

**UNIVERSIDAD ESTATAL DE SONORA
UNIDAD ACADÉMICA HERMOSILLO**

MAESTRÍA EN SISTEMAS DE PRODUCCIÓN BIOSUSTENTABLE



TESIS:

**RECUPERACIÓN SUSTENTABLE DEL ORO A PARTIR DE DOS
ALTERNATIVAS (CLI Y CLI QM) AL EMPLEO DEL CARBÓN
ACTIVADO.**

PRESENTA:

ING. ENRIQUE CARVAJAL DUARTE

COMITÉ TUTORIAL:

DR. RAFAEL JORDÁN HERNÁNDEZ, DIRECTOR

DR. JESÚS MANUEL QUIROZ CASTILLO, SECRETARIO

DRA. CARMEN ISELA ORTEGA ROSAS, VOCAL

HERMOSILLO, SONORA

JUNIO 2019

(Carta de Aprobación de Comité de Tesis)

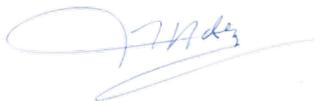
UNIVERSIDAD ESTATAL DE SONORA
UNIDAD ACADÉMICA HERMOSILLO

MAESTRÍA EN SISTEMAS DE PRODUCCIÓN BIOSUSTENTABLE

TESIS:

**RECUPERACIÓN SUSTENTABLE DEL ORO A PARTIR DE DOS
ALTERNATIVAS (CLI Y CLI QM) AL EMPLEO DEL CARBÓN
ACTIVADO.**

Comité de Tesis



Director

Dr. Rafael Jordán Hernández



Secretario

Dr. Jesús Manuel Quiroz Castillo



Vocal

Dra. Carmen Isela Ortega Rosas

Agradecimientos

A mi *Alma Mater*, Universidad Estatal de Sonora, por mi formación en la Licenciatura En Ingeniería Ambiental, y en el posgrado en Sistemas de Producción Biosustentable., también quiero agradecer al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo financiero, para realizar mis estudios de maestría

A mi director de tesis, Dr. Jordán Hernández Rafael, por darme la oportunidad de aprender a su lado, y por el invaluable apoyo que representó para mí durante todo el proceso.

A todos los maestros que participaron en esta etapa, pero en especial, a la Dra. Carmen Ortega, Dr. Jesús Quiroz y al Dr. Alberto Macías por motivarme, enseñarme, y también, por su gran paciencia.

Dedicatoria

No tengo palabras para expresar mi amor y mi gratitud por mi madre Silvia Duarte, por su fe, confianza y su incansable ayuda en todo momento, gracias a ella, hoy culmino esta con esta etapa académica

Este trabajo es también dedicado con todo mi amor y cariño para mi esposa Alejandra y a mi hija Paula Alejandra; quienes fueron la fuente de motivación para iniciar este reto, el cual hoy se concluye.

Melvin Herdrick Allen, a quien quiero como a un padre, por compartir momentos significativos conmigo y por siempre estar dispuesto a escucharme y a apoyarme.

Asimismo, agradezco infinitamente a mis hermanos: Ing. Santiago Carvajal, Mickjael Carbajal y Emily Herdrick, por los consejos y el apoyo que siempre me han brindado.

También agradezco de corazón a mis abuelos por esta calidez y confianza que me han brindado, durante el transcurso de toda mi vida.

Agradezco también a una persona, que si bien no es un familiar de sangre, lo considero como tal, gracias Ing. Rafael Pacheco por la calidad de persona que eres y por el simple hecho de ser mi mejor amigo.

Contenido

INTRODUCCIÓN	7
1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	8
1.1 Justificación	9
1.2 Objetivo general.....	10
1.3 Objetivos específicos	10
2. MARCO TEORICO	11
2.1 La Minería en México.....	11
2.2 La Minería en Sonora.....	12
2.3 Carbón activado.....	13
2.3.1 Mecanismo de adsorción de oro en carbón activado.....	14
2.3.2 Especificaciones	16
2.4 Zeolitas	17
2.4.1 Principales características.....	19
2.4.2 Zeolita Natural Clinoptilolita	20
2.5 El oro y sus características.....	24
2.6 Reseña Histórica del uso del cianuro en minería.	25
2.7 Cianuración para menas de oro	27
2.8 La disolución del oro	29
2.9 Cinética de reacción	32
3. METODOLOGÍA	36
3.1 Área de estudio y Localización del proyecto “ Cerro Caliche” Cucurpe, Sonora	37
3.2 Hipotesis.....	38
3.3 Trabajo en laboratorio.	38
3.3.1 Preparación mecánica del mineral y ensaye a fuego del mismo. ..	38
3.3.2 Objetivo de las pruebas de lixiviación dinámica en laboratorio.....	39
3.3.3 Objetivo de la lixiviación dinámica	40
3.3.4 Preparación de solución cianurada para una lixiviación dinámica.40	
3.3.5 Procedimiento para lixiviación dinámica en laboratorio.....	41

3.3.6	Modificación química de la zeolita.....	42
3.3.7	Experimentación de absorción en carbón, (CLI) y (CLI QM).....	42
3.3.8	Método empleado para la medición de velocidades de adsorción.....	43
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	44
4.1.	Lixiviación dinámica.....	44
4.2	Resultados metalúrgicos de la lixiviación dinámica.....	46
4.3	Medición de velocidad de adsorción de oro en los tres materiales adsorbentes.	48
4.3	Discusión sobre la efectividad y comportamiento de adsorción del complejo de oro a partir de los diferentes materiales	49
4.3.1	Conclusiones	52
4.3.2	Recomendaciones	53
5.	BIBLIOGRAFÍA	54

Índice de Figuras

Figura 1: población mundial (Meadows, D. et. al. 2005).....	8
Figura 2: Especificaciones del carbón activado Calgon DG-11 6X12.....	16
Figura 3: tetraedro elemental de sílice.....	17
Figura 4: Porcentaje de HCN/CN^- en relación al pH.....	29
Figura 5: Esquema de la disolución del oro en medio cianuro.....	31
Figura 6: Diagrama de flujo del proceso de extracción de oro con el método de carbón activado.....	35
Figura 7: Ubicación del proyecto.....	37
Figura 8: Porcentaje de extracción acumulado de oro.....	47
Figura 9: Porcentaje de adsorción de oro en carbón activado, (CLI) y (CLI QM)..	51

Índice de tablas

Tabla 1: Aplicaciones y usos industriales del carbón activado y zeolita natural....	22
Tabla 2: Comparaciones técnicas del carbón activado y zeolita clinoptilolita.....	23
Tabla 3: Ley de cabeza.....	39
Tabla 4: Comparación de dos tipos de lixiviación.....	39
Tabla 5: Condiciones presentadas en la lixiviación dinámica.....	45
Tabla 6: Resultados metalúrgicos obtenidos a partir de una lixiviación dinámica..	46
Tabla 7: Valor de cabeza en solución cianurada.....	48
Tabla 8: Análisis de alícuotas cianuradas por Au.....	48
Tabla 9: Porcentaje de adsorción de oro para cada material adsorbente.....	50

INTRODUCCIÓN

El sector minero metalúrgico contribuye de forma importante al crecimiento de la economía mundial, además de proveer materiales para el desarrollo de otros sectores industriales, también es una fuente importante de generación de empleos y de recursos monetarios para los gobiernos de los países en los que la actividad minera es relevante, como es el caso de México. Cabe mencionar que el sector minero a lo largo de la historia, ha provocado grandes impactos ambientales negativos, sin embargo, la necesidad de seguir explotando los yacimientos minerales ha llevado a dicho sector a ser sujeto de investigaciones para mejorar la productividad minera. Esto es con el fin de reducir los costos y tiempos de operación, logrando obtener una producción más sustentable.

El objetivo del presente trabajo se basa en determinar la factibilidad de implementar una nueva tecnología en el sector hidrometalúrgico para la recuperación de oro en minerales oxidados. En el estudio se emplea el uso de carbón activado (Calgon DG-11 6X12) altamente conocido en la hidrometalurgia por la gran afinidad que este presenta para llevar a cabo la adsorción del oro y, por otro lado, se utilizan dos materiales zeolíticos como adsorbente del oro, clinoptilolita (CLI) y clinoptilolita químicamente modificada (CLI QM). La idea de comparar la zeolita al empleo del carbón es para determinar si se tiene una mejora desde el punto de vista sustentable. Lo cual no quiere decir que en los procesos de recuperación de oro utilizado actualmente tengan deficiencias. El estudio está pensado principalmente en utilizar la nueva tecnología dentro del proceso productivo del proyecto minero "Cerro Caliche". Si nuestra hipótesis es aceptada, dicha tecnología puede aplicarse en futuros proyectos de la empresa, llevando a esta a un mejoramiento en la producción, con un enfoque sustentable.

1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La industria minera ha mejorado drásticamente su desempeño por el cuidado medio ambiental, pasando de una actividad sin concientización ambiental, a una posición donde practica y fomenta la sustentabilidad. Derivado de ello el concepto sustentabilidad se ha implementado en los distintos sectores industriales y en la población en general. El concepto de sustentabilidad hace referencia a: “satisfacer las necesidades de las generaciones actuales sin comprometer los recursos y oportunidades para el crecimiento y desarrollo de las generaciones futuras”. (Brundtland, G.H., 1987)

Sin embargo, se sabe desde un punto de vista global, que el aumento de la producción industrial en general, es derivado de la demanda de la población. El crecimiento poblacional presenta una tendencia al alza excesiva (Figura 1), lo cual ha obligado a distintos sectores industriales a aumentar su producción, sin considerar la capacidad de carga del medio ambiente.

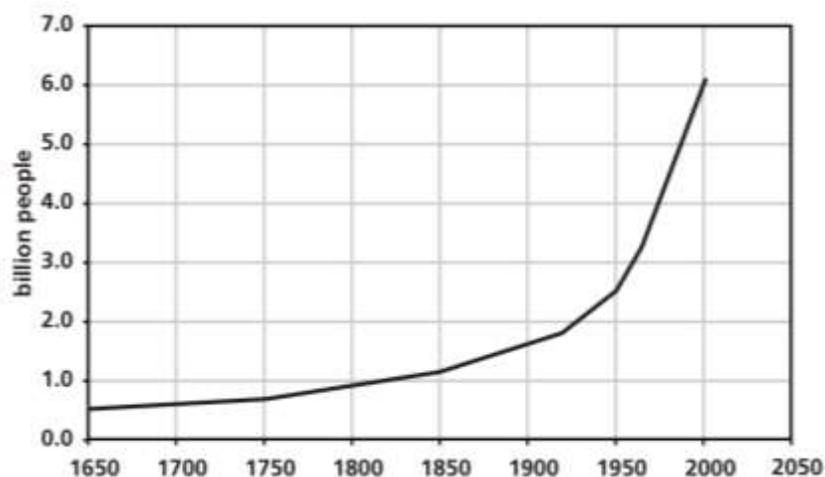


Figura 1: población mundial (Meadows, D. et. al. 2005)

“Si la industrialización, la contaminación ambiental, la producción de alimentos y el agotamiento de los recursos mantienen las tendencias actuales de crecimiento de la población mundial, este planeta alcanzará los límites de su crecimiento en el curso de los próximos cien años. El resultado más probable sería un súbito e incontrolable descenso, tanto de la población como de la capacidad industrial. (Meadows et al., 2005)

La problemática continua en cierta medida y el descenso de población y la industria está latente. La manera para reducir la problemática es garantizando la implementación de los acuerdos internacionales, continuar con investigaciones, implementar nuevos sistemas, tecnologías y/o procesos. En ese sentido este proyecto busca implementar una alternativa más sustentable al carbón activado en la extracción de oro para un proyecto minero en Sonora.

1.1 Justificación

Debido a las características geológicas del proyecto “Cerro Caliche” y los resultados obtenidos de los análisis metalúrgicos, se considera factible para la empresa un minado a cielo abierto donde la recuperación de los metales se realiza utilizando la lixiviación en patios mediante cianuración, posteriormente los metales serán beneficiados en una planta de carbón activado. Se estudia el uso de la zeolita (CLI y CLIQM) como un adsorbente para recuperar el oro proveniente de la lixiviación, la zeolita y el carbón son considerados como tamices moleculares, por lo cual no es extraño encontrar a estos materiales siendo utilizados en aplicaciones similares.

La zeolita es considerada como un recurso estatal barato y abundante de muy conocida eficiencia en la adsorción y la absorción de diferentes cationes minerales, por ello es conocido como un tamiz molecular. Por otro lado, la zeolita se puede modificar superficialmente con un pretratamiento químico, para facilitar el proceso de adsorción, sin necesidad de calcinarlo como se hace con el carbón al momento de fabricarlo. Por lo cual la modificación de la zeolita implica un menor costo y un menor impacto ambiental que la fabricación del carbón activado.

1.2 Objetivo general

Comparar la eficiencia en la recuperación de oro de la mina “Cerro Caliche” utilizando carbón activado, zeolita (clinoptilolita) y zeolita (clinoptilolita químicamente modificada) con el método de lixiviación por cianuración.

1.3 Objetivos específicos

- Analizar metalúrgicamente el mineral para conocer el valor de oro.
- Realizar el proceso de adsorción de oro en laboratorio mediante carbón activado, zeolita (CLI) y (CLI QM).
- Interpretar las características de adsorción en el tiempo para cada alternativa.

2. MARCO TEORICO

2.1 La Minería en México.

La minería en México se ha convertido en una de las actividades más importantes en los últimos años debido a su gran impacto socioeconómico. El sector minero-metalúrgico en México contribuye con el 2.4 % del Producto Interno Bruto (PIB) nacional. Ocupa el primer lugar en la producción de plata a nivel mundial y el octavo en producción de oro. Es el primer destino en inversión en exploración minera en América Latina y el cuarto en el mundo de acuerdo con el reporte publicado por Metals y Mining 2015. Para el año 2018 México se había posicionado en el lugar número 12 en producción de minerales a nivel mundial (FIFOMI, 2018) México actualmente se posiciona en el lugar 5 como país con el mejor ambiente para hacer negocios mineros según S y P global Market Intelligence, y en el lugar 29 según reportes de Fraser Institute. (CAMIMEX, 2019) (SE, 2017)

El sector minero metalúrgico, es generador de una gran derrama económica importante para el país, sin embargo, por lo general presenta problemáticas socio-ambientales en la actualidad, como los que se describen a continuación:

- Emisión de polvos generados por actividades de extracción de minerales como: voladuras, cargado de camiones, acarreo y procesos de molienda. Emisiones de gases por maquinarias de combustión a diésel, emisión de ruido por maquinarias, voladuras y procesos de molienda.
- Deforestación, erosión, pérdida de suelo fértil, impacto visual, contaminación de suelos por posibles derrames de químicos, alteración del nivel freático, variación en la textura (porosidad, permeabilidad), acidificación por acumulación y drenajes ácidos.

- Alteración de la dinámica fluvial: variación del perfil y trazado de la corriente fluvial. Pérdida de masas de agua por el uso excesivo en la actividad minera.
- Ocasionalmente inconformidad por parte de los habitantes aledaños al proyecto minero debido a los impactos ambientales.

2.2 La Minería en Sonora

Sonora es el estado líder en productividad minera de la República Mexicana. Es el principal productor de cobre, grafito, wollastonita, carbón antracítico y el único productor de molibdeno, además de producir el 24% del oro del país. Es un importante productor de plata, hierro y minerales no metálicos. Siendo así aportador del 17% del PIB estatal. Las características geológicas del Estado han favorecido en la formación de yacimientos mineros de gran variedad y tamaños, principal fortaleza de la entidad ya que cuenta con depósitos de Clase Mundial de cobre-molibdeno y oro-plata. Sonora gracias a su potencial minero, fue la entidad que se adelantó al resto de los estados mineros del territorio mexicano. Actualmente cuenta con unidades mineras que operan con altas normas de seguridad, apegadas a la normatividad ambiental y con alta tecnología en sus procesos productivos (SEES, 2015).

Sonora se ha destacado en el tema de la Exploración Minera, ya que grandes empresas de exploración de cobertura global han seleccionado al Estado como su centro de operaciones para México y América Latina, generando a la vez empresas de perforación locales y de inversión extranjera, así como proveedores de servicios en ensayos de minerales y temas especializados (SEES, 2015).

2.3 Carbón activado

El carbón activo, en su sentido más amplio, es un término genérico que incluye una amplia gama de materiales carbonosos amorfos que muestran un alto grado de porosidad y un área de superficie extensa. (Chand y Goyal, 2005) Los carbones activados fabricados a base de cáscara de coco han sido el adsorbente preferido en la hidrometalurgia durante muchos años, debido su resistencia a la abrasión y selectividad para el oro (Khosravi et al., 2017).

En general, los carbones activados presentan una estructura porosa que consiste en poros de diferentes tamaños y formas. Ahora es bien aceptado el decir que los carbones activados presentan poros desde menos de un nanómetro hasta varios miles de nanómetros. Las medidas de los poros se basan en su ancho, que representa la distancia entre las paredes de un poro con forma de ranura o el radio de un poro cilíndrico (Chand y Goyal, 2005). El carbón activado actúa como una malla molecular que posee una alta afinidad logrando separar especies definidas molecularmente. La porosidad con la que cuenta el carbón activado, se define por rangos que van desde los más pequeños, llamados microporos (menores a 2.0 nm), mesoporos (de 2.0 a 50 nm) y macroporos (mayores a 50 nm). (Marsh y Reinoso, 2006) El volumen de poros en el carbón activado es de 0.20 a 0.60 cm³/g y con un área superficial interna generalmente entre 800 y 1500 m²/g. (Chand y Goyal, 2005)

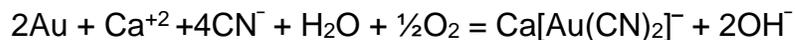
Los microporos constituyen un área de superficie grande (aproximadamente el 95% del área de superficie total del carbón activado) por lo tanto, determinan en gran medida la capacidad de adsorción de un carbón activado; Los mesoporos contribuyen a aproximadamente el 5% de la superficie total del carbón; por lo tanto, Los macroporos no tienen una importancia considerable para el proceso de

adsorción en carbón activado, ya que su contribución al área de superficie no excede los 0,5 m² / g. Los macroporos solamente actúan como conductos para el paso de las moléculas de adsorbato a los micro y mesoporos (Chand y Goyal, 2005).

2.3.1 Mecanismo de adsorción de oro en carbón activado

Muchas teorías se han propuesto con el fin de explicar la adsorción del oro en carbón activado. Una de ellas describe este fenómeno como la adsorción de oro metálico; otra, en cambio, la describe como la adsorción molecular de AuCN. Sin embargo, la que más aceptación ha tenido, es aquella que sostiene que es el anión [Au(CN)₂]⁻ se mantiene en el carbon junto con una cantidad equivalente de un catión como K⁺, Na⁺, Ca²⁺ que se mantiene en el carbon electrostáticamente. Kuzminykh y Tjurin propusieron, 'fuerzas de dispersión' como las responsables de la retención del complejo: [Mⁿ⁺][Au(CN)₂]_n en el carbon, donde Mⁿ⁺ es un "electrolito espectador" conocido como cationes estabilizadores (K⁺, Na⁺, Ca²⁺, etc) (McDougall et al., 1980).

El fenómeno de adsorción de oro en medio alcalino puede ser definido por la reacción: (Sayiner, 2014)



De acuerdo con la ecuación anterior el ion complejo Ca[Au(CN)₂]⁻ es formado y se adsorbe en el carbón activado. El calcio en este caso está presente por la adición de cal en la pulpa para regular el pH en la solución lixivante. (Orellana et al., 2016)

La adsorción es el fenómeno electroquímico en el cual interactúa un adsorbente y un adsorbato, mediante la acción de fuerzas intermoleculares que atraen al adsorbato hacia la superficie del adsorbente. En el caso específico de la adsorción del oro, el carbón activado actúa como adsorbente, mientras que el adsorbato es el complejo dicianoaurato con su respectivo par iónico $[M^{n+}][Au(CN)_2]_n$. donde $[M^{n+}]$ representa un tipo de catión como: Na^+ , Ca^{+2} , K^+ La interacción entre adsorbente y adsorbato se debe a la formación de enlaces químicos, también llamada quimisorción, o adsorción física, provocada por las fuerzas de Van der Waals, en la cual el peso molecular o polaridad de las moléculas provocan atracciones con mayor o menor fuerza frente a otra. (Navarro et al., 2010)

El uso del carbón activado se ha incrementado en las últimas décadas en el campo de la Hidrometalurgia, especialmente en la recuperación de oro y plata desde soluciones cianuradas, Esto es debido a las características que presenta frente a otros materiales carbonosos.

2.3.2 Costo del carbón activado

En México el 80% del carbón activado que se utiliza en la industria es de importación, con un costo que va desde US \$ 1200 hasta US \$14,000 la tonelada. En México, el 85% del carbón activado que se usa en la industria química es de importación, siendo los principales países abastecedores: Estados Unidos, los Países Bajos, Inglaterra, Alemania, Canadá y Francia (Luna et al., 2007).

El carbón activado (DG-11 6X12) cuenta actualmente con un precio de \$4,700 USD \approx \$92,000 MN por tonelada, precio consultado en la ciudad de Hermosillo Sonora.

2.3.2 Especificaciones

El carbón activado empleado para el estudio es un carbón (Calgon DG-11 6x12) fabricado a partir de cascara de coco (Figura 2).

Prueba	Especificación		Carbón Calgon Método de prueba
	Min	Max	
A.D. g/cc	T&R		ASTM D 2854
ASH, wt%	-	5	ASTM D 2866
TETRACLORURO DE CARBONO, wt%	50	-	ASTM D 3467-94, Nota 2
DUREZA NO.	98	-	ASTM D 3802
HUMEDAD, wt%, como se empaquetó	-	5	ASTM D 2867
ACTIVIDAD DE BUTANO, wt%	19.5	-	ASTM D 5742
PLAQUETAS, wt%	-	3	Anglogold 1998
US SERIE TAMIZ			ASTM D 2862
>6 US Malla	-	8	
8 US Malla	-	-	
10 US Malla	-	-	
12 US Malla	-	5	
14 US Malla	-	2	
<14 US Malla	-	1	

P&i= Prueba e informe
 Nota 2: El valor de CCl4 puede estar basado en la correlación de ASTM D 5742, CCl4=2.55 x Actividad de Butano.

Figura 2: Especificaciones del carbón activado Calgon DG-11 6X12

Fuente: Calgon Carbon Corporation

2.4 Zeolitas

Desde un punto de vista geológico, las zeolitas son minerales de origen volcánico, formados a partir de la deposición de ceniza volcánica en lagos de aguas de contenido alcalino. La interacción de la ceniza volcánica con las sales presentes en el agua de los lagos da lugar a las distintas zeolitas de origen natural (Cortés, 2009). Las zeolitas son aluminosilicatos hidratados altamente cristalinos, que al deshidratarse desarrollan, en el cristal, una estructura porosa con diámetros de poro mínimos de 3 a 10 Å, y cuya estructura forma cavidades ocupadas por iones grandes y moléculas de agua con gran libertad de movimiento que permiten el intercambio iónico y la deshidratación reversible (Jiménez, 2018). Tiene la capacidad de intercambiar cationes como el Ca^+ , K^+ , Mg^{++} , y NH_4^+ . Las zeolitas están compuestas por aluminio y silicio dispuestas en un entramado aniónico de oxígenos. La estructura de la red cristalina está formada por unidades estructurales de $[\text{SiO}_4]^{-4}$ y $[\text{AlO}_4]^{-5}$ (Pace, 2000)

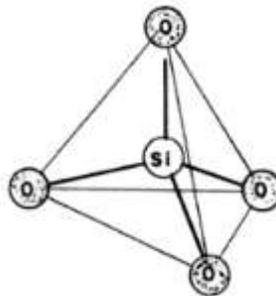


Figura 3: tetraedro elemental de sílice

El tetraedro de la Figura 3 está compuesto por un átomo central de silicio (Si) y cuatro átomos de oxígeno en las esquinas (O).

Los átomos de silicio se alternan en la estructura cristalina de la zeolita con los de aluminio, uniéndose a los átomos de oxígeno. La posibilidad del silicio de unirse con cuatro oxígenos, abre la posibilidad de la formación de una red polimerizada formada por los enlaces Si-O, ya que al necesitar el oxígeno dos electrones se unirán con otro catión silicio y así sucesivamente para formar la red cristalina del mineral. De la misma forma, pero con un proceso químico diferente, el catión aluminio se inserta en la red en forma tetraédrica, pero al tener solamente tres electrones disponibles en su último nivel, es necesario que se forme un enlace químico covalente dativo con uno de los oxígenos que se une a él. Esta situación genera la aparición de los centros activos del mineral, provocando que en la estructura se requiera compensar esta falta de carga con diferentes cationes monovalente y divalentes, mismos que en los tratamientos químicos se tratan de remover de forma parcial.

Las propiedades físicas proveen aspectos únicos para una variedad amplia de aplicaciones prácticas. Las zeolitas naturales son aluminosilicatos de Na, K y Ca entre otros, con casi 40 especies diferentes, entre las cuales destacan la clinoptilolita, chabacita, filipsita y mordenita entre las más utilizadas por sus propiedades. El interés económico de las zeolitas reside en su estructura cristalina porosa (porosidad comprendida entre 20-50 % de su superficie). Sus poros están relacionados por canales de diámetro muy pequeño (2- 7.5 Å), orientados en dos o tres direcciones, por lo cual son utilizadas como tamiz molecular. También se utilizan por su capacidad de intercambiar cationes situados en sus poros o canales (Jiménez, 2018).

Debido a la gran aplicación que han adquirido últimamente las zeolitas, por sus propiedades, estructuras y características; día con día se descubren nuevas manifestaciones mineralógicas de estos materiales en nuestro país, por lo que

deben ser caracterizados mediante técnicas modernas de análisis; para saber el grado de pureza de las mismas, así como, los diferentes componentes que presentan, antes de darles una aplicación. Las zeolitas se utilizan ampliamente en los países desarrollados como intercambiadores de iones, adsorbentes y catalizadores. Así, por su capacidad de intercambio iónico, las zeolitas naturales (clinoptilolita, mordenita, chabacita) pueden usarse para: la reducción de la contaminación ambiental en las aguas residuales industriales y municipales, así como el proceso de reducción de la dureza del agua, entre otras. La explotación de rocas zeolíticas en México es limitado, debido a que no se ha efectuado una acción propagandística ni un inventario de zeolitas a nivel nacional. Sin embargo, la presencia de clinoptilolita, chabacita, erionita, phillipsita, mordenita y heulandita en los yacimientos mexicanos de zeolitas (que son además las especies de uso práctico debido a su capacidad de adsorción e intercambio iónico), favorecen una posible aplicación en la industria (Jiménez, 2018).

2.4.1 Principales características

La zeolita existe naturalmente como una roca, la cual presenta en su estructura una serie de características de gran importancia para su aplicación industrial. Entre sus principales características podemos citar las siguientes:

- La zeolita es capaz del intercambio selectivo de iones.
- La zeolita puede adsorber moléculas en su gran área interna, siempre que puedan pasar por las ventanas. La zeolita y el carbón son iguales en este aspecto, y se diferencian solamente en el área de adsorción a la que puede tener acceso una molécula dada que pase por sus poros.
- Se puede usar la zeolita como un tamiz molecular para la retención de distintos cationes. (Paredes, 2014)

La Relación Si/Al es también una importante característica a ser considerada. La composición química de la red zeolítica puede ser modificada introduciendo iones de elementos tales como Al, B, Ga, Fe, Sn, Ge, etc. Los más utilizados debido a su estabilidad y propiedades son los que contienen Al y Si en su red. La relación Si/Al determina el número de cargas negativas del esqueleto de la zeolita y por lo tanto el número de cationes asociados. Además, la densidad de átomos de Al en el interior de los microporos define una mayor o menor polaridad de las cavidades, permitiendo controlar así la hidrofilidad o la hidrofobicidad del material. De modo general la hidrofobicidad aumenta al incrementarse la relación Si/Al en la red. Una mayor densidad de cargas negativas está relacionada con el aumento de Al en su estructura cristalina. Por ello las zeolitas se han utilizado para incorporar moléculas neutras por adsorción, y cationes orgánicos e inorgánicos por intercambio iónico.

2.4.2 Zeolita Natural Clinoptilolita

La clinoptilolita es de las zeolitas naturales más abundantes y conocidas, En México los principales yacimientos se encuentran en los estados de: Oaxaca, San Luís Potosí, Puebla, Guanajuato y Sonora. Particularmente en Sonora los yacimientos de mayor importancia son: La Palma (chabacita-clinoptilolita) en el municipio de Divisaderos, San Pedro (heulandita) en el municipio de Ures, y San Bernardino (erionita) en el municipio de Agua Prieta (Estrada, 2011).

Los depósitos de zeolitas más estudiados y posiblemente de mayor importancia en México, son los de Oaxaca y Sonora. Los datos reportados sugieren el siguiente potencial:

- Oaxaca, Municipio Laollaga 15,120,000 toneladas (clinoptilolita, mordenita).
- Sonora, El Cajón – 10,000,000 toneladas (clinoptilolita).
- Sonora, Agua Prieta – 3,000,000 toneladas (erionita).

Formula Química de la clinoptilolita:



$\text{Na}_2(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}) 24\text{H}_2\text{O}$ volumen de poro = 0.34 cm^3 de agua / cm^3 de cristal.

La clinoptilolita, es el tipo de zeolita más abundante y se encuentra en depósitos grandes con una pureza suficientemente alta, por lo que ha recibido amplia atención debido a su buena capacidad para adsorber cationes de metales pesados tales como $\text{Pb}^{2+}/^{+4}$, Cd^{2+} , Zn^{2+} , $\text{Cu}^{1+}/^{2+}$ y Ni^{2+} .

La estructura porosa tridimensional de la clinoptilolita consiste en tetraedros de $(\text{SiO}_4)^{4-}$ y $(\text{AlO}_4)^{5-}$ enlazados por todos sus vértices de oxígeno conllevando a la formación de canales. La carga negativa de la estructura debido a la sustitución isomorfa de Al^{3+} con Si^{4+} en la estructura está equilibrada por cationes intercambiables como Na^+ , Ca^{2+} , K^+ y Mg^{2+} . Estos cationes se coordinan con el número definido de moléculas de agua y se ubican en sitios específicos de los macro canales. Su composición química se caracteriza por variaciones notables en la relación Si/Al (entre 4 y 5,5), así como por la capacidad máxima de intercambio de hasta 2,6 miliequivalente por gramo (meq/g) (Minceva et al., 2008).

Tabla 1: Aplicaciones y usos industriales del carbón activado y zeolita natural

Carbón activado	Zeolita natural
Purificación de aire	Mejoramiento de suelos
Purificación de gases	Formulación de fertilizantes
Medicinal	Nutrición animal
Purificación de aceites	Purificación de agua
Eliminación de impurezas que causan color, olor y sabor en agua potable	Limpieza de aguas residuales
Como soporte catalítico	Catálisis
Mascarillas de gases	Industria del papel
Tratamiento de emisiones atmosféricas	Purificación de gases
Recuperación de elementos metálicos (oro y plata) entre otros.	Adsorción de NO _x y SO _x
Remisión de metales pesados	Intercambio iónico: Remoción de Ca ⁺² y Mg ⁺² de aguas industriales y domesticas
	Intercambio iónico: Eliminación de metales pesados de residuos industriales

Tabla 2: Comparaciones técnicas del carbón activado y zeolita clinoptilolita

Propiedades y características	CA	CLI
Densidad aparente	0.26 a 0.65g/cm ³	1.05 g/cm ³
porosidad	95% (<2µm), 5%(≥2 µm <50 µm)	20-50% (2 a 7.5 Å)
Precio por tonelada	USD \$ 4,700 ≈ \$92,000 MN	Alrededor de \$2,000 MN
Proceso de activación	Físico (Térmico) / Químico (H ₃ PO ₄ , ZnCl ₂)	Depende de su aplicación
Reactivación	Térmica de 600 a 800°C	Siempre menor a 700 °C al aire
Mecanismo de adsorción	Electrostático	Electrostático
Mecanismo de Desorción	Aumento en la concentración de pH y NaCN a altas temperaturas	Electrostático por cambios en el potencial químico de la sustancia con que se pone en contacto.
Área superficial interna	800 a 1500 m ² /g	100-200 m ² /g
Volumen de poro	0.20 a 0.60 cm ³ /g	Aprox. 0.34 cm ³ /g

2.5 El oro y sus características

El oro es un elemento químico de símbolo Au, su número atómico es 79 y cuenta con un peso atómico 196.967 u.m.a; es un metal muy denso, blando y de color amarillo intenso. El oro se clasifica como un metal pesado y noble; en el comercio es el más común de los metales preciosos.

En estado puro la gravedad específica del oro es 19,3 g/cm³ 20°C (68°F), tal que 1 m³ de oro pesa cerca de 19 300 kg; Su punto de fusión es de aproximadamente 1.430 °K y a temperaturas mayores de 3.081 °K puede volatilizarse formando un vapor rojizo; el oro tiene una dureza de 2.5 – 3 en la escala de Mohs; el oro posee una alta conductividad térmica y eléctrica (Domic y Esteban, 2001).

El oro se presenta en siete grandes categorías geológicas, agrupadas en:

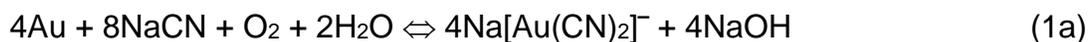
- Oro en cuarzo
- Depósitos epitermales
- Placeres jóvenes
- Placeres fósiles
- Depósitos de oro diseminado
- Oro como subproducto
- Oro en agua de mar

2.6 Reseña Histórica del uso del cianuro en minería.

Aunque las preocupaciones ambientales por el uso del cianuro en minería se han hecho más públicas en los últimos años; realmente existe una larga historia sobre el uso del cianuro en procesos metalúrgicos y otros procesos en todo el mundo. El primer estudio de la solubilidad del oro en solución cianurada, fue reconocido desde 1783 por Scheele (Suecia) y continuo en los años 1840s y 1850s por Elkington y Bagration (Russia), Elsner (Alemania) y Faraday (Inglaterra) (Logsdon et. al. 2001).

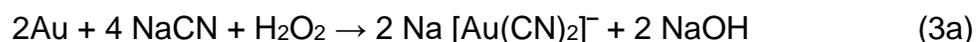
A pesar de que a Forrest y MacArthur (1887) se les consideró como los inventores de la cianuración, ellos nunca identificaron la importancia del oxígeno disuelto en la lixiviación de oro (Habashi, 1967).

Sin embargo, Elsner (1846) fue el primero en reconocer la ecuación (1a) que describe la reacción para la disolución de oro en solución alcalina de cianuro de sodio, señalando la importancia del oxígeno atmosférico para llevar a cabo la disolución del oro (Habashi, 1967).

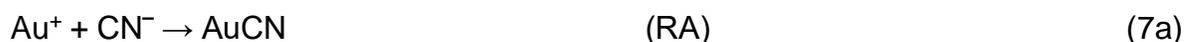


Posteriormente, a partir de experimentos cuidadosos Janin (1888, 1892), Maclaurin (1893) y Christy (1896), concluyeron que el oxígeno era esencial para la cianuración, por lo que se inclinaron a la ecuación de Elsner (Habashi, 1967).

En 1896, G. Bödlander sugiere que la ecuación puede considerarse como un proceso de dos etapas (ecuaciones 2a y 3a),



Sin embargo, continuó la investigación de la cianuración durante cuarenta años posterior a la invención del proceso, sin embargo, no hubo progreso relevante en el desarrollo teórico, hasta que Barsky, Swainson y Hedley (1934) determinaron las energías libres de la formación de complejos dicianoaurato. Boonstra (1943) reconoció que la disolución del oro por cianuración es similar a un proceso de corrosión de un metal, en el que el oxígeno disuelto en la solución se reduce a peróxido de hidrogeno e ion hidroxilo, señalando que la ecuación de Bödlander debería dividirse en las siguientes ecuaciones: (Habashi, 1967)



RA = Reacción Anódica, RC = Reacción Catódica

2.7 Cianuración para menas de oro

Para la lixiviación de menas que contienen oro, se requiere de un oxidante como lo es el oxígeno disuelto en la atmosfera, además de un agente formador de complejos, como en este caso, lo es el cianuro de sodio (NaCN). Las ventajas de las sales de cianuro sobre otros lixiviantes incluyen su efectividad y afinidad por el oro, su bajo costo y la alta estabilidad del complejo aniónico dicianoaurato, $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, cuya constante de estabilidad tiene un valor de 1×10^{39} .

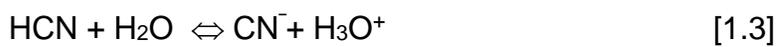
El oxígeno es el agente oxidante más empleado en la lixiviación del oro debido a su potencial de oxidación, es suficiente como para permitir la formación del complejo aniónico dicianoaurato $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ y adicionalmente, es fácil de obtener ya que se encuentra en el aire, por lo que su costo es mínimo. La sal de cianuro más utilizada en procesos de lixiviación es el cianuro de sodio, utilizada principalmente por su alta solubilidad, fácil obtención y por su mayor contenido de CN^- por unidad de peso: 53% versus 40% en el caso de KCN. Su disociación en agua produce los iones cianuro y sodio de acuerdo a la reacción (Domic y Esteban, 2001).



Los iones cianuro en solución acuosa forman iones hidróxido y ácido cianhídrico según la ecuación:



Se observa entonces que, según el principio de Le Châtelier, al añadir iones OH^- el equilibrio de la ecuación [1.2] se desplaza hacia la izquierda y, consecuentemente, aumentan el pH y la actividad del ion CN^- , mientras que la actividad de HCN disminuye. En contraste, al disminuir el pH, la reacción se desplaza hacia la derecha, y como consecuencia, la actividad del ion CN^- disminuye y se forma HCN desprendiéndose como gas. La actividad de HCN en solución, disminuye cuando el pH aumenta. El ácido cianhídrico es una solución obtenida a partir del gas soluble en agua que tiene una constante de disociación ácida (K_a de 4.9×10^{-10}) y una constante $\text{p}K_a$, que es el similar al pH, pero referida a la constante de disociación ácida de 9.3 a 298 °K, por lo que es un ácido muy débil y su disociación es incompleta. Se disocia de acuerdo con la reacción [1.3]: (Mancheno et al., 2009).



El pH representa un factor muy importante en el proceso de lixiviación con cianuro, puesto que su valor influye en el grado de disociación de la reacción, partiendo de dicha reacción se tiene:

$$K_a = ([\text{H}^+] [\text{CN}^-]) / [\text{HCN}] = 4.9 \times 10^{-10} \quad [1.4]$$

$$\text{Log } K_a = \text{log } [\text{H}_3\text{O}^+] + \text{log } [\text{CN}^-] - \text{log } [\text{HCN}]$$

$$- \text{log } [\text{H}_3\text{O}^+] = -\text{log } K_a + \text{log } [\text{CN}^-] / [\text{HCN}]$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \text{log } [\text{CN}^-] / [\text{HCN}] \quad [1.5]$$

Con base en la ecuación [1.5] se puede graficar un diagrama de porcentaje de las dos especies de cianuro, CN^- y HCN , en función del pH, como se muestra en la Figura 4 (Porcentaje de HCN/CN^- en relación al pH). Por lo tanto, cuando las actividades del CN^- y HCN son iguales, el valor del pH es igual al valor del pK_a , y cada especie representa el 50% de la actividad total de cianuro en solución. A un pH mayor que 9.3, la actividad del ion CN^- predomina sobre la de HCN , evitando la emisión de HCN como gas y favoreciendo la lixiviación del oro.

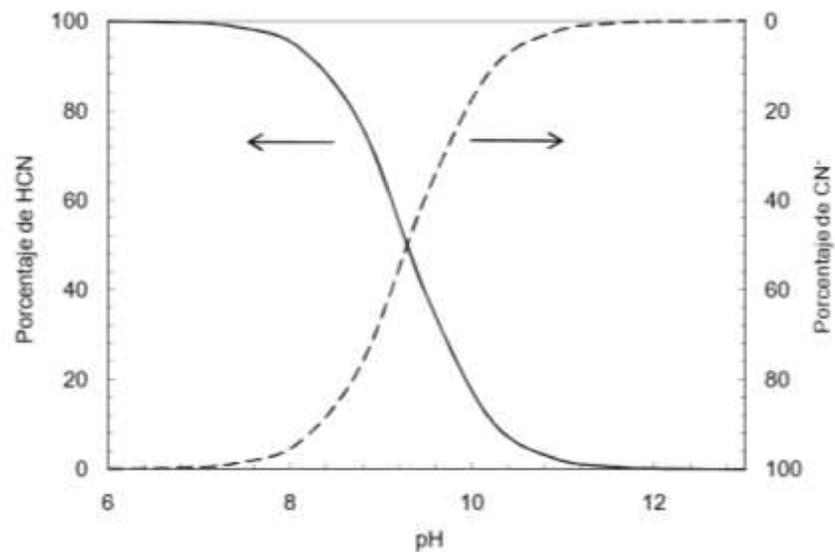


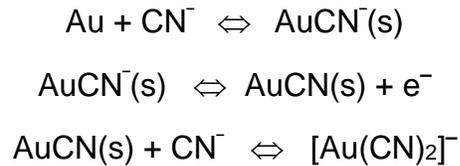
Figura 4: Porcentaje de HCN/CN^- en relación al pH.

2.8 La disolución del oro

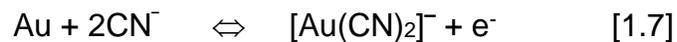
El oro es un metal noble que es insoluble en solución acuosa, generalmente no es atacado por ácidos y álcalis fuertes. Sin embargo, los compuestos de oro se encuentran en dos estados de oxidación: +1 y +3. Al preparar óxido de oro (I) Au_2O y óxido de oro (III) Au_2O_3 se demuestra que no hay solubilidad en ellos en solución acuosa, facilitando eso a una reducción de oro metálico. Las únicas formas estables

en las que el Au^+ o Au^{+3} pueden aparecer en solución, son como complejos. Para que esto suceda el oro trata de completar sus capas de electrones externos para alcanzar una configuración electrónica más estable mediante la captación de pares de electrones libres de los ligandos (Lorösch, 2001).

La disolución del oro es un proceso electroquímico, en el cual el oro se estabiliza en solución a través del siguiente mecanismo (Reacción Anódica):



En una primera etapa el ion cianuro se adsorbe en la superficie del oro. Luego, se forma cianuro de oro sólido por la oxidación del metal. Finalmente, interviene otro ion cianuro que conforma al complejo. La reacción global de este mecanismo se presenta en la siguiente reacción anódica:



La reacción [1.7], donde el oro se oxida, es complementada por las siguientes reacción catódica (Lorenzen y Van Deventer, 1991).



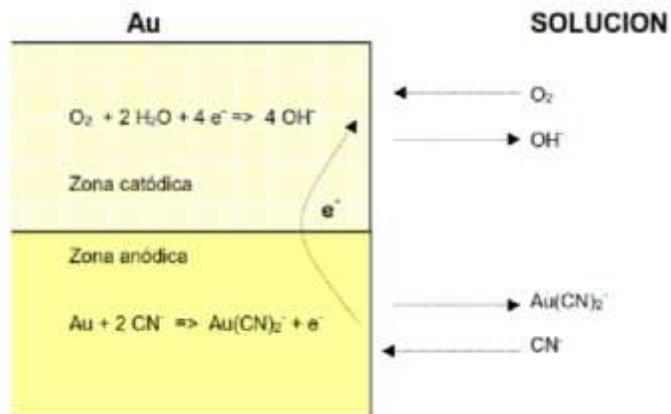
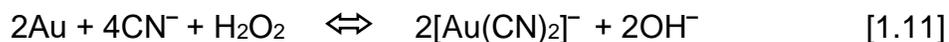


Figura 5: Esquema de la disolución del oro en medio cianuro

La disolución global de oro en solución de cianuro alcalino aireada, considera las semi-reacciones anódicas y catódicas, que se describe con mayor precisión mediante las siguientes ecuaciones de reacción, que se realizan en paralelo: (Marsden y House, 2006).



La reacción [1.10] resultante de las sumas de las semi-reacciones [1.7] y [1.8] describe la disolución del oro y se produce cuando este reacciona con el ion cianuro, oxígeno molecular y agua para formar el complejo soluble dicianoaurato considerando un medio básico en la solución. A su vez, la reacción [1.11] describe una reacción paralela en donde intervienen el oro, cianuro y el peróxido de

hidrogeno formado en la reacción anterior, para producir el complejo dicianoaurato e iones hidróxido (Mancheno y Muñoz, 2009).

2.9 Cinética de reacción

Los factores principales a considerar para la disolución del oro en la fase líquida, son:

- La actividad del cianuro,
- oxígeno disuelto,
- el pH,
- la temperatura,
- exposición del metal precioso

La lixiviación del oro mediante cianuración, se lleva a cabo debido a la difusión que experimenta esta sustancia hacia la superficie del metal para que se dé la reacción con este. La concentración necesaria del cianuro generalmente es mayor a la estequiométrica debido a la presencia de otros elementos que compiten con el oro por el anión cianuro. Esto disminuye la cantidad de cianuro libre disponible para reaccionar con el oro, por lo que esta oxidación debe ser minimizada. En general la cinética de este tipo de reacciones es lenta en soluciones cianuradas, por lo cual no presentará un problema relevante para el proceso.

El efecto de la concentración del oxígeno disuelto favorece la velocidad de reacción, aumentando la disolución del oro donde el oxígeno funciona catódicamente, mientras que el oro actúa como ánodo. Adicionalmente en 1943, Boonstra planteó que “la disolución del oro en solución cianurada es similar a un proceso de corrosión

de metales, en el cual el oxígeno es reducido a peróxido de hidrogeno e iones de hidroxilo”, tratándose de una reacción electroquímica como tal. Lo cual se puede expresar en la ecuación (5a) (Domic y Esteban, 2001).

La concentración de oxígeno disuelto depende principalmente del contenido de oxígeno en la fase gaseosa que se encuentra en contacto con la suspensión o solución de lixiviación, la temperatura y la altitud (Marsden y House 2006). La temperatura favorece la disolución del metal al aumentar la velocidad de difusión de la especie en el proceso. Sin embargo, disminuye la solubilidad del oxígeno en el agua. Para evitar pérdidas económicas de cianuro y peligros para la salud, es necesario mantener un pH mayor que 9.3, ya que en ese rango la actividad del ion CN^- predomina sobre el HCN (Marsden y House, 2006).

Uno de los factores antes mencionados a considerar es el área superficial expuesta del oro. El proceso de molienda y trituración, desempeñan un papel importante en la generación de partículas finas de mineral que permitan exponer el metal para tener un contacto con el cianuro y así llevar acabo la reacción cianuro-oro.

2.10 Proceso general de una planta de beneficio de carbón activado

En la Figura 6 podemos observar el proceso general del uso de carbón activado en la extracción de oro, el cual se describe a continuación:

- Preparar una solución lixivante con cianuro de sodio a un pH alcalino.
- Suministrar la solución lixivante en los patios de lixiviación mediante un sistema de riego controlado.
- Retener la solución percolada mediante una geomembrana y enviarse a la planta de beneficio (carbón activado)
- Circular la solución rica a contra corriente en las columnas de carbón activado para la adsorción del oro.
- Retira el carbón columna por columna para enviarse al área de despojo
- Llevar a cabo la elución del oro en un tanque de despojo, aumentando la temperatura a 93°C y ajustando los valores de NaCN 0.1% y NaOH a 1.0%.
- La solución resultante del despojo se envía al área de refinería para recuperar el metal precioso mediante celdas electrolíticas.

3. METODOLOGÍA

Tipo de estudio: Analítico experimental.

Procedimiento del estudio:

1. Área de Estudio: Mina "Cerro Caliche" Cucurpe, Sonora.
2. Toma de muestras y descripción de la misma. (Trabajo en campo)
3. Preparación mecánica del minera y ensaye a fuego de cabeza del mismo. (1.51g/t)
4. Preparación de solución cianurada para una lixiviación dinámica.
5. Análisis de alícuotas (muestra de 50ml) en periodos de 2, 4, 8, 24 y 72 horas.
6. Modificación química de zeolita.
7. Utilización de carbón activado y zeolita (CLI) y (CLI QM) como adsorbentes del oro.
8. Análisis mediante equipo analítico de absorción atómica para las alícuotas en los periodos de 2, 4, 8 y 24.
9. Análisis de resultados.

3.1 Área de estudio y Localización del proyecto “ Cerro Caliche” Cucurpe, Sonora

El área del proyecto “Cerro Caliche”, motivo del presente estudio, se encuentra en el municipio de Cucurpe, estado de Sonora. El camino que lleva al área del proyecto parte desde la localidad de Magdalena recorriendo 47 km hacia la localidad de Cucurpe (camino con asfalto) una vez al haber llegado a la localidad de Cucurpe se toma un camino de terracería recorriendo 19 km hacia el noreste, hasta llegar a las concesiones que conforma el proyecto. Dichas concesiones conforman un polígono de 3125.7488 has. Como referencia de la localización del proyecto, se tomó un punto de una mojonera con las siguientes coordenadas: E:536685, N:3365561 (Sistema de coordenadas NAD 27, UTM Zona 12 N)

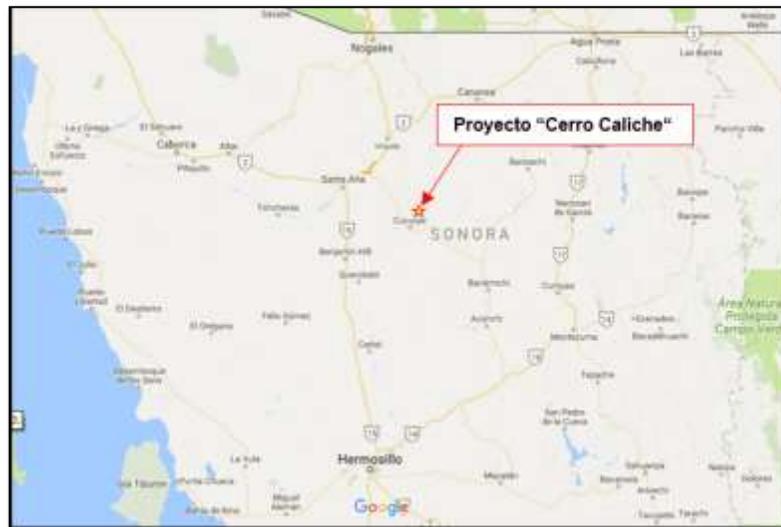


Figura 7: Ubicación del proyecto.

Toma de muestra y descripción del mineral.

El muestreo para el estudio se realizó de manera selectiva, tomando una roca de una veta conocida como “Cuervos” dentro del proyecto “Cerro Caliche”. A dicha muestra se le realizaron cortes para exponer la textura y facilitar una descripción general por parte del geólogo. La descripción de la muestra fue la siguiente: Veta brecha de Cuarzo Blanco; con hematita, bajo contenido de boxwork (cavidades en forma cubica por la ausencia de la pirita) de pirita, moderado contenido de cavidades rellenas de cuarzo / óxidos de fierro (hematita > geotita).

3.2 Hipotesis

El método de carbón activado para la recuperación de oro, tendrá un mayor rendimiento que el uso de la zeolita (CLI) y (CLIQM), sin embargo, el uso de la zeolita, es una alternativa más sustentable al empleo del carbón.

3.3 Trabajo en laboratorio.

3.3.1 Preparación mecánica del mineral y ensaye a fuego del mismo.

La preparación mecánica de la muestra se realiza mediante una quebradora de quijada, homogenización y cuarteo hasta obtener la muestra de cabeza (muestra

inicial) y el volumen representativo en 100% menor a 2 milímetros de tamaño de partícula (< #10).

El estudio inicia con el análisis de cabeza (análisis de muestra inicial) para conocer la ley del mineral con la cual nos basaremos para futuras interpretaciones y cálculos, en la tabla 3 observamos el análisis de un triplicado de cabeza por ensaye a fuego. Al calcular el promedio, se conoce la ley con la se trabajar como base en el estudio del presente trabajo.

Tabla 3: Ley de cabeza

Identificación de muestra	Au (g/t)
Cabeza “cuervos”	1.51

Fuente: Laboratorio tecnológico de metalurgia, Hermosillo Son.

3.3.2 Objetivo de las pruebas de lixiviación dinámica en laboratorio

Tabla 4: Comparación de dos tipos de lixiviación.

Rangos de aplicación	Lixiviación en columnas	Lixiviación dinámica
Recuperación típica	70 a 85%	80 a 95%
Granulometría	molienda media	molienda fina
Ley de mineral	de baja a media	más bien alta
Tiempo de lixiviación	de 1 a varios meses	hasta 72 horas

Fuente: Domic y Esteban (2001).

Por lo tanto, la elección de realizar la prueba de lixiviación dinámica en el estudio, fue con el objetivo de exponer la mayor superficie del metal precioso en contacto con la solución lixivante, esto permite obtener una mayor porcentaje de recuperación de oro de la muestra “Cuervos”, de esta manera, los valores de la recuperación serían suficientemente altos para estar por encima de los límites de detección del equipo analítico de absorción atómica, ya que en el ensaye de cabeza se obtuvieron resultados de baja ley; otro de los motivos de elegir la prueba de lixiviación dinámica fue por el poco tiempo requerido para llevar a cabo la prueba (72 hrs), además de ofrecer una guía para las pruebas posteriores y tener conocimiento del consumo de reactivos (CaO, NaCN).

3.3.3 Objetivo de la lixiviación dinámica

La prueba de lixiviación dinámica para oro se realiza con el objetivo de poder observar el comportamiento del mineral en cuanto a la extracción de los metales preciosos en función del tiempo. Además de conocer el consumo de reactivos (CaO y NaCN) utilizados en la prueba. Para conocer el consumo de reactivos y la extracción del metal, se realiza un muestreo cada 2, 4, 8, 12, 48 y 72 horas durante la prueba.

Al tener la ley de cabeza del mineral, la prueba de lixiviación dinámica concluida y los ensayes de las colas se procederá a realizar el balance metalúrgico.

3.3.4 Preparación de solución cianurada para una lixiviación dinámica.

Para llevar a cabo la prueba de lixiviación dinámica, se considera el monitoreo de los niveles de pH en la solución, y la concentración de cianuro. La adición o

reposición de CaO y NaCN durante la prueba, es de suma importancia para mantener a una condición adecuada de lixiviación. El tamaño de partícula utilizado, es el estándar para una prueba de tipo dinámica, siendo este de 100% menor a 10 mallas (2mm).

La concentración de cianuro de sodio (NaCN) es de 1000 ppm, con un pH de rango 10.5 a 11, y un porcentaje de sólidos de 25%.

3.3.5 Procedimiento para lixiviación dinámica en laboratorio

- Acondicionamiento de las botellas colocando 1.0 kg del mineral con un 100% menor que 10 mallas en 3 litros de agua,
- Controlar el pH añadiendo y contabilizando la cal necesaria para elevar el pH de la pulpa en un rango entre 10.5 y 11.0, una vez alcanzado dicho pH,
- Procede a agregar el cianuro de sodio hasta obtener la concentración ideal de 1000 ppm, en este momento da inicio la lixiviación. La botella estará identificada como "Mineral Cuervos".
- Realiza un monitoreo de la botella a las 2, 4, 8, 24, 48 y 72 horas, en el cual se determina la concentración de cianuro de sodio y cal presente en solución mediante técnicas de titulación con nitrato de plata y oxalato de potasio. Manteniendo un margen de concentración óptima de ambos reactivos.
- Al concluir las 72 horas, los lixiviados son sometidos a lecturas por instrumentación analítica de absorción atómica de oro; además de tener el conocimiento de los resultados de ensaye a fuego del mineral de cabeza y colas, se realiza el balance metalúrgico, descrito en la Tabla 5.

3.3.6 Modificación química de la zeolita.

La modificación química de la zeolita no es más que la preparación de la superficie de la zeolita para adsorber adecuadamente el anión $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, para ello se procede de la siguiente forma:

- Se lava la muestra de la zeolita adecuadamente con suficiente agua para eliminar el polvo que puede interferir en el proceso de adsorción.
- Se pone en contacto con una solución diluida de NH_4Cl durante dos horas.
- Se deja secar al aire cuando se extrae de la solución y se emplea en el proceso de adsorción del compuesto de coordinación que forma el oro.

3.3.7 Experimentación de absorción en carbón, (CLI) y (CLI QM)

El estudio inicia con un valor conocido. el cual se registró en la alícuota (muestra de 50mL) de las 72 horas, el valor refiere otra cifra debido a los procesos de filtrado que sufre el mineral al término de la operación.

3.3.8 Método empleado para la medición de velocidades de adsorción.

A continuación, se presenta la técnica con la que se desarrolló el proceso:

1. Pesar exactamente 0.250 gramos de carbón activado.
2. Agregar 500 mililitros de solución estándar de oro a cada botella.
3. Alimentar el material adsorbente a la botella que contiene la solución de oro.
4. Colocar las botellas en la mesa de rodillos y agitar a 40 rpm durante 24 horas.
5. Tomar una alícuota de 25 ml de cada botella a las 2, 4, 8 y 24 horas.
6. Analizar en absorción atómica las alícuotas.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Lixiviación dinámica

Los resultados de la lixiviación dinámica (Tabla 5) que incluye la preparación de la solución lixivante para obtener la solución preñada, a diferentes condiciones de pH y a diferentes concentraciones de cianuro para obtener el estado óptimo de la lixiviación. Los datos arrojan un comportamiento típico de la lixiviación de un mineral oxidado. Los valores promedio de consumo de Calcio y Cianuro fueron relativamente altos comparados con el método de lixiviación en columnas. Lo anterior es debido a que el mineral de origen fue triturado muy finamente (<10 #), lo que ocasiona una alta exposición a posibles cianocidas y esto ocasiona el alto consumo de reactivos.

Tabla 5: Condiciones presentadas en la lixiviación dinámica.

SOLUCIÓN	CONDICIONES							Ensayos de solución preñada	
	Volumen (L)	(%) Solidos	muestreo (hora)	pHi	pHf	NaCN (g)	CaO (g)	NaCN (g/L)	CaO (g/L)
Solución Inicial	3.000	25.00	0	7.32	10.88	3.16	1.40	1.00	0.42
Solución preñada	3.000	25.00	2	10.14	10.74	0.13	0.10	0.96	0.19
Solución preñada	3.000	25.00	4	10.69	10.53	0.05	0.00	0.99	0.19
Solución preñada	3.000	25.00	8	10.49	10.83	0.16	0.10	0.95	0.16
Solución preñada	3.000	25.00	24	10.55	10.62	0.39	0.10	0.88	0.15
Solución preñada	3.000	25.00	48	10.29	10.57	0.62	0.30	0.81	0.12
Solución preñada	3.000	25.00	72	10.22		0.00	0.00	0.81	0.14
Consumo de Cianuro y cal (kg/ton)						1.74	1.48		

4.2 Resultados metalúrgicos de la lixiviación dinámica

A partir de los resultados metalúrgicos obtenidos de la lixiviación dinámica (Tabla 5) se realiza una prueba de botellas para la medición de la velocidad de adsorción de oro en los tres materiales adsorbentes, para llevar a cabo el método de adsorción, es necesario conocer el valor inicial de la concentración de oro en la solución para poder interpretar porcentaje de adsorción. El valor inicial (cabeza) de esta prueba fue de 0.402 ppm para la concentración de oro, misma que se obtuvo al concluir las 72 horas de la lixiviación dinámica.

Resultados Metalúrgicos				
Hora del muestreo de lixiviados	Volumen (ml)	Ensaye(3)	Acumulado	Extracción acumulada (%)
		Au (ppm)	Au (mg)	Au
2	3000	0.39	1.1700	56.60
4	3000	0.46	1.3995	67.71
8	3000	0.54	1.6625	80.43
24	3000	0.57	1.7795	86.09
48	3000	0.58	1.8380	88.92
72	3000	0.59	1.8970	91.78
Extracción acumulada de la muestra "Cuervos"				91.78

Tabla 6: Resultados metalúrgicos obtenidos a partir de una lixiviación dinámica.

Fuente: Laboratorio tecnológico de metalurgia, Hermosillo Son.

Los resultados metalúrgicos de las muestras enviadas al Laboratorio tecnológico de metalurgia en Hermosillo muestran la operación de lixiviación y la extracción acumulada de Oro según el tiempo transcurrido (Tabla 6). Podemos observar claramente que después de dos horas de tiempo transcurrido el porcentaje de

extracción acumulada de oro supera el 50%. Para las 8 horas de tiempo transcurrido el porcentaje de extracción alcanza el 80%. Después de este tiempo la eficiencia de extracción de oro se reduce y se puede lograr el 91% después de 72 horas. En la figura 8 podemos observar la curva de comportamiento del proceso de extracción de oro por el método de lixiviación dinámica, donde claramente se observa que después de 24 horas se alcanza el máximo porcentaje de extracción de oro para este tipo de muestras. El comportamiento de extracción acumulado de Oro se observa más claramente en la Figura 8, donde el 80% de extracción se alcanza a la tercera toma de muestra (8 horas de tiempo transcurrido).

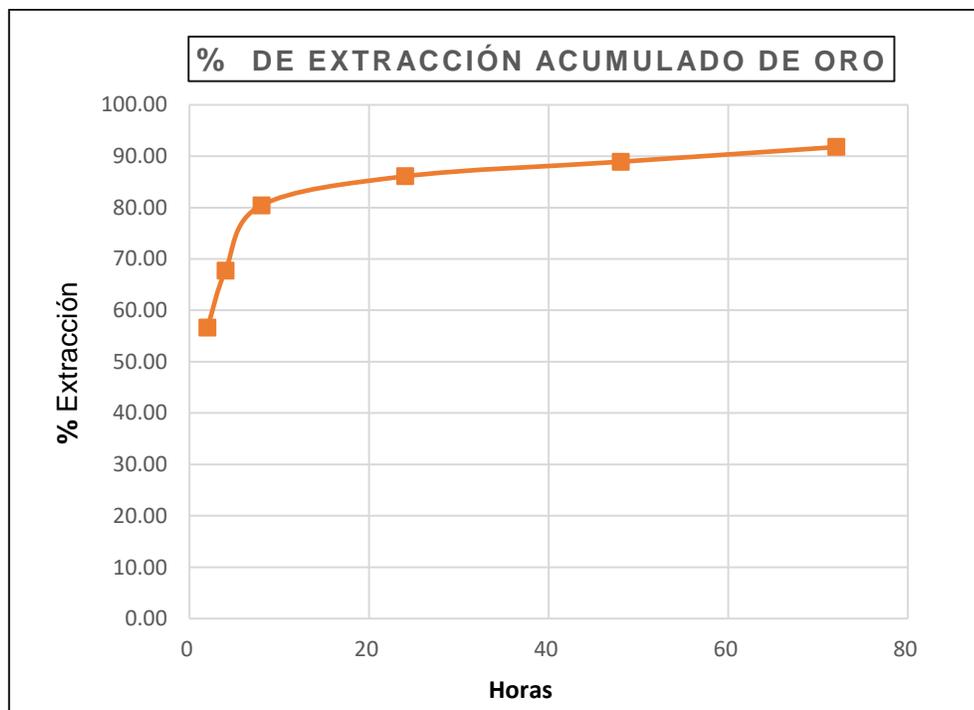


Figura 8: Porcentaje de extracción acumulado de oro.

Fuente: Laboratorio tecnológico de metalurgia, Hermosillo Son.

A partir del resultado con mayor porcentaje de extracción de Oro (Tabla 6) que fue de 91.78%, se toma la referencia de base para iniciar con el proceso de adsorción con los diferentes materiales utilizando como base el valor inicial (Tabla 7).

Tabla 7: Valor de cabeza en solución cianurada

Muestra	Au (g/ton)
Cuervos	0.402

Fuente: Laboratorio tecnológico de metalurgia Hermosillo Son.

4.3 Medición de velocidad de adsorción de oro en los tres materiales adsorbentes.

Al interpretar los resultados obtenidos de la velocidad de adsorción, se observa que a las dos horas de comenzado el proceso, tanto la zeolita natural como la químicamente modificada, aventajaron en la adsorción al carbón. Sin embargo, en la continuación de la prueba se ve reflejado una amplia superioridad del carbón activado respecto a ambas zeolitas (Tabla 8)

Tabla 8: Análisis de alícuotas cianuradas por Au

Tiempo (hrs)	CA	(CLI)	(CLIQM)
	Au (ppm)	Au (ppm)	Au (ppm)
0	0.402	0.402	0.402
4	0.382	0.366	0.37
8	0.342	0.365	0.369
12	0.276	0.364	0.353
24	0.201	0.363	0.353

Fuente: Laboratorio tecnológico de metalurgia, Hermosillo Son.

La tabla 8 muestra la concentración del complejo dicianoaurato. Puede observarse que hasta las 4 horas de contacto de los tres materiales que se emplearon en el trabajo, prácticamente las concentraciones se mantienen muy similares, sin embargo, a partir de ahí, el carbón activado va secuestrando cada vez mayor cantidad del complejo desde la solución.

4.3 Discusión sobre la efectividad y comportamiento de adsorción del complejo de oro a partir de los diferentes materiales

Como se puede observar en la Tabla 9 los porcentajes acumulados de adsorción por los distintos materiales reflejan claramente que el carbón activado presenta un mayor porcentaje de adsorción después de transcurridas 24 horas. Sin embargo, la CLI y CLIQM presentan menores porcentajes acumulados de adsorción en 24 horas, pero al cabo de las primeras 2 horas ambas zeolitas superan por mucho al carbón activado en sus porcentajes de adsorción. Es decir, son más eficientes en un corto periodo de tiempo para la adsorción de oro (Figura 9). Diferentes autores (Minceva et al., 2008) han realizado trabajos con zeolitas naturales haciendo variaciones con relación a las temperaturas y han encontrado que también la clinoptilolita natural tiene una marcada preferencia por los cationes Pb^{2+} , por encima de los cationes de Cd^{2+} y de Zn^{2+} .

Tabla 9: Porcentaje de adsorción de oro para cada material adsorbente.

Tiempo (hrs)	CA		(CLI)		(CLIQM)	
	Au (ppm)	% Adsorbido	Au (ppm)	% Adsorbido	Au (ppm)	% Adsorbido
0	0.000	0.00	0.000	0.00	0.000	0.00
2	0.020	4.98	0.036	8.96	0.032	7.96
4	0.060	14.93	0.037	9.20	0.033	8.21
8	0.126	31.34	0.038	9.45	0.049	12.19
24	0.201	50.00	0.039	9.70	0.049	12.19

Fuente: Laboratorio tecnológico de metalurgia, Hermosillo Son.

Es conocido que el carbón activado tiene una superficie específica grande, y una alta afinidad por el complejo dicianoaurato por lo que se infiere que en su caso predomina el mecanismo de adsorción, sin embargo, la zeolita a pesar de tener poros de dimensiones reducidas, a esto se conoce como un entramado aniónico incapaz de adsorber a un anión como el $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, por lo que en este caso y analizando la zeolita natural el mecanismo posible que explica este resultado es que los cationes que no forman complejo en la solución preñada de oro, han servido de interfase entre la superficie de la zeolita y el complejo de oro. Este proceso debe terminar cuando la concentración de los iones metálicos en solución que no formaron parte del complejo disminuye su concentración en la solución. Algo muy importante en este primer proceso es que, a través del tiempo, una vez que ocurre este proceso de saturación superficial la zeolita no sufre desorción del complejo de oro para las condiciones de pH que se trabaja el proceso físico. En la literatura diferentes autores han empleado este material para eliminar diferentes metales pesados y de transición de corrientes de agua pura y de proceso con éxito, (Fierro et al., 2016)

En el caso de la zeolita químicamente modificada, esta interfase se encuentra por el tratamiento químico, por lo que se facilita el proceso de adsorción y se potencializa, siendo que el complejo de oro el que se encuentra con una superficie “químicamente preparada” que mejora este proceso y de la misma manera no sufre desorción. Si se cambia el pH de la solución a niveles más ácidos, debe comenzar la desorción del complejo de oro. Trabajos similares, pero para otro fin se han llevado a cabo en esta Universidad con éxito, pues se pudo evaluar la adsorción del catión amonio (NH_4^+) en la superficie zeolítica (Jordán et al., 2013)

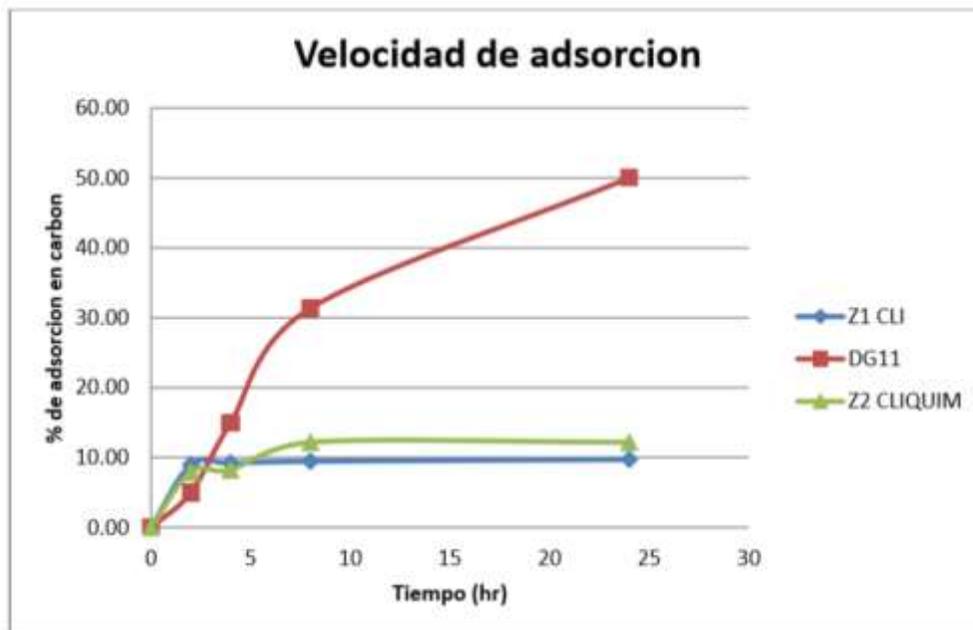


Figura 9: Porcentaje de adsorción de oro en carbón activado, (CLI) y (CLI QM)

Estos datos resultan sumamente importantes, pues por primera vez un material ha podido sobrepasar la adsorción del carbón activado al menos en un corto periodo de tiempo en este tipo de procesos. Los experimentos continúan por todos los factores de factibilidad económica y sustentable que esto trae consigo, sin embargo, este resultado abre las puertas para realizar nuevos estudios esperando un resultado mayormente positivo, para que este pueda ser aplicado en los procesos actualmente empleados en la hidrometalurgia.

4.3.1 Conclusiones

Por todo lo explicado en el análisis de los resultados, se puede concluir que:

- La zeolita químicamente modificada, aunque no alcanza los niveles de adsorción del carbón activado, es capaz de tener en los primeros momentos del proceso niveles aceptables de adsorción del complejo de oro.
- El trabajo abre el camino de estudios que pueden traer importantes modificaciones sustentables al proceso de recuperación de oro en el sector hidrometalúrgico.
- Los procesos de desorción de la zeolita no plantean daños medios ambientales ni requieren de procesos especiales.
- La zeolita es reutilizable, con un proceso de estabilización superficial, sin daños ambientales.
- El precio de una tonelada de carbón activado es sensiblemente superior al de la zeolita químicamente modificada.

4.3.2 Recomendaciones

Por los resultados obtenidos se recomienda:

- Continuar el trabajo con diferentes concentraciones del modificador superficial.
- Cambiar la sustancia modificadora, manteniendo el pH que garantice la estabilidad del complejo formado por el oro.
- Realizar paralelamente más pruebas de adsorción y combinarlas con otras técnicas de análisis como la de microscopía electrónica de barrido.

5. BIBLIOGRAFÍA

- Alverca, L., & Junior, A. (2014). Reactivación del carbón activado del tipo calgon americano 6x12 utilizado en la Sociedad Minera Promine para el proceso de adsorción de metales preciosos (Bachelor's thesis, Machala: Universidad Técnica de Machala)
- Bansal, R. C., & Goyal, M. (2005). Activated carbon adsorption. CRC press.
- Brundtland, H. H., (1985) informe de la comisión mundial sobre el medio ambiente y el desarrollo. "Nuestro futuro común" Naciones unidas UN.
- CAMIMEX (2019) La Industria Minera de México presente y futuro. Recuperado de <https://camimex.org.mx/files/8215/5872/3031/Mayo2019.pdf>
- Chica Toro, F. D. J., Londoño Benítez, L. M., & Álvarez Herrera, M. I. (2006). La zeolita en la mitigación ambiental. *Revista Lasallista de investigación*, 3(1).
- Cortés, A. C. (2009). La importancia de las zeolitas. *Cuadernos del Tomás*, (1), 211-227.
- Deschenes, G. (2005). Advances in the cyanidation of gold. *Developments in Mineral Processing*, 15, 479-500.
- Domic, E., & Esteban, M. (2001). Hidrometalurgia: Fundamentos. *Procesos y Aplicaciones, Santiago-Chile*.
- Estrada, M., & Antonio, A. (2011). Evaluación de la eficiencia de remoción de manganeso en agua potable para consumo humano de la ciudad de Navojoa Sonora utilizando zeolita natural (Master's thesis, MLADOSIH ESTRADA, ALDO ANTONIO).
- Fierro Márquez, V. S., Gaitán, R., & Nicholl, P. (2016). Evaluación del proceso de remoción de hierro por medio de la Zeolita Clinoptilolita en el tratamiento de aguas residuales industriales (Bachelor's thesis, Fundación Universidad de América).
- FIFOMI (2018) producción de minerales en México. Recuperado de https://www.youtube.com/watch?v=HScwGOQnE&list=RDEMHv_q5o4pJg5JV28LG6TSWg&start_radio=1
- Fleming, C. A. (1992). Hydrometallurgy of precious metals recovery. *Hydrometallurgy*, 30(1-3), 127-162.
- Fuentes, G. R., & Rams, E. E. Ingeniería de zeolitas naturales, una opción para la industria.

- Habashi, F. (1967). Kinetics and mechanism of gold and silver dissolution in cyanide solution. Montana College of Mineral Science and Technology.
- Hofmann, P. (2008) “aplicación del amoníaco como lixiviante ecológico de minerales auroargentíferos” Tesis de pre grado (3-4). Universidad Nacional Autónoma De México, México. Recuperado de http://www.ptolomeo.unam.mx:8080/xmlui/bitstream/handle/132.248.52.100/8369/Tesis_Completa.pdf?sequence=1
- INEGI, Marco geoestadístico municipal, (2005) versión 3.1. Cd. México. gob.mx. Recuperado de <http://www.beta.inegi.org.mx/app/biblioteca/ficha.html?upc=702825292836>
- Jiménez, M. (2018). Caracterización de minerales zeolíticos Mexicanos (Doctoral dissertation, Tesis de pregrado, Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, México. Recuperado).
- Jordán Hernández, R., Betancourt-Riera, R., Betancourt-Riera, R., Cabrera Galdo, E., & Cabrera Germán, D. (2014). Mejorador de suelo a partir de una zeolita natural: una propuesta sustentable para la agricultura. *Nova scientia*, 6(11), 1-11.
- Khosravi, R., Azizi, A., Ghaedrahmati, R., Gupta, V. K., & Agarwal, S. (2017). Adsorption of gold from cyanide leaching solution onto activated carbon originating from coconut shell—Optimization, kinetics and equilibrium studies. *Journal of industrial and engineering chemistry*, 54, 464-471.
- Lorenzen, L., & Van Deventer, J. S. J. (1992). Electrochemical interactions between gold and its associated minerals during cyanidation. *Hydrometallurgy*, 30(1-3), 177-193.
- Lorösch, J. (2001). Process and environmental chemistry of cyanidation. Degussa-AG.
- Luna, D., González, A., Gordon, M., & Martín, N. (2007). Obtención de carbón activado a partir de la cáscara de coco. *ContactoS*, 64(10), 39-48.
- M., Hagelstein, K., Mudder, T. (2001) el manejo del cianuro en la extracción de oro. Ontario, Canada. (ICME).
- Mancheno Posso, P. L., & Muñoz Gandarillas, A. E. (2009). Recuperación de oro de soluciones post-lixiviación con cianuro de sodio mediante cementación con cinc y adsorción en carbón activado (Bachelor's thesis, Quito: USFQ, 2009).logsdon,
- Marsden, J., & House, I. (2006). The chemistry of gold extraction. SME
- Marsh, H., & Reinoso, F. R. (2006). Activated carbon. Elsevier.

- McDougall, G. J., Hancock, R. D., Nicol, M. J., Wellington, O. L., & Copperthwaite, R. G. (1980). The mechanism of the adsorption of gold cyanide on activated carbon. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 80(9), 344-356.
- Meadows, D. H., Meadows, D. L., Randers, J., & Behrens, W. W. (1972). *The Limits to Growth*, 29.
- Mendoza, A., Flores, J., Flores, M., Vidal, J., & Paz, F. (2014). Estudio sobre la incorporación y retención de plomo en zeolita natural. *UNI-SON/Epistemus*, 17, 16-22.
- Minceva, M., Fajgar, R., Markovska, L., & Meshko, V. (2008). Comparative study of Zn²⁺, Cd²⁺, and Pb²⁺ removal from water solution using natural clinoptilolitic zeolite and commercial granulated activated carbon. *Equilibrium of adsorption. Separation Science and Technology*, 43(8), 2117-2143.
- Navarro, P., & Vargas, C. (2010). Efecto de las propiedades físicas del carbón activado en la adsorción de oro desde medio cianuro. *Revista de metalurgia*, 46(3), 227-239.
- Novo Fernández, R., & Costafreda Mustelier, J. L. (2018). Las zeolitas naturales de México. Recuperado de oa.upm.es/50786/1/zeolitas_Mexico.pdf
- Orellana, S., & Gerardo, N. (2016). Estudio comparativo de la adsorción de oro mediante carbón activado empleando soluciones lixiviadas con cianuro y tiourea en franromec sAA (Bachelor's thesis, Machala: Universidad Técnica de Machala).
- Pace, G. G., Montes, A., & Rodríguez, G. (2000). *Zeolitas: características, propiedades y aplicación industriales*. Editorial Innovación Tecnológica, Facultad de Ingeniería, UCV.
- Paredes Linares, D. J. M. (2014). Estudio de la modificación termoquímica de una zeolita para incrementar su capacidad de intercambio catiónico (CIC) y aplicarla en la remediación de aguas contaminadas con Plomo (II).
- Prías Barragán, J. J., Rojas González, C. A., Echeverry Montoya, N. A., Fonthal, G., & Ariza Calderón, H. (2011). Identificación de las variables óptimas para la obtención de carbón activado a partir del precursor *guadua angustifolia kunth*. *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, 35(135), 157-166.
- Secretaría de Economía del Estado de Sonora (SEES), (2015). *Sonora en la Minería*. Hermosillo, Sonora México. ©2015-2020 Gobierno del Estado de Sonora. [gob.mx](http://www.economiasonora.gob.mx/portal/minero). Recuperado de <http://www.economiasonora.gob.mx/portal/minero>.

Secretaría de Economía (SE), (2017). México en el mundo. Cd México. gob.mx.
Recuperado de <https://www.gob.mx/se/es/acciones-y-programas/mineria>