



**CENTRO DE INVESTIGACION EN MATERIALES AVANZADOS, S.C.**

---

**POSGRADO**

**EVALUACION DE CUATRO METODOS PARA  
RECUPERACION DE ORO A PARTIR DE UN MINERAL  
REFRACTARIO**

**TESIS**

**QUE COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE:  
MAESTRIA EN CIENCIA Y TECNOLOGIA AMBIENTAL**

**PRESENTA:**

**Rocío Santos Madrid**

**EGRESADA DEL PROGRAMA DE MAESTRIA EN CIENCIA Y TECNOLOGIA  
AMBIENTAL CON RECONOCIMIENTO DE VALIDEZ OFICIAL DE ESTUDIOS DE LA  
SEP**

**DIRECTOR DE TESIS:  
DR. ERASMO ORRANTIA BORUNDA**

## **DEDICATORIA**

# **AGRADECIMIENTOS**

# ÍNDICE

DEDICATORIAiii

AGRADECIMIENTOSiv

ÍNDICEv

LISTA DE FIGURASvii

LISTA DE TABLASvii

RESUMENViii

ABSTRACTix

## 1. INTRODUCCION1

### 1.1 ANTECEDENTES2

- 1.1.1 Generalidades de los minerales auríferos2
- 1.1.2 Definición de un mineral refractario3
- 1.1.3 Arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ )4
- 1.1.4 Pirita ( $\text{FeS}_2$ )6

### 1.2 PRETRATAMIENTOS DE LOS MINERALES AURÍFEROS REFRACTARIOS6

- 1.2.1 Oxidación Biológica7
  - 1.2.1.1 *Leptospirillum ferrooxidaris*8
  - 1.2.1.2 Mecanismo de reacción de la pirita9
  - 1.2.1.3 Mecanismo de oxidación de la arsenopirita10
- 1.2.2 Oxidación Química con permanganato de potasio10
  - 1.2.2.1 Mecanismos de oxidación del permanganato de potasio para  $\text{As}^{+3}$ 12
- 1.2.3 Molienda ultrafina13
  - 1.2.3.1 Tipos de molinos de alta energía14
- 1.2.4 Tostación16
  - 1.2.4.1 Tostación empleando agentes de fijación17
  - 1.2.4.2 Tostación de menas conteniendo pirita18

### 1.3 Cianuración20

- 1.3.1 Mecanismo de la disolución de oro mediante cianuración21
- 1.3.2 Métodos de degradación de cianuro en efluentes mineros22
- 1.3.3 Alternativa química24
- 1.3.4 Alternativas biológicas25

### 1.4 HIPOTESIS27

### 1.5 OBJETIVO28

- 1.5.1 Objetivos específicos28

### 1.6 JUSTIFICACIÓN28

## 2. MATERIALES Y METODOS30

### 2.1 Área de estudio30

#### 2.1.1 Velardeña30

### 2.2 Caracterización inicial del Concentrado31

- 2.2.1 Espectrometría de Absorción atómica31

- 2.2.2 Difracción de rayos X32
- 2.2.3 Microscopia electrónica de barrido32
- 2.2.4 Análisis termo gravimétrico:32
- 2.2.5 Analizador de tamaño de partícula32

### **2.3 Pretratamiento de biooxidación32**

- 2.3.1 Preparación del inoculo bacteriano en el medio de cultivo 9k32
- 2.3.2 Adaptación de *Leptospirillum ferrooxidaris* con el mineral refractario33
- 2.3.3 Realización de ensayos34
- 2.3.4 Seguimiento químico del proceso34

### **2.4 Pretratamiento mediante Oxidación Química34**

- 2.4.1 Prueba con KMnO4 en medio alcalino34

### **2.5 Pretratamiento mediante Molienda de alta energía35**

- 2.5.1 Parámetros de molienda para reducción de tamaño de partícula35
- 2.5.2 Peso de las bolas35
- 2.5.3 Peso del mineral36

### **2.6 Pretratamiento mediante Tostación36**

### **2.7 Etapa de cianuración37**

## **3. CALCULOS Y RESULTADOS38**

### **3.1 Caracterización del mineral38**

- 3.1.1 Espectroscopia de Absorción atómica38
- 3.1.2 Difracción de rayos X38
- 3.1.3 Microscopia electrónica de barrido44
- 1.3 Análisis termogravimétrico45
- 3.1.4 Análisis de cribas46

#### **3.2.1 Medición de pH y ORP46**

#### **3.2.2 Medición de hierro total y arsénico total en la solución48**

Figure 15. Porcentajes totales de As lixiviados por la bacteria *Leptospirillum ferrooxidaris*49

Table 6. Análisis del tamaño de partícula50

Table 7. Recuperación de Au y Ag50

## **Conclusiones55**

## **REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS56**

## LISTA DE FIGURAS

- Figure 1 Diagramas de Pourbaix para el sistema Fe-As-S-O (25 C y 1 atm).5
- Figure 2 Diagramas de Pourbaix para el sistema Fe-S-H<sub>2</sub>O y Fe-As-S-H<sub>2</sub>O (25 C y 1 atm).5
- Figure 3. Mecanismo del tratamiento biológico aerobio.27
- Figure 4. Ubicación del municipio de Velardeña31
- Figure 5. Difracción de rayos X del Concentrado39
- Figure 6. Residuo del pretratamiento de biooxidación al 5% de sólidos40
- Figure 7. Residuo del pretratamiento de Oxidación Química41
- Figure 8. Residuo del pretratamiento de molienda ultrafina.42
- Figure 9. Residuo del pretratamiento de tostación43
- Figure 10. Imágenes mineralógicas del Concentrado mineral de Velardeña: (Py-Pirita, Apy-Arsenopirita, Sb-Estaño, Ga-Galena, Qz-Cuarzo).45
- Figure 11 Temperatura de oxidación del concentrado46
- Figure 12. Medición de comportamiento de pH en la biooxidación47
- Figure 13. Medición de comportamiento de ORP en la biooxidación48
- Figure 14. Porcentajes totales de Fe<sup>+3</sup> lixiviados por la bacteria *Leptospirillum ferrooxidans*49
- Figure 15. Recuperación de Au con los cuatro pretratamientos y el mineral sin tratar.52
- Figure 16 Recuperación de Ag con los cuatro pretratamientos y el mineral sin tratar.53
- Figure 17. Consumo de NaCN en Kg/ton, empleados durante la lixiviación del Concentrado de Velardeña.54

## LISTA DE TABLAS

- Table 1. Composición química del medio 9K ( Silverman. 1959)33
- Table 2. Condiciones de molienda36
- Table 3. Análisis Químico del Concentrado mineral de Velardeña38
- Table 4. Análisis Granulométrico46
- Table 5. Resultados de la disolución total de hierro; **Error! Marcador no definido.**
- Table 6. Análisis del tamaño de partícula50
- Table 7. Recuperación de Au y Ag50

## RESUMEN

Este trabajo se basa en la comparación de los pretratamientos de oxidación biológica, oxidación química, molienda ultrafina y tostación aplicados a un concentrado mineral refractario de Velardeña, para beneficiar oro tomando como base la parte de recuperación y el cuidado ambiental, basado en los cambios de estructura que haya durante el proceso de oxidación.

El concentrado mineral, contiene principalmente pirita y arsenopirita, los productos formados en la oxidación biológica son jarosita, en la oxidación química óxido de arsénico, en la tostación formación de hematita y maghemita así como desprendimiento de dióxido de azufre y arsénico, en la molienda ultrafina no hubo cambios químicos o estructurales, solo disminución en el tamaño de partícula.

Al obtener los residuos de los pretratamientos se inicia la etapa de lixiviación con cianuro sódico. Los resultados muestran las siguientes recuperaciones de oro: biooxidación al 5% de sólidos 36.25%, oxidación química 1.50%, molienda ultrafina 21.50% y tostación 37.00%.

Finalmente se proponen a los métodos de oxidación biológica y molienda ultrafina como los "mas amigables" ambientalmente al no desprender gases tóxicos y obtener recuperaciones de oro satisfactorias para el caso de un mineral refractario.

## **ABSTRACT**

This work is based on the comparison of the pretreatment of biological oxidation, chemical oxidation, ultrafine grinding and roasting the concentrate applied Velardeña refractory ore, gold recoveries to achieve taking into account views based on environmental changes in structure that has the oxidation process.

Mineral concentrate, containing mainly pyrite and arsenopyrite, the products formed in biological oxidation are jarosite, the chemical oxidation of arsenic oxide in the roasting of hematite and maghemite formation and release of sulfur dioxide and arsenic in the ultrafine grinding there was just off chemical reactions decrease in particle size.

By getting pre-treatment waste from the stage starts leaching with sodium cyanide. The results showed the following recoveries of gold biooxidation to 5% solids 36.25%, 1.50% chemical oxidation, ultrafine grinding and roasting 21.50% 37.00%.

Finally, proposed methods of biological oxidation and ultrafine grinding as "friendlier" environment to not release toxic gases and to obtain satisfactory gold recoveries in the case of a refractory ore.



## **1. INTRODUCCION**

El proceso siderometalúrgico para el tratamiento de minerales de oro y plata (*Fleming, 1992*) se mantuvo sin cambios durante los primeros 70 años del siglo XX, y consistía esencialmente en la lixiviación con cianuro en solución seguida de la separación sólido-líquido, con el lavado de residuos sólidos de la manera más eficientemente posible, y con el tratamiento de la solución de lixiviación con zinc metálico para la recuperación de los metales preciosos.

Este proceso generalmente es muy eficiente y bastante barato, pero tiene sus limitaciones en el tratamiento de minerales de bajo grado o de ciertos tipos de minerales complejos. Por ejemplo, aquellos minerales con alto contenido de arcilla u otros minerales fácilmente deleznable, ya que al ser muy finos son difíciles de filtrar, y las pérdidas de oro y/o de plata en los residuos pueden ser inaceptables debido a su alto valor en el sólido.

En otras situaciones, donde la roca que contiene al metal también incluye altas concentraciones de sulfuros como la pirita o arsenopirita, por ejemplo, o aquellos minerales oxidados como los carbonatos, el proceso tradicional a menudo logra recuperaciones de oro por debajo de lo esperado (debido a la encapsulación o inclusión de los metales preciosos en los sulfuros) involucrando a menudo altos consumos de cianuro. Considerando que estos hechos eran bastante raros (o se evitaron) en la primera mitad del siglo XX, ahora están asumiendo una gran importancia, ya que cada año es mayor el porcentaje de la producción mundial de oro derivado de estas fuentes.

Un número interesante de nuevos procesos hidrometalúrgicos se han desarrollado e implementado en la metalurgia extractiva del oro en los últimos 20 años, y estos lo han transformado en un producto químico de "alta tecnología" industrial, permitiendo que los tipos de mineral cada vez más complejos como lo refractarios y aquellos con bajas leyes puedan ser tratados con métodos que sean rentables económicamente. Como resultado, en un período en que la producción de oro se podría haber esperado a la baja, la producción mundial casi se ha duplicado en los últimos años.

Es por estas razones que en este trabajo hemos abordado algunos de los métodos recientemente implementados para compararlos entre ellos en el beneficio de oro contenido en un mineral refractario, para elucidar ventajas e inconvenientes de cada uno.

## **1.1 ANTECEDENTES**

### **1.1.1 Generalidades de los minerales auríferos**

El oro se encuentra predominantemente como un metal nativo, a menudo aleado con plata. Tiene gravedad específica entre 16.0-19.30 puede ser recuperado por concentración gravimétrica siempre y cuando el tamaño de grano sea lo suficientemente grande ( $> 10\mu\text{m}$ ). El oro nativo y *electrum* (oro que contiene 20-25% de plata) son fácil de disolver en soluciones cianuradas. Otros tipos de minerales de oro de origen natural incluyen aleaciones con antimonio, telurio, selenio, bismuto, mercurio, cobre, hierro y platino. Los minerales de oro de origen no natural son los óxidos de oro, silicatos, carbonatos, sulfatos y sulfuros (Coetzee et al., 2011).

Generalmente los minerales de oro pueden ser clasificados como minerales de molienda libre y refractarios (*CELEP et al., 2009*). Los minerales de molienda libre solo requieren retratamiento físico como trituración y molienda para liberar el oro durante el proceso de cianuración. Los minerales refractarios requieren una etapa de pretratamiento como tostación, molienda ultrafina, oxidación a presión, oxidación química para lograr la extracción de oro. Los recursos disponibles de molienda libre se están agotando y esto hace que se tenga que extraer el oro de yacimientos minerales refractarios caracterizados por las bajas recuperaciones de oro y altos consumos de cianuro (*Climo M. et al., 2000*).

### **1.1.2 Definición de un mineral refractario**

El término *refractario* es empleado para clasificar, a aquellos minerales que no pueden ser procesados mediante lixiviación directa con cianuro (como el caso de minerales refractarios de oro y plata).

Se considera como refractario cuando al someterlo al proceso de cianuración su recuperación es menor al 50% (*Orrantia, Pecina, 2008*).

Los minerales primarios de oro a menudo son refractarios porque el oro se encuentra ocluido (diseminado en pequeñas partículas que miden  $< 1 \mu\text{m}$ ), en una matriz de sulfuros (*Ofori-Sarpong G. et al., 2011 and Ma et al., 2010*). Las especies más comunes son la pirita y la arsenopirita encontrándose en menor cantidad sulfuros como la esfalerita y la galena, además de sulfosales de cobre y antimonio, la presencia de carbonatos, sulfuros y aluminosilicatos también influyen en una baja recuperación de oro y plata (*Karimi et al., 2010*).

### **1.1.3 Arsenopirita (FeAsS)**

La arsenopirita es la fuente mineral de arsénico más común en la superficie terrestre. Se puede encontrar en una variedad de sistemas tales como depósitos magmáticos, hidrotermales y pórfidos, entre otros. Es por esto que la arsenopirita es comúnmente asociada a la aparición de oro, generando su amplia explotación y posterior descarga como desechos sólidos en los procesos mineros. Es estable bajo condiciones reductoras, pero sufre oxidación durante condiciones de intemperismo, liberando durante este proceso  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  y  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ . La liberación de arsénico al medio ambiente causada por la oxidación de la arsenopirita, conllevan a una contaminación ambiental y peligros para la salud por esto es de gran importancia comprender los cambios que sufre bajo diferentes condiciones (*Corkhill C.L. and Vaughan D.J., 2009*).

En los diagramas de Pourbaix mostrados en la Figura 1, se muestran los campos de estabilidad de los sistemas Fe-As-S-O, para un rango de pH y Eh determinados. Y en la figura 2 se muestra los campos de estabilidad para los sistemas

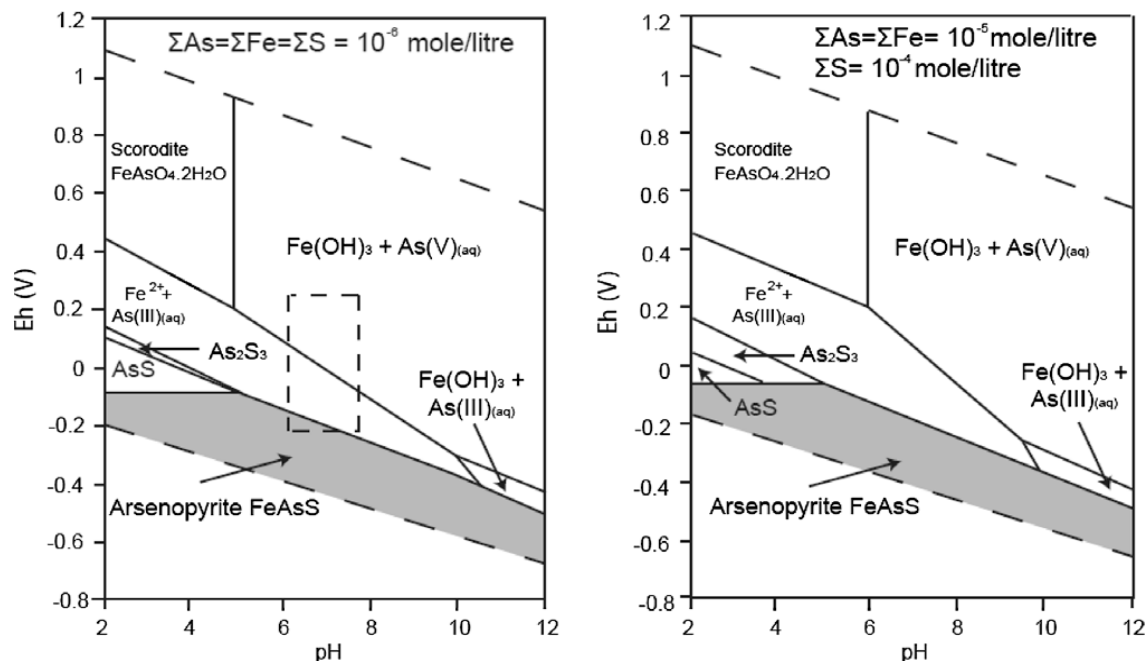


Figure 1 Diagramas de Pourbaix para el sistema Fe-As-S-O (25 C y 1 atm).

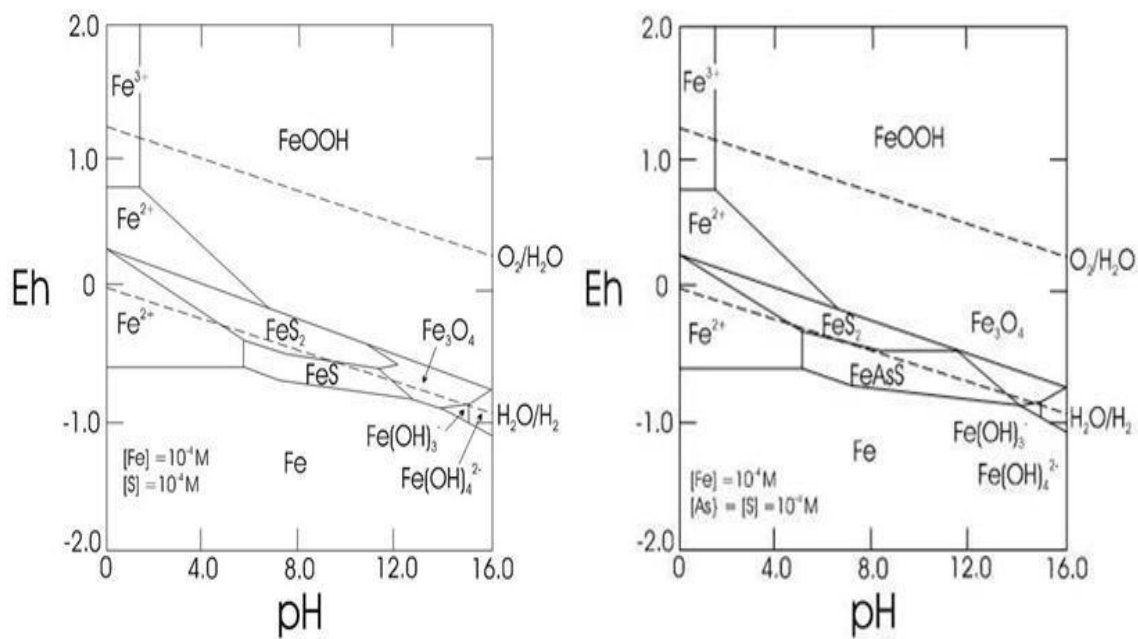


Figure 2 Diagramas de Pourbaix para el sistema Fe-S-H<sub>2</sub>O y Fe-As-S-H<sub>2</sub>O (25 C y 1 atm).

#### **1.1.4 Pirita (FeS<sub>2</sub>)**

La oxidación de la pirita, el sulfuro metálico más abundante sobre la superficie terrestre, es un proceso dominante que genera la acidificación de aguas naturales. Recientemente Rickard & Luther (2007) estimaron que debido a la reducción biogénica del sulfato ferroso, alrededor de 5 millones de toneladas de mineral son producidas anualmente en los ambientes marinos.

Quizás uno de los ejemplos más sorprendentes de cómo la reactividad de la pirita puede afectar el medioambiente es la actividad antropogénica.

La disolución oxidativa de la pirita, ya sea proveniente de las inclusiones en el carbón o de las actividades mineras, produce un tipo de deterioro ambiental conocido como drenajes ácidos de minería (AMD). Éste proceso, a través de la generación de ácido sulfúrico y oxihidróxidos de hierro, es el responsable de la contaminación de cerca de 10,000 arroyos y ríos y alrededor de 18 kilómetros cuadrados de lagos y reservas, solo en los Estados Unidos. La mitigación del daño generado por los drenajes ácidos de minería le cuesta a la industria minera carbonífera cerca de un millón de dólares por día. Además, la disolución ácida de la pirita libera al ambiente metales pesados como el arsénico, cobalto, plomo, níquel y cinc (*Parga J.R. and Carrillo F.R., 1995*).

## **1.2 PRETRATAMIENTOS DE LOS MINERALES AURÍFEROS REFRACTARIOS**

Los minerales refractarios de oro no responden a la cianuración directa; por lo tanto, dichos minerales tienen que ser tratados previamente antes de la cianuración para liberar los contenidos de oro y plata de forma tal que sean susceptibles a la extracción con solución de cianuro, en un proceso que incluye también la menor cantidad de cianuro, para evitar costos y problemas ambientales al disponer de él (*Oktay Celep et. al., 2011*).

La biooxidación, la oxidación química, la molienda ultrafina, la oxidación a presión son algunos de los pretratamientos más empleados en los minerales auríferos refractarios. (*Celep, 2009*).

### **1.2.1 Oxidación Biológica**

La oxidación biológica o biooxidación de minerales refractarios auríferos que contienen pirita y arsenopirita es empleada como una etapa de pretratamiento previo a la cianuración y ha demostrado ser un proceso económicamente viable y competitivo con un reducido impacto ambiental y reducidos costos de capital ya que no requieren temperaturas elevadas, ni nutrientes orgánicos para su desarrollo.

Dicho pretratamiento de minerales y concentrados a través de la biooxidación se consigue con microorganismos que crecen en medio ácido, que trabajan oxidando los sulfuros para obtener energía incorporando los electrones liberados al ciclo de citocromos, principalmente pirita y arsenopirita por lo tanto existe una liberación de oro y plata de la matriz de sulfuro.

El oro posteriormente es lixiviado por diferentes métodos, principalmente por cianuración. La biooxidación de minerales refractarios con concentrados de oro permite el proceso posterior de la

cianuración obteniéndose recuperaciones que pueden llegar al 95% de oro (Ciftci H., 2010).

Uno de los factores principales a tener en cuenta en procesos de biooxidación son las altas concentraciones de arsénico provenientes de la disolución de la arsenopirita y, en menor cantidad, la pirita, responsables en gran medida de la disminución de la actividad bacteriana debido a la interferencia en el proceso de formación de ATP por la formación de un complejo ADP-arsénico inestable, generando la inhibición en la velocidad de crecimiento (Harvey and Crundwell, 1996).

#### 1.2.1.1 *Leptospirillum ferrooxidaris*

Las bacterias como *Leptospirillum ferrooxidans* son microorganismos químiolitautotrofos que obtienen su energía de la oxidación de sustancias inorgánicas sencillas y construyen sus moléculas fijando el carbono procedente del CO<sub>2</sub>. A diferencia de *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans* es estrictamente autótrofa y utiliza Fe<sup>+2</sup> como única fuente de energía (M. Stoytcheva, 2009). Su actividad metabólica consiste en la oxidación de hierro ferroso con oxígeno molecular como aceptor de electrones y la secreción de una sustancia polimérica extracelular (EPS) que ayuda a la disolución de la superficie del mineral (Corkhill et. al., 2008). Tiene mayor afinidad por el ion ferroso y es menos sensible a la inhibición del ion férrico.

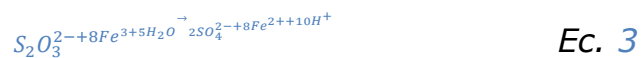
La presencia de *Leptospirillum ferrooxidans* juega un papel muy importante en la generación de sulfato férrico en el proceso de la biolixiviación.



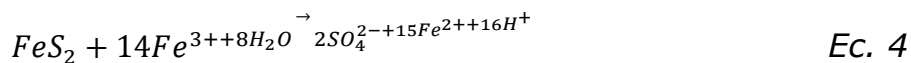
### 1.2.1.2 Mecanismo de reacción de la pirita

La oxidación de sulfuros muestra dos caminos diferentes, el camino de los polisulfuros y el camino de los tiosulfatos. El camino del polisulfuro es aplicable a sulfuros solubles en ácido como la galena, arsenopirita, esfalerita y calcopirita. El camino del tiosulfato es solo aplicable a sulfuros de metales insolubles en ácido como la pirita, molibdenita y tungstenita.

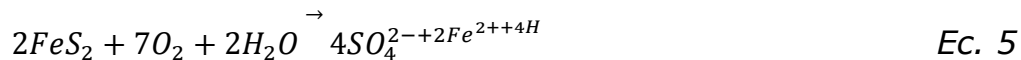
El mecanismo de reacción que ocurre durante la biolixiviación de la pirita vía tiosulfato se muestra en las ecuaciones 1-3. El ion férrico ataca a la pirita produciendo tiosulfato e ion ferroso como producto intermediario (Ec. 1). El ion ferroso es oxidado a ion férrico en presencia de oxígeno Ec. 2, mientras que el tiosulfato es oxidado a sulfato por el ion férrico Ec. 3



La reacción global que resume las ecuaciones 1-3, es la siguiente.

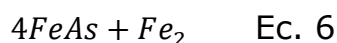


Sin embargo la reacción general basada en el oxidante principal es la siguiente:



### 1.2.1.3 Mecanismo de oxidación de la arsenopirita

Durante la biolixiviación del arsénico este puede estar como  $As^{3+}$  o  $As^{5+}$  y durante esta etapa es solubilizado como As (V) y un producto estable de arsenato férrico precipita en la solución. Las ecuaciones 6 y 7 tienen lugar.



Algunos investigadores reportan que el arsénico es disuelto inicialmente como As(III), pero se oxida a As(V) por contacto con agua, oxígeno o ion férrico. Otros investigadores sugieren que el arsénico es disuelto como As(III) durante la biooxidación y que se mantiene con ese estado de oxidación trivalente a menos que un oxidante fuerte como el ozono esté presente (*Tao Jiang et al., 2008*).

### 1.2.2 Oxidación Química con permanganato de potasio

Un proceso redox implica la transferencia de electrones entre un oxidante y un reductor. El permanganato, es un oxidante importante en muchas reacciones redox ya sean del tipo orgánico o inorgánico, el Mn (VII) es conocido por su versatilidad, en medio ácido acepta 5 electrones en medio básico o neutro 3 electrones. Además la oxidación de permanganato se considera como un proceso respetuoso hacia el medio ambiente.

Como oxidantes químicos se encuentra la utilización de muchos iones metálicos monoatómicos por ejemplo, Ag (I), Fe (III), Ce (IV), Cr (VI), Mn (VII), etc., y algunos oxidantes de tipo biológicos como el FAD, NADP, etc.; sin embargo, el permanganato, proporciona excelentes resultados es por ello que ha sido utilizado en un gran número de procesos de oxidación. En el ion permanganato, el manganeso tiene un estado de oxidación de +7. El permanganato de sodio y de potasio se preparan en gran escala por la oxidación electrolítica de soluciones básicas de  $MnO_4^-$ . En soluciones acuosas, se da un intenso color púrpura y sus sales cristalinas son parecidas al color negro.

Es estable en medio neutro o ligeramente alcalino, pero, en un medio fuertemente alcalino, reacciona con iones hidróxido para formar manganeso (V) o manganeso (VI). En consecuencia, a valores de pH alto, a veces resulta difícil determinar si está llevando a cabo una oxidación a través de un proceso de uno o dos electrones, (*Dasch et. al., 2009*).

Las soluciones de  $MnO_4^-$  son intrínsecamente inestables y se descomponen lentamente, pero se pueden observar en medio ácido (Ec. 8):

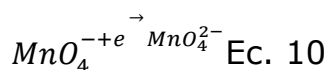


En soluciones neutras o ligeramente alcalinas que se encuentran en lugares alejados de la luz la descomposición es muy lenta. Sin embargo, la luz actúa como un catalizador, reduciéndolo.

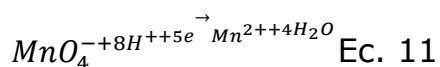
En solución básica, el permanganato tiene funciones como un poderoso agente oxidante ( $E_0 = +1.23 \text{ V}$ ). (Ec. 9):



En bases muy fuertes y con un exceso de  $\text{MnO}_4^-$ , el ion permanganato produce ( $E_0 = +0.56 \text{ V}$ ) (Ec. 10):



En solución ácida, el permanganato se reduce a  $\text{Mn}^{2+}$  por un exceso de agente reductor ( $E_0 = 1.51 \text{ V}$ ) (Ec. 11):



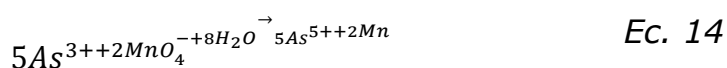
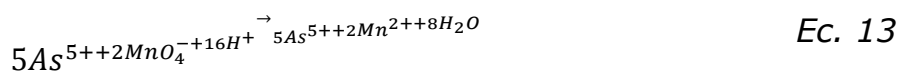
El producto en la presencia de un exceso de permanganato es  $\text{MnO}_2$ . Como se muestra en la Ec. 12



El permanganato es un agente oxidante versátil y muy usado para estudiar la cinética de oxidación de sustratos orgánicos también.

### *1.2.2.1 Mecanismos de oxidación del permanganato de potasio para $\text{As}^{+3}$*

Las investigaciones de Li Na (2007), concluyen que la oxidación de As (III) por Mn(VII) no se ven afectadas por el valor de pH ácidos o alcalinos en la solución. Los mecanismos propuestos de oxidación en ambiente ácido (aproximadamente 4.5) se muestra en la ecuación 5 y para pH alcalinos (pH aproximadamente de 9.8) se muestra en la ecuación 6.



### 1.2.3 Molienda ultrafina

La mayoría de los procesos metalúrgicos utilizan la molienda para reducir el tamaño de partículas antes de continuar con los procesos químicos (Welham, 2001). La ventaja que tiene la molienda de alta energía sobre la molienda tradicional, es que logra que las partículas de polvo sean sometidas a repetidas fracturas mediante el choque continuo de éstas. Generalmente, en una reacción química que ocurre en condiciones normales la energía de activación es suministrada térmicamente; sin embargo, para una reacción que es llevada a cabo por molienda la energía de activación es mecánica.

Proporcionando los requerimientos térmicos adecuados para que se produzca la reacción, la molienda mecánica de alta energía proporciona las condiciones cinéticas para que las reacciones ocurran a temperatura ambiente. (Aylmore, et. al., 1996) y en periodos más cortos al proporcionar mayor cantidad de energía.

La molienda mecánica incrementa las velocidades de reacción, al mantener una mayor área superficial se obtiene mayor finura. Y por lo tanto proporcionan simultáneamente las condiciones de rápida difusión de las especies reactantes a la fase de productos.

Las principales ventajas en comparación con los métodos tradicionales, se encuentran en que las moliendas ultrafinas usan un menor número de operaciones como el uso de solventes y gases y la posibilidad de obtener un producto en estado metaestable. Los aspectos ambientales de estos procesos son particularmente atractivos (*Balaz P. and Dutkova E., 2009*). *Faltaría, desde luego considerar el aspecto económico, normalmente en un proceso extractivo metalúrgico, la molienda tiende a ser uno de los procesos mas caros o con mayor impacto en el costo total del beneficio.*

El principio de la molienda de alta energía se basa en un rotor sostenido horizontalmente el cual permite transferencia de energía de una forma homogénea y altamente eficiente hacia los cuerpos de molienda (bolas) incrementando el valor de su energía cinética. Las bolas de molienda del rotor son aceleradas por el motor la cual permiten que colisionen una con otra a velocidades relativamente altas hasta 14 m/s debido a la transferencia de energía de alta velocidad con un valor de intensidad de energía de  $0.55 \text{ - } 3.0 \text{ Kw-dm}^3$ , este tipo de proceso se puede emplear de tres formas diferentes:

Para aleación mecánica, molienda ultrafina y molienda reactiva.

#### *1.2.3.1 Tipos de molinos de alta energía*

Existen diferentes equipos para realizar moliendas de alta energía. Difieren en capacidad, eficiencia y arreglos adicionales para enfriar,

calentar, etc. Entre los más utilizados se encuentran el molino SPEX, el molino planetario de bolas, molino atritor, molinos comerciales, molinos de barras, etc.

- **Molino Spex 8000.** Este molino cuenta con un vial o recipiente que contiene la muestra y las bolas de acero, el funcionamiento es como sigue: el vial se hace girar con movimientos hacia adelante y hacia atrás que se combinan con los movimientos laterales de los extremos, de modo que con estos movimientos describe una figura de ocho o de un signo de infinito al estar girando. Con cada giro del vial las bolas impactan contra la muestra y al final se obtiene la molienda. Debido a la amplitud (de unos 5 cm) y velocidad (cerca de 1200 rpm) del movimiento de la abrazadera, se elevan las velocidades de la bola (del orden de 5 m / s) y en consecuencia, la fuerza del impacto de la bola es extraordinariamente grande. Por lo tanto, estos molinos se consideran como una variedad de alta energía (Suryanarayana, 2001).
- **Molino atritor.** El molino tipo attritor horizontal cuenta con una cámara de molienda donde se depositan tanto material como medios moledores, estos se encuentran en contacto directo con el impulsor y las paletas, las cuales aprovechan la velocidad que entrega el motor y la acción de la gravedad, garantizando que las bolas estén en contacto permanente entre ellas y el contenedor. El impulsor debe tener un tratamiento térmico resistente al desgaste. Es un sistema sencillo, pero con desventaja en relación con la carga y la descarga del material. El concepto más importante del Attritor es que la entrada de energía está utilizada directamente para agitar los medios que permiten moler y no se

utiliza ningún sistema para rotar o vibrar algún tipo de tanque que origine pérdidas de potencia (*Herrera D.F. et al., 2005*).

- **Molino planetario.** Por último se tiene el Molino planetario, que por lo general posee medios de molienda esféricos y de alta energía, tiene normalmente entre 2 y 4 jarras que rotan alrededor de un eje central común, los medios que muelen y pulverizan el material se da por impacto, agotamiento o acción combinada. El planetario acumula una fuerza centrífuga fuerte con la rotación y la revolución de sus jarras. Cabe destacar que cuando se trata de transmitir alta energía de impacto con un sistema mecánico de mediana sencillez, este se convierte en la primera opción para generarlo (*Herrera D.F. et al., 2005*).
- **Molino vibratorio.** El Molino vibratorio es un sistema que aprovecha la vibración para desempeñar su trabajo es importante la acción tridimensional ya que produce un movimiento exacto, de alta frecuencia y se puede moler una mayor variedad de materiales a tamaños de partícula cercanas a la medida del micrón, gracias a que combina movimiento centrífugo y axial que garantiza una molienda homogénea, convirtiéndose en equipos de alta eficiencia. En este sistema se usa un motor convencional para lograr la combinación de los dos movimientos, el detalle para la generación de este es la disposición de contrapesos por fuera de la línea axial que permiten el desplazamiento arriba abajo (*Herrera et al., 2005*).

#### **1.2.4 Tostación**



El método tradicional más ampliamente empleado en el tratamiento de los minerales refractarios de oro y plata es la tostación oxidante de los concentrados de flotación.

La tostación es un proceso industrial empleado para la conversión de sulfuros en sulfatos solubles, en solución ácida acuosa, permitiendo así la cianuración normal.

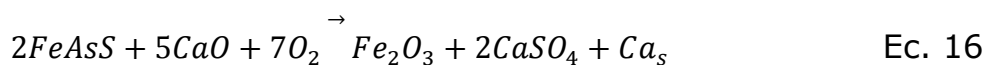
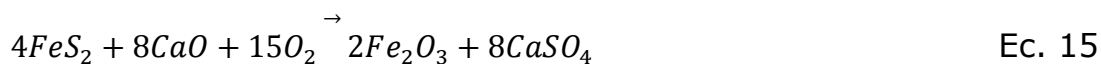
La tostación se efectúa cuando el oro está asociado íntimamente con minerales piríticos que dificultan la extracción de oro al nivel deseado; se hace esencial una tostación de la mena antes de la cianuración, para liberar el oro. Por ello muchos investigadores han escrito extensos artículos donde se describe, en forma comprensiva, la práctica de oxidación y reducción de los compuestos minerales (*Vladimir Arias Arce, 2005*).

La principal ventaja de la tostación oxidativa es la elevada eficiencia de extracción de oro y que resulta ser un proceso flexible. Desafortunadamente la emisión de gases como  $As_2O_3$  y  $SO_2$  tiene consecuencias ambientales significativas, aunado al impacto económico en el proceso si se tiene una responsabilidad social y se quiere evitar su presencia en el ambiente.

#### *1.2.4.1 Tostación empleando agentes de fijación*

Queda claro que la tostación oxidativa podría ser la mejor opción para el procesamiento de minerales refractarios de oro si la contaminación pudiera ser minimizada. Para lograr esto se han intentado el uso de agentes que tienen el rol de fijar el azufre durante la tostación. La clave es la introducción de reactivos que formen compuestos estables con el

arsénico y el azufre a medida que ocurre la tostación. Este concepto fue propuesto inicialmente por Barlett y Haung en 1970 para tratar concentrados de sulfuros de cobres. En la década de 1990 este trabajo fue adoptado por Taylor y varios colaboradores para trabajar con concentrados de oro refractario. En los primeros estudios la cal es el agente de fijación empleado para la recolección de residuos de azufre y arsénico convirtiéndolos en sulfato de calcio estable y arseniato como se describen en las siguiente reacciones (15 y 16): (*Liu J. et al., 2000*).



Se utilizan también agentes como sodio, calcio y sales de hierro así como óxidos de hierro.

Una de las desventajas para utilizar agentes fijadores como la cal es la acumulación de sulfato de calcio en las tuberías del circuito, y una disminución del grado de oro en el circuito de alimentación a la cianuración, otro inconveniente es el hecho de que el azufre generado en la tostación no puede ser recuperado como subproducto sino que produce un residuo sólido secundario. Para evitar esto se propone una alternativa que consiste en utilizar una cantidad relativamente pequeña de fijador y con la cantidad de SO<sub>2</sub> que formado emplearlo para la fabricación de ácido sulfúrico.

#### 1.2.4.2 Tostación de menas conteniendo pirita

Según estudios realizados, en la conversión de sulfuros (Pirita) de hierro a óxidos tienen a lugar las siguientes reacciones químicas:



La influencia de la temperatura y las presiones parciales de las diversas zonas del horno y de los gases son determinantes para alcanzar los mejores resultados. Es frecuente el uso de materiales piríticos como una fuente de calor y como un agente reductor.

Los resultados de las pruebas de tostación efectuados por Norwood, llevadas a cabo a diferentes temperaturas, concluyen que los residuos con alto contenido de oro serán cianurados.

También estableció que temperaturas iniciales de 450 a 550 °C favorecen la oxidación directa del  $FeS_2$  a  $Fe_3O_4$ ; mientras que temperaturas iniciales sobre 650 °C favorecen la eliminación completa de cualquier sulfato ferroso formado. Sin embargo, la determinación de las condiciones de temperaturas óptimas se complica por el hecho de que las menas, generalmente, contienen cierto número de minerales distintos a los sulfuros de hierro y que pueden catalizar reacciones no deseadas y por tanto afectar el comportamiento del producto

Estudios llevados a cabo por Gill y por Schwab y Philinis, los indujeron a concluir que la velocidad de oxidación de la pirita está determinada no por el proceso químico, sino por la difusión de la fase gaseosa, y que la formación de sulfatos tiende a cerrar los poros del óxido de hierro producido, impidiendo, por lo tanto, la reacción completa.

#### *1.2.4.2 Tostación de menas conteniendo arsenopirita*

La tostación de un concentrado con predominancia de arsenopirita, remueve al arsénico como un óxido arsenioso volátil, pero también puede formarse algo de arseniato férrico. Este puede actuar de manera similar que el sulfato ferroso. Las siguientes reacciones (Ec. 21 y 22) tienen lugar:



### **1.3 Cianuración**

La cianuración se ha utilizado por más de 100 años para la extracción de metales preciosos a partir de minerales que contienen sulfuros. A pesar de este factor las reacciones químicas que tienen lugar durante la cianuración de concentrados suelen ser muy complejas. (*Karimi et al., 2010*).

El proceso de la cianuración se sustenta en la disolución o lixiviación de los materiales valiosos a partir de su matriz, el proceso químico de las reacciones se basan en el hecho de que en condiciones oxidantes el oro

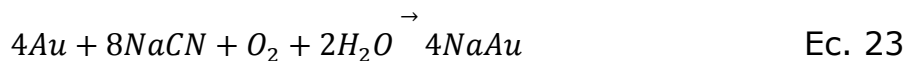
y la plata se disuelven y forman complejos en soluciones de cianuros alcalinos.

### **1.3.1 Mecanismo de la disolución de oro mediante cianuración**

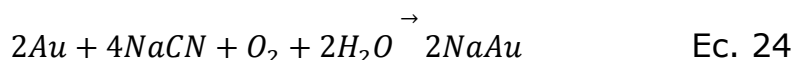
La velocidad inicial de la disolución de oro es en gran parte controlada por factores tales como las concentraciones de cianuro y oxígeno, pH, interfaz solido-líquido, Eh de la mezcla, álcalis, tamaño de partícula y la temperatura, La presencia de otros iones en disolución catalítica y la salinidad del agua también afectan la velocidad de lixiviación. El uso de oxígeno o de un reactivo oxidante es esencial para la disolución de oro en condiciones normales.

Tales reactivos oxidantes como el peróxido de sodio, permanganato de potasio, bromo y el cloro se han utilizado con mayor o menor éxito, pero tienen el inconveniente de su costo y las complicaciones que incluyen su manejo en forma segura (*Karimi et al., 2010*).

Tanto el oro como la plata metálicos pueden ser recuperados de los minerales por procesos de lixiviación que utilizan cianuro para formar complejos estables. Para ello se requiere un agente oxidante, según la siguiente ecuación general conocida como ecuación de Elsner (*Hedley and Tabachnick, 1968*):



Habashi (1967) hizo una revisión sobre los mecanismos de esta ecuación y propuso la siguiente:



La reacción electroquímica describe como el oro es disuelto a través de la combinación de oxígeno y cianuro. Durante la reacción se forma un complejo de cianuro de oro en solución alcalina. El oro en solución es comúnmente llamado solución de lixiviación (*Gurbuz et al., 2009*).

Una vez obtenido el oro y la plata en la solución final de la lixiviación con cianuro, puede ser separado de la solución por diferentes métodos como son: Precipitación con polvo de zinc, adsorción de carbón activado, intercambio iónico, electrodeposición, etc.

### **1.3.2 Métodos de degradación de cianuro en efluentes mineros**

El término cianuro sirve para referenciar a una familia de compuestos químicos que se caracterizan por la presencia de un átomo de carbono enlazado a un átomo de nitrógeno mediante un enlace covalente triple. Los diferentes compuestos de cianuro se pueden clasificar en:

- **Cianuro libre.** Es el término utilizado para describir tanto al ion cianuro  $(CN)^-$  que se disuelve en el agua del proceso como cualquier cianuro de hidrógeno (HCN) que se forma en la solución.
- **Compuestos simples de cianuro.** Los cianuros simples se definen como las sales del ácido cianhídrico (KCN y NaCN, etc) las cuales se disuelven completamente en solución produciendo cationes alcalinotérreos libres y aniones cianuros.
- **Compuestos complejos de cianuro.** Cianuros de hierro, ferrocianuros, en el cual el hierro reducido con la valencia +2 y en ferricianuros, donde el hierro se encuentra oxidado con la valencia +3. El ferrocianuro es la forma usual en solución a potenciales redox ambientales pero, rápidamente se puede oxidar a ferricianuro. Los cianuros de hierro desde el punto de vista

ambiental requieren especial atención debido a su gran estabilidad en ausencia de luz y su tendencia a disociarse en su presencia. Aunque estos complejos resisten la degradación natural hasta la disipación total del cianuro libre y de los complejos de cianuro metálico más rápidamente degradables, los ferricianuros son capaces de desprender niveles tóxicos de ácido cianhídrico cuando se exponen a intensa radiación ultravioleta.

- **Cianuro total (TCN).** Se denomina así a todos los compuestos de cianuros existentes en una solución acuosa. Este es un término que se emplea en los procedimientos analíticos. El cianuro total incluye el cianuro libre, los cianuros simples y todos los cianuros complejos.
- Otros compuestos derivados del cianuro:
- **Tiocianato:** La presencia de tiocianato,  $SCN^-$  en efluentes resulta de la reacción con cianuro con iones sulfuros desprendidos de los sulfuros metálicos durante la lixiviación.
- **Cianato y amoniaco:** A temperatura ambiente, el cianato y tiocianato reaccionan lentamente para con el agua para formar amoníaco, ion formato, y/o carbonato.

El cianuro es altamente tóxico y su toxicidad está relacionada con cambios fisicoquímicos, en el humano se combina con la hemoglobina, impidiendo el transporte de oxígeno, eventualmente causando muerte por asfixia. El cianuro libre, puede entrar al organismo por varias formas al estar presente en solución, por inhalación o por absorción en la piel (*Gurbus et al., 2009*). La toxicidad del cianuro depende del producto que forme, el cianuro libre es extremadamente peligroso para el

metabolismo, aumenta cuando el pH decrece, el HCN es 2.3 veces más tóxico que el anión  $\text{CN}^-$ . (Huertas et al., 2010)

Los tratamientos del cianuro pueden estar enfocados a su destrucción haciendo que se formen compuestos menos agresivos al medio ambiente o pueden ser tratamientos de recuperación mediante adsorción de carbón activado. Muchos procesos de destrucción de cianuro actúan convirtiendo al cianuro en uno o varios compuestos menos tóxicos al ambiente como en amonio, ion cianato ( $\text{OCN}^-$ ) y nitrato durante la reacción de oxidación (Kitis et al., 2005). Para una selección apropiada del método de destrucción o recuperación de cianuro se debe revisar la normatividad aplicable reciente, las cantidades de volúmenes a tratar, la caracterización química de los residuos de la solución. (Akciil, 2003).

### 1.3.3 Alternativa química

- **Dióxido de azufre/Aire.** El proceso de dióxido de azufre y aire fue descubierto por INCO en los años 80. El proceso utiliza  $\text{SO}_2$  o un derivado y aire en presencia de un catalizador de cobre soluble para oxidar al cianuro en un compuesto menos tóxico como el cianato ( $\text{OCN}^-$ ) según la siguiente ecuación 1, la principal ventaja del proceso INCO es el tratamiento de residuos de lixiviación (Akciil A., 2003).
- **Peróxido de Hidrógeno.** El proceso de tratamiento de peróxido de hidrógeno es similar al INCO, con la diferencia de que se usa peróxido de hidrógeno empleando también catalizador soluble de cobre. Es un proceso simple aceptable ambientalmente ya que no aumenta la cantidad de sólidos totales disueltos en los efluentes



(Akcil A., 2003). Es capaz de operar en un rango amplio de pH siendo el óptimo entre 9-9.5. (Kits et al., 2005).

- **Cloración alcalina.** La cloración alcalina es un proceso que consiste en la oxidación y destrucción del cianuro libre y los complejos de cianuro débiles bajo condiciones alcalinas (pH=10.5-11.5). El cloro se suministra en forma líquida o gaseosa o bien, como hipoclorito de sodio en forma sólida. Las formas sólidas se preparan en soluciones concentradas previamente a usarse en el proceso de oxidación. El cloro o hipoclorito pueden también generarse *in situ* electrolíticamente (Gaviria et al., 2006) Las siguientes reacciones tienen lugar durante el proceso de cloración alcalina:
- **Oxidación con ácido de Caro.** El peróxido de ácido sulfúrico  $H_2SO_3$  es conocido como ácido de Caro. Este es un conocido agente degradador de cianuro muy utilizado para el tratamiento de efluentes provenientes de los procesos de cianuración en la minería del oro y de la plata. Es fabricado como producto de la reacción exotérmica entre el  $H_2SO_4$  y el  $H_2O_2$ : de la cual resulta una solución clara e incolora de una sola consistencia. El ácido de Caro degrada fácilmente los cianuros libres que provienen de las colas de las plantas de los procesos de extracción de la minería debido a que disocian fácilmente a pH 9, este pH resulta porque la adición del ácido de Caro a las colas disminuye el pH de los valores normales de estos (los cuales varían entre 10.5-11.5) (Gaviria et al., 2006).

#### **1.3.4 Alternativas biológicas**

Durante el tratamiento biológico de cianuro las bacterias convierten al cianuro libre y sus complejos metálicos a bicarbonato y amonio, mientras que los metales que son liberados son adsorbidos a través de una biopelícula o precipitados en solución. La facilidad con la que son degradados cada uno de los compuestos de cianuro llevan un orden de estabilidad química iniciando con el cianuro libre seguidos por los complejos de cianuro de metales de zinc, níquel y cobre y terminando con los cianuros de hierro. El primer paso en el tratamiento biológico Homestake es la degradación oxidativa de cianuros y tiocianatos, y la adsorción y precipitación de los metales libres en la biopelícula.

El cianuro y el tiocianato son degradados a una combinación de amoníaco, carbonato y sulfato. El segundo paso consiste en convertir el amoníaco en nitratos a través de una nitrificación convencional de dos etapas empleando nitrito como intermediario. Varias especies de *Pseudomonas* son las responsables de la oxidación completa de cianuro, tiocianato y amoníaco. En la Figura 3 se muestra un esquema del proceso biológico aeróbico.

Durante la nitrificación, el amoníaco es oxidado lentamente a nitrito y rápidamente a nitrato. En la desnitrificación, el nitrato es reducido a gas nitrógeno resultando de esta manera una eliminación completa de nitrógeno de la solución tratada. Las poblaciones bacterianas involucradas en las etapas de degradación del cianuro y nitrificación del amoníaco normalmente no son competitivas. El cianuro y el tiocianato sirven como fuente de energía y alimento para las bacterias durante la etapa de degradación del cianuro pero pueden ser tóxicas para las bacterias de la etapa de nitrificación. Mientras que el bicarbonato y el amoníaco sirven como alimento para la etapa de nitrificación (Akciil A., 2003).

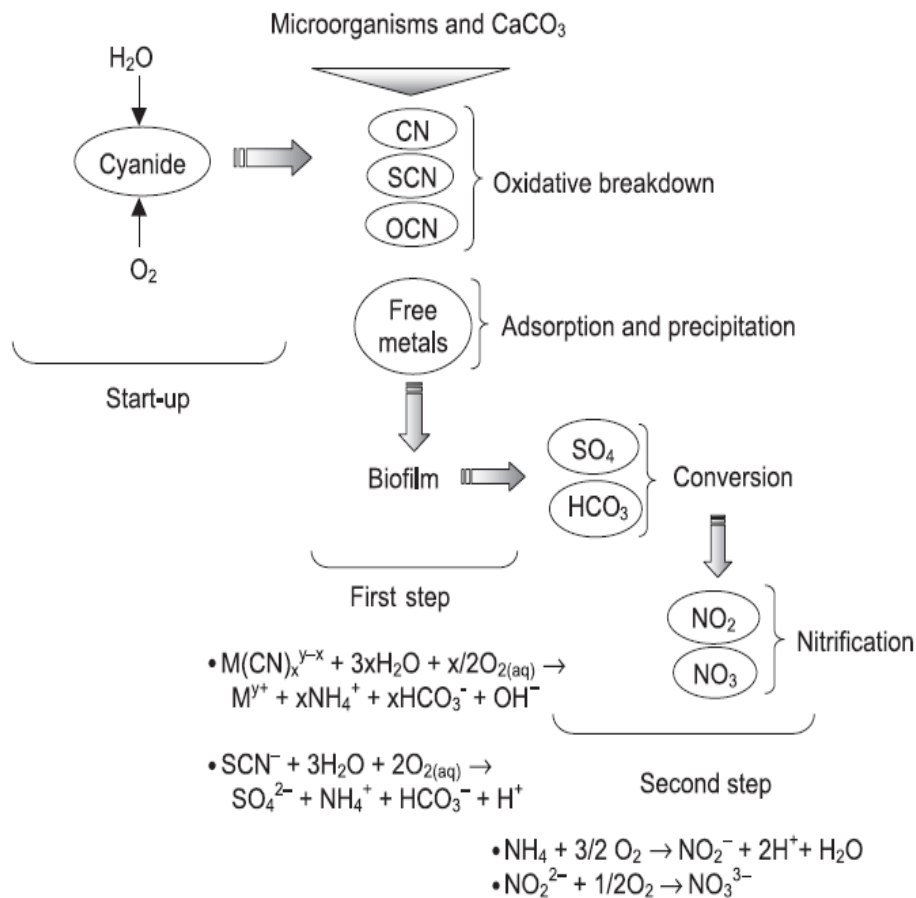


Figure 3. Mecanismo del tratamiento biológico aerobio.

**Considerando la necesidad de beneficiar minerales con oro y plata, altamente refractarios, en este trabajo hemos abordado cuatro métodos para establecer, primero, si alguno de ellos tiene valor industrial y es ambientalmente seguro, y si dadas sus características es útil para recuperar oro a partir del mineral estudiado en este trabajo, el cual es considerablemente refractario.**

#### 1.4 HIPOTESIS

Para el beneficio de un concentrado mineral aurífero refractario conteniendo en mayor proporción pirita y arsenopirita, los

pretratamientos realizados con biolixiviación, oxidación química y molienda ultrafina resultan una buena alternativa ambiental para lograr mejores recuperaciones así como una disminución de contaminación comparadas con el método tradicional de la tostación.

## **1.5 OBJETIVO**

Evaluar la eficiencia de cuatro métodos para recuperar oro y plata a partir de un mineral refractario considerando su impacto ambiental, y la factibilidad científica y tecnológica para llevarla a cabo.

### **1.5.1 Objetivos específicos**

- 1.** Evaluar cada uno de los métodos propuestos para determinar con cual se obtiene una recuperación rentable de oro y plata para el caso de un mineral refractario.
- 2.** Elegir el mejor tratamiento para devolver cada uno de estos residuos de la manera más limpia a nuestro medio ambiente.
- 3.** Identificar las transformaciones morfológicas que se dan en la pirita y la arsenopirita con cada uno de los métodos propuestos.
- 4.** Dar tratamiento a las soluciones de cianuro mediante métodos químicos y biológicos.

## **1.6 JUSTIFICACIÓN**

El principal motivo por lo cual se realiza esta investigación se debe a la necesidad de proteger al medio ambiente utilizando pretratamientos como alternativas para producir residuos menos tóxicos al medio

ambiente, también emplear menor cantidad de energía y poder continuar en la etapa de cianuración. Así pues también se proponen métodos de degradación del cianuro.

## **2. MATERIALES Y METODOS**

### **2.1 Área de estudio**

Este trabajo se llevó a cabo con muestras de mineral provenientes de la localidad de Velardeña ubicada en el Estado de Durango, el cual se encuentra localizado al extremo norte de la República Mexicana, limita al norte con Chihuahua, al este con Coahuila y Zacatecas, al sur con Nayarit, al suroeste con Jalisco, al oeste con Sinaloa.

Su territorio está comprendido entre los paralelos correspondientes a  $26^{\circ}48'$ , al sur  $22^{\circ}19'$  de la latitud norte y entre los meridianos al este  $102^{\circ}28'$ , al oeste  $107^{\circ}11'$  de longitud occidental con relación al meridiano de Greenwich.

#### **2.1.1 Velardeña**

La localidad de Velardeña (Figura 4) se encuentra en el Municipio de Cuencamé, en el cuadrante noreste del Estado de Durango, en México. Está ubicada aproximadamente a 95 km al suroeste de la Ciudad de Torreón en el Estado de Coahuila y a 140 km al noreste de la ciudad de Durango, capital del mismo Estado.

La localidad de Velardeña se encuentra en latitud y longitud de  $25^{\circ}4'34''N$  y  $103^{\circ}41'43''W$ .



*Figure 4. Ubicación del municipio de Velardeña*

## **2.2 Caracterización inicial del Concentrado**

La metodología usada para el siguiente estudio consistió de los siguientes pasos:

### **2.2.1 Espectrometría de Absorción atómica**

Se determinaron las leyes del concentrado mediante absorción atómica para plomo, zinc, arsénico, fierro, cobre y estaño usando un equipo de Espectrometría de Absorción atómica marca GBC modelo Avanta P. Para el análisis de oro y plata se uso el método de ensaye al fuego, análisis que se llevo a cabo en Industrial Minera México Unidad Santa Bárbara, Chihuahua.

### **2.2.2 Difracción de rayos X**

Los análisis por rayos x se realizaron usando un difractómetro marca Panalytical y modelo X Pert Pro.

### **2.2.3 Microscopia electrónica de barrido**

Los imágenes de barrido se realizaron en un equipo Marca JEOL, Modelo JSM-5800 LV que cuenta con un sistema de microanálisis marca Génesis Modelo EDAX empleando como tipo de radiación la de electrones retrodispersados.

### **2.2.4 Análisis termogravimétrico:**

Para obtener la temperatura óptima a la cual se oxidan los minerales con matriz de sulfuros se utilizó la técnica de análisis termogravimétrico.

### **2.2.5 Analizador de tamaño de partícula**

Para determinar el tamaño medio de las partículas después de las molienda ultrafina se utilizó un equipo Mastersizer 2000 mediante difracción laser.

**El pH se evaluó con un potenciómetro marca Orion, modelo.....y el fierro ferroso de determinó utilizando permanganimetría.**

## **2.3 Pretratamiento de biooxidación**

### **2.3.1 Preparación del inóculo bacteriano en el medio de cultivo 9k**

Se inicio tomando un vial de *Leptospirillum ferrooxidans* para adaptarlo con el medio 9k mostrado en la Tabla 1. Ajustando el pH entre 1.5-2, determinando mediante titulación con permanganato de potasio la conversión total del ion ferroso a ion férrico.



Los ensayos fueron realizados en un agitador de velocidad variable marca Arrow Engineering, a 30° C y con una agitación a 200 rpm.

*Table 1. Composición química del medio 9K ( Silverman. 1959)*

Parte A.

Compuesto	Fórmula	Concentración (g /l)
Sulfato de amonio	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3.00
Cloruro de potasio	KCl	0.10
Fosfato dipotásico	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0.50
Sulfato de magnesio heptahidratado	MgSO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O	0.50
Cloruro de calcio	CaCL <sub>2</sub>	0.001

Parte B.

Compuesto	Fórmula	Concentración (g/l)
Sulfato ferroso heptahidratado	FeSO <sub>4</sub> 7 H <sub>2</sub> O	44.22

### **2.3.2 Adaptación de *Leptospirillum ferrooxidans* con el mineral refractario**

Al haber oxidado todo el ion Fe<sup>+2</sup> de la solución anterior, adicionalmente se prepara solamente solución de sulfato ferroso (33.3g/L FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O) ajustando pH a 1.5-2 para formar una relación 4:1 con la solución del cultivo anterior, y se agrega 1% en peso del mineral de Velardeña para adaptar esta nueva solución. Siguiendo los mismos parámetros de temperatura constante a 30° C con agitación de 200 rpm durante 21 días. Durante este periodo de tiempo se realizan conteos bacterianos para verificar el crecimiento de la población y comprobar así que este aceptando el mineral como fuente de alimento, se realizan nuevamente titulaciones con permanganato de potasio para medición de ion ferroso. Durante esta etapa se toman mediciones de potencial de hidrogenación

y ORP como una forma de observar el comportamiento de *L. f.* en su medio de adaptación.

### **2.3.3 Realización de ensayos**

Transcurrido el tiempo de adaptación se empleó un volumen final de 500 mL y valores de 5, 10, 15 y 20 % de pulpa del concentrado mineral de Velardeña para iniciar así la etapa de biooxidación. Todos los ensayos se hicieron por triplicado.

Adicionalmente se llevó a cabo un control (sin bacterias) bajo las mismas condiciones. Todas las muestras fueron incubadas a 30°C con una velocidad de agitación constante de 200 rpm.

### **2.3.4 Seguimiento químico del proceso**

Se hizo un seguimiento del proceso de biooxidación mediante medidas de potencial redox, pH, ORP, así como análisis de absorción atómica para la determinación de hierro total y arsénico total en la solución, cada 3 días hasta el día 21.

Las mediciones de pH y ORP (Eh) se hicieron mediante el uso de un potenciómetro Orion modelo Perphect Meter Models. Las mediciones de hierro y arsénico se hicieron en un espectrofotómetro marca GBC Avanta por absorción atómica.

## **2.4 Pretratamiento mediante Oxidación Química**

### **2.4.1 Prueba con KMnO<sub>4</sub> en medio alcalino**

Se pesa en una relación 3:1 (300 mL. de agua- 100 g mineral) y se lleva a agitación a 500 rpm, posteriormente se ajusta el pH con Ca(OH)<sub>2</sub> hasta llegar a 10, una vez estabilizado se pesan 0.450 g de KMnO<sub>4</sub> se disuelve en la pulpa del Concentrado mineral, y se ajusta con cal

nuevamente hasta estabilizarse a 10, se agita durante 24 horas a 500 rpm. Al término de las 24 hrs. se agregan 1.25 g de  $\text{PbNO}_3$ , se toma medición de pH y se controla con cal nuevamente hasta llegar a 10. Se mantiene la agitación durante 24 horas más.

Al terminar el periodo de experimentación se filtran las pulpas de Concentrado mineral, la solución es desechada y el residuo se seca para la posterior lixiviación con cianuro sódico.

Todos los ensayos se hicieron por triplicado.

## **2.5 Pretratamiento mediante Molienda de alta energía**

### **2.5.1 Parámetros de molienda para reducción de tamaño de partícula**

Los parámetros necesarios para lograr una reducción de tamaño de partícula de cualquier polvo mediante una molienda de alta energía son tres: relación bolas polvo (B/P), velocidad de rotación (rpm) y el tiempo de molienda.

Se ha demostrado que periodos mayores a 60 minutos son imprácticos para la reducción del tamaño de partícula.

### **2.5.2 Peso de las bolas**

Para tener un buen control del mineral que se va a meter al vial, es conveniente pesar las bolas antes de iniciar la molienda y al final, si la diferencia es de menos del 1% entonces no se tiene desgaste y se continúa con la siguiente molienda.

### 2.5.3 Peso del mineral

Para obtener el peso del mineral que se meterá al vial se utiliza una relación 5:1 del peso total de las bolas.

Se realizó una molienda del concentrado de Velardeña utilizando el molino de alta energía Spex 8000, al iniciar las moliendas no se utilizó ningún tipo de acondicionador y se observó una tendencia de aglomeración por lo cual se eligió el agua como acondicionador para evitar este efecto. La cantidad que se utilizó de agua se eligió de forma empírica.

En la tabla 1 se muestran las diferentes combinaciones de parámetro que en este caso fue la cantidad de agua.

*Table 2. Condiciones de molienda*

Relación B/P	Agua (ml)	Velocidad (rpm)	Tiempo (t)
5:1	2	1200	60 min
5:1	4	1200	60 min
5:1	6	1200	60 min

Al terminar las moliendas se eligió aquella que dio el diámetro medio de partícula de menor tamaño, es decir la que tuviera más finura. En base a eso, se realizan las moliendas ultrafinas. Después se seca el concentrado a 30 C, para posteriormente iniciar la etapa de lixiviación. Las moliendas se llevaron a cabo por triplicado.

### 2.6 Pretratamiento mediante Tostación

El proceso de tostación del concentrado mineral se llevó a cabo en un horno marca Thermolyne Modelo 62700, en 2 crisoles de porcelana en el cual el concentrado se apil-o en los crisoles hasta formar un área uniforme. Se llevó a una temperatura de 600 °C durante 2 horas y posteriormente se mueve el mineral con una espátula para lograr una

completa homogenización durante la calcinación y se mantiene dos horas más en el horno. Al terminar la etapa de tostación oxidativa se homogeniza el residuo de este pretratamiento para después continuar con la etapa de cianuración. Las muestras se llevaron a cabo por triplicado.

## **2.7 Etapa de cianuración**

Una vez que se obtienen los residuos de los cuatro pretratamientos incluyendo el residuo de control (el blanco) se inicia preparando una relación 3:1 agua-mineral se ponen en agitación constante de 200 rpm y se toma el pH inicial. Después de varios minutos **cómo cuántos?** se aumenta el pH a 10.0 utilizando cal apagada y monitoreando cada media hora durante un día que es el tiempo aproximado que tarda la pulpa en mantenerse alcalina. Es importante conservar este pH para realizar una buena lixiviación con el NaCN ya que a valores por debajo de 10.0 el  $\text{CN}^-$  se desprende hacia la atmosfera como HCN un gas muy tóxico y además ocasiona un proceso incompleto de cianuración.

Al tener el pH constante se procede al paso de la lixiviación con NaCN con una concentración al 0.3 % manteniéndose en agitación a 200 rpm a temperatura ambiente durante 24 horas y en presencia de oxígeno del aire.

Al terminar este periodo se filtra la solución y se toma una alícuota de la solución para valorarla con  $\text{AgNO}_3$  para determinar cianuro libre. Posteriormente las soluciones ricas se envían a análisis químico para ser analizadas por Au y Ag, mientras que los residuos de la lixiviación serán analizados por ensaye al fuego para determinar las leyes de Au y Ag.

### 3. CALCULOS Y RESULTADOS

#### 3.1 Caracterización del mineral

##### 3.1.1 Espectroscopia de Absorción atómica

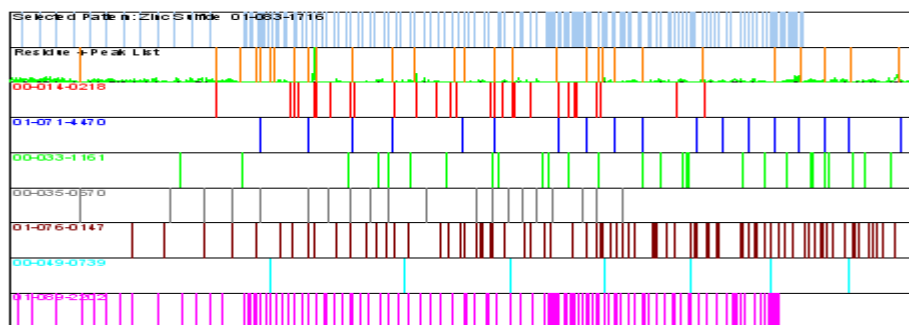
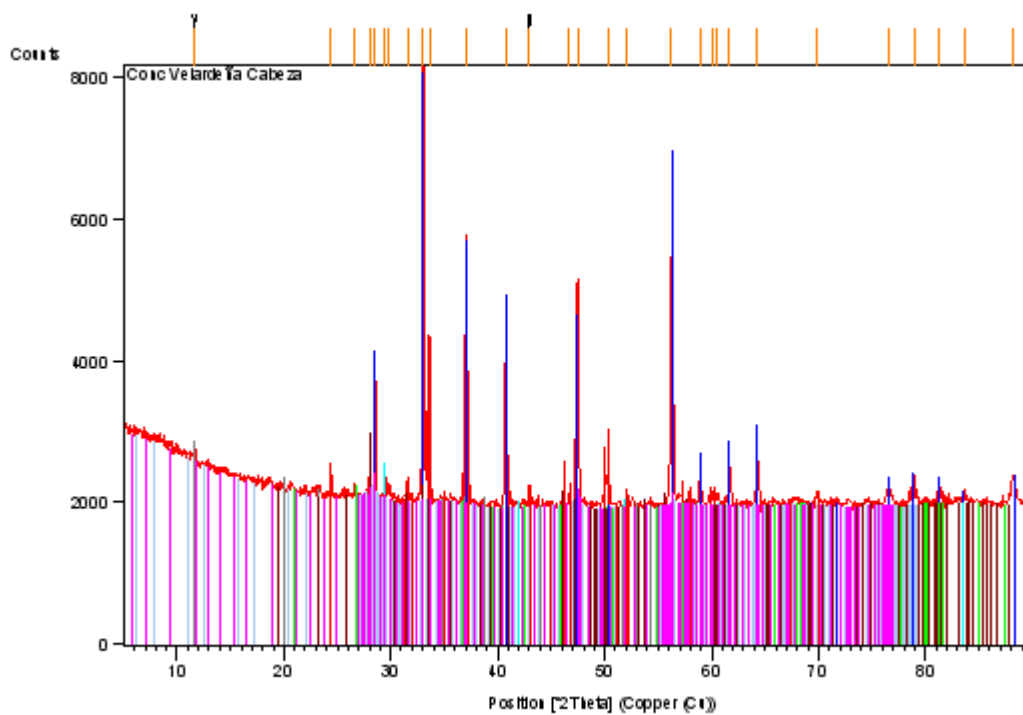
En la tabla 2 se muestran las leyes de Au y Ag, del mineral de Velardeña, se puede apreciar un contenido de 23 g/ton de oro, lo que lo convierte en un mineral atractivo para su beneficio y eventual recuperación del oro, y 190 g/ton de plata, con leyes de hierro y arsénico elevadas, lo cual habla en principio de su refractereidad.

*Table 3. Análisis Químico del Concentrado mineral de Velardeña*

Leyes g/ton		Leyes %					
Au	Ag	Pb	Zn	Cu	Fe	As	Sb
23	190	0.61	1.17	0.30	36.50	12.35	0.24

##### 3.1.2 Difracción de rayos X

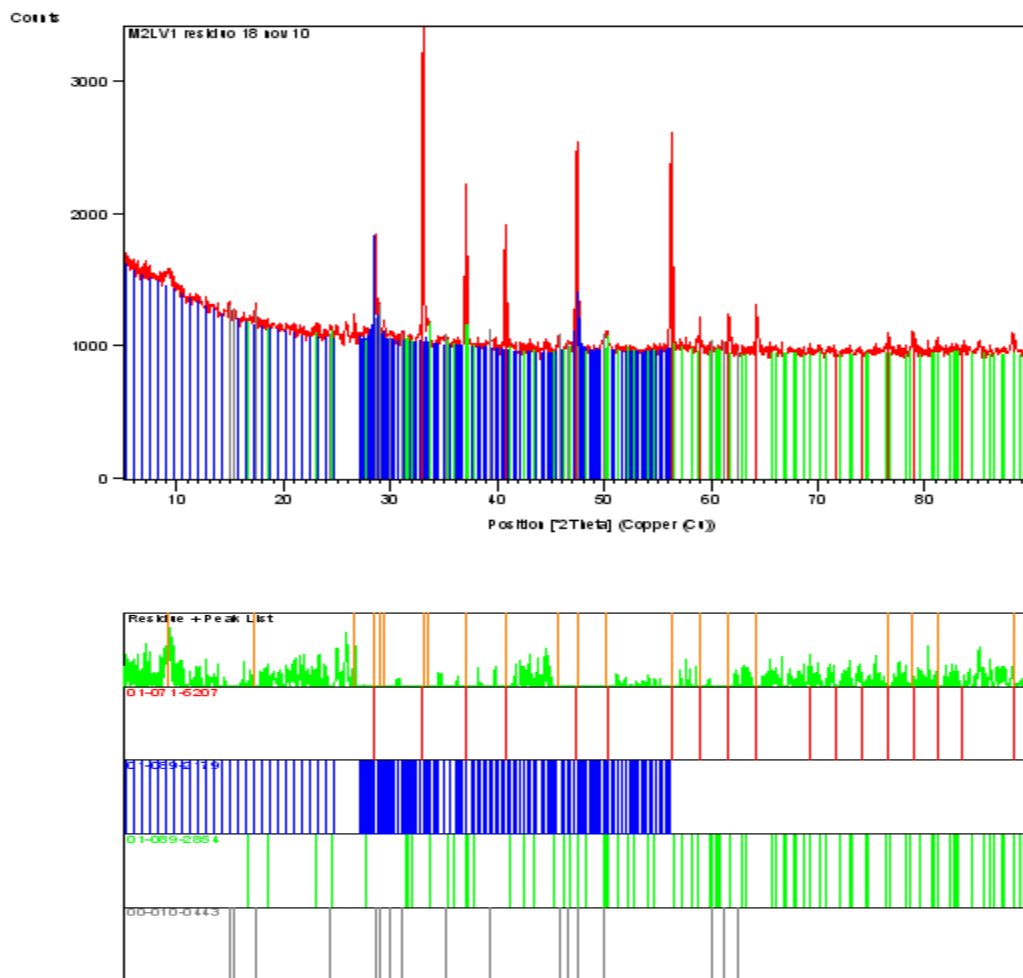
La Figura 5 muestra los compuestos que conforman la cabeza del concentrado mineral de Velardeña, se observa una cantidad considerable de pirita y arsenopirita, confirmando, éste último mineral que el mineral puede ser refractario, hecho que se comprobó posteriormente, dados los resultados de recuperación de oro tratándolo en una cianuración directa, en menor cantidad silicatos y esfalerita así como indicios de cuarzo.



Ref.Code	Compound Name	Displ. [°2θ]	Scale Fac.	Chem. Formula
00-014-0218	Arsenopyrite	0.034	0.195	FeAsS
01-071-4470	Pyrite, syn	-0.042	0.819	FeS <sub>2</sub>
00-033-1161	low quartz, silica	0.091	0.021	SiO <sub>2</sub>
01-076-0147	̂-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.217	0.111	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
00-049-0739	Sodium Bismuth Oxide	0.339	0.064	NaBi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
01-089-2202	Zinc Sulfide	-0.067	0.414	ZnS

Figura 5. Difracción de rayos X del Concentrado

La figura 6 pertenece al mineral tratado con oxidación biológica con un porcentaje de sólidos de 5%, se observan sulfato de hierro hidratado (jarosita), pero aun se encuentra pirita, arsenopirita y esfalerita por lo que se determina que hubo una oxidación parcial del mineral.



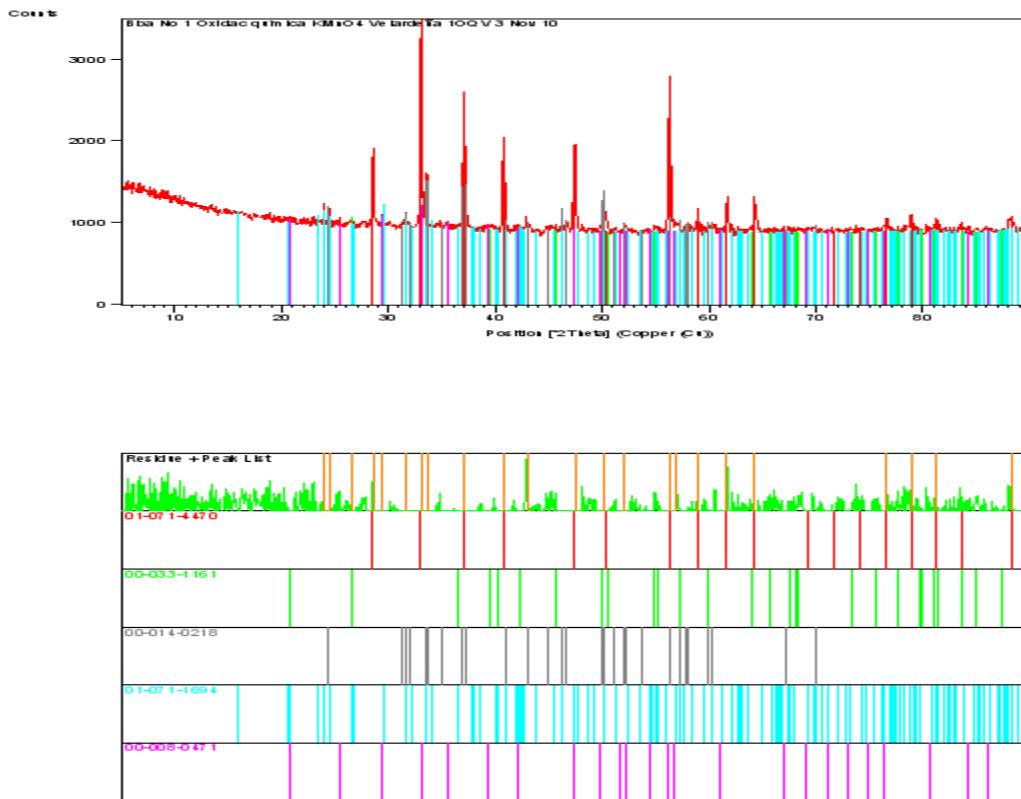
#### Pattern List

Ref.Code	Compound Name	Displ. [°2Th]	Scale Fac.	Chem. Formula
01-071-5207	Pyrite	-0.046	0.723	FeS
01-089-2179	Zinc Sulfide	0.009	0.431	ZnS
01-089-2854	Arsenopyrite	-0.031	0.088	As Fe S
00-010-0443	Jarosite	-0.057	0.167	KFe <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>

Figure 6. Residuo del pretratamiento de biooxidación al 5% de sólidos



En la Figura 7, se observa la DRX del residuo proveniente del pretratamiento con permanganato de potasio, hay presencia de pirita y arsenopirita, pero también arsénico (V) por lo cual se puede concluir que el agente oxidante solo actuó con el compuesto de arsénico y no tuvo contacto de disolución de la pirita.

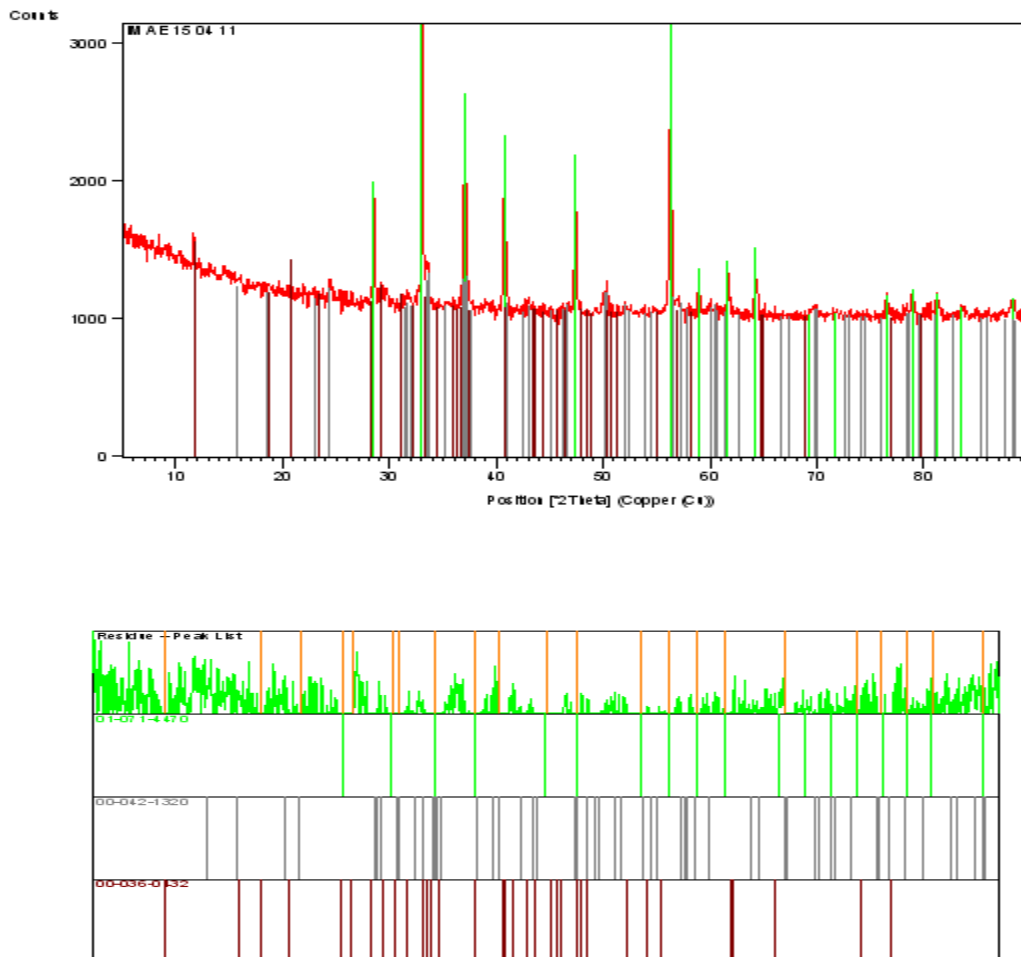


#### Pattern List

Ref.Code	Compound Name	Displ. [°2Th]	Scale Fac.	Chem. Formula
01-071-4470	Pyrite, syn	-0.044	0.658	FeS <sub>2</sub>
00-033-1161	Low quartz, silica	-0.072	0.030	SiO <sub>2</sub>
00-014-0218	Arsenopyrite	-0.015	0.220	FeAsS
01-071-1694	Arsenic (V)	-0.070	0.065	AsO <sub>2</sub>
00-008-0471	Potassium Cyanate	0.177	0.883	KOCN

Figure 7. Residuo del pretratamiento de Oxidación Química

En la figura 8, se muestra el residuo del pretratamiento de la molienda ultrafina, mediante la DRX no se aprecian formación de nuevos compuestos por lo que se concluye que durante la etapa de molienda no hubo lugar a reacciones químicas y mediante la técnica de análisis de tamaño de partícula se podrá confirmar si hubo una disminución del tamaño de las partículas del concentrado mineral.

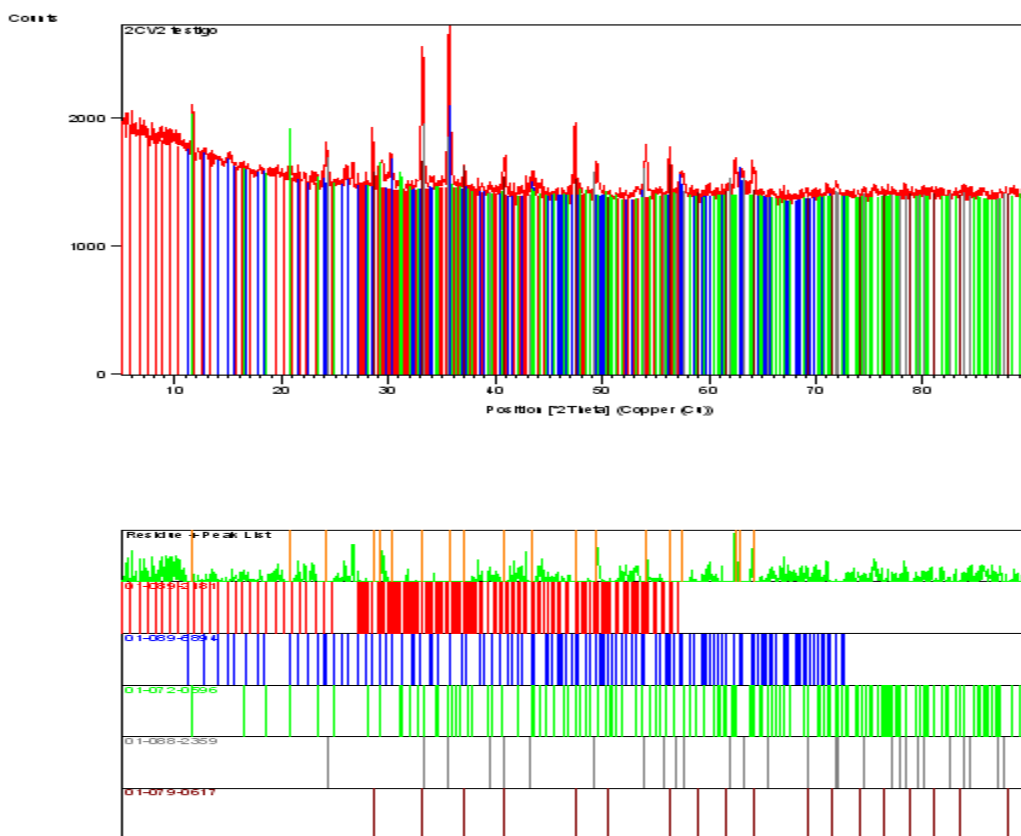


#### Pattern List

Ref.Code	Compound Name	Displ. [°2Th]	Scale	Fac.	Chem. Formula
01-071-4470	Pyrite, syn	-0.051	0.817		FeS <sub>2</sub>
00-042-1320	Arsenopyrite	-0.007	0.282		FeAsS
00-036-0432	Gypsum	0.007	0.143		CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O

Figure 8. Residuo del pretratamiento de molienda ultrafina.

En la Figura 9 se observa el residuo formado durante el método tradicional de la tostación, se puede analizar que todo el arsénico se desprendió como óxido de arsénico (V) ya que no quedaron trazas de arsénico en el residuo, y parte del azufre se combinó con el oxígeno para formar dióxido de azufre que también se desprendió de forma gaseosa por otra parte la conversión de la pirita a óxidos dio compuestos como la hematita y la maghemita



Ref.Code	Compound Name	Displ. [°2Th]	Scale Fac.	Chem. Formula
01-089-2181	Zinc Sulfide	-0.080	0.351	ZnS
01-089-5894	hematita	-0.006	0.856	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
01-072-0596	Gypsum	-0.111	0.180	Ca (SO <sub>4</sub> ) (H <sub>2</sub> O)
01-088-2359	meghamita	0.390	0.388	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
01-079-0617	Pyrite, syn		0.202	FeS <sub>2</sub>

Figure 9. Residuo del pretratamiento de tostación

### 3.1.3 Microscopia electrónica de barrido

Mediante la técnica de microscopia electrónica de barrido se observan las superficies de las partículas para detectar elementos presentes del concentrado mineral de Velardeña. Se observan partículas de pirita, arsenopirita, galena, cuarzo, y otros, así como sus respectivos tamaños, los cuales nos indica que dadas las recuperaciones tan pobres de oro, éste se encuentra ocluido o incluido aún a estos tamaños, lo cual impide que el cianuro tenga acceso al mismo.

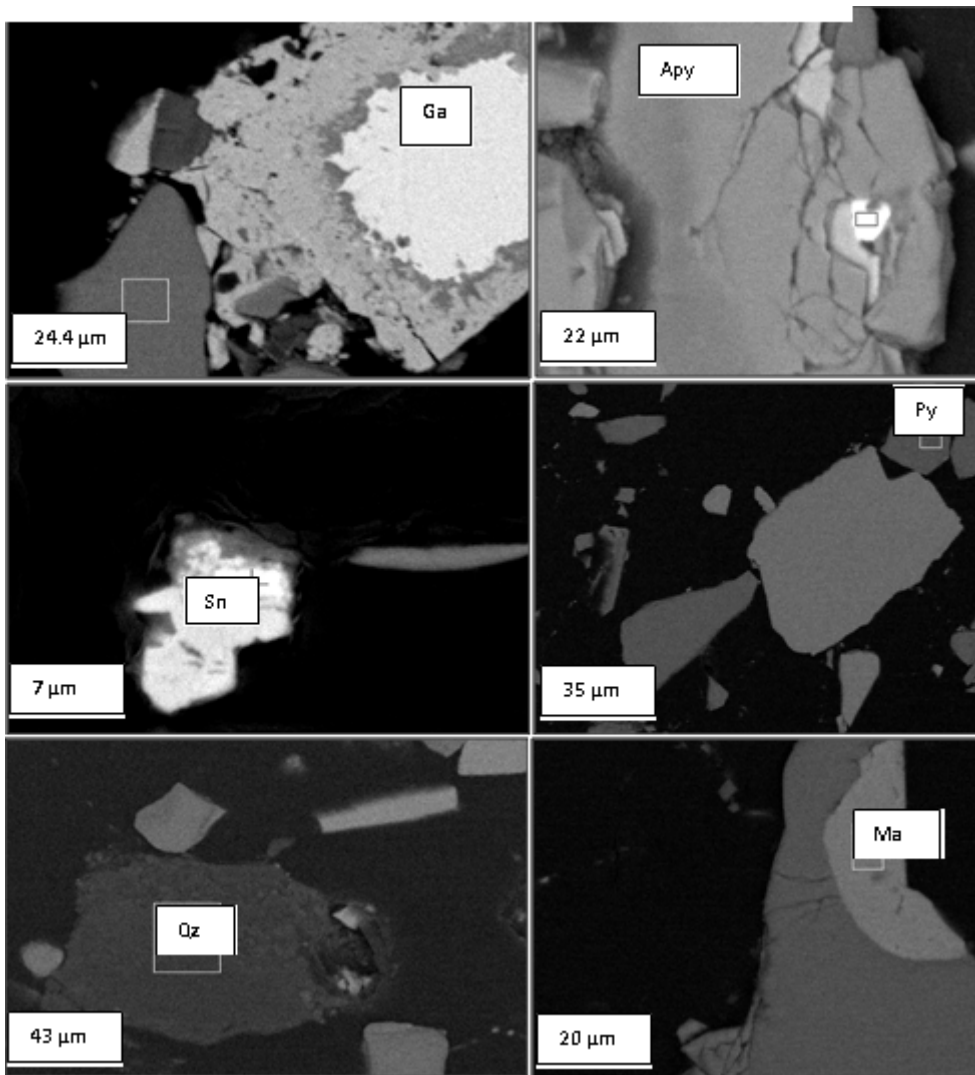


Figure 10. Imágenes mineralógicas del Concentrado mineral de Velardeña: (Py-Pirita, Apy-Arsenopirita, Sb-Estaño, Ga-Galena, Qz-Cuarzo).

### 1.3 Análisis termogravimétrico

La Figura 10 muestra la temperatura a la cual se oxida el azufre presente en la pirita y la arsenopirita, esta temperatura de oxidación tiene su pico más elevado a 500°C y posteriormente empieza a decrecer debido a que una cantidad fue oxidada en forma de sulfatos y la otra fue desprendida en forma de gases a la atmósfera. Una vez determinada la temperatura óptima de oxidación del concentrado mineral de Velardeña, se llevó a cabo el proceso de tostación del mineral.

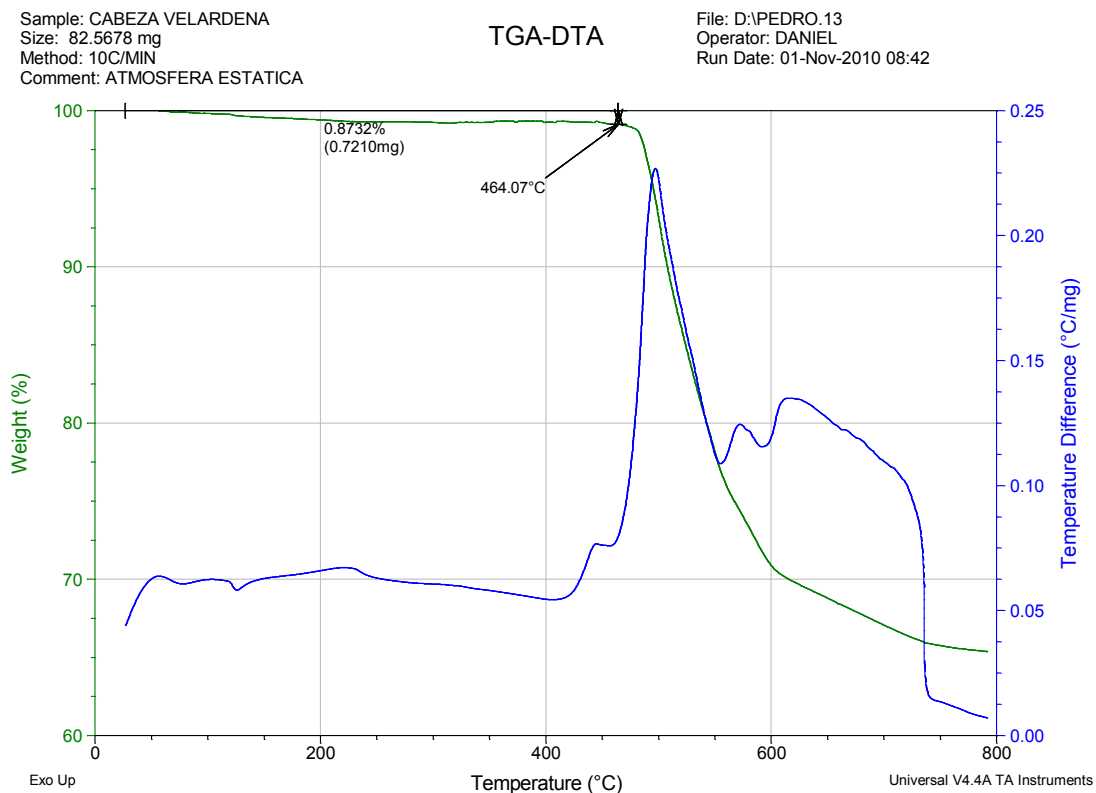


Figure 11 Temperatura de oxidación del concentrado

### 3.1.4 Análisis de cribas

Se realiza un Análisis Granulométrico para determinación de la distribución del tamaño de partícula a la cual se encuentra el Concentrado de Velardeña. **Para qué o que nos dice este análisis?**

Table 4. Análisis Granulométrico

No. Criba	Tamaño de particular $\mu\text{m}$	% retenido	% retenido Acumulado	% que pasa
100	150	10.4	10.4	89.59
200	75	22.42	32.82	67.17
325	45	18.79	51.61	48.38
400	38	12.02	63.63	36.36
-400		36.34		

## 3.2 Resultados del proceso de biooxidación

### 3.2.1 Medición de pH y ORP

Durante el proceso de biooxidación se tomaron mediciones cada tercer día de pH y ORP de la solución de biolixiviación. Tomando como el día 0 la concentración original del concentrado mineral de Velardeña. En la tabla se muestran los valores resultantes pH y ORP.

Los resultados obtenidos se muestran en las figuras 12 y 13. En la figura 12 se muestra el cambio de pH con respecto al tiempo, se puede observar que el control se mantiene constante y que el pH del 5% de sólidos es el que tiene un pH con valor mas bajo que los otros

porcentajes del 10, 15 y 20%, esto se debe a una mayor actividad bacteriana con respecto a la pirita y el arsénico ya que hay desprendimiento de azufre y formación de ácido sulfúrico. El control se mantiene constante.

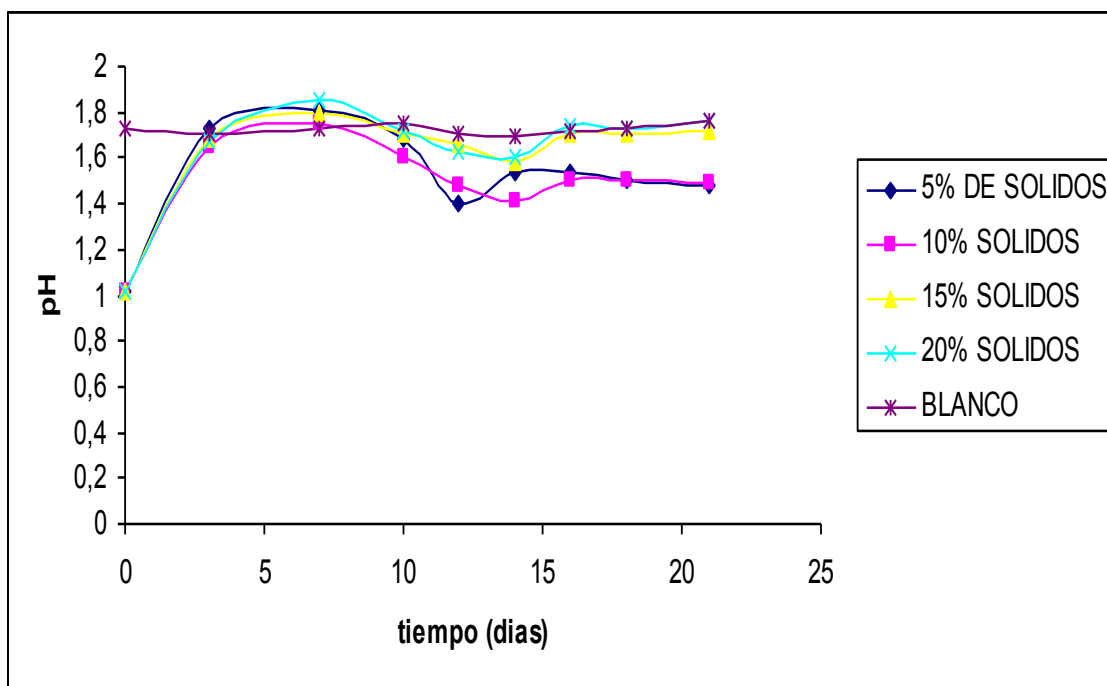


Figure 12. Medición de comportamiento de pH en la biooxidación

En la figura 13, se observa la variación del potencial de oxidación con respecto a los 21 días que se mantuvo la biolixiviación, se puede observar como las bacterias que actúan sobre el mineral con el 5% de sólidos tienen un ORP más elevado con respecto a los otros porcentajes y presenta un comportamiento inversamente proporcional al pH. Se puede concluir que la bacteria responde mejor a el experimento con menor cantidad de sólidos.

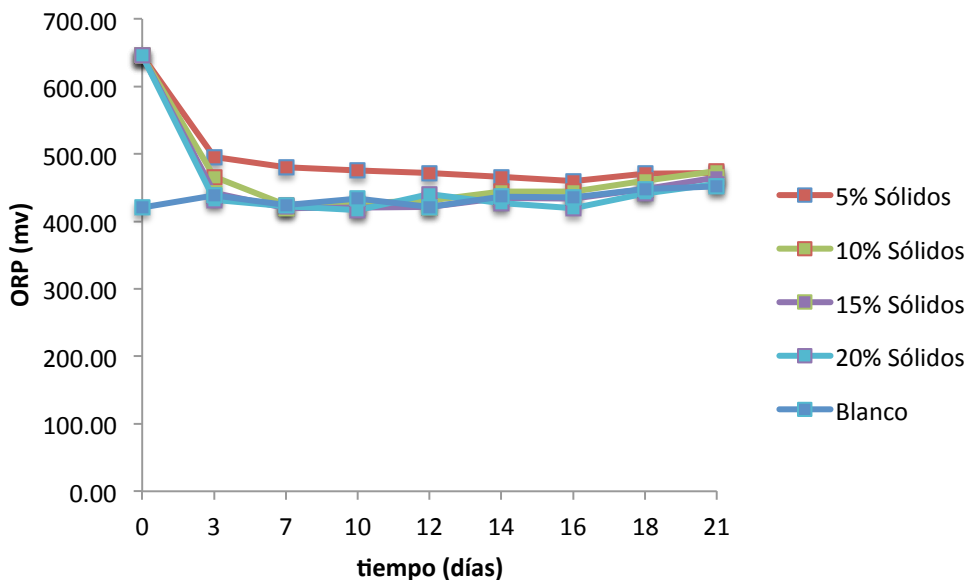


Figure 13. Medición de comportamiento de ORP en la biooxidación

### 3.2.2 Medición de hierro total y arsénico total en la solución

En las figuras 14 y 15 se observa un porcentaje de recuperación de hierro y arsénico superior para la biolixiviación del 5%, por lo que se puede concluir que *Leptospirillum ferrooxidaris* trabaja mejor con menor cantidad de pulpa, relacionado a la disrupción celular que puede sufrir, con un exceso de sólidos, los cuales causarían roces constantes con la bacteria dañándola y muy probablemente disminuyendo su población y por lo tanto su actividad metabólica. Esto puede deberse a que las pulpas de 10, 15 y 20 % de sólidos contienen más cantidad de sulfuros que lo que la bacteria necesita para mantenerse viva y obtener energía.?????



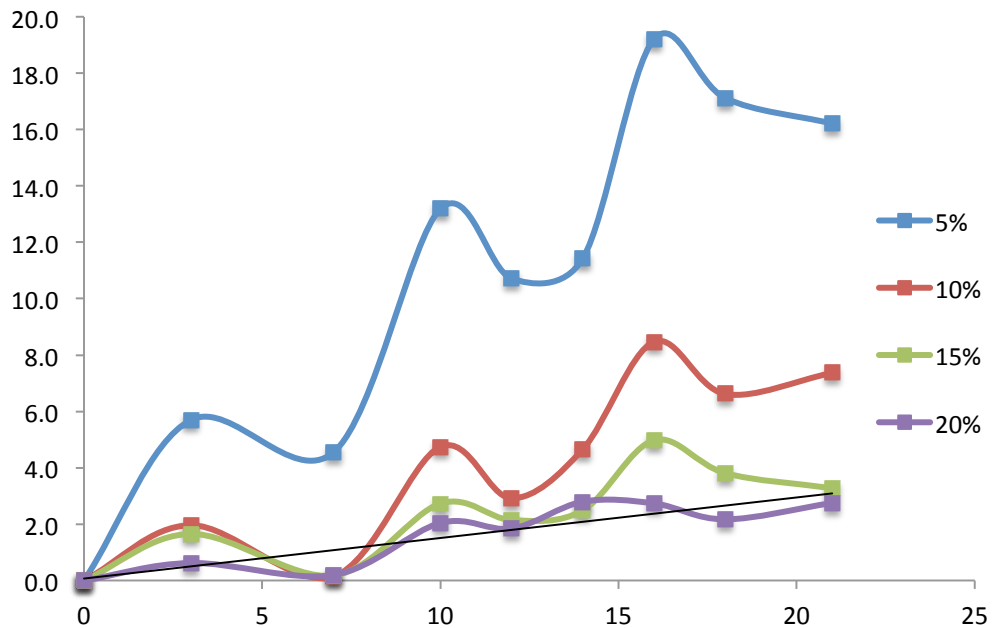


Figure 14. Porcentajes totales de Fe<sup>+3</sup> lixiviados por la bacteria *Leptospirillum ferrooxidans*

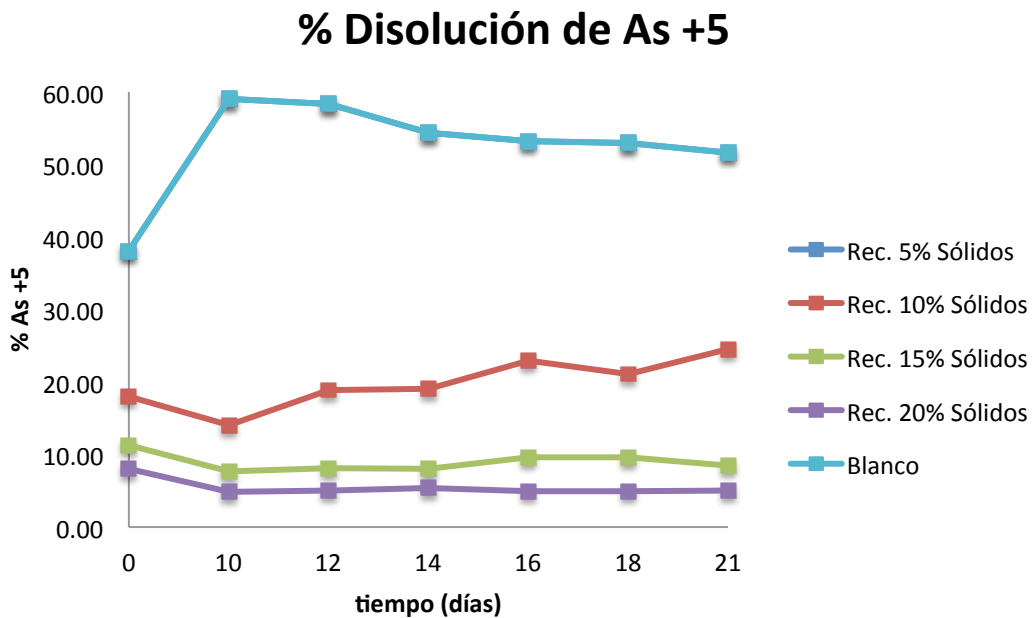


Figure 15. Porcentajes totales de As lixiviados por la bacteria *Leptospirillum ferrooxidaris*

### 3.3 Molienda ultrafina

Tomando como punto de referencia el diámetro de partícula media  $d_{50}$  se observa en la tabla 6 que en la muestra dos el 50% de las partículas tienen un diámetro de 22.141 micras y comparado con el concentrado original que a ese mismo porcentaje las partículas miden 60 micras, se concluye que si hubo una molienda ultrafina con el molino de alta energía.

Table 5. Análisis del tamaño de partícula

Análisis de tamaño de partícula y área superficial de las muestras			
Muestra	$d_{10}$	$d_{50}$	$d_{90}$
	( $\mu\text{m}$ )	( $\mu\text{m}$ )	( $\mu\text{m}$ )
Concentrado		72	
1	4.204	88.602	1185.42
2	3.263	22.141	690.957
3	5.267	26.090	612.068

Donde  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  y  $d_{90}$  son los diámetros con los siguientes porcentajes: 10%, 50% y 90% respectivamente.

### 3.4 Recuperación de Oro y Plata

En la siguiente tabla (7) se muestran las recuperaciones finales de Au obtenidas. En la tabla 7 se muestran esquemáticamente las recuperaciones de Au y como sub-producto la Ag.

Table 6. Recuperación de Au y Ag

Leyes g/ton	Recuperación %
-------------	----------------

Muestra Residuos	Au	Ag	Au	Ag
O.B. 5% Sólidos	13.40	93.00	36.25	51.61
O.B. 10% Sólidos	17.20	91.00	12.75	51.34
O.B. 15% Sólidos	18.20	97.70	9.17	47.77
O.B. 20% Sólidos	18.00	109.00	10.00	41.71
Oxidación Química	19.70	78.70	1.50	57.93
Molienda A.E.	16.00	151.70	21.50	18.89
Tostación	11.80	125.70	37.00	25.40
Cianuración Directa	19.97	73.70	0.17	60.61

La figura 15 muestra las recuperaciones de oro obtenidas durante el proceso de lixiviación con cianuro sódico, mostrando las mayores recuperaciones para el mineral tratado mediante tostación con 37 % de

recuperación, seguido de la biolixiviación al 5% de sólidos con 36.255 y por último la molienda ultrafina con 21.50%.

### Recuperacion de Au

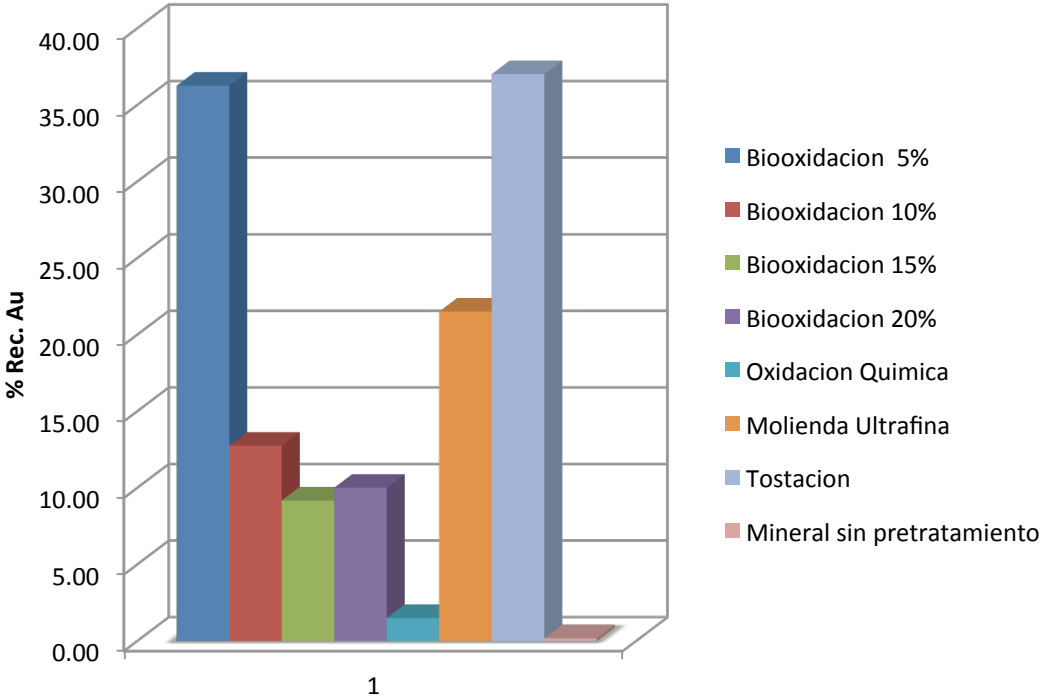
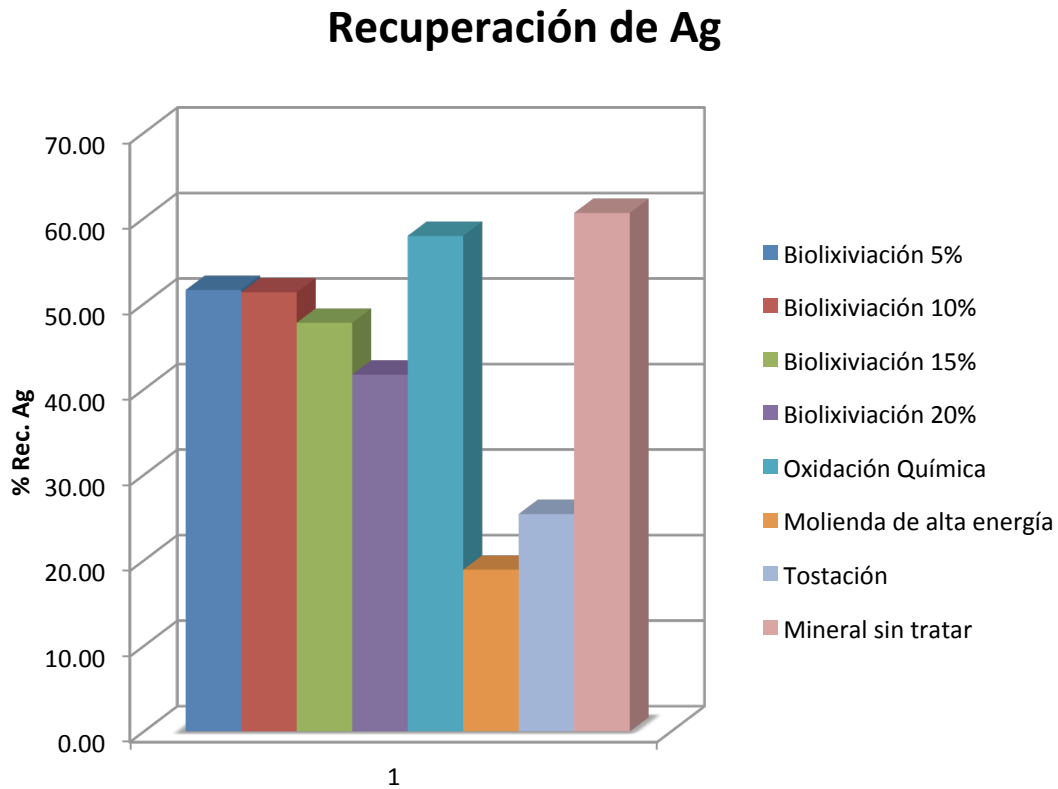


Figure 16. Recuperación de Au con los cuatro pretratamientos y el mineral sin tratar.

En la figura 16. Se observan las recuperaciones de oro y el método con el que se obtuvo la recuperación más elevada fue el de la tostación, se asume que la plata no esta asociada con el oro submicroscópico

**(porqué dices que es submicroscópico?)** que se encuentra diseminado en las partículas de pirita y arsenopirita.



*Figure 17 Recuperación de Ag con los cuatro pretratamientos y el mineral sin tratar.*

### 3.5 Consumo de Cianuro de sodio

En la figura 17. Se observan los consumos de cianuro que van de 6-10Kg/ton. Generalmente en minerales no refractarios los consumos habituales van desde los 200g/ton y en los minerales más difíciles como los refractarios oscilan arriba de los 6kg/ton. Esto sucede porque durante los pretratamientos del mineral no hubo una oxidación completa de sulfuros de hierro y arsénico, y como el oro se encuentra diseminado en estas matrices insolubles difíciles de penetrar con soluciones de cianuro, esta es la razón de las cantidades excesivas gastadas.

### Consumo de NaCN

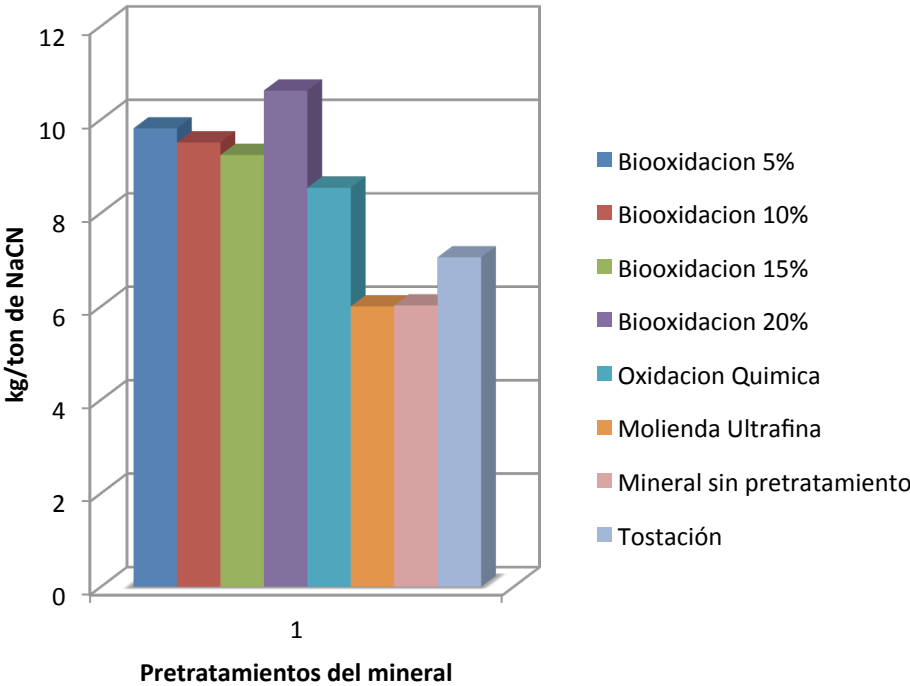


Figure 18. Consumo de NaCN en Kg/ton, empleados durante la lixiviación del Concentrado de Velardeña.

## Conclusiones

En cuanto a recuperación de oro se refiere los pretratamientos que resultaron ser más eficaces fueron la biooxidación al 5% y la molienda de alta energía, los dos son procesos alternativos a la ya tradicional método de la tostación, ya que ninguno emite contaminación de gases al ambiente, pues la biooxidación mantiene el arsénico en solución y la molienda ultrafina solo reduce su tamaño de partícula pero no sufre ninguna reacción química durante la molienda.

El consumo de cianuro para la molienda ultrafina resulta ser más baja que la de biolixiviación al 5% y relativamente parecida a la tostación. Por lo que se sugiere realizar un análisis más profundo para saber cuál de los dos resulta ser más viable económicamente.

En cuanto a la recuperación de la plata como subproducto el método de oxidación química y el mineral sin tratar, fueron los más satisfactorios en cuanto a recuperación y consumo de cianuro se refiere.

También cabe comentar que en el pretratamiento de tostación pueden utilizarse agentes oxidantes cuya función es evitar la emisión de dióxido de azufre y arsénico al medio ambiente, por lo que se pudiera sugerir realizar las pruebas de experimentación empleando un agente fijador de azufre.

**Una vez revisada, encuentro algunas cosas que deben mejorarse, aún tiene faltas ortográficas y a los resultados les falta discusión, solo mencionas que los hiciste pero falta decir porque fueron útiles para contestar tus objetivos, algunos párrafos los completé con algo de discusión de resultados, léelos**

por favor y trata de completar las preguntas que hago, no falta mucho para que quede una tesis bien escrita, hay que revisar la bibliografía para corregir algunas palabras incompletas y en colores diferentes, si se menciona el título del artículo para uno, debe mencionarse en todos los demás.

## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

Akcil A., 2003. Destruction of cyanide in gold mill effluents: biological versus chemical treatments. *Biotechnology Advances*. 21: 501-511

Arias A. Vladimir, et.al., 2005. *Revista del Instituto de Investigación FIGMMG* 8;16, 5-14 (2005)

Aylmore M.G. and Lincoln F.J., 1996. Mechanical milling of auriferous arsenopyrite and pyrite. *Journal of Alloys and Compounds*. 242: 22-34.

Balaz P. and Dukovd E., 2009. Fine milling in applied mechanochemistry. *Minerals Engineering* 22: 681-694

Climo et al., 2000. Biooxidation as pre-treatment for a telluride-rich refractory gold concentrate. *Minerals Engineering*. 13:1219.1229.

Corkhill C.L. et al., 2008. The oxidative dissolution of arsenopyrite (FeAsS) and enargite (Cu<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub>) by *Leptospirillum ferrooxidaris*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 72: 5616-5633

Celep O. Et al., 2009. Characterization of refractory behaviour of complex gold/silver ore by diagnostic leaching. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 19: 703-713.

Celep O. Et al., 2011. Implementation of sodium hydroxide pretreatment for refractory antimonial gold and silver ores. *Hydrometallurgy* 108: 109-114.

Coetzee L.L. et al., 2011. Modern gold departments and its application to industry. *Minerals Engineering*. 24: 565-575



Dash Sukalyan, et al., 2009. Oxidation by permanganate: synthetic and mechanistic aspects; Pp 705-739

Fleming, C.A. 1992. [Hydrometallurgy](#) Theory and Practice Proceedings of the Ernest Peters International Symposium. Part B 30: 127-162

Gaviria A. et al., 2006. Analysis of alternatives for the degradation of the cyanide in liquids and solids effluents of the country of Segovia, Antioquia and in the ore dressing mill of the mineros nacionales, country of Marmato, Caldas. *Dyna* 73: 31-34.

Grano Stephen, 2009. The critical importance of the grinding environment on fine particle recovery in flotation. *Minerals Engineering* 22: 386-394.

Gurbus F. et al., 2009. Biodegradation of cyanide containing effluents by *Scenedesmus obliquus*. *Journal of Hazardous Materials*. 162: 74-79

Harvey P.I. and Crundwell F.K., 1996. The effect of As (III) on the growth of *Thiobacillus ferrooxidans* in an electrolytic cell under controlled redox potentials. *Minerals Engineering*. Vol. 9: 1059-1068.

Herrera D.F. et al., 2005. El proceso de diseño de un molino vibro-planetario para la producción de materiales compuestos. *El hombre y la máquina*. 24 Vol. 15: 144-157.

H. Ciftci and A. Akcil; 2010 *Hydrometallurgy* Effect of biooxidation conditions on cyanide consumption and gold recovery from a refractory gold concentrate; Pp 142-149

Huertas et al., 2010. Alkaline cyanide degradation by *Pseudomonas pseudoalcaligenes* CECT5344 in a batch reactor. Influence of pH. *Journal of hazardous materials*. 179: 72-78.

Kits et al., 2005. Destruction of cyanide by hydrogen peroxide in tailing slurries from low bearing sulphidic gold ores. *Minerals Engineering*. 18: 353-362.

Karimi et. al., 2010 . Cyanidation of gold ores containing copper, silver, lead, arsenic and antimony. International Journal of Mineral Processing 95: 68–77

Le – xian XIA et al., 2008. Single and cooperative bioleaching of spahalerite by two kinds of bacteria –Acidithiobacillus ferrooxidaris and Acidithiobacillus thiooxidaris. Trans. Nonferrous Met. Soc.China 18: 190-195

Liu J. et al., 2000. Selective Arsenic-fixing roast of Refractory Gold Concentrate. Metallurgical and Material Transactions. 31: 1163-1168.

Ma S.J. et al., 2010. Removal of arsenic and sulfur from a refractory gold concentrate. Minerals Engineering. 23: 61-63.

Murciego A. et al., 2011. Study of arsenopyrite weathering products in mine wastes from abandoned tungsten and tin exploitations. Journal of Hazardous Materials. 186: 590-601.

Na Li, et al., 2007. Oxidation of As(III) by potassium permanganate. Journal of Environmental Sciences. 19: 783-786.

Parga J.R. and Carrillo F.R., 1995. Advances in the methods for gold and silver recovery from refractory ores.

Pecina E.T. et al., 2009. Minerals Engineering 22: 462-468

Tao J. et al., 2008. Biooxidation of arsenopyrite. Trans. Non ferrous Met. Soc. China. 18:1433-1438.

Sorlini S. and Gialdini F 2010. Conventional oxidation treatments for the removal of arsenic with chlorine dioxide, hypochlorite, potassium permanganate and monochloramine. Water research. 44: 5653-5659.

Stoytcheva M. et al., 2009. *Leptospirillum ferrooxidaris* based Fe<sup>2+</sup> sensor. Biosensors and Bioelectronics 25: 482–487.

Suryanarayana C. 2001. Mechanical alloying and milling. Progress in Materials Science 46: 1-184.

Welham N.J. 2001. Mechanochemical processing of gold-bearing sulphides. Minerals Engineering. 14: 341-347.

