Morales. 2012. "Aqueous oxidation of galena and pyrite with nitric acid at moderate temperatures". *Hydrometallurgy* 115–116 (marzo):57–63. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.12.010>.

Zhai, Degao, y Jiajun Liu. 2014. "Gold-Telluride-Sulfide Association in the Sandaowanzi Epithermal Au-Ag-Te Deposit, NE China: Implications for Phase Equilibrium and Physicochemical Conditions". *Mineralogy and Petrology* 108 (6): 853–71. <https://doi.org/10.1007/s00710-014-0334-6>.

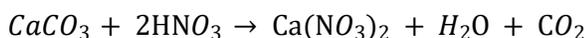
Zhao, Jing, y Allan Pring. 2019. "Mineral transformations in Gold–(Silver) Tellurides in the Presence of Fluids: Nature and Experiment". *Minerals* 9 (3). <https://doi.org/10.3390/min9030167>.

## A. Anexo: Consumo de ácido versus contenido de carbonatos

Suponiendo una muestra de 100 g de CMR alimentada a un pretratamiento donde se utiliza una dilución S/L igual a 5/1 y concentraciones de ácido nítrico de 0.5 M, 1 M y 2 M; se puede calcular el consumo de ácido nítrico generado por los minerales consumidores de ácido que fueron identificados en el CMR mediante DRX.

En este caso se parte del hecho de que los minerales consumidores de ácido (MCA) presentes en el CMR corresponden al 7.87 % del peso de este material, ya que este fue el porcentaje de CMR que se disolvió durante las acidificaciones realizadas con una solución diluida de ácido clorhídrico. Así, la cantidad de MCA presentes en 100 g de CMR son 7.87 g.

Si se supone que la calcita es el único mineral consumidor de ácidos presente en el CMR y se considera que la reacción entre la calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) y el ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) es:



Ácido nítrico consumido por la calcita presente en una muestra de 100 g de CMR sería:

$$7.87 \text{ g CaCO}_3 * \left(\frac{1 \text{ mol CaCO}_3}{100 \text{ g CaCO}_3}\right) * \left(\frac{2 \text{ moles HNO}_3}{1 \text{ mol CaCO}_3}\right) = 0.16 \text{ moles HNO}_3$$

Si se calcula la cantidad de ácido nítrico presente en cada una de las soluciones de pretratamiento propuestas (0.5 M, 1 M y 2 M), tendríamos las siguientes cantidades de moles de  $\text{HNO}_3$  disponibles para oxidar los minerales en el CMR:

- Para el pretratamiento con 0.5 moles/l de HNO<sub>3</sub> al inicio del pretratamiento:

$$0.5 \frac{\text{moles}}{\text{litro}} * 0.5 \text{ litros} = 0.25 \text{ Moles}$$

- Para las pruebas con 1 M y 2 M de HNO<sub>3</sub>, se tendrían 0.50 y 1.0 moles de HNO<sub>3</sub> respectivamente.

Así, tener solo un 7.87 % de minerales consumidores de ácido en el CMR, resulta en un consumo elevado de HNO<sub>3</sub> durante las pruebas de pretratamiento. Al considerar los pretratamientos con concentraciones iniciales de HNO<sub>3</sub> iguales a 0.5 M, 1 M y 2 M, se tendrían los siguientes consumos de HNO<sub>3</sub>:

- Para el pretratamiento con 0.5 moles/litro de HNO<sub>3</sub> al inicio del pretratamiento:

$$\frac{0.16 \text{ moles HNO}_3 \text{ consumido por los carbonatos}}{0.25 \text{ moles HNO}_3 \text{ disponibles para oxidar minerales}} * 100\% = 64\%$$

- Para el pretratamiento con 1.0 moles/litro de HNO<sub>3</sub> al inicio del pretratamiento:

$$\frac{0.16 \text{ moles HNO}_3 \text{ consumido por los carbonatos}}{0.50 \text{ moles HNO}_3 \text{ disponibles para oxidar minerales}} * 100\% = 32\%$$

- Para el pretratamiento con 2.0 moles/litro de HNO<sub>3</sub> al inicio del pretratamiento:

$$\frac{0.16 \text{ moles HNO}_3 \text{ consumido por los carbonatos}}{1.0 \text{ moles HNO}_3 \text{ disponibles para oxidar minerales}} * 100\% = 16\%$$