

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

Alternativas para recuperación de metales preciosos en la minería artesanal y en pequeña escala (MAPE)

TESIS

Que para obtener el título de

Ingeniero de Minas y Metalurgista

PRESENTA

Jordi Esteban Ballesteros Urbina

DIRECTOR DE TESIS

Dr. Dandy Calla Choque





PROTESTA UNIVERSITARIA DE INTEGRIDAD Y HONESTIDAD ACADÉMICA Y PROFESIONAL (Titulación con trabajo escrito)



De conformidad con lo dispuesto en los artículos 87, fracción V, del Estatuto General, 68, primer párrafo, del Reglamento General de Estudios Universitarios y 26, fracción I, y 35 del Reglamento General de Exámenes, me comprometo en todo tiempo a honrar a la institución y a cumplir con los principios establecidos en el Código de Ética de la Universidad Nacional Autónoma de México, especialmente con los de integridad y honestidad académica.

De acuerdo con lo anterior, manifiesto que el trabajo escrito titulado <u>ALTERNATIVAS PARA RECUPERACION DE METALES PRECIOSOS EN LA MINERIA ARTESANAL Y EN PEQUEÑA ESCALA (MAPE)</u> que presenté para obtener el titulo de <u>INGENIERO DE MINAS Y METALURGISTA</u> es original, de mi autoría y lo realicé con el rigor metodológico exigido por mi Entidad Académica, citando las fuentes de ideas, textos, imágenes, gráficos u otro tipo de obras empleadas para su desarrollo.

En consecuencia, acepto que la falta de cumplimiento de las disposiciones reglamentarias y normativas de la Universidad, en particular las ya referidas en el Código de Ética, llevará a la nulidad de los actos de carácter académico administrativo del proceso de titulación.

JORDI ESTEBAN BALLESTEROS URBINA Número de cuenta: 313056291

Índice

Índice	de tablas	IV
Índice	de figuras	VI
Agrade	cimientos	X
Dedica	toria	XI
Resume	en	1
1. Us	so del mercurio en la minería artesanal, regulación y efectos ambientales	2
1.1	Efectos a la salud y al ambiente del mercurio	3
1.2	Regulación del mercurio	5
2. Ge	eneralidades del proyecto minero	7
2.1.	Fauna y flora	8
2.2.	Aspectos socioeconómicos	9
2.3.	Producción minera	9
2.4.	Extensión de la concesión minera	10
3. De	escripción del proceso minero-metalúrgico	11
3.1.	Exploración	11
3.2.	Explotación	12
3.3.	Proceso metalúrgico	13
4. Pr	opiedades del oro	15
5. M	inerales de oro	16
6. M	etalurgia del oro	18
6.1.	Concentración de oro	18
6.2.	Lixiviación	19
6.3.	Cianuro	24

	6.4	Reg	ulación del cianuro e impactos en la salud	. 28
	6.5	Rea	ctivos alternativos al cianuro	. 29
	6.6	Rec	uperación de oro de la solución cargada	. 32
	6.7	Cor	nportamiento refractario en la lixiviación con cianuro	. 35
7	Obje	etivo		39
8	Just	ifica	ción	39
9	Met	odol	ogía	40
	9.1	Rec	epción de mineral	. 40
	9.2	Car	acterización	. 40
	9.2.	1	Espectrometría por absorción atómica	. 41
	9.2.	2	Microscopia electrónica de barrido (MEB-EDS)	. 42
	9.2.	3	Difracción de rayos X	. 43
	9.2.	4	Densidad	. 44
	9.3	Lixi	viación en columnas	. 45
	9.4	Lixi	viación por agitación	. 47
	9.5	Cor	sumo de cianuro	. 50
	9.6	Filt	ración	. 51
1(0 Resi	ultad	os	52
	10.1	Car	acterización	. 52
	10.1	.1	Contenido metálico	. 52
	10.1	.2	Microscopía electrónica de barrido (MEB-EDS)	. 53
	10.1	.3	Difracción de rayos X	. 55
	10.2	Lixi	viación en columnas	. 56
	10.2	2.1	Consumo de cianuro en lixiviación en columnas	. 58
	10.3	Lixi	viación por agitación	. 60

10	0.3.1	Efecto del H ₂ O ₂ y C ₂ O ₄ ²⁻ en la cianuración	60
1	0.3.2	Consumo de cianuro durante la lixiviación por agitación	68
10	0.3.3	Microscopia electrónica de barrido de mineral lixiviado	73
10	0.3.4	Efecto de la relación s/l en la lixiviación con tiourea con H ₂ O ₂	74
1	0.3.5	Comparación de sistemas lixiviantes basados en tiourea	76
Concl	usiones		79
Refere	encias		80

Índice de tablas

Tabla 1. Síntomas por exposición aguda a mercurio elemental (AGC, 2024)	4
Tabla 2. Síntomas por intoxicación por metilmercurio (AGC, 2024).	5
Tabla 3. Propiedades físicas del oro (Ballester et al., 2003).	16
Tabla 4. Minerales de oro (Chryssoulis y McMullen, 2016)	17
Tabla 5. Lixiviantes alternativos al cianuro (Syed, 2012)	29
Tabla 6. Comparación de diferentes reactivos utilizados en la recuperación de oro	
(Gökelma et al., 2016)	32
Tabla 7. Diseño experimental de los sistemas de lixiviación con NaCN	48
Tabla 8. Intervalos de muestreo durante el proceso de lixiviación.	48
Tabla 9. Diseño experimental de los sistemas de lixiviación con Tiourea	49
Tabla 10. Diseño experimental de los sistemas de lixiviación con tiourea para conocer	el
efecto de reactivos, relación s/l 200 g/L	49
Tabla 11. Intervalos de muestreo durante el proceso de lixiviación	50
Tabla 12. Leyes minerales por fracción granulométrica.	53
Tabla 13. Recuperación final en ppm de cobre y hierro para las fracciones $-\frac{3}{4}$ "/ $+\frac{3}{8}$ "y	r
-½"/+½"	58
Tabla 14. Concentración de cianuro libre (ppm) en lixiviación de las fracciones	
-3/4"/+3/8"y -1/4"/+1/8".	59
Tabla 15. Recuperación en ppm y porcentaje de cobre y hierro para la fracción -100/+2	.00,
150 g/L	62
Tabla 16. Recuperación en ppm y porcentaje de cobre y hierro para la fracción -100/+2	.00,
200 g/L	64
Tabla 17. Recuperación en ppm y porcentaje de cobre y hierro para la fracción -200+32	25,
150 g/L	66
Tabla 18. Recuperación en ppm y porcentaje de cobre y hierro para la fracción -200+32	25,
200 g/L	68
Tabla 19. Concentración de cianuro libre (ppm) en lixiviación de la fracción -100/+200)
150 g/L.	69
Tabla 20. Concentración de cianuro libre (ppm) en lixiviación de la fracción -100/+200),
200 g/L	70

Tabla 21. Concentración de cianuro libre (ppm) en lixiviación de la fracción 200+325, 150	
/L71	
Cabla 22. Concentración de cianuro libre (ppm) en lixiviación de la fracción 200+325, 200	
/L	
Cabla 23. Recuperación en ppm y porcentaje de cobre y hierro para distintas relaciones s/l,	
100+200	
Cabla 24. Recuperación en ppm y porcentaje de cobre y hierro para la fracción -100+200,	
00 g/L	

Índice de figuras

Figura 1. Ubicación de mina La Camichina.	7
Figura 2. Ubicación fisiográfica del municipio San Ignacio Sinaloa (INEGI, 2010)	8
Figura 3. Ficha de inventario físico de localidades minerales del municipio San Ignacionales	ο,
Estado de Sinaloa (SGM, 2007).	11
Figura 4. Ensayes metalúrgicos.	12
Figura 5. Explotación minera.	12
Figura 6. Molienda de mineral (tauna)	13
Figura 7. Separación del mercurio libre del que se encuentra amalgamado con el oro	14
Figura 8. Proceso para la recuperación de oro con mercurio.	15
Figura 9. Método de lixiviación in situ en yacimiento subterráneo (Ballester et al., 200)3).
	21
Figura 10. Pila de lixiviación (Ballester et al., 2003).	22
Figura 11. Proceso contracorriente en lixiviación en estanques (Ballester et al., 2003).	23
Figura 12. Tanques de agitación.	24
Figura 13. Diagrama de predominancias de especies HCN-CN (Puigdomenech, 2004).	25
Figura 14. Diagrama Eh-pH del sistema Au-CN (Outotec, 2006)	26
Figura 15. Velocidades de disolución de plata a diferentes presiones de oxígeno en fur	nción
de la concentración de NaCN (Yannopoulos, 1991).	27
Figura 16. Principales causas del comportamiento refractario durante la lixiviación con	n
cianuro y los elementos asociados con dichas causas (Larrabure y Rodríguez-Reyes, 20	021).
	35
Figura 17. Cuarteo de la muestra mineral.	40
Figura 18. Esquema básico de un espectrómetro de absorción atómica (Gallegos et al.,	,
2012)	41
Figura 19. Espectrómetro de absorción atómica Varían SpectrAA 800-D	42
Figura 20. Microscopio electrónico de barrido Hitachi TM-1000.	43
Figura 21. Difractómetro EMPYREAN	44
Figura 22. Picnómetro con agua y muestra mineral.	45
Figura 23. Columnas para lixiviación.	45

Figura 24. Materiales para sistema de lixiviación: a) Tubo 4" PVC b) Cople Reducción de
4" a 2" c) Cople conexión d) tela mosquitera y tela polyester
Figura 25. Sistema de goteo. 47
Figura 26. a) Agitador Orbital sk-300, b) Matraz Erlenmeyer de 250 mL
Figura 27. Medidor pH PC700 con electrodo marca OAKTON
Figura 28. Sistema de filtrado de jeringa con filtro de 0.22 μm
Figura 29. Centrifuga modelo 5702 de la marca Eppendorf
Figura 30. Análisis MEB y EDS; a) hematita; b) Barita. Fraccion -100+200 54
Figura 31. Análisis MEB y EDS; a) Titanomagnetita; b) Cerusita. Fracción -200+325 54
Figura 32. Análisis MEB y EDS; a) aluminosilicatos; b) oro Fracción -200/+325 55
Figura 33. Difractograma del mineral de cabeza
Figura 34. Recuperación, a) de oro; b) plata, en función del tiempo de la lixiviación en
columnas
Figura 35. Consumo de CN ⁻ (ppm) en función del tiempo (h) para las fracciones
$-\frac{3}{4} + \frac{3}{8} y - \frac{1}{4} + \frac{1}{8} =$ 59
Figura 36. Recuperación, a) oro; b) plata. En función del tiempo, utilizando diferentes
sistemas lixiviantes: CN ⁻ , CN ⁻ /H ₂ O ₂ y CN ⁻ /C ₂ O ₄ ²⁻ 100/+200, 150 g/l
Figura 37. Recuperación de Fe para el sistema CN-/C ₂ O ₄ ²⁻ , 150g/l
Figura 38. Recuperación, a) oro; b) plata, en función del tiempo, utilizando diferentes
sistemas lixiviantes: CN ⁻ , CN ⁻ /H ₂ O ₂ y CN ⁻ /C ₂ O ₄ ²⁻ 100/+200, 200 g/L
Figura 39. Recuperación de Cu para el sistema CN ⁻ /H ₂ O ₂ , 200 g/L
Figura 40. Recuperación, a) Cu; b) Fe para el sistema CN ⁻ /C ₂ O ₄ ²⁻ , -100/+200 a 200 g/L. 64
Figura 41. Recuperación, a) oro; b) plata en función del tiempo, utilizando diferentes
sistemas lixiviantes: CN^- , CN^-/H_2O_2 y $CN^-/C_2O_4^{2-}$. $-200/+325$ mallas, 150 g/L
Figura 42. Recuperación, a) oro; b) plata en función del tiempo, utilizando diferentes
sistemas lixiviantes: CN^- , CN^-/H_2O_2 y $CN^-/C_2O_4^{2-}$. $-200/+325$, 200 g/L
Figura 43. Recuperación de: a, c) cobre; b y d) hierro en función del tiempo, utilizando
diferentes sistemas lixiviantes: CN ⁻ , CN ⁻ /H ₂ O ₂ y CN ⁻ /C ₂ O ₄ ²⁻ 200/+325, 200 g/L 67
Figura 44. Consumo CN ⁻ (ppm) en función del tiempo (h) para las fracción -100+200, 150
g/L

Figura 45. Consumo CN ⁻ (ppm) en función del tiempo (h) para las fracción -100/+2	200, 200
g/L	70
Figura 46. Consumo CN ⁻ (ppm) en función del tiempo (h) para la fracción –200/+3:	25, 150
g/L	71
Figura 47. Consumo CN ⁻ (ppm) en función del tiempo (h) para la fracción –200+32	25, 200
g/L	72
Figura 48. Análisis MEB y EDS; a) Galena argentífera; b) cristal de esfalerita	73
Figura 49. Análisis MEB y EDS. Cristal de pirita de 7 μm. Fracción lixiviada -200/	+325.
	74
Figura 50. Recuperación, a) oro; b) plata, en función del tiempo, variando la relación	on s/l en
un sistema lixiviante de THU/H ₂ O ₂ , -100/+200.	75
Figura 51. Recuperacion, a) oro; b) plata. En función del tiempo, utilizando diferent	es
sistemas lixiviantes: THU, THU/ H_2O_2 , THU/ H_2O_2 / $C_2O_4^{2-}$ y THU/ $C_2O_4^{2-}$, -200+325	mallas,
200 g/L	77
Figura 52. Recuperación, a) oro; b)plata, en función del tiempo para los sistemas	
THU/H ₂ O ₂ /C ₂ O ₄ ²⁻ (-100/+200) y CN ⁻ (-200/+325).	78



Esta investigación es una contribución del grupo de investigación "Hidrometalurgia" de la Facultad de Ingeniería de la UNAM, su realización fue posible gracias al proyecto "Utilización de gases oxidantes en la recuperación de metales a partir de minerales" perteneciente al Programa de Apoyo a Proyectos para Innovar y Mejorar la Educación, PAPIME, Clave PE108925.

Agradecimientos

Al gran dador de vida por permitirme disfrutar y divertirme tanto en mi vida universitaria, con sus aprendizajes, retos y bendiciones.

A Yolanda y Adolfo por sus valiosos consejos y brindarme las bases necesarias para iniciar mi formación profesional.

A Araceli, Brayan, César, Diana, Mach y Neftalí, gracias por su amistad, por las tazas de café compartidas, los burritos y las incontables risas compartidas.

A Gissel, por estar a mi lado en cada etapa de este proceso, por su amor, alegría y apoyo incondicional. Gracias por creer en mí, por acompañarme con paciencia y por ser un pilar esencial en mi vida.

Al grupo de investigación de Hidrometalurgia por ser una fuente de conocimiento y amistad, en especial a David por tener una gran disposición a apoyarme y compartir su experiencia con generosidad, su colaboración y amistad fueron esenciales para la realización de este trabajo.

A Dr. Dandy Calla, profesor, director de tesis y sobre todo amigo, gracias por su gran paciencia, apoyo constante y por compartir generosamente sus conocimientos y consejos a lo largo de este proceso.

A mis amigos del camino por hacer más llevadero el trayecto hasta este punto, siempre agradeceré por las alegrías, risas espontáneas y sobre todo por su apoyo en los momentos difíciles.

A la familia de El Refín y Casa Cafeína por inspirarme en cada taza de café y ofrecerme un espacio para pensar y crear, su café fue combustible para mis ideas.

A la UAM por haberme abierto las puertas del laboratorio T-255.

A la UNAM por haberme brindado todo el apoyo durante esta etapa, en especial al laboratorio de metalurgia, gracias a Don Carlos y al Ingeniero Luis Mino por facilitarme el espacio y los materiales necesarios para realizar esta investigación.

Dedicatoria

Dedico este trabajo a mi abuelo Juan, por sembrar en mí, desde pequeño, la pasión por la minería.

A mi abuela Chona por llenar de ternura y amor mi vida.

A mis padres por su amor incondicional y por nunca desistir en su apoyo durante todos estos años.

A mis hermanos por estar siempre presentes y acompañarme en cada etapa de este camino.

A mis tíos Abel, Francisco, Martina y Tomás, por creer en mí y apoyarme en la realización de esta tesis.

Resumen

Históricamente la recuperación de oro en la minería artesanal usa mercurio, debido a la simplicidad del proceso de amalgamación, no obstante, este método presenta una baja eficiencia debido a que permite una recuperación que oscila del 30% al 60% (PNUMA, 2012). Además, el mercurio representa varios impactos negativos al ambiente y riesgos a la salud pública.

Actualmente, se han desarrollado alternativas más eficientes con un mayor control operacional y ambiental como la lixiviación con cianuro y tiourea. El cianuro es ampliamente utilizado por su eficacia, bajo costo y capacidad para recuperar oro y plata simultáneamente, sin embargo, su uso puede verse afectado por la presencia de minerales refractarios, arcillas, y otros, lo cual puede ocasionar un alto consumo de cianuro y el efecto preg-robbing que evita una recuperación del oro y la plata presente en el mineral.

Por su parte la tiourea ha ganado interés como una alternativa menos tóxica al cianuro, aunque su costo es más elevado y requiere más condiciones operacionales que requieren un mayor control del pH y del potencial, esta alternativa puede lograr recuperaciones más altas de oro en un menor tiempo para ciertos minerales refractarios.

La Camichina es una operación artesanal ubicada en el municipio de San Ignacio, Sinaloa, que emplea la amalgamación para recuperar oro, en este sitio, el contenido metálico del mineral se estima empíricamente, debido a que no se cuentan con estudios de caracterización mineralógica y química, lo que limita el aprovechamiento de otros metales presentes, como la plata, y restringe el proceso de beneficio a la recuperación de oro.

En este trabajo se propone una alternativa al uso del mercurio, por lo que se inicia con la caracterización mineralógica y química del mineral, lo que permite conocer metales de interés económico y otros minerales que pueden ser perjudiciales durante la lixiviación, ya sea con el uso de cianuro o tiourea como agentes lixiviantes.

Finalmente, para el proceso de cianuración en columnas se tiene una baja recuperación de oro (37%) debido a la presencia de minerales refractarios como las arcillas, este mismo comportamiento se muestra en la lixiviación por agitación con una recuperación máxima del

71% en 48 horas. En contra para la lixiviación con tiourea permite una recuperación del 79% para el oro y para la plata en 8 horas mostrando un alta estabilidad del oro y plata en solución, por lo que la implementación del uso de la tiourea permite la transición del uso de mercurio a un método más eficiente y seguro, por lo tanto, representa una oportunidad para mejorar la recuperación del oro y la plata, así como reducir los impactos ambientales y a la salud de los trabajadores presentes en la minería artesanal.

1. Uso del mercurio en la minería artesanal, regulación y efectos ambientales

El uso de mercurio para la obtención de oro es una técnica muy antigua, su aplicación en la amalgamación tiene registros por Teofrasto (300 a.c.) y por Vitruvio (13 a.c.) (Yannopoulos, 1991), la amalgamación se basa en el contacto del oro libre con el mercurio elemental, creando una aleación en la cual la partícula de oro queda recubierta del mercurio, estas partículas se adhieren entre sí, formando una masa plástica llamada "amalgama" (González et al., 2000), El empleo de esta técnica para la recuperación de oro ha disminuido significativamente debido a los altos costos de mercurio y a los graves problemas ambientales causados por este metal líquido unido a las bajas recuperaciones que van del 30 al 60% (PNUMA, 2012).

La minería artesanal y en pequeña escala (MAPE) se encuentra presente en más de 80 países a menudo en zonas rurales y remotas, dicha actividad produce 20% del oro mundial, empleando a aproximadamente 15 millones de trabajadores, de los cuales entre 4-5 millones son mujeres y niños (Keane et al., 2023). De acuerdo con el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (UNEP por sus siglas en inglés) la MAPE es la actividad antropogénica que libera mayor cantidad de mercurio al ambiente, teniendo un registro de aproximadamente 2,059 toneladas liberadas, de estas, el 53% se produce en América del sur, 36% en Asia y el 8% en África Subsahariana, siendo la región de América central y el caribe, así como otros países europeos los que menos contribuyen (PNUMA, 2019).

El Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (INECC) estima que en México la MAPE se ejerce en 221 municipios distribuidos en 13 estados de la república. En el periodo del 2010 al año 2021 se tiene un estimado de liberación de entre 57.7 y 524.7 toneladas de mercurio al ambiente (INECC, 2019).

1.1 Efectos a la salud y al ambiente del mercurio

El mercurio (Hg) está catalogado como uno de los contaminantes emergentes globales por la Organización Mundial de la Salud (OMS), al ser un elemento altamente volátil, es fácilmente vaporizado a la atmosfera y transportado a grandes distancias, acumulándose en los océanos y demás cuerpos de agua a través de la lluvia. La forma orgánica del Hg, es decir, metilmercurio (MeHg), es más bioaccesible, se absorbe rápidamente y se excreta gradualmente que la forma inorgánica (Kumar et al., 2024).

En las especies marinas la bioacumulación de MeHg ocurre principalmente a través de la respiración branquial, concentrándose principalmente en el tejido muscular, seguido del hígado y riñones, durante la etapa embrionaria, los peces son más sensibles a las toxinas, ya que en presencia de mercurio y otros metales pesados se activan procesos de desintoxicación que consumen gran cantidad de energía, reduciendo la energía disponible para el crecimiento, esto puede provocar retraso en el desarrollo, deformidades morfológicas, funcionales e incluso la muerte.

Estas deformidades son fácilmente identificables a nivel macroscópico, por lo que se usan como biomarcadores ambientales, debido a que el mercurio puede incorporarse a la cadena alimentaria llegando al cuerpo humano a través de la pesca y el agua potable (Sfakianakis et al., 2015).

Otra vía de bioacumulación es a través de los vegetales, estos se contaminan al crecer en suelos contaminados por Hg, el cual es absorbido por las raíces y transportado hacia las partes comestibles de la planta, como consecuencia, estas plantas presentan tasas de crecimiento más lentas, reducción en la longitud de raíces y brotes, disminución de biomasa, así como menor capacidad fotosintética, respiratoria y de absorción de nutrientes.

Además de la bioacumulación a través de especies marinas y vegetales, el mayor riesgo de toxicidad por mercurio se presenta durante la exposición directa al mercurio en forma de gas, especialmente en la minería artesanal. De acuerdo con el consejo de oro artesanal (AGC) los mayores riesgos de toxicidad se presentan cuando se está en contacto con mercurio elemental, donde menos del 1% se absorbe mediante la ingesta y el contacto con la piel, mientras que si

se inhalan los vapores de mercurio se absorbe del 80 al 85%, la exposición aguda a este elemento es común en mineros que se dedican a quemar amalgamas, pueden causar algunos síntomas (Tabla 1), si la exposición es de 1,200 µg/m³ (AGC, 2024).

Tabla 1. Síntomas por exposición aguda a mercurio elemental (AGC, 2024)

Sistema	Síntomas	
Normina	Confusión	
Nervioso	Delirio	
	Dolor en pecho	
	Disnea	
	Tos	
Respiratorio	Neumonía	
_	Fibrosis pulmonar masiva y	
	rápida	
	Insuficiencia respiratoria	
C	Hipertensión	
Cardiovascular	Palpitaciones	
Urinario	Insuficiencia renal	

En la década de 1950 se comenzó a generar conciencia sobre la contaminación por mercurio, debido a la liberación de este elemento a la bahía de Minamata, Japón, esto ocasionó la acumulación de la forma más biodisponible de mercurio en los peces, como metilmercurio (Ha et al., 2017).

Debido a que muchas personas de la zona dependían del mar como suministro de alimento, estuvieron expuestas a MeHg durante casi 20 años, lo cual resultó en una intoxicación crónica de 2,264 personas del año 1953 al año 2000, aunque se estima de 200,000 personas intoxicadas (Ekino et al., 2007), en la Tabla 2 se observan los síntomas por intoxicación crónica del metilmercurio.

Tabla 2. Síntomas por intoxicación por metilmercurio (AGC, 2024).

Sistema	Síntomas		
Nervioso	Ataxia (marcha descoordinada)		
	Deterioro del equilibrio y coordinación		
	Sabor Metálico		
	Salivación Excesiva		
	Dolores de cabeza		
	Campo visual restringido		
	Disminución de la audición		
Cardiovascular	Hipertensión		
	Infarto de miocardio		
Urinario	Insuficiencia renal		
Desarrollo del sistema	Retraso mental		
nervioso (niños)	Parálisis cerebral		
	Malformaciones		
	Epilepsia		
	Pérdida de visión o audición		
	Trastornos de lenguaje		
	Trastornos de la memoria		

1.2 Regulación del mercurio

Internacionalmente se han realizado numerosos esfuerzos para disminuir el riesgo para la salud humana y el ambiente por la liberación de Hg, ejemplo de esto es la firma del tratado internacional llamado "Convenio de Minamata" el cual ha sido firmado por 128 países y ratificado por 20 países, en el que se incluye México (Ha et al., 2017).

En el Artículo 1 de este convenio se explica su objetivo el cual es proteger la salud humana y el medio ambiente de las emisiones y liberaciones antropogénicas de mercurio y sus compuestos. Mientras que el Artículo 7 llamado "extracción de oro artesanal y en pequeña escala" se aplica a los países donde se realiza esta actividad, estos deben de desarrollar un plan de acción nacional para reducir o eliminar el uso del mercurio, en este plan se deben incluir metas y plazos, información sobre la situación del sector, así como las estrategias para reducir la exposición y promoción de métodos sin mercurio (UNEP, 2023).

En México las acciones que se han realizado para el cumplimiento de este convenio ha sido la elaboración del inventario nacional de emisiones y liberaciones de mercurio, en el cual se identificaron 38 fuentes de emisiones y liberaciones de mercurio, siendo la producción de metales ferrosos y no ferrosos con un 41% del total de actividades generadoras.

También se han identificado los puntos estratégicos para avanzar en el convenio, los cuales son la declaratoria de extracción de oro artesanal y en pequeña escala a que sean "más que insignificante", para elaborar y aplicar un plan de acción nacional donde se adopten medidas para reducir o eliminar el uso del mercurio en esta actividad. Por otro lado, se debe crear el plan nacional de reducción de emisiones y liberaciones de algunas fuentes, como, calderas industriales de carbón, centrales eléctricas de carbón, procesos de fundición, y calcinación utilizados en la producción de metales no ferrosos (INECC, 2019).

Los residuos que contienen mercurio están clasificados como residuos tóxicos según la NOM-052-SEMARNAT-2005 (SEMARNAT, 2005), por su parte, la NOM-001-SEMARNAT-2021 establece límites máximos permisibles (LMP) para descargas de mercurio en cuerpos de agua, 0.01 mg/L como promedio mensual en ríos, arroyos, canales y zonas marinas mexicanas, y 0.005 mg/L en embalses, lagos, lagunas, riego de áreas verdes, zonas de infiltración y suelo kársticos (SEMARNAT, 2021). En cuanto al agua potable la NOM-127-SSA1-2021 establece un LMP de 0.006 mg/L (SSA, 2021)

El Artículo 31 de la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos (LGPGIR) establece que los residuos provenientes de lámparas, baterías eléctricas y aditamentos que contengan mercurio están sujetos a un plan de manejo (DOF, 2003), además con la reforma del 2023 a la Ley de Minería y a la LGPGIR se prohíbe otorgar prórrogas a las concesiones en áreas naturales protegidas, así como a las ya emitidas para la exploración, explotación y beneficio del mercurio dentro del territorio nacional (DOF, 2023).

Finalmente, el Reglamento de la Ley General del Equilibrio Ec.ológico y la Protección al Ambiente (LGEEPA) en materia de prevención y control de la contaminación de la atmósfera establece que a las fuentes emisoras de mercurio que usen equipos de control para no rebasar los límites normativos, lleven un inventario de emisiones, realicen mediciones y monitoreo perimetral, mantengan bitácoras de operación y notifiquen a la autoridad sobre fallas que puedan generar contaminación (DOF, 2014).

2. Generalidades del proyecto minero

El proyecto minero "La Camichina" está ubicada al sureste de Culiacán, capital del estado de Sinaloa, México, a una distancia de 24 kilómetros al sur de la cabecera municipal de San Ignacio, y al este del poblado más cercano denominado "La Labor", como se puede observar en la Figura 1.



Figura 1. Ubicación de mina La Camichina.

Para acceder a la mina desde la cabecera municipal se debe recorrer 11 km por la carretera SIN 4-07, hasta encontrar un camino de terracería que pasa por los poblados La Labor y La Junta; finalmente, se llega a la ranchería Aguaje de la Devota, de donde se continúa al sureste 4 km por una brecha hasta llegar a la mina.

El Municipio de San Ignacio se encuentra localizado fisiográficamente en la provincia "Sierra Madre Occidental", como se puede observar en la Figura 2, se localiza principalmente en las subprovincias Llanura Costera del Pacifico, pie de la sierra y en pequeña proporción de la subprovincia Mesetas y Cañadas del sur. El municipio se encuentra en la cuenca denominada "Río Piaxtla-río Elota-río Quelite", donde la principal corriente superficial corresponde a la vertiente del "Rio Piaxtla" nace en Durango y durante su recorrido de oriente a sur poniente del municipio se le incorporan los arroyos, El Caballo - Río Verde, Las Trojas, La Silla y Los Frailes, donde este último es el más cercano a la concesión minera (INEGI, 2010).

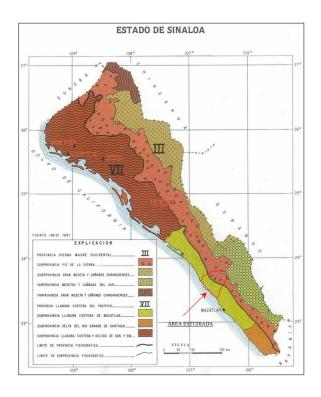


Figura 2. Ubicación fisiográfica del municipio San Ignacio Sinaloa (INEGI, 2010).

El clima que predomina es el clima cálido subhúmedo, seguido por el semiseco cálido y en menor proporción templado subhúmedo, teniendo como temperatura mínima 10 °C y temperaturas media anual mayor de 26 °C (INEGI, 2010).

De acuerdo con la carta geológico-minera de San Ignacio, estratigráficamente se encuentran rocas ígneas intrusivas de tipo granodiorita, pórfido granítico, granodiorita tonalita, del paleógeno se encuentran, arenisca-limolita y andesita-dacita, esta última es el tipo de roca que se encuentra en la zona de la mina, del terciario neógeno se encuentran conglomerado polimíctico, basalto, arenisca limolita, andesita-basalto-toba-riolítica-riolita.

2.1. Fauna y flora

En el municipio existen 82 especies de mamíferos, de los cuales destacan, el venado cola blanca, jaguar, ocelote, coyote, lince americano, pecarí de collar, diferentes especies de murciélagos y el yaguarundi, especies que actualmente se encuentran en peligro de extinción. De aves, se encuentran 388 especies de las cuales sobresalen, chachalaca, paloma las blancas, urraca, cuervo sinaloense, carancho, zopilote, aguililla, y perico frente naranja.

De flora existen 1,226 especies de las cuales 15 están catalogadas como amenazadas, 7 sujetas a protección especial, destacando las especies, palma del diablo, zapotillo, laurel de la sierra y oyamel neovolcánico las cuales se encuentran en peligro de extinción en la Norma Oficial Mexicana NOM-059-SEMARNAT-2010 (CONABIO, 2024).

2.2. Aspectos socioeconómicos

En el año 2020, el municipio de San Ignacio registro una población de 19,505 habitantes de los cuales 47.3% corresponden a mujeres y 52.7% a hombres, el grupo predominante en el municipio corresponde a personas de 10 a 19 años, representando el 26.6% de toda la población.

En cuanto a nivel educativo, los principales grados académicos son, primaria con aproximadamente 4,420 personas, secundaria con 3,900 personas y bachillerato con 3,060 personas.

Mientras que las ocupaciones más comunes entre la población económicamente activa en el estado de Sinaloa son, empleado de ventas, despachadores, y dependientes de comercios con 86,200 personas, comerciantes en establecimientos con 71,600 personas y trabajadores domésticos con 44,100 personas.

2.3. Producción minera

El ultimo inventario físico de localidades minerales del Municipio San Ignacio, menciona que existen 34 localidades minerales, de las cuales solo 8 incluyen obras planificadas y las demás se encontraban abandonadas con obras de gambusinos (SGM, 2007). Según datos de CODESIN (2023), Sinaloa ocupó el doceavo lugar a nivel nacional como productor de oro durante el año 2022, con una participación de 0.3% de la producción (471 kg) de oro y del 0.6% de plata (39,686 kg), mientras que datos del INEGI (2025) indican que en el municipio de San Ignacio se produjeron 3,381 kg de plata en el año 2024 mientras que, para el oro, el ultimo registro anual disponible para este municipio corresponde al año 2019, con una producción de apenas 1.2 kg.

2.4. Extensión de la concesión minera

La concesión minera tiene una extensión de 40 hectáreas, con coordenadas en sistema UTM 359187E 2627306N esta fue denunciada debido al descubrimiento de obras mineras que datan de la época colonial, y carecen de estudios de exploración, por lo tanto, no se tiene conocimiento de recursos y reservas presentes en la concesión.

De acuerdo con la Ficha SI-14 del inventario físico de localidades minerales del municipio (Figura 3), se tiene un tipo de roca encajonante de tipo granodiorita, con rocas asociadas tipo toba riolítica y riolita, el cuerpo mineral de tipo hidrotermal de forma tubular, correspondiendo a una veta-falla con las siguientes dimensiones, 48 m de longitud, 5 m de ancho y 50 m de espesor.

Se presentan alteración de silificiación y argilización con mineralización de sulfuros y silicatos de cobre, con un tonelaje potencial de 28,800 t. En la carta geológico-minera de El Quelite, se reporta, zona Mineralizada la Sinaloa está integrada por las minas, la Sinaloa con 5.71 g/t de Au, 63 g/t de Ag, 1.83% de Cu, la verde, 0.533 g/t de Au, 96 g/t de Ag, 1.17% de Cu, Santo Tomas 12.63g/t de Au, 271g/t de Ag, y La Camichina 9.29 g/t de Au, 94.22 g/t de Ag (SGM, 2006).

Servicio Geológico Mexicano	MUN	IICIPIO SAN IGNACIO, E	STADO DE SINA	LUA	
1) Número: SI-14	2) Nombre:	Mina La Camichina	3) Substancia/r	oca:	Au y Ag
4) Ubicación:	A 24 km al sureste d	le la cabecera municipal de Sar	n Ignacio, Estado de	Sinaloa	
5) Municipio, Estado:	San Ignacio, Sinaloa	1	6) Localidad: A	guaje de La l	Devota
7) Coordenadas UTM-X	359187	8) Coordenadas UTM-Y:	2627306 9) Elevación:	395 msnr
10) Hoja, Clave:	El Quelite, F13-A25		1	1) Escala:	1:50,000
12) Acceso:	Partiendo de la cabe	cera municipal San Ignacio, Si	n., al sur, recorriendo	11 km por la	carretera
SIN 4-07 que conduce a	l poblado Coyotitán; s	iguiendo al sureste 23 km por i	un camino de terrace	ría que pasa	por los
poblados La Labor y La	Junta, y llega a la ran	chería Aguaje de La Devota; de	e donde se continúa	al sureste 4 k	m por una
brecha hasta llegar a la	mina				
13) Situación Legal:	Se desconoce	14) Exp./Titulo:	1	5) Fecha:	
16) Concesionario:	Juan Urbina	17) Tener	ncia de la tierra:	omunal y per	ueña propiedad
18) Infraestructura:	En la ranchería Agua	aje de La Devota, situada a 3.5	km al noroeste de la	mina, se cue	nta con agua
potable y energía eléctri	ca				
19) Distancia de camino	s, Poblaciones, agua,	líneas eléctricas, ferrocarril, et	c.: <u>E</u>	n la cabecera	municipal de
San Ignacio, a 24 km al	noroeste, se cuenta c	on teléfono, bancos, telégrafo,	otros servicios dispo	nibles y mano	de obra
calificada					
20) Ambiente Ecológico:	No hay evidencias d	e contaminación			
21) Tipo de depósito:	Mineral Metálico				
22) Roca encajonante:	Andesita, toba y brecha andesítica				
23) Rocas asociadas:	Toba riolítica y riolita	ı			
24) Forma:	Tabular, corresponde	e a una veta			
25) Dimensiones:	180 m de longitud, 2	m de ancho y 60 m de espeso	r		
26) Alteraciones:	Oxidación y caoliniza	ación			
27) Mineralogía:	óxidos de fierro (limo	onita y hematita) y manganeso			
28) Origen:	Hidrotermal				
29) Muestreo: (Número	de muestras y tipo)	Se tomó 1 muestra clave	SI-14		
Afloramiento ()	Interior de mina ()	Tajo () Terreros	(X) Jales () F	Retaques ()	Mineral ()
30) Clave de las muestra	as: SI-14	1			
24) TII	potencial: 51.840	4			
 Toneladas/Volumen Estado Actual: 	Abandonada		a de Beneficio:		
34) Observaciones:		os de desarrollo minero, como		nivel euperie	r u atra da 9 m
		a y en tajos de acceso, por las			
an er niver interior. Exist	en vias en interior min	la y en tajos de acceso, por las	cuales extrarair er in	ineral median	ite goridolas
35) Resultados del Labo	ratorio: La muest	ra recolectada durante el desa	rrollo del presente in	ventario regis	tró:
		1 ppm, Cu 0.017%, Fe (total) 2			
		, de SGM, consignan leyes má		Ag 401g/t	
36) Principales usos:		ón de monedas y en diversas ir			
37) Visitó:	Ing. Víctor Rubén Ma		38) Fecha: A	bril de 2007	

Figura 3. Ficha de inventario físico de localidades minerales del municipio San Ignacio, Estado de Sinaloa (SGM, 2007).

3. Descripción del proceso minero-metalúrgico

3.1. Exploración

El proyecto no cuenta con equipos especializados, por lo tanto, la exploración se realiza de manera directa por medio de los "ensayes metalúrgicos", los cuales son análisis de muestras de campo, en donde se pulveriza la muestra tomada en la obra, y se utilizan dos piedras de granito para pulverizar la muestra sobre la mitad de un cuerno de toro, denominada "cuchara", en la cual se lava la muestra, donde el material menos denso se retira y el más denso permanece, generalmente hierro y oro, como se muestra en la Figura 4, el contenido de oro es determinado de manera empírica, dependiendo la cantidad de oro que queda en la cuchara, en relación al mineral de cabeza..



Figura 4. Ensayes metalúrgicos.

3.2. Explotación

Las obras realizadas en la zona que contienen el mineral de interés son de tipo artesanal (Figura 5), donde se utilizan diferentes herramientas como, picos, palas y rotomartillos eléctricos para extraer el mineral, siguiendo las zonas con contenidos importantes de oro.



Figura 5. Explotación minera.

Una vez extraído el mineral se acarrea a camionetas utilizando costales, los cuales son rellenados con una cubeta de 20 litros como medida, en algunas obras usan de una carretilla con la finalidad de mover más rápido el mineral extraído de la producción del día, este trabajo permite una recuperación entre 2 a 3 toneladas diarias de mineral.

3.3. Proceso metalúrgico

El método de recuperación de metales preciosos utilizado en este proyecto es un método artesanal conocido localmente como "moler mineral", este proceso comienza con la clasificación manual del mineral proveniente de mina, es importante mencionar el mineral que llega de mina se encuentra en su mayoría en tamaños menores que 2 pulgadas gracias al proceso de minado artesanal.

Las partículas mayores que 2 pulgadas son trituradas utilizando un mazo, una vez trituradas, se alimenta el mineral con un tamaño menor que 2 pulgadas a dos molinos artesanales denominados "taunas" (Figura 6) colocadas paralelamente.



Figura 6. Molienda de mineral (tauna).

En las taunas el mineral es molido con agua y piedras de granito de aproximadamente medio metro de ancho como medios de molienda. Al mismo tiempo que se lleva a cabo la molienda se agrega mercurio, con la finalidad de promover la recuperación del oro mediante el proceso de amalgamación (Au-Hg), es importante mencionar que en este proceso también se amalgaman otros metales presentes en el mineral como cobre y plata.

Después de esta etapa se realiza el proceso de "desagüe" el cual consiste en retirar de manera manual los jales del molino, donde se aprovecha la diferencia de densidades entre la pulpa del mineral y el mercurio.

Finalmente, todo el mercurio remanente se retira del molino en un recipiente para que pueda ser exprimido con ayuda de una piel curtida (normalmente de venado), para separar el mercurio libre y el que se encuentra amalgamado con el oro, como se muestra en la Figura 7.



Figura 7. Separación del mercurio libre del que se encuentra amalgamado con el oro.

Una vez obtenida la amalgama esta se funde utilizando un soplete de gas propano, donde el mercurio pasa a su fase gaseosa y permite la separación de oro comercializable, es importante mencionar que no se realiza ningún proceso para recuperar el mercurio que se volatiza, este proceso de calcinación, puede causar la bioacumulación en el ambiente, como se describió anteriormente . En la Figura 8 se observa el proceso metalurgico de la obtención de oro de manera artesanal, descrito anteriormente.

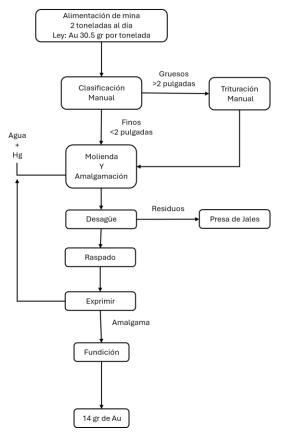


Figura 8. Proceso para la recuperación de oro con mercurio.

4. Propiedades del oro

El oro (Au) es un elemento ubicado en el grupo de los metales transicionales de la tabla periódica cuyo número atómico es el 79, teniendo una masa atómica de 196.97 unidades, de color amarillo, siendo el metal con más maleabilidad y ductilidad, permitiendo formar hilos de 10 µm de diámetro y láminas de 0.2 µm espesor (Ballester et al., 2003), en la Tabla 3 se pueden observar las propiedades físicas del oro

Tabla 3. Propiedades físicas del oro (Ballester et al., 2003).

Propiedad	Unidad	Valor
Numero atómico	Uma	79
Peso atómico	g/mol	196.97
Densidad	g/cm ³	19.32
Punto de fusión	$^{\circ}\mathrm{C}$	1064.4
Punto de Ebullición	$^{\circ}\mathrm{C}$	2808
Electronegatividad	eV	2.54
Radio atómico	nm	0.1439
Volumen atómico	cm ³ /mol	10.21
Calor especifico	(J/kg K)	0.138
Conductividad térmica	W/cm K	3.14
Resistividad eléctrica	Ω cm	2.06×10^{-6}
Entalpia de fusión	kJ/mol	12.77
Entalpia de vaporización	kJ/mol	324.4
Estructura cristalina		cúbica centrada en las caras
Dureza en escala de Mohs		2.5
Limite elástico	MPa	55
Coeficiente de dilatación	1/C	$14x10^{-6}$
lineal		

Químicamente el oro es uno de los metales más inertes, ya que presenta una gran estabilidad y resistencia a la corrosión, siendo resistente a la disolución con ácidos débiles, excepto por los ácidos selénico, y clorhídrico, el cual necesita algún agente oxidante, el uso de ácido nítrico como agente oxidante crea agua regia la cual ataca el oro al realizar la siguiente reacción química (Yannopoulos, 1991).

$$Au + 4 HCl + HNO_3 \rightarrow H[AuCl_4] + 2H_2O + NO$$

5. Minerales de oro

En la naturaleza no hay muchos minerales compuestos de oro con otros metales, esto es debido a que el oro es inerte, los compuestos más frecuentes se dan con otros metales nativos, ejemplo de esto es el compuesto llamado "electrum", el cual se da cuando se presenta un contenido de plata mayor que 20%, existen otras aleaciones con altos porcentajes de oro, aleaciones oro-cobre de las cuales las especies aurocuprido (Cu₃Au) y la tetra-aurocuprido (CuAu) son las más comunes (Chryssoulis y McMullen, 2016).

Los llamados telururos son los minerales más comunes siendo la aurostibita (AuSb₂) el mineral más común, seguido de la calaverita (AuTe₂) y la silvanita ((Ag, Au)Te₂). Otros grupos de elementos con el cual se encuentran compuestos con contenido de oro es el de los platinos, siendo la especie maldonita (Au₂Bi) la especie más común de este grupo, existen otros grupos que contienen oro en su estructura, como lo son los sulfuros y los silicatos (Tabla 4).

Tabla 4. Minerales de oro (Chryssoulis y McMullen, 2016).

Grupo de minerales	Formula
Elementos nativos, aleaciones y compuestos	
metálicos	
Oro nativo	Au
Electrum	(Au, Ag)
Porpezita	(Au, Pd)
Rodita	(Au, Rh)
Oro Iridio	(Au, Ir)
Oro platino	(Au, Pt)
Amalga Oro	(Au, Ag) Hg
Weishanita	$(Au, Ag)_3Hg_2$
Hunchinita	Au2Pb
Bogdanovita	$Au_5(Cu, Fe)_3(Te, Pb)_2$
Bezsmertnovita	Au ₄ Cu (Te, Pb)
Sulfuros / Selenita	
Uytenbogaardtita	Ag_3AuS_2
Fischesserita	Ag_3AuSe_2
Petrovskaita	AuAg (S, Se)
Telururo s	3 (· · ·)
Krennerita	$(Au, Ag) Te_2$
Muthmannita	(Au, Ag) Te
Petzita	Ag_3AuTe_2
Kostovita	$CuAuTe_4$
Montbrayita	$(AuSb)_2Te_3$
Nagyagite	[Pb (Pb, Sb) S ₂] [Au, Te]
Silicatos/Otros	, . , <u>-</u> - , <u>-</u>
Clorita	$(Mg, Al, Fe)_{12}[(Si, Al)_8O_{20}](OH)_{16}$
Auroantimonate	$AuSbO_3$

El oro puede encontrarse como solución sólida en otros minerales, este término se refiere al oro que se encuentra distribuido atómicamente en la estructura cristalina de algunos minerales de sulfuro, como la pirita (FeS₂) y la arsenopirita (FeAsS).

Cook y Chryssoulis (1990) reportan que la solución sólida de oro tiende a concentrarse en arsenopirita, con un máximo de 17,000 ppm, teniendo una mayor concentración en granos menores que 20 µm, dificultando la liberación del mineral.

Por otro lado, la pirita al ser el mineral de sulfuro más abundante se convierte en el mineral portador con concentraciones importantes de oro, llegando a 8,800 ppm, otros minerales con concentraciones importantes son, lollingita (FeAs₂), enargita (Cu₃AsS₄) y tennantita (Cu₁₂As₄S₁₃).

Otra forma donde se puede encontrar oro en otros minerales es el oro coloidal, este describe las inclusiones de oro de tamaño submicrónico en minerales de sulfuro. Dichas inclusiones tienen un tamaño de 5 a 500 nanómetros, lo que ocasiona que no puedan ser detectadas mediante microscopia electrónica de barrido (MEB), pero pueden ser detectadas mediante microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (MET).

El oro coloidal se puede encontrar principalmente en la pirita llegando a tener hasta 15,500 ppm, otros minerales que tienen concentraciones importantes son la tetraedrita ((Cu,Fe)₁₂Sb₄S₁₃) con una concentración de 520 ppm y la enargita (Cu₃AsS₄) llegando a tener 170 ppm. Cabe mencionar que el oro coloidal es más reactivo que los granos de oro más gruesos, esto es debido a su área específica, es decir, relación entre superficie y el volumen.

El oro superficial se refiere al oro que se encuentra en la superficie de partículas minerales, este fenómeno se da como resultado de la sorción, deposición reductiva, o precipitación a partir de soluciones que contienen oro, el mejor ejemplo, es el oro adsorbido resultado del fenómeno preg-robbing, por materia carbonosa o el mineral cargado en carbón activado.

6. Metalurgia del oro

6.1. Concentración de oro

El primer paso en el procesamiento de minerales de oro es la conmimución, esta etapa es necesaria para la liberación física del oro presente en minerales auríferos, y otros metales de importancia económica, el grado de la conmimución depende de varios factores, como tamaño de liberación de partícula del mineral de interés, naturaleza de los minerales de ganga, método o métodos que se aplicarán para la recuperación de oro, el tamaño de partícula óptimo

esta dictado por elementos económicos, como, porcentaje de recuperación de oro, costos de procesamiento, así como también los requerimientos de fluidización, permeabilidad, eficiencia de separación de los sólidos y líquidos (Marsden y House, 2006).

Yannopoulos (1991) menciona que para obtener una recuperación aceptable de oro (más de 88%), del 65 al 75% del mineral se muele a un tamaño de partícula menor a malla -200 (74 µm), a este tamaño el mineral se puede pasar directamente a lixiviación con cianuro, este tamaño de malla puede variar al encontrarse con minerales refractarios, los cuales requieren una molienda más fina o un pretratamiento antes de la lixiviación.

Al llevar a cabo la conmimución es recomendable recuperar la mayor cantidad de oro mediante concentración gravimétrica cuando el oro esta libre, en la cual se aprovecha la diferencia de densidad del oro y la de los minerales de ganga, este tipo de concentración se utiliza cuando se tiene el denominado "oro grueso", donde los granos de oro varían de 50 µm a 2 cm, Esta concentración se puede realizar con el uso de varios equipos, jigs, concentrador en espiral, mesas vibratorias, y concentradores centrífugos como Knelson o Falcon (Marsden y House, 2006).

Yannopoulos (1991) reporta que el usar concentración gravimétrica antes de pasar a un proceso de lixiviación tiene las siguientes ventajas:

- Menor tiempo de lixiviación, ya que se evita el tiempo excesivo de disolución de los granos gruesos de oro.
- Recuperación de granos recubiertos que pueden desacelerar la disolución en lixiviación.
- Ahorro en consumo de reactivos, debido a la recuperación de granos gruesos de oro previo a la lixiviación.

6.2. Lixiviación

La mayoría de los procesos metalúrgicos para la recuperación de oro y plata utilizan técnicas hidrometalúrgicas, estas son reacciones que se utilizan para extraer, y purificar metales en sistemas acuosos, estas técnicas incluyen, lixiviación, purificación, concentración de la solución, y la recuperación del metal de interés (Marsden y House, 2006).

La lixiviación se puede definir como el ataque químico de una determinada materia prima (minerales, concentrados minerales, chatarra, etc.) para disolver algún metal valioso utilizando reactivos, ácidos o básicos, en medio reductor u oxidante, con el uso de complejantes que permitan la formación de complejos estables en la solución acuosa (Ballester et al., 2003).

En algunos casos es necesario realizar un tratamiento del mineral antes de la lixiviación esto para crear una especie química más reactiva (Ballester et al., 2003), los tratamientos más comunes son los procesos oxidantes, estos se aplican cuando se tienen la presencia de, sulfuros, carbón, y telururos, los cuales pueden ocasionar una baja o económicamente inaceptable recuperación de oro durante la lixiviación (Marsden y House, 2006).

Estos tratamientos pueden ser:

- Tostación. Es el tratamiento más común, también llamado oxidación a alta temperatura, su objetivo es la liberación de las partículas de oro encapsuladas o adheridas a sulfuros, arsenopiritas o carbón, así como la destrucción de material carbonoso y cianicidas (Yannopoulos, 1991).
- Oxidación a baja presión. Consiste en aplicar oxígeno a la solución en condiciones ambientales para oxidar o pasivar las superficies de algunos minerales sulfurados, como pirrotita y marcasita. No se recomienda para tratamiento donde el oro se encuentre asociado a los sulfuros debido a que solo es capaz de oxidar superficialmente los sulfuros (Marsden y House, 2006).
- Oxidación a alta presión. Puede aplicarse en medio ácido o medio alcalino en condiciones de temperatura y presión altas, se lleva a cabo en autoclaves, los cuales son equipos que soportan estas condiciones. Si se tiene más de 4% de azufre se puede utilizar este contenido como fuente total de calor, si se tiene menos de 4% es necesario añadir calor en forma de vapor para lograr una oxidación (Marsden y House, 2006).
- Oxidación biológica. Es una alternativa a la tostación y oxidación a presión, se utilizan microorganismos (Thiobacillus Ferrooxidans) para degradar azufre de minerales como pirita y arsenopirita, liberando las partículas de oro encapsuladas en dichos minerales (Yannopoulos, 1991).

Posterior a los tratamientos mencionados, se pasa a poner en contacto el mineral con el lixiviante para comenzar el proceso, se puede dividir en dos tipos de, lixiviación estática y lixiviación dinámica.

Cuando los yacimientos de oro presentan bajo tonelaje o baja ley, se deben de utilizar métodos de procesamiento con un bajo costo tanto en operación e inversión de capital. Una alternativa es la lixiviación estática, ya que permite omitir costos de molienda y la separación de sólido-líquido, en dicho proceso, la solución lixiviante percola a través del mineral previamente triturado, el cual permanece inmóvil durante todo el proceso de recuperación del mineral (Yannopoulos, 1991).

Otra técnica es la lixiviación in situ, en la cual la disolución de los metales ocurre directamente en el yacimiento, es decir, no es necesario realizar la extracción de mineral. Este proceso consiste en inyectar la solución lixiviante en el depósito mineral la cual, una vez que la solución lixiviante presenta metales disueltos (solución cargada) esta se recupera mediante pozos y es transportada a la planta de tratamiento para la recuperación de contenido metálico, como se muestra en la Figura 9.

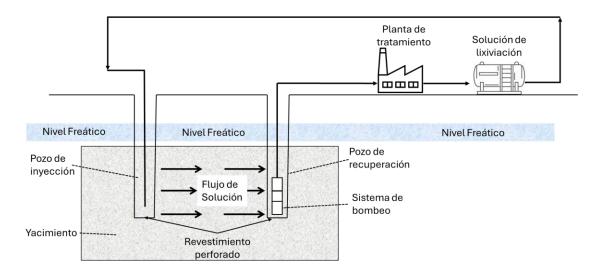


Figura 9. Método de lixiviación in situ en yacimiento subterráneo (Ballester et al., 2003). Para la aplicación de este método, se requiere conocer las características del yacimiento mineral ya que debe encontrarse entre capas impermeables, además el depósito mineral debe estar por debajo del nivel freático, para impedir la percolación de la solución al nivel freático y así evitar impactos negativos al ambiente (Ballester et al., 2003).

Otra técnica es la lixiviación en pilas, en este proceso el mineral extraído de mina es triturado y luego se coloca en plataformas impermeables, donde la solución lixiviante es administrada por aspersión o goteo. Esta solución percola a través de la pila del mineral, disolviendo los metales de interés, en este método el mineral debe de tener una buena permeabilidad para permitir la percolación de la solución, si se tiene un problema de permeabilidad se puede aplicar un proceso de aglomeración (Yannopoulos, 1991).

Para la lixiviación en pilas es necesario realizar una preparación del terreno, primero se realiza una inclinación entre 1° y 8° la cual facilita el drenaje, luego, se coloca una capa de arcilla o arena de rio de entre 10-15 cm de espesor, seguida de una geomembrana la cual impide percolación de la solución al suelo, posteriormente se instala una tubería que conduce la solución cargada a canales o pozos para su posterior tratamiento, a continuación, se coloca una nueva capa de arena para evitar daños a la tubería y se coloca una capa mineral de entre 50 a 100 cm, para poder realizar la carga del mineral a lixiviar, quedando un arreglo mostrado en la Figura 10 (Ballester et al., 2003).

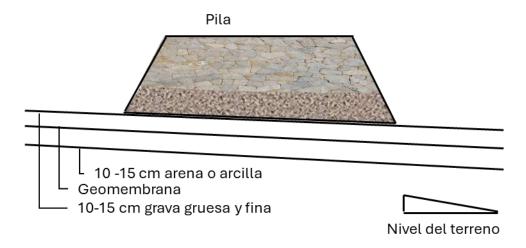


Figura 10. Pila de lixiviación (Ballester et al., 2003).

Además de la lixiviación en pilas, otra técnica es la llamada lixiviación en tanques, en dicho proceso el mineral se coloca en tanques rectangulares, donde es inundado con la solución lixiviante, es común que se realice un proceso contracorriente, en donde la solución lixiviante entra primero en contacto con mineral con poco contenido metálico y conforme su potencial

de lixiviación disminuye se pone en contacto con mineral más rico, como se muestra en la Figura 11 (Ballester et al., 2003)

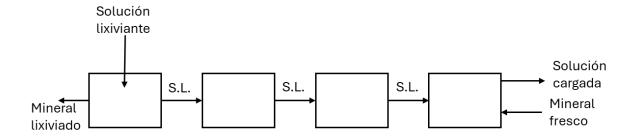


Figura 11. Proceso contracorriente en lixiviación en estanques (Ballester et al., 2003).

Por otra parte, en la lixiviación dinámica o por agitación, en este proceso tanto la solución lixiviante como el mineral se mantienen en movimiento, por lo que es necesario realizar un proceso de molienda para tener un tamaño de partícula pequeño (~74 µm) para facilitar la suspensión de la pulpa, esta técnica es usada cuando se tienen yacimientos con alta ley, esto para compensar los costos que se generan en el proceso de molienda y agitación (Uceda, 2016).

Existen dos tipos de agitación en la lixiviación, neumática y mecánica, la agitación neumática, Figura 12a, se produce por la inyección de aire comprimido en tanques con fondo cónico llamados tanques "Pachuca" (Ballester et al., 2003), cuyo diseño tiene la función de canalizar la solución de los sólidos a la entrada del aire, favoreciendo la suspensión del mineral.

Por otro lado, la lixiviación mecánica se clasifica en baja y alta velocidad, la primera de estas se aplica cuando la disolución del metal no mejora con un mezclado más intenso, para realizar la agitación se utilizan paletas o rastrillos los cuales mantienen la pulpa en suspensión, Figura 12b, mientras que los agitadores de alta velocidad usan bombas que mantienen en agitación la pulpa, se utilizan cuando la tasa de lixiviación está limitada por difusión de los reactivos a la superficie del mineral (Uceda, 2016).

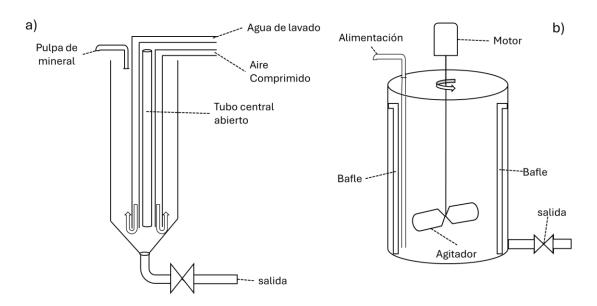


Figura 12. Tanques de agitación.

6.3. Cianuro

El cianuro (CN⁻) es un anión con carga singular consta de un átomo de carbono y un átomo de nitrógeno, unidos con un triple enlace (ICMI, 2021), comercialmente se puede encontrar como sal de cianuro, ya sea de sodio, potasio, o calcio, las cuales se ionizan en agua, generando la siguiente reacción.

$$NaCN = Na^+ + CN^-$$

Es el agente lixiviante más utilizado en el mundo ya que se puede considerar un solvente universal para el oro, el uso del cianuro comienza en 1783 cuando Scheele identificó la solubilidad del oro en soluciones cianuradas, fue hasta 1846 cuando Elsner describió la reacción química de la disolución del oro con cianuro y el papel del oxígeno en dicha reacción.

$$2Au + 4NaCN + O + H2O = 2NaAu(CN)2 + 2NaOH$$

En 1887 MacArthur y los hermanos Forrest patentaron el proceso de cianuración el cual sigue en vigencia, fue en 1889 cuando en Nueva Zelanda se desarrolló industrialmente y a México llego en 1900 en el proyecto minero El oro (Marsden y House, 2006). La popularidad del uso del cianuro se da debido a la alta recuperación aproximadamente 90% a comparación de la amalgamación la cual ronda el 60%, además de su bajo costo y facilidad de operación en comparación a la cloración que requiere mayores controles y cuidados (Yannopoulos, 1991).

El cianuro libre (HCN, CN⁻) forma complejos con metales, especialmente con los metales de transición, formando la siguiente reacción química.

$$M^{x+} + y CN^{-} \rightarrow M (CN)_{y}^{(y-x)-}$$

Si se llega a la hidrolisis de este ion, se forma ácido cianhídrico (HCN) e hidróxidos (OH⁻) este ácido tiene una presión de vapor de 100 kPa a una temperatura de 26 °C, lo cual ocasiona una pérdida de cianuro en la solución (Marsden y House, 2006).

En el diagrama de distribución de especies para el CN⁻-H₂O (Figura 13), se puede observar en qué valor de pH predominan las especies de cianuro libre, en este caso se puede observar que a un pH mayor que 9.3 predomina el CN⁻, mientras que a un pH menor a 8.3 predomina el HCN.

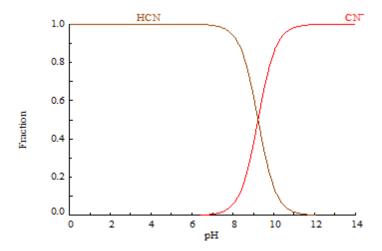


Figura 13. Diagrama de predominancias de especies HCN-CN (Puigdomenech, 2004). Para conocer el sistema oxido-reducción durante la dilución del oro en una solución cianurada es necesario elaborar un diagrama Eh-pH, donde se predice termodinámicamente la predominancia de especies químicas Au-CN⁻ en medio acuoso variando el potencial redox y el pH, Figura 14.

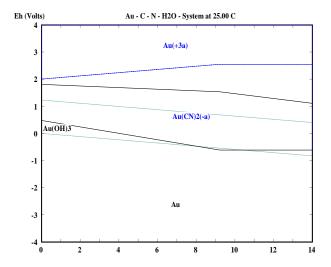


Figura 14. Diagrama Eh-pH del sistema Au-CN (Outotec, 2006)

En este diagrama se puede observar que el complejo oro cianuro está presente en todo el intervalo de pH del sistema (de 0 a 14), sin embargo, el uso del cianuro está limitado a pH alcalino con la finalidad de evitar la formación del HCN, este complejo es peligroso para el ambiente y la salud de la personas y está presente a valores de pH menores que 9 (Figura 13), por lo tanto, se debe de fijar el pH a valores mayores que 10 con la finalidad de promover la estabilidad de cianuro como CN⁻ durante la lixiviación del oro con la finalidad de promover la formación del complejo Au(CN)₂- en presencia de oxígeno como agente oxidante.

En el proceso de cianuración, la reacción de Elsner se descompone en dos semirreacciones, en la parte anódica el oro metálico se oxida de Au a Au⁺ y de forma simultánea forma el complejo Au(CN)₂⁻, como se observa en las siguientes reacciones.

$$Au \rightarrow Au^{+} + e^{-}$$

$$Au + 2CN^{-} \leftrightarrow Au(CN)_{2}^{-}$$

Mientras que en la parte catódica, el electrón liberado anteriormente es captado por el agente oxidante, donde el oxígeno atmosférico puede reducirse siguiendo dos vías:

$$O_2 + 2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2O_2 + 2OH^-$$

 $\frac{1}{2} O_2 + 2H_2O + 2e^- \rightarrow OH^-$.

Como se puede observar en las reacciones anteriores, los oxidantes son una parte fundamental para la lixiviación de oro, para el cianuro el uso del oxígeno atmosférico da buenos resultados permitiendo un ahorro en reactivos.

La velocidad en la que se dan estas reacciones está relacionada con la presión de oxígeno y de la concentración de cianuro (Yannopoulos, 1991) indica que a una presión de 3.4 atm la velocidad de disolución decrece al aumentar la concentración de NaCN, mientras que a 7.8 atm se observa el efecto contrario en la Figura 15, es decir, el oxígeno no afecta la disolución de oro, mientras que para altas concentraciones la velocidad de reacción depende de la presión del oxígeno.

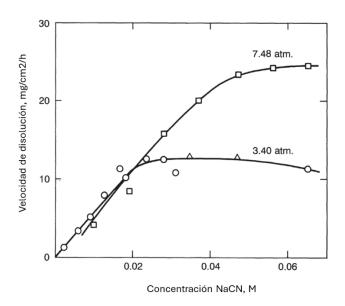


Figura 15. Velocidades de disolución de plata a diferentes presiones de oxígeno en función de la concentración de NaCN (Yannopoulos, 1991).

Cabe mencionar que el oxígeno atmosférico tiene una solubilidad limitada a la altitud, temperatura, tipo e intensidad de agitación, y la fuerza iónica de la solución, para concentraciones mayores de 0.05 g/L (50 ppm) de CN- la velocidad de disolución es controlada por una concentración de oxígeno constante.

La concentración de oxígeno se ve afectada cuando las reacciones de disolución avanzan y no se repone con la suficiente rapidez debido a la viscosidad de la solución y a una aireación inadecuada, provocando que la velocidad de lixiviación disminuya, ralentizando los procesos y limitando la cantidad de oro recuperado.

Un agente oxidante alternativo al oxígeno es el peróxido de hidrógeno (H₂O₂), aunque este descrito como un cianicida, tiene la ventaja que su descomposición solo produce oxígeno y agua, es importante controlar la concentración de peróxido, ya que a concentraciones mayores a 0.01 M disminuye la concentración de cianuro.

Mientras que para concentraciones altas de cianuro la disolución de oro con peróxido se ve afectada, probablemente debido a la formación de especies pasivantes que inhiben la reacción, el uso de peróxido se debe de realizar en valores de pH inferiores a 10.5, ya que a concentraciones mayores la velocidad de disolución del oro con cianuro y peróxido es menor que la cianuración convencional (Guzman et al., 1999).

6.4 Regulación del cianuro e impactos en la salud

La peligrosidad del cianuro radica en su capacidad para unirse al hierro en la sangre, formando complejos que inhiben varias enzimas, siendo la citocromo c oxidasa la principal afectada, esta enzima es la responsable de catalizar la última etapa de la respiración celular, en la que se activa y reduce el O₂ a H₂O, en otras palabras, la intoxicación por cianuro puede provocar depresión respiratoria y disminuir la capacidad de la sangre para transportar oxígeno (Alvillo-Rivera et al., 2021).

Además, estudios realizados en animales han mostrado que el cianuro puede causar toxicidad fetal y defectos en el desarrollo prenatal (Ramírez, 2010).

- **Encefalocele.** Malformación en la que una porción del cerebro o de las meninges que salen del cráneo (Fenichel, 2007).
- Exencefalia. Malformación caracterizada por ausencia de bóveda craneal y exposición del cerebro (Rousseaux y Bolon, 2018)
- **Desarrollo anormal de los arcos costales.** Malformación en la que las costillas no se forman de manera simétrica y ordenada durante el embarazo, lo cual puede dar lugar a costillas faltantes, adicionales, fusionadas, o malformadas (Ramírez, 2010).

La dosis letal de cianuro libre cuando se ingiere o inhala es de 1-3 mg de cianuro libre por cada kilo de masa corporal, y de 100 mg por cada kilo de masa corporal cuando se absorbe a través de la piel, mientras que con una concentración de 100 a 300 mg/L de HCN produce la

muerte en un lapso de 10 a 60 minutos, y una dosis de 2000 mg/L puede causar la muerte en menos de 1 minuto (NJHealth, 2011).

La Administración de Seguridad y Salud Ocupacional de los Estados Unidos (OSHA por sus siglas en inglés) permite una exposición a HCN de entre 10 y 11 mg/m³ en el aire durante una jornada de 8 horas diarias de trabajo, mientras que la Agencia de Protección Ambiental (EPA) establece el límite máximo permisible (LMP) para el cianuro libre en 70 μg/L para el agua potable y de 50 μg/L para cuerpos de agua dulce (NJHealth, 2011).

En México la NOM-001-SEMARNAT-2021 tiene 1 μ g/L como LMP en cuerpos de agua dulce, mientras que para las zonas marinas el LMP es de 2 μ g/L, en caso de riego de áreas verdes es de 2 μ g/L y para riegos en suelos kársticos es de 1 μ g/L (SEMARNAT, 2021).

Mientras que la NOM-127-SSA1-2021 permite 70 μg/L como cianuro total en el agua potable y propone la oxidación química, osmosis inversa y electrodiálisis como tratamiento para potabilizar el agua que presente cianuro (SSA, 2021).

6.5 Reactivos alternativos al cianuro

Los efectos negativos al ambiente por el uso del cianuro si no son tratados adecuadamente, así como el aumento de los minerales refractarios del oro, han ocasionado que se investiguen alternativas al uso del cianuro, desde el año 1995 se han estudiado a nivel laboratorio diversas alternativas, algunas de ellas se muestran en la Tabla 5, destacando el tiosulfato, tiourea, haluros, cloración, tiocianato, y glicina (Aylmore, 2016).

Tabla 5. Lixiviantes alternativos al cianuro (Syed, 2012).

Reactivos	Reactivos
Tiosulfato	Agua Regia
Cloruro-hipoclorito	Tiourea
Ozono-cloruro acuoso	Tiocianato
Haluros	Bromo
Tiourea-tiosulfato	Amoniaco
Cloruro férrico	Yodo
Sulfuro de sodio	Alfa-hidroxinitrilos
Malononitrilos	Cianoformo alcalino
Polisulfuro alcalino	Ácidos orgánicos naturales
Cloración a alta temperatura	Bromo/bromuro
Glicina	Nitrito

Haluros

La disolución de oro utilizando cloro como agente lixiviante se da en dos reacciones, la primera etapa se forma en la superficie, donde se da la formación de Au⁺ posteriormente se forma el complejo AuCl₂⁻, los cuales se oxidan a AuCl₄⁻.

$$Au + Cl^- \leftrightarrow AuCl + e^-$$

$$AuCl_2^- + 2Cl^- \leftrightarrow AuCl_4^- + 3e^-$$

A valores de pH menores que 1.5 y una temperatura entre 50 y 70 °C se alcanzan recuperaciones del 99% en plantas a pequeña y mediana escala, las desventajas de este proceso es que en minerales con contenidos de plata y plomo se forman capas de cloruro insolubles sobre la superficie del oro, lo cual baja el rendimiento de recuperación del oro. Otra desventaja es la alta corrosión por la solución de cloro y la generación de cloro gaseoso, altamente venenoso (Gökelma et al., 2016).

Otros haluros reconocidos como disolvente del oro es el bromo, tiene una extracción rápida y no es tóxico, por su parte el yodo también disuelve el oro de manera más rápida que el cianuro, generando el complejo AuI₄- el cual es el complejo más estable entre los haluros.

$$Au + 4Br^{--} \leftrightarrow AuBr_4^- + 3e^-$$

$$AuCl_2^- + 2Cl^- \leftrightarrow AuI_4^- + 3e^-$$

Debido al alto costo y el gran consumo estos reactivos no se han utilizado industrialmente (Syed, 2012).

Tiosulfato

Otro agente lixiviante del oro es el ion tiosulfato (S₂O₃²⁻), es una alternativa potencial al cianuro, debido a sus bajos impactos ambientales y su alta eficiencia en la disolución del oro, esta disolución se logra manteniendo concentraciones adecuadas de amoniaco, tiosulfato, y oxígeno o cobre como oxidante, se debe realizar en valores de pH superiores que 8.5.

$$4 \text{ Au} + 8 \text{ S}_2 \text{O}_3^{2-} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2 \text{O} \leftrightarrow 4 \left[\text{Au}(\text{S}_2 \text{O}_3)_2 \right]^{3-} + 4\text{OH}^{-}$$

Esta alternativa tiene la desventaja del alto consumo de reactivos y se continúa investigando un método adecuado para la recuperación de oro después de la lixiviación (Aylmore y Muir, 2001).

Tiourea

La tiourea (SC(NH₂)₂) es otro reactivo alternativo al cianuro, presenta una toxicidad mucho menor y utiliza como agente oxidante a los iones de Fe³⁺ o Cu²⁺, se tiene una cinética más rápida durante la lixiviación de oro (Li y and Miller, 2006).

$$Au + 2CS(NH_2)_2 \leftrightarrow Au (CS(NH_2)_2)_2^+ + e^-$$

Rubio (2023) reporta que en condiciones de laboratorio se puede lograr una recuperación del 99.9% trabajando a un valor de pH 1, 5 g/L de tiourea, 60 g/L de mineral en 45 minutos de procesamiento, es recomendable usar algún reactivo complementario, como el oxalato, para formar complejos de hierro y cobre, esto para disminuir la formación de complejos tioureahierro y tiourea-cobre por lo tanto se promueve una mayor cantidad de tiourea libre por consiguiente una mayor recuperación de oro (Calla-Choque y Lapidus, 2020).

Para catalizar la disolución de oro es recomendable utilizar la oxidación ácida tipo Fenton, en esta oxidación el peróxido (H_2O_2) puede reaccionar con Fe^{2+} para producir varias especies reactivas de oxígeno como radicales hidróxido (OH^-), radicales superóxidos (O_2^-), hidroperóxido (HO_2) y oxígeno singlete (IO_2), estos radicales tienen mayor potencial de oxidación que el del Fe^{3+} (Hou et al., 2024).

La tiourea tiene la desventaja del alto costo de este reactivo, también su alta velocidad de oxidación si no se cuidan los valores de pH y potencial que ocasionan un alto consumo de tiourea, por otra parte la tiourea está catalogada como una sustancia probablemente cancerígena para los humanos por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA, 2022).

El departamento de salud de Nueva Jersey menciona otros efectos a largo plazo por la exposición de tiourea como el daño a la medula ósea, causando anemia, disminución a la resistencia a infecciones, disminución de coagulación, hemorragias, y propensión a las contusiones, también puede causar alergias. Se recomienda el uso de guantes y ropa de

protección para evitar el contacto de la piel así como el uso de protección para los ojos (NJHealth, 2002).

En la Tabla 6 se presenta una comparativa entre los diferentes reactivos para la recuperación de oro.

Tabla 6. Comparación de diferentes reactivos utilizados en la recuperación de oro (Gökelma et al., 2016).

Reactivo	Toxicidad	Ventajas	Desventajas
Cianuro	Muy alto	Alta selectividad por el oro	Impactos ambientales, tiempos prolongados de lixiviación.
Cloro	Medio	Alta velocidad de disolución Buena eficiencia	No hay aplicaciones factibles a gran escala Altas temperaturas
Bromo y Yodo	Bajo	Alta velocidad de disolución	Alto costo de reactivos No hay aplicaciones factibles a gran escala
Mercurio	Muy alto	Alta afinidad por oro metálico Aplicación sencilla y rápida	Baja eficiencia Difícil recuperación de reactivo Uso restringido Alto costo
Tiosulfato	Medio	Reactivo barato	Alto consumo de reactivo
Tiourea	Medio	Alta velocidad de disolución	Disolución de metales pesados además del oro y alto consumo de reactivos

6.6 Recuperación de oro de la solución cargada

Concluido el proceso de lixiviación del oro, se obtienen soluciones conocidas como soluciones cargadas o preñadas, es decir, soluciones que contienen oro disuelto con otros metales. En el caso de la lixiviación en agitación, estas soluciones presentan concentraciones que van entre 2 a 15 ppm de oro, mientras que en el proceso de lixiviación en pilas, las concentraciones alcanzan 1 ppm de oro aproximadamente (Yannopoulos, 1991).

La recuperación del oro contenido en estas soluciones puede llevarse a cabo mediante diversos métodos:

- Cementación con zinc (Merrill-Crowe)
- Adsorción con carbón activado

- Intercambio iónico/ extracción por solventes
- Electrorecuperación

Cementación con zinc (Merrill-Crowe)

Este proceso fue introducido a finales del siglo XIX ha sido ampliamente utilizado para la recuperación de oro y plata en diversas operaciones mineras a nivel mundial. La cementación con polvo de zinc es una reacción oxido-reducción en la que los iones del complejo oro-cianuro (AuCN₂-) son desplazados por el zinc metálico, por lo que actúa como agente reductor. Los productos de la reacción se liberan de la superficie del zinc y se dispersan en la solución (Marsden y House, 2006).

$$2Au (CN)_{2}^{-} + Zn + 4CN^{-} \leftrightarrow 2Au + 4CN^{-} + Zn (CN)_{4}^{2}$$

Es importante considerar la presencia de oxígeno disuelto en la solución, ya que puede provocar la oxidación del zinc, generando reacciones secundarias no deseadas que incrementan el consumo del zinc.

$$Zn + 4CN^- + 2H_2O \leftrightarrow Zn(CN)_4^{2-} + 2OH^- + H_2$$

$$2Zn + O_2 + 8CN^- + 2H_2O \leftrightarrow 2Zn(CN)_4^{2-} + 4OH^-$$

Estas reacciones secundarias pueden llegar a requerir un exceso de zinc de entre 5 y 30 veces el requisito estequiométrico, por esta razón, el proceso incluye una etapa de desaireación previa a la cementación.

Este proceso conlleva los siguientes pasos:

- a. Clarificación de la solución cargada
- b. Desaireación (eliminación de oxígeno disuelto)
- c. Adición de polvo de zinc y sales de plomo como catalizador
- d. Recuperación del precipitado.

Adsorción con carbón activado

El uso del carbón activado surge como una alternativa al proceso Merril-Crowe en la época de posguerra en estados unidos, aunque la primera planta moderna en utilizar un proceso de carbón en pulpa (CIP) se inauguró en 1975 en Australia para procesar jales mineros con valores de 6 g/t de una mina antigua (Staunton, 2016).

El carbón activado se define como una familia de materiales que se caracterizan por su capacidad de adsorción, el material más utilizado es el proveniente de cáscaras de cocos, debido a su dureza y alta densidad, estas cáscaras se deben someter a altas temperaturas (de 800 a 1100 °C) y vapor o dióxido de carbono, este tratamiento genera una estructura porosa y aumenta la superficie del carbón activado (Yannopoulos, 1991).

La recuperación de oro y plata de soluciones cargadas consta de tres operaciones.

- 1. Carga, adsorción de oro de la solución sobre el carbón.
- 2. Elución o extracción, desorción de oro del carbón en una solución más concentrada que la solución madre.
- 3. Producción de oro metálico, electroobtención o cementación de oro a partir de la solución concentrada.

El carbón activado puede emplearse de tres formas principales:

- Carbón en columnas (CIC). En este proceso, la solución cargada fluye en dirección ascendente a través de una serie de columnas que contienen un lecho fluidizado, las cuales pueden ser abiertas o cerradas a presión, este sistema tiene la ventaja que puede procesar soluciones del 2 al 3% de sólidos.
- Carbón en pulpa (CIP). Consiste en la adición de carbón activado granular directamente a la solución lixiviante, industrialmente se utiliza una serie de 5 a 6 tanques donde el carbón y la solución se mueven en contracorriente.
- Carbón en lixiviación (CIL). En este proceso se combinan el proceso de lixiviación y CIP en uno solo, es decir, el carbón se añade durante la lixiviación, lo que permite que el oro se adsorba casi tan rápido como se disuelve, este fenómeno se utiliza cuando hay presencia de minerales carbonáceos en el mineral a lixiviar, ya que estos minerales adsorben el oro evitando su recuperación.

Intercambio iónico/extracción por solventes.

El uso de solventes se da como una alternativa al uso del carbón, ya que estos presentan ventajas como tienen mayor capacidad de carga, son menos propensos a ser contaminados

por compuestos orgánicos y no requieren regeneración térmica, aunque su principal desventaja es el alto costo a comparación del carbón activado (Kotze et al., 2016).

6.7 Comportamiento refractario en la lixiviación con cianuro

El termino refractario se refiere a aquellos minerales cuyas características mineralógicas reducen de manera significativa la eficiencia de los procesos de lixiviación, esto resulta en una baja recuperación de los metales de interés o en un consumo excesivo de cianuro, lo que puede ocasionar que el proceso sea económicamente inviable.

Según Larrabure y Rodríguez-Reyes (2021), los minerales refractarios pueden clasificarse con base en el efecto que provocan ciertas especies, en la superficie o en el interior del mineral que impidan que se lleve a cabo el proceso de lixiviación, en la Figura 16 se observa dicha clasificación, junto con los minerales asociados a cada tipo de comportamiento refractario.

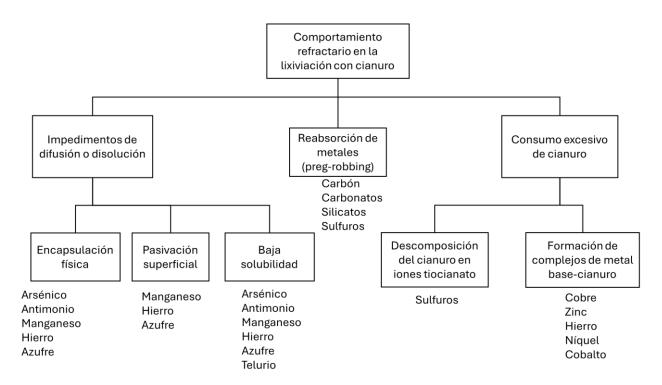


Figura 16. Principales causas del comportamiento refractario durante la lixiviación con cianuro y los elementos asociados con dichas causas (Larrabure y Rodríguez-Reyes, 2021).

Impedimentos de difusión o disolución

El oro y la plata no siempre se encuentran expuestos en la superficie de los minerales de ganga, cuando estos metales están encapsulados la conminución es fundamental para su liberación, sin embargo, alcanzar el tamaño de partícula adecuado no siempre resulta económicamente viable, en estos casos, durante la lixiviación, se espera que el cianuro tenga la capacidad de difundirse a través de la matriz mineral y alcanzar a los metales de interés, esta difusión puede verse afectada si se presentan matrices que limiten o si se forman capas superficiales pasivadoras que actúan como barreras químicas que inhiben el contacto del cianuro con el oro y la plata.

El caso más común son los óxidos y sulfuros de hierro, ya que es común que el oro se encuentre encapsulado físicamente en sulfuros de hierro como la pirita, pirrotita, arsenopirita o en óxidos/hidróxidos como hematita, limonita, y goetita. Además, que un alto contenido de pirita durante la cianuración puede promover la pasivación del oro debido a la disolución de especies de hierro (Larrabure y Rodríguez-Reyes, 2021).

Reabsorción de metales (preg-robbing)

El fenómeno conocido como preg-robbing se refiere a la reabsorción o precipitación del oro desde la solución hacia la superficie del mineral, este fenómeno suele ser asociado a la presencia de materia carbonosa, siendo el carbón amorfo la principal forma de carbono que causa preg-robbing (Ahtiainen et al., 2018).

Existen dos tipos de preg-robbing, el primero denominado reversible ocurre por el intercambio iónico en el complejo $Au(CN)_2$, este tipo de fenómeno tiene ese nombre debido a que puede ser reversible con la adición de carbón activado o por lavado.

El segundo tipo es el irreversible, este fenómeno se considera así debido que a lo largo del tiempo o a las condiciones requeridas para disolver el oro este no se encuentra en la solución, se han estudiado dos mecanismos, el primer mecanismo se da por la falta de cianuro disponible que causa el complejo Au(CN)₂- sea despojado de un radical, formando Au(CN)- lo que ocasiona una lenta redisolución del oro en el sistema. El segundo mecanismo se da por la coprecipitación de oro con complejos metal-cianuro (Goodall et al., 2005).

Además, minerales con presencia de sílice también pueden presentar fenómenos de pregrobbing, dentro de este grupo, las arcillas pueden absorber o adsorber el oro, dependiendo de su naturaleza, las arcillas como la ilita, caolinita y montmorillonita tienden a adsorber el oro, mientras que la bentonita lo absorbe.

La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC por sus siglas en inglés) define la adsorción como un proceso mediante al adsorbato (sustancias disueltas, moléculas de gas o líquidos) se adhiere a la superficie del adsorbente (material sólido al que se adsorbe otra especie en la capa superficial, los mecanismos relacionados con la adsorción superficial, la partición, precipitación superficial y la incorporación estructural (Calvert, 1990).

La adsorción superficial se refiere a la adherencia del adsorbato sobre o en los poros del adsorbente, esta incluye la adsorción física, impulsada por fuerzas de Van der Waals, quimisorción, que implica la formación de complejos, como el intercambio catiónico y iónico. Mientras que la partición se refiere a la distribución de adsorbato entre dos fases (Zhu et al., 2016).

La precipitación superficial implica la formación de precipitados en la superficie de los adsorbentes, es decir, los adsorbentes concentran adsorbatos en su superficie por adsorción/intercambio iónico, para después formar precipitados debido a la sobresaturación de cationes y aniones en la superficie, es el caso de filosilicatos, estos se pueden descomponer en condiciones alcalinas lo cual puede provocar la coprecipitación de oro, hidróxido de magnesio (Mg(OH)₂), e hidróxido férrico (Fe(OH)₃) (Larrabure y Rodríguez-Reyes, 2021).

La incorporación estructural se refiere a la incorporación de iones en la fase sólida de los adsorbentes, por ejemplo, el secuestro de cationes metálicos en la estructura cristalina de los minerales por sustitución isomorfa (Zhu et al., 2016).

Además, se ha estudiado la afinidad de la montmorillonita en la adsorción del cianuro y de metales pesados en el siguiente orden de afinidad, $Cu^{2+} > Pb^{2+} > Cd^{2+} \sim Mn^{2+}$, esta arcilla también es utilizada en la eliminación de residuos radiactivos (Lagaly et al., 2013).

El fenómeno preg-robbing puede mitigarse mediante la adición de carbón activado o agentes complejantes al proceso de lixiviación, para que compitan cinéticamente con los materiales adsorbentes por el oro presente en la solución (Miller et al., 2016).

Consumo excesivo de cianuro

La baja reactividad del oro y la plata ocasiona que los agentes lixiviantes utilizados para su disolución, también disuelvan otros metales presentes en el mineral, esto ocasiona un consumo excesivo de reactivo, disminuyendo su concentración, desacelerando la cinética de disolución y generando soluciones cargadas con otros metales, complicando el proceso de recuperación.

En general los minerales sulfurados presentan un alto grado de solubilidad en soluciones cianuradas, este comportamiento produce la formación de complejos metal-cianuro y la degradación del cianuro en iones tiocianato, reduciendo la eficiencia del proceso.

El cobre es uno de los elementos que más consumen cianuro, minerales como la azurita, malaquita, calcocita, cobre nativo, cuprita, y bornita son de moderada a altamente solubles en soluciones cianuradas, si en un mineral la cantidad de alguna especie de cobre soluble en cianuro supera el 0.5% en peso, el procesamiento mediante lixiviación con cianuro deja de ser económicamente viable, debido a la formación de complejos cobre-cianuro y la degradación de cianuro a iones cianato (OCN⁻) o tiocianato (SCN⁻).

Otro elemento altamente soluble es el zinc, la presencia de esfalerita en lixiviación ocasiona un gran consumo de cianuro y de oxígeno además de que los complejos zinc-cianuro en la solución también perjudica a los procesos de recuperación, ya que es difícil separar los complejos oro-cianuro de otros complejos metal-cianuro, incluyendo zinc.

7 Objetivo

Proponer el proceso de lixiviación con cianuro y tiourea como una alternativa técnica al uso del mercurio para la recuperación de oro y plata en la mina La Camichina, Sinaloa.

Objetivos específicos

- Caracterizar mineralógica y químicamente el mineral proveniente de la mina La Camichina, identificando metales de interés y las especies mineralógicas con comportamiento refractario.
- Evaluar el uso del cianuro y la tiourea como alternativas para la recuperación de oro y plata en el mineral proveniente de la mina La Camichina.
- Analizar el efecto de la relación sólido/líquido sobre el proceso de lixiviación por agitación.
- Evaluar el efecto del peróxido y oxalato en la mejora de la recuperación de oro y plata.

8 Justificación

La minería a pequeña escala y artesanal, representa una fuente importante de ingresos para algunas comunidades rurales, siendo la amalgamación la técnica más utilizada para la recuperación de oro presente en el mineral, lo que convierte a esta actividad en una de las principales fuentes de emisión de mercurio a nivel global, si el mercurio no es manejado de forma controlada. La volatilidad y la persistencia del mercurio en los ecosistemas representan un grave riesgo tanto para la salud humana como para la biodiversidad,

En este contexto, la presente investigación es relevante al proponer alternativas más eficientes y seguras para la recuperación de oro y la plata a condiciones controladas a partir del mineral proveniente de la mina La Camichina, ubicada en el municipio de San Ignacio, Sinaloa, se busca identificar un proceso que maximice la recuperación de estos metales preciosos, además que se reduzca el riesgo ambiental y minimice los riesgos toxicológicos.

9 Metodología

9.1 Recepción de mineral

Para llevar a cabo este proyecto se recibió una muestra de 60 kilos de la mina "La Camichina", para homogenizar la muestra, se utiliza el método de cono y cuarteo manual (Figura 17), donde el mineral es mezclado manualmente con una pala de un extremo a otro, este proceso se llevó a cabo en un total de cinco veces con la finalidad de garantizar un alto grado de homogenización.



Figura 17. Cuarteo de la muestra mineral.

Para la obtención de una muestra representativa se coloca el mineral en el centro de la plancha en forma de pastel y se divide en 4, se eliminan dos extremos, y los dos extremos restantes se vuelven a homogeneizar y se repite el método hasta obtener un total de 10 kg de mineral.

Una vez obtenida la muestra representativa esta se clasifica con tamices Tyler en las siguientes tres fracciones de tamaño, $-\frac{3}{4}$ " (19.05 mm) $/+\frac{3}{8}$ " (0.375 mm) y $-\frac{1}{4}$ " (6.35 mm) $/+\frac{1}{8}$ " (3.35 mm), por otra parte, se obtuvieron 5 kg de mineral los cuales se molieron y clasificaron en los siguientes tamaños de malla, -100 (0.15 mm) /+ 200 (0.074 mm), y - 200/+325 (0.045 mm).

9.2 Caracterización

Para conocer la ley mineral de la muestra representativa de cada fracción, más la muestra del mineral de cabeza se obtiene aproximadamente 200 g de muestra por cada fracción, se

pulverizan a mano utilizando un metate de metal y con mortero de porcelana, hasta obtener el tamaño de partícula menor que 0.074 mm.

9.2.1 Espectrometría por absorción atómica

Para determinar el contenido metálico de las muestras, se realiza por digestión ácida de la muestra representativa de cada fracción mineral, estas fueron tratadas con agua regia, preparada con una proporción volumétrica 2:1 de ácido clorhídrico (HCl) y ácido nítrico (HNO₃), respectivamente, la mezcla se calienta a 250 °C aproximadamente, manteniéndose en agitación constante a 350 rpm sobre una parrilla eléctrica, esto con el fin de evitar la ebullición de la solución, el proceso continua hasta que el volumen se reduce a un tercio del volumen inicial, dejando enfriar a temperatura inicial para su posterior filtrado y aforado a un volumen determinado.

La determinación del contenido metálico tanto en las muestras minerales como en las soluciones cargadas, se realiza mediante espectrometría de absorción atómica (AAS) esta técnica utiliza una fuente de radiación por cada elemento a analizar, un atomizador encargado de generar átomos excitados, un monocromador que permite seleccionar la longitud de onda correspondiente a la radiación característica del elemento; un detector sensible a dicha radiación, y un sistema de procesamiento y salida de la señal gráficamente se pueden observar dichos elementos en la Figura 18.

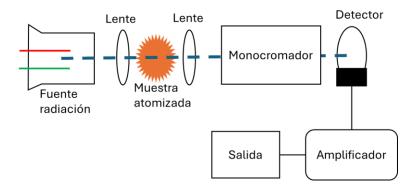


Figura 18. Esquema básico de un espectrómetro de absorción atómica (Gallegos et al., 2012).

En este sistema el haz de luz atraviesa el sistema de atomización, después de pasar por el sistema de atomización pasa por el monocromador, el cual filtra las longitudes de onda no deseadas, permitiendo solo el paso de la longitud de onda relevante para el análisis.

Finalmente, esta radiación llega al detector, donde es medida, procesada, amplificada generando una lectura cuantificable del elemento de interés (Gallegos et al., 2012).

Para la cuantificación de metales de las muestras representativas y de las soluciones cargadas provenientes de la lixiviación se utiliza el espectrómetro modelo "Varían SpectrAA 800-D" del laboratorio de Hidrometalurgia de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa (UAM-I), Figura 19.



Figura 19. Espectrómetro de absorción atómica Varían SpectrAA 800-D.

9.2.2 Microscopia electrónica de barrido (MEB-EDS)

El microscopio electrónico de barrido (MEB) es una herramienta de gran ayuda para la caracterización de diversos materiales, especialmente los minerales. Este equipo utiliza un haz de electrones focalizados que recorren la superficie de la muestra, generando distintas señales que son captadas por varios detectores, dichas señales contienen información detallada sobre la topografía de la superficie analizada.

La resolución del MEB depende del tamaño del haz de electrones, es decir entre más pequeño es el haz de electrones, mayor es la resolución, lo cual permite observar con mayor detalle las características superficiales de las muestras, en general, la resolución de estos equipos se encuentra en un rango de 0.5 a 4 nm.

Una de las principales ventajas del MEB es la capacidad para determinar la composición química y la distribución elemental de la muestra, esto se logra mediante el uso de un detector de rayos X de energía dispersiva (EDS), permitiendo realizar análisis cualitativos y semi cuantitativos con alta precisión (Muñoz, 2022).

Para la caracterización del mineral tanto fresco como lixiviado se utiliza un MEB modelo "Hitachi TM-1000", Figura 20, con tiempo de análisis de alrededor de 30 segundos y voltaje de 15 kV, del laboratorio de Petrografía y Micro termometría del Instituto de Geofísica-UNAM.



Figura 20. Microscopio electrónico de barrido Hitachi TM-1000.

9.2.3 Difracción de rayos X

La técnica de difracción de rayos X (DRX) ocupa un lugar sumamente importante en el campo de la caracterización mineralógica ya que con esta técnica se logra identificar y cuantificar especies minerales como fases cristalinas mixtas, fases amorfas, minerales arcillosos y laminares.

La DRX es un fenómeno de dispersión en el que participan todos los átomos que conforman la muestra irradiada, gracias al ordenamiento periódico de los átomos en una estructura cristalina, los rayos dispersados desde distintos átomos presentan un desfase entre sí, generando interferencia en su trayectoria la cual puede ser constructiva si se cumple la Ley de Bragg.

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta$$

Donde, λ =longitud de onda del haz incidente de rayos X, d=distancia interplanar, θ =ángulo de incidencia medido entre los planos en consideración y el haz incidente. La longitud de onda de los rayos X (λ) es fija, y cada plano de átomos produce un pico de difracción en un ángulo θ especifico, en un difractograma, cada pico corresponde a una familia especifica de

planos atómicos, la posición de cada pico permite calcular la distancia interplanar, mientras que la intensidad está relacionada con la composición química del material y la disposición de los átomos en dichos planos (Tuesta, 2011)

El difractograma para la caracterización de la muestra mineral correspondiente a la fracción – 200 /+ 325 se obtiene en un difractómetro "EMPYREAN" equipado con filtro de Ni, tubo de cobre de foco fino y detector PIXcel3D, Figura 21, del Laboratorio Nacional de Geoquímica y Mineralogía (LANGEM) del Instituto de Geología-UNAM.



Figura 21. Difractómetro EMPYREAN.

9.2.4 Densidad

Para la determinación de la densidad de las fracciones finas, se hace uso de un picnómetro con termómetro (Figura 22), el procedimiento para obtener la densidad se debe obtener lo siguiente, peso de la muestra de mineral, peso picnómetro vacío (Mpv), peso picnómetro con agua (Mpw), peso picnómetro con mineral (Mpss), peso picnómetro + agua + mineral (Mpssw) y densidad (Dw).

Una vez obtenidos los datos anteriores se determina la densidad de mineral (ρ_{solido}) con la expresión.

$$\rho_{s\'olido = \frac{(Mpss - Mpv)(Dw)}{(Mpw - Mpv) - (Mpssw - Mpss)}}$$

Este método permite calcular con precisión la densidad real del mineral, lo cual permite establecer relaciones sólido/líquido, diseño de sistemas de lixiviación, entre otras.



Figura 22. Picnómetro con agua y muestra mineral.

9.3 Lixiviación en columnas

Para el sistema de lixiviación en columnas (Figura 23), se utilizan dos tubos de policloruro de vinilo (PVC) de 4" de diámetro y 50 cm de alto (Figura 24a).



Figura 23. Columnas para lixiviación.

Las columnas cuentan con una reducción del mismo material (Figura 24b), ambas piezas se encuentran conectadas mediante un cople (Figura 24c), entre la conexión tubo-cople se coloca una tela mosquitero de nylon y polyester (Figura 24d) estas tienen la función de filtrar la solución cargada.



Figura 24. Materiales para sistema de lixiviación: a) Tubo 4" PVC b) Cople Reducción de 4" a 2" c) Cople conexión d) tela mosquitera y tela polyester.

Para la distribución de la solución por toda la columna de mineral se construye una regadera, esta se coloca en la parte superior de la columna, en este caso se crea utilizando un envase térmico de poliestireno expandido, con pequeñas perforaciones en su base para la correcta distribución, la columna y el sistema de goteo se conectan con la tapa del envase ya mencionado.

Para la prueba de lixiviación se tiene un flujo continuo de la solución lixiviante (Figura 25), para esto se implementa un sistema de goteo, el cual consta de un garrafón de tereftalato de polietileno (PET) con capacidad de 10 litros y un sistema de venoclisis, el cual consta de un punzón, cámara de goteo, llave reguladora, tubo flexible, goma para inyección, y conector.

Dicho sistema se conecta en la parte inferior del garrafón, la unión se sella con silicón para evitar fugas, una vez conectados ambos materiales se observan de la siguiente manera.



Figura 25. Sistema de goteo.

Condiciones de lixiviación

Para cargar las columnas cada fracción mineral se homogeniza y se colecta una muestra representativa, obteniendo 4.2 kg de las fracciones $-\frac{3}{4}$ "/ $+\frac{3}{8}$ " y $-\frac{1}{4}$ "/ $+\frac{1}{8}$ " respectivamente

Se prepara una solución lixiviante, con 8.4 litros de agua desionizada, cuyo pH se ajusta a 12 mediante la adición de NaOH como agente alcalinizante, posteriormente se le agrega cianuro de sodio (NaCN) como agente lixiviante hasta obtener una concentración final de 925 ppm.

La prueba de lixiviación se lleva a cabo durante un periodo total de 402 horas. A intervalos regulares se extraen alícuotas de 15 mL para su posterior análisis, con el propósito de evaluar la cinética de disolución de los metales valiosos y determinar el consumo de reactivos.

9.4 Lixiviación por agitación

Las pruebas de lixiviación de las fracciones de tamaño de malla -100/+200 y -200/+325, se opta por realizarse en agitación con un agitador orbital, Figura 26a, modelo "SK-300" de la marca Lab. Companion, donde se colocan matraces Erlenmeyer de 250 mL de capacidad, Figura 26b.

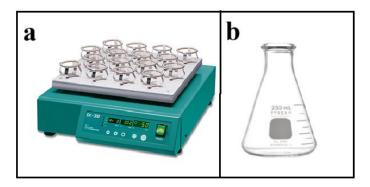


Figura 26. a) Agitador Orbital sk-300, b) Matraz Erlenmeyer de 250 mL.

Para la lixiviación con cianuro se diseñan 3 sistemas para cada fracción mineral, en todos los casos se les ajusta el pH a 10.5 con una solución de hidróxido de sodio (NaOH), y se mantiene constante durante todo el proceso. En la Tabla 7 se muestran las combinaciones de reactivos utilizadas en cada sistema, a una concentración de cianuro de 925 ppm, variando la adición de H_2O_2 a 0.097 M y de $C_2O_4^{2-}$ a 0.0113M, así como la relación sólido/líquido a 50, 100, 150, y 200 g/L.

Tabla 7. Diseño experimental de los sistemas de lixiviación con NaCN.

	Reactivos		
Sistema	CN ⁻	H_2O_2	$C_2O_4^{2-}$
1	X		
2	X	X	
3	X		X

Durante las pruebas de lixiviación se toman alícuotas de las soluciones de cada sistema a lo largo de 48 horas de proceso, esto para monitorear la cinética de disolución de los metales y el consumo del cianuro, los intervalos de muestreo se detallan en la Tabla 8.

Tabla 8. Intervalos de muestreo durante el proceso de lixiviación.

Muestra	Tiempo (h)
1	0
2	2
3	4
4	8
5	16
6	24
7	30
8	36
9	48

Como agente alternativo al cianuro, se emplea tiourea (THU), con el objetivo de evaluar el efecto de la relación sólido/líquido de la fracción mineral -100/+200 en la recuperación de oro y plata, para ello se diseña un sistema experimental (Tabla 9) el cual se le varia la cantidad de mineral a 5, 10, 15 y 20 g en un volumen fijo de 100 mL, el pH se ajusta a 1, con ácido sulfúrico (H₂SO₄) diluido.

Tabla 9. Diseño experimental de los sistemas de lixiviación con Tiourea.

Sistema	Reactivo	Relación S/L	Reactivo oxidante
Sistema	Lixiviante	(g/l)	Reactivo oxidante
	THU	50/100/150/200	H_2O_2
4	0.13 M	30/100/130/200	0.097M

Adicionalmente, para comparar el efecto del peróxido de hidrogeno (H_2O_2) como oxidante y del oxalato $(C_2O_4^{2-})$, como agente complejante junto con tiourea, se diseñaron 4 sistemas de lixiviación adicionales (Tabla 10) con las mismas condiciones de pH del sistema 4.

Tabla 10. Diseño experimental de los sistemas de lixiviación con tiourea para conocer el efecto de reactivos, relación s/l 200 g/L.

	Reactivos		
Ciatama	THU	$C_2O_4^{2-}$	H_2O_2
Sistema	0.13 M	0.0113 M	0.097 M
5	X		
6	X	X	
7	X		X
8	X	X	X

El tiempo total de lixiviación para los sistemas por agitación (4 al 8) es de 8 horas, durante este periodo, se toman alícuotas de la solución con el objetivo de monitorear la cinética de disolución de los metales utilizando a la THU como agente alternativo al cianuro, los intervalos de muestreo se pueden observar en la Tabla 11.

Tabla 11. Intervalos de muestreo durante el proceso de lixiviación.

Tiempo (horas)
0
2
4
6
8

9.5 Consumo de cianuro

Para el cálculo del consumo del cianuro, se determina la concentración de cianuro libre en las alícuotas obtenidas mediante el método volumétrico, esta técnica se basa en la reacción del nitrato de plata con el ion cianuro para formar el complejo plata-cianuro Ag(CN)₂-, de acuerdo con la siguiente reacción.

$$Ag^++2CN^- \longleftrightarrow Ag(CN)_2^-$$

Durante el procedimiento, se titula la solución con alícuotas de nitrato de plata (AgNO₃) a una concentración 0.03 M, previamente, se añade a la solución a titular yoduro de potasio (IK) como indicador, el punto final de la titulación se identifica cuando la solución adquiere una coloración turbia de tono blanco o amarillo opalescente, dicho cambio indica que todo el cianuro libre ha reaccionado, y el exceso de los iones plata reacciona con el indicador para formar yoduro de plata (AgI).

Para una mayor precisión en la determinación del punto final, se utiliza un potenciómetro con electrodo de Ag/AgCl, Figura 27, el cual mide los milivoltios (mV) de la solución durante la titulación. Cuando se agota el cianuro libre, se observa un cambio brusco en la pendiente de la curva mV en función con el volumen de nitrato de plata agregado, lo que permite identificar el punto final (Nava Alonso et al., 2007).



Figura 27. Medidor pH PC700 con electrodo marca OAKTON.

9.6 Filtración

Para el análisis de disolución de metales mediante espectrometría de absorción atómica, es necesario eliminar los sólidos presentes en las soluciones, esto para evitar interferencias en la lectura del equipo. En el caso de las alícuotas obtenidas de la lixiviación en columnas, la filtración se realizó utilizando un sistema compuesto por una jeringa de 5 mL de capacidad y un filtro de jeringa con membrana de 0.22 µm, tal como se muestra en la Figura 28.



Figura 28. Sistema de filtrado de jeringa con filtro de 0.22 μm.

Por otro lado, para las alícuotas obtenidas de las lixiviaciones en agitación, es necesario sedimentar las partículas finas de cada muestra antes de la filtración debido a que su presencia puede obstruir los filtros. Para ello, se utilizó una centrifuga modelo 5702 de la marca

Eppendorf (Figura 29), con capacidad de procesar 4 muestras simultáneamente, la centrifugación se lleva a cabo durante 5 minutos a una velocidad de 4,300 rpm.



Figura 29. Centrifuga modelo 5702 de la marca Eppendorf.

10 Resultados

10.1 Caracterización

La caracterización permite conocer la composición química y mineralógica del mineral, esto da información de los elementos de interés económico, así como de los que pueden interferir en los procesos de lixiviación por su naturaleza refractaria.

10.1.1 Contenido metálico

Para determinar el contenido metálico en las diferentes fracciones del mineral, se realizó un análisis químico por espectroscopia de absorción atómica (AAS), el análisis permite conocer la distribución de la concentración de los elementos en cada una de las fracciones de tamaño, esto es útil para establecer condiciones óptimas de molienda y lixiviación, en la Tabla 12 se presentan los resultados obtenidos para las fracciones minerales estudiadas.

Tabla 12. Leyes minerales por fracción granulométrica.

Fracción (malla)	Cu (%)	Fe (%)	Ag (g/t)	Au (g/t)
$-\frac{3}{4}$ "/+ $\frac{3}{8}$ "	0.0013	1.44	83.10	29.22
-½"/+½"	0.0011	1.44	72.96	39.52
-100/+200	0.0303	0.59	79.752	47.46
-200 /+325	0.1980	1.78	79.39	34.38

De la Tabla 12 se puede observar que tanto el cobre como el oro tienen una mayor presencia en la fracción fina -100/+200, con valores de 0.0303% y 47.468 g/t respectivamente, la presencia de hierro aumenta ligeramente en la fracción - 200/+325 con 1.78%, mientras que en el caso de la plata se mantiene relativamente constante en todas las fracciones de tamaño estudiadas, siendo la fracción más gruesa, -3/4"/+3/8", con mayor contenido metálico con 83.101 g/t.

10.1.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB-EDS)

Se realiza análisis mediante microscopia electrónica de barrido (MEB) y espectroscopia de dispersión de Energía (EDS), esto para observar las fases minerales presentes en las fracciones minerales, -100/+200 y -200/+325 y del mineral lixiviado de la última fracción, este análisis permite observar las texturas superficiales de las partículas y a determinar su composición elemental puntual.

En la fracción -100/+200 se identificaron partículas de hematita (Fe₂O₃) en cristales brillosos con formaciones parecidas a hojas de aproximadamente 6 μm de tamaño (Figura 30a), por otro lado, se encontraron cristales de barita (BaSO₄) de aproximadamente 4 μm, Figura 30b.

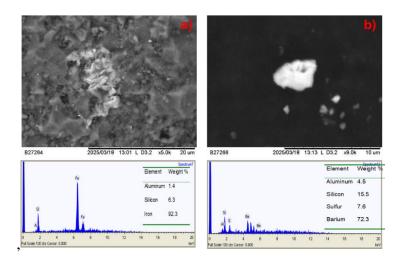


Figura 30. Análisis MEB y EDS; a) hematita; b) Barita. Fraccion -100+200.

En la fracción -200/+325, Figura 31a, se muestra una partícula de titanomagnetita (Fe₃₋ xTi_xO_4), la cual se presenta como una pátina brillosa en un cristal posiblemente ferromagnesiano de aproximadamente 80 μ m, mientras que en la Figura 31b se observan cristales bien formados de cerusita (PbCO₃) con el sistema cristalino ortorrómbico bien definido los cristales varían de 3 a 9 μ m.

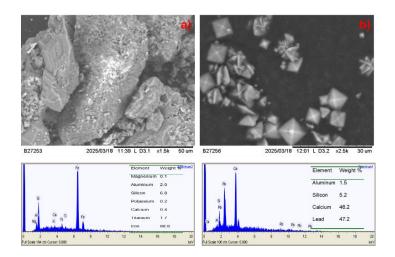


Figura 31. Análisis MEB y EDS; a) Titanomagnetita; b) Cerusita. Fracción -200+325.

Adicionalmente se encontraron partículas de aluminosilicatos de potasio (KAlSi₃O₄), caracterizados por la presencia de aluminio, silicio, oxígeno y potasio (Figura 32a). Finalmente se observa un cristal de oro (Au), Figura 32b, de aproximadamente 5 µm, rodeado de una matriz de aluminosilicato de potasio.

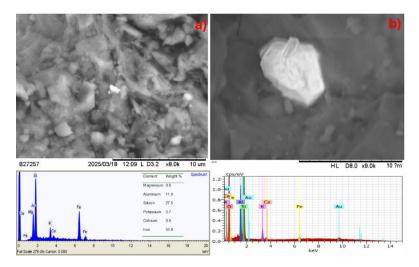


Figura 32. Análisis MEB y EDS; a) aluminosilicatos; b) oro Fracción -200/+325.

La presencia de minerales sulfurados y de los aluminosilicatos es relevante ya que pueden influir negativamente en la lixiviación con cianuro, tanto como en el consumo excesivo de cianuro, efecto preg-robbing o por la creación de capas pasivas superficiales.

10.1.3 Difracción de rayos X

Se realizó el análisis utilizando la técnica de difracción de rayos X (DRX) para identificar las fases cristalinas presentes en el mineral de cabeza.

El análisis DRX, Figura 33, muestra una diversidad mineralógica, siendo la fase dominante cuarzo, con un 57%, acompañado de feldespato potásico (KAlSi₃O₈) con 15% y clinopiroxenos tipo augita/diópsido o similares ((Ca,Mg,Fe)₂(Si,Al)₂O₆) con 8%, además se identificaron filosilicatos probablemente de tipo esméctica o vermiculita con un contenido del 10%, además de montmorillonita.

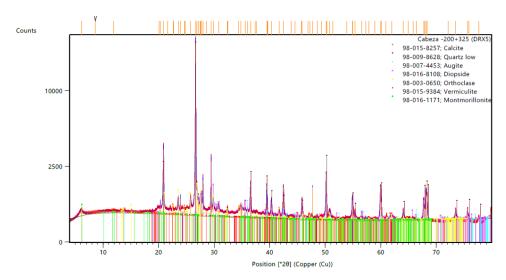


Figura 33. Difractograma del mineral de cabeza.

10.2 Lixiviación en columnas

Para analizar el comportamiento cinético de la recuperación de metales durante la lixiviación de columnas, se elaboran gráficos que muestran el porcentaje de recuperación en cada intervalo de tiempo evaluado, dichos datos son el resultado del análisis químico realizado de las soluciones recolectadas durante el proceso de lixiviación, estos gráficos nos permiten observar cómo varia la recuperación de oro y plata en función del tiempo y del tamaño de partícula.

En la Figura 34a se observa que el oro alcanza una mayor recuperación en la fracción $-\frac{1}{4}$ "/ $+\frac{1}{8}$ " logrando un valor máximo de 28% a las 162 horas, posteriormente, la recuperación disminuye a 21% a las 186 horas, llegando a 24% a las 402 horas, en contraste, la fracción $-\frac{3}{4}$ "/ $+\frac{3}{8}$ " alcanza su recuperación máxima a las 402 horas con 24% de recuperación. Este comportamiento está asociado a la poca liberación del oro presente en el mineral.

En el caso de la plata, Figura 34b, la fracción fina presenta una recuperación inicial de 15% a las 24 horas, seguida de una fuerte disminución hasta 0% en las 48 horas, a partir de ahí, la recuperación se mantiene baja (entre 1% a 5%), hasta alcanzar un segundo pico de 13% a las 402 horas, este comportamiento está asociado al fenómeno preg-robbing por la presencia de montmorillonita la cual tiene alta capacidad de adsorción.

En el caso de la fracción gruesa la recuperación se mantiene baja hasta lograr 8% a las 306 horas, llegando a tener 11.59% de recuperación, este comportamiento está asociado a la presencia de arcillas presentes en el mineral y la baja liberación de plata del mineral de cabeza (Figura 33).

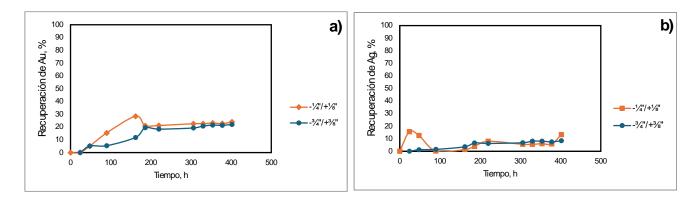


Figura 34. Recuperación, a) de oro; b) plata, en función del tiempo de la lixiviación en columnas.

Para la recuperación de cobre, se tiene un porcentaje menor que 21% en todas las pruebas, estos valores representan menos 2 ppm Cu en solución, siendo la mayor recuperación en la fracción fina, alcanzando un valor máximo de 20% (1.139 ppm) a las 162 horas, el cual decae hasta llegar a una recuperación final de 17.8% (0.897 ppm). Mientras que la fracción gruesa muestra una recuperación inicial de 18% (1.162 ppm), la cual disminuye progresivamente hasta llegar a una recuperación de 13.5% (0.867 ppm) como se puede observar en la Tabla 13.

Para el hierro, ambas fracciones presentan recuperaciones prácticamente nulas (menor que 0.023 % de hierro en solución), sin diferencias significativas, teniendo valores máximos de 0.025% (0.205 ppm) para la fracción fina y 0.0018% (0.126 ppm) para la fracción gruesa.

En ambos casos la presencia de Cu y Fe en las soluciones cianuradas, si bien forman complejos estables con el cianuro por lo que representan iones que consumen cianuro no son responsables del alto consumo de cianuro libre, debido a que estas se encuentran en una concentración menor que 1 ppm.

Tabla 13. Recuperación final en ppm de cobre y hierro para las fracciones $-\frac{3}{4}$ "/ $+\frac{3}{8}$ "y $-\frac{1}{4}$ "/ $+\frac{1}{8}$ ".

Fracción	Cu (ppm	Fe (ppm)
-3/4"/+3/8"	0.867	0.126
-½"/+½"	0.897	0.205

10.2.1 Consumo de cianuro en lixiviación en columnas

Se evalúa el porcentaje del consumo de cianuro durante el proceso de lixiviación en columnas, esto se calculó por el método volumétrico descrito en la Sección 10.5, en la Figura 35 se observa que para ambas fracciones se tiene un porcentaje de consumo del 82%, mientras que la fracción gruesa (-3/4"/+3/8") disminuye lentamente el consumo este se mantiene estable (57.16%) durante las 300 horas posteriores, la fracción fina (-1/4"/+"1/8) tiene una disminución de consumo más rápida esta se mantiene inestable, presentando fluctuaciones durante todo el proceso terminando con 71% de cianuro consumido, el oro y la plata presente en la solución dependen de la cantidad de cianuro libre en el sistema, un consumo mayor que el 60% del cianuro está asociado a la presencia de especies consumidoras de cianuro presente en el mineral en este caso, montmorillonita y .vermiculita que son consumidoras de cianuro libre.

Además se tiene reportado que la presencia de arcillas en minerales con contenido de oro tiene un efecto de preg-robbing lo que hace que el mineral se comporte como un mineral refractario a la lixiviación con cianuro. En el caso de la montmorillonita presenta una afinidad por especies con carga positiva, aunque igual se pueden adsorber especies neutras y aniónicas, como CN-, mediante enlaces de hidrogeno con los grupos silanol y aluminol de los bordes de la superficie, esto ocurre mediante interacciones iones dipolares, formación de complejos y fuerzas Van der Waals (França et al., 2022).

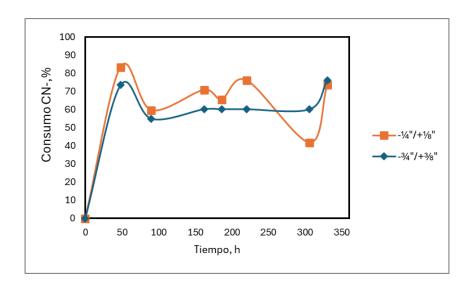


Figura 35. Consumo de CN⁻ (ppm) en función del tiempo (h) para las fracciones $-\frac{3}{4} + \frac{3}{8}$ y $-\frac{1}{4} + \frac{1}{8}$.

En la Tabla 14 se presenta la concentración de CN⁻ (ppm) correspondiente al consumo de CN⁻ en la Figura 35, en dicha tabla se puede observar que la concentración decae hasta 165.21 ppm para ambas fracciones a las 24 horas de inicio la prueba, siendo la fracción gruesa la que mantiene una concentración más estable de 57.16%, mientras que para la fracción fina es más inestable, llegando a tener una concentración de 145.39 ppm de CN- a las 162 horas, lo que indica que a un menor tamaño de partícula se tiene una mayor liberación de especies consumidoras de cianuro.

Tabla 14. Concentración de cianuro libre (ppm) en lixiviación de las fracciones $-\frac{3}{4}$ "/ $+\frac{3}{8}$ "y $-\frac{1}{4}$ "/ $+\frac{1}{8}$ ".

Tiempo	-3/4"/+3/8"	-1/4"/+1/8"
(h)	(ppm)	(ppm)
0	925.00	925.00
24	165.21	165.21
48	224.69	403.26
90	396.51	343.65
162	396.51	145.39
186	396.51	237.91
220	396.51	105.74
306	396.51	264.34

10.3 Lixiviación por agitación

El comportamiento cinético de la recuperación de metales durante la lixiviación en agitación para los sistemas mencionados en la Sección 10.4, se analiza el porcentaje de recuperación en función del tiempo para la lixiviación de oro y plata.

10.3.1 Efecto del H₂O₂ y C₂O₄²⁻ en la cianuración

Para la recuperación de oro y plata se analizan tres sistemas, cianuro (CN⁻), cianuro-peróxido (CN⁻/H₂O₂) y cianuro-oxalato (CN⁻/C₂O₄²⁻), para la fracción granulométrica -100/+200, utilizando una relación s/l de 150 g/L, en la Figura 36a, se observa que, para el oro, la recuperación es muy similar entre el sistema CN⁻ (37.8%) y el sistema CN⁻/H₂O₂ (36.7%), en contraste, el sistema CN⁻/C₂O₄²⁻ mostró una recuperación más baja e inestable, presentando una caída notable a las 31 horas (7%) para alcanzar una recuperación máxima de 28.9% a las 48 horas.

Se muestra el mismo comportamiento para la recuperación de plata, Figura 36b, llegando a tener recuperaciones similares para los 3 sistemas, los sistemas CN⁻ y CN⁻/H₂O₂ con 36.7% de Ag en solución, mientras que el sistema CN⁻/C₂O₄²⁻ una recuperación ligeramente menor (34.8%).

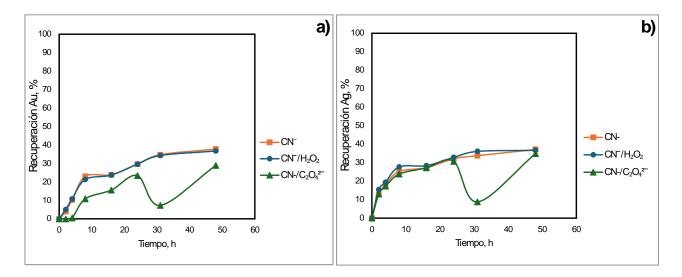


Figura 36. Recuperación, a) oro; b) plata. En función del tiempo, utilizando diferentes sistemas lixiviantes: CN⁻, CN⁻/H₂O₂ y CN⁻/C₂O₄²⁻. -100/+200, 150 g/l.

Como se mencionó anteriormente el sistema CN⁻/C₂O₄²⁻ presenta una caída tanto en la recuperación de oro como de plata, esto puede ser debido a la coprecipitación por hierro

(Fe(C₂O₄)), ya que la curva de recuperación de hierro en este sistema (Figura 37) tiene un comportamiento similar a ambos metales.

$$Fe^{2+} + C_2O_4^{2-} \rightarrow Fe(C_2O_4)$$

Figura 37. Recuperación de Fe para el sistema CN-/C₂O₄²⁻, 150g/l.

En la Tabla 15 se observa que la mayor recuperación de cobre se obtiene con el sistema $CN^-/C_2O_4^{2-}$ alcanzando un 3.87% (1.76 ppm), seguido del sistema CN^-/H_2O_2 con 3.32% (1.51ppm), siendo el sistema CN^- el de menor recuperación con 2.22% (1.01 ppm), este comportamiento está asociado a la formación de los complejos $Cu-C_2O_4^{2-}$ ($Cu(C_2O_4)^{2-}$)

$$Cu^{2+} + 2C_2O_4^{2-} \rightarrow Cu(C_2O_4)^{2-}$$

En cuanto al hierro, el sistema CN^- presenta la mayor recuperación con un 2.5% (22.45 ppm) relacionado a la formación de complejos Fe^{2+}/CN^- ($Fe(CN)_6^{4-}$), mientras que los sistemas CN^-/H_2O_2 con 0.53% (4.78 ppm) el H_2O_2 promueve la oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} y la formación del precipitado $Fe(OH)_{3(s)}$, finalmente para el sistema $CN^-/C_2O_4^{2-}$ muestran valores significativamente menores 0.47% (4.22 ppm) relacionado a la formación del precipitado $Fe/C_2O_4^{2-}$ ($Fe(C_2O_4)$).

$$Fe^{2+} + C_2O_4^{2-} \longrightarrow Fe(C_2O_4)$$

Tabla 15. Recuperación en ppm y porcentaje de cobre y hierro para la fracción -100/+200, 150 g/L.

Sistema	Cu (ppm)	Fe (ppm)	Cu (%)	Fe (%)
CN ⁻	2.22	2.50	1.01	22.45
CN ⁻ /H ₂ O ₂	3.32	0.53	1.51	4.78
CN ⁻ /C ₂ O ₄ ²⁻	3.88	0.47	1.76	4.22

Para la lixiviación con 200 g/L de mineral de la misma fracción, Figura 38a, el sistema CN-muestra una curva continua y progresiva, alcanzando una recuperación final de 37.7% de oro, mientras que el sistema CN-/H₂O₂, presenta una cinética más rápida, en las primeras 24 horas llegando a 39.1% de recuperación, pero se nota una caída entre las 24 y 31 horas llegando a una recuperación del 10.9%, recuperándose hasta alcanzar una recuperación final de 48.7%. El sistema CN-/C₂O₄²⁻ muestra una recuperación nuevamente más baja pero estable, llegando a una recuperación del 27%.

En el caso de la plata, Figura 38b, se observa un patrón similar en los sistemas CN⁻/H₂O₂, y CN⁻/C₂O₄²⁻ presentan una caída significativa entre las 24 a las 31 horas, recuperándose hasta alcanzar 48.6% y 34.9% respectivamente. El sistema CN⁻ presenta nuevamente una curva continúa llegando a 35.5% de recuperación final.

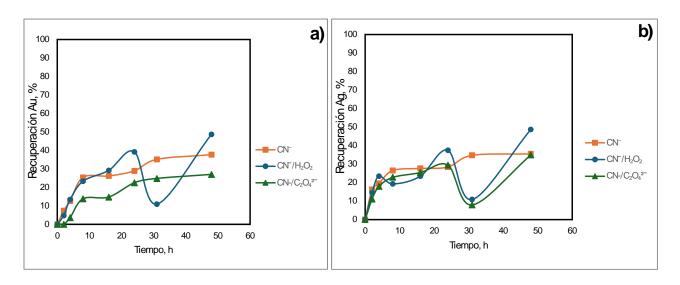


Figura 38. Recuperación, a) oro; b) plata, en función del tiempo, utilizando diferentes sistemas lixiviantes: CN⁻, CN⁻/H₂O₂ y CN⁻/C₂O₄²⁻. -100/+200, 200 g/L.

La caída en la recuperación de oro y plata en el sistema CN⁻/H₂O₂ está relacionado a la coprecipitación de cobre, ya que se puede observar una tendencia similar en la curva de recuperación de dicho metal, Figura 39.

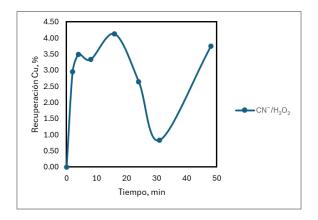
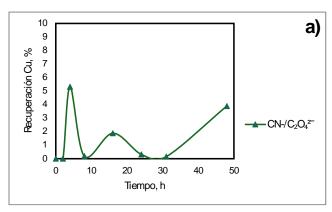


Figura 39. Recuperación de Cu para el sistema CN-/H₂O₂, 200 g/L.

De igual manera la caída en la recuperación de plata en el sistema $CN^-/C_2O_4^{2-}$ se debe a la coprecipitación de cobre $(Cu(C_2O_4))$, Figura 40a, y de hierro $(Fe(C_2O_4))$, Figura 40b, ya que al observar las curvas de recuperación presentan caídas en el mismo intervalo de tiempo, 31horas.



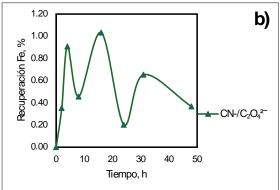


Figura 40. Recuperación, a) Cu; b) Fe para el sistema CN⁻/C₂O₄²⁻, -100/+200 a 200 g/L. Por lo tanto, en caso del cobre los sistemas CN⁻/C₂O₄²⁻ y CN⁻/H₂O₂ presentan recuperaciones similares con 3.89% (2.36ppm) y 3.75% (1.7ppm) mientras que el sistema donde solo tenemos CN⁻ se obtiene 2.20% (1.33 ppm), este último sistema tiene mayor recuperación de hierro asociado a la formación del complejo Fe²⁺/CN⁻ (Fe(CN)₆⁴⁻), 2.5% (12.23 ppm) seguido de CN⁻/H₂O₂ con 1.02% (9.13 ppm), dichos valores se pueden observar en la Tabla 16.

Tabla 16. Recuperación en ppm y porcentaje de cobre y hierro para la fracción -100/+200, 200 g/L.

Sistema	Cu (ppm)	Fe (ppm)	Cu (%)	Fe (%)
CN-	2.20	2.5	1.33	12.23
CN ⁻ /H ₂ O ₂	3.75	1.02	1.70	9.13
CN-/C ₂ O ₄ ² -	3.89	0.37	2.36	4.39

Finalmente, la fracción -100/+200 la diferencia entre las relaciones sólido/líquido es mínima, por lo que se puede concluir que la disolución de oro y plata no está influenciada por la relación s/l , excepto por el sistema CN^-/H_2O_2 el cual presenta una mejoría de 10% con 200 g/l.

Para la lixiviación de fracción granulométrica -200/+325 con 150 g/L, Figura 41a, se tienen curvas de recuperación más estables, en el caso del oro, la mayor recuperación se obtuvo en el sistema CN⁻ llegando a 71.5% final, en caso de los sistemas CN⁻/H₂O₂ y CN⁻/C₂O₄²⁻ se tienen recuperaciones muy similares llegando a 53.2% y 56% respectivamente. Este

incremento en el porcentaje de la recuperación del oro está relacionado a la liberación de oro durante el proceso de reducción de tamaño.

Para el caso de la plata, Figura 41b, el sistema CN⁻ comienza con una cinética de recuperación muy rápida, llegando a 46.7% a las 8 horas, teniendo una caída hasta 31% a las 16 horas, manteniéndose estable hasta 37.8%, el sistema CN⁻/H₂O₂ mantiene una curva estable llegando a 39.8%, mientras que el sistema CN⁻/C₂O₄²⁻ se mantiene con una recuperación baja finalizando con 24.8% a las 48 horas.

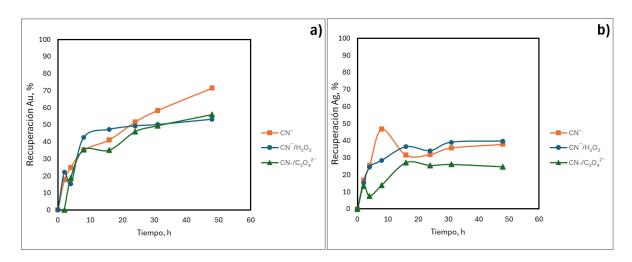


Figura 41. Recuperación, a) oro; b) plata en función del tiempo, utilizando diferentes sistemas lixiviantes: CN⁻, CN⁻/H₂O₂ y CN⁻/C₂O₄²⁻. -200/+325 mallas, 150 g/L.

Para la misma fracción de tamaño de partícula, la Tabla 17 muestra que el sistema con mayor recuperación de cobre es el CN⁻ alcanzando un 2.49% (0.74 ppm), en cambio, los sistemas CN⁻/H₂O₂ y CN⁻/ C₂O₄²⁻ prácticamente tienen recuperaciones nulas con 0.11% y 0.71% cada uno, lo que representa que a este tamaño de partícula se tienen especies poco solubles de cobre presentes en el mineral.

En lo que respecta al hierro, los tres sistemas muestran recuperaciones muy bajas, sin diferencias significativas entre ellos, siendo el sistema CN⁻ es el que alcanza el valor más alto con 0.29% (7.81 ppm).

Tabla 17. Recuperación en ppm y porcentaje de cobre y hierro para la fracción -200+325, 150 g/L.

Sistema	Cu (ppm)	Fe (ppm)	Cu (%)	Fe (%)
CN-	2.49	0.29	0.74	7.81
CN-/H ₂ O ₂	0.11	0.26	0.03	6.99
CN ⁻ /C ₂ O ₄ ²⁻	0.71	0.12	0.21	3.32

En la lixiviación con 200 g/L (Figura 42a) los sistemas CN⁻/H₂O₂ y CN⁻/C₂O₄²⁻, mantienen un comportamiento similar durante la recuperación de oro, ambos presentan un incremento continuo hasta las 24 h, seguido de una caída significativa entre las 24 y 31 horas, pasando del 50 al 12%, posteriormente presentan una recuperación acelerada hasta las 48 horas, alcanzando 58% y 57% respectivamente. En el caso del sistema con solo cianuro se tiene una curva de recuperación estable la cual llega a 76.4%.

Mismo caso para la plata, Figura 42b, se observa una tendencia similar, entre las 24 y 31 horas, los sistemas CN⁻/H₂O₂ y CN⁻/C₂O₄²⁻ muestran una disminución en la recuperación, siendo más drástica en el sistema con peróxido llegando a 0%, posteriormente en el intervalo 31-48 horas se tiene una recuperación acelerada en ambos sistemas alcanzando 37% y 25% respectivamente, CN⁻ mantiene una recuperación estable llegando a 49.3% a las 48 horas.

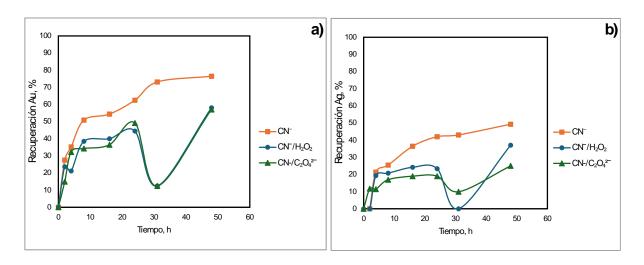


Figura 42. Recuperación, a) oro; b) plata en función del tiempo, utilizando diferentes sistemas lixiviantes: CN⁻, CN⁻/H₂O₂ y CN⁻/C₂O₄²⁻. -200/+325, 200 g/L.

Las caídas mencionadas en la recuperación tanto de oro como la plata están relacionadas al efecto de coprecipitación de cobre y hierro, esto debido a la similitud de las curvas de recuperación de cobre y hierro en los sistemas CN^-/H_2O_2 (Figura 43a y Figura 43b) y $CN^-/C_2O_4^{2-}$ (Figura 43c y Figura 43d), este comportamiento se explicó en la sección anterior.

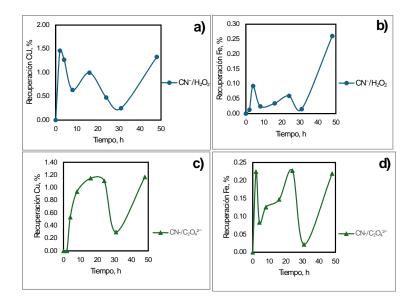


Figura 43. Recuperación de: a, c) cobre; b y d) hierro en función del tiempo, utilizando diferentes sistemas lixiviantes: CN⁻, CN⁻/H₂O₂ y CN⁻/C₂O₄²⁻. -200/+325, 200 g/L. En la Tabla 18 se observa la recuperación de cobre, donde el sistema CN⁻ obtuvo la mayor recuperación con 2.15% (0.64 ppm), en el caso de los sistemas CN⁻/H₂O₂ y CN⁻/C₂O₄²⁻ obtuvieron recuperaciones similares con 1.33% y 1.17% cada uno.

De igual manera se observa la recuperación de hierro en la cual los tres sistemas obtuvieron recuperaciones considerablemente nulas (menores que 0.3 ppm).

Tabla 18. Recuperación en ppm y porcentaje de cobre y hierro para la fracción -200+325, 200 g/L.

Sistema	Cu	Fe	Cu	Fe
Sistema	(ppm)	(ppm)	(%)	(%)
CN-	2.15	0.12	0.64	3.28
CN-/H ₂ O ₂	1.33	0.26	0.53	9.28
CN ⁻ /C ₂ O ₄ ²⁻	1.17	0.22	0.46	7.82

En la fracción -200/+325, una mayor relación sólido/líquido tiene efectos positivos en el sistema CN⁻, con una diferencia de 5% en la recuperación de la relación 100 g/L para el oro y del 10% para la plata, mientras que para los sistemas CN⁻/H₂O₂ y CN⁻/C₂O₄²⁻ no se tienen efectos significativos con la relación sólido/líquido.

10.3.2 Consumo de cianuro durante la lixiviación por agitación

De igual manera se realiza el análisis del consumo de cianuro en lixiviación en agitación, para esto se analizan las 2 fracciones utilizadas en los 3 sistemas mencionados con anterioridad, se analizó el consumo a las 16, 24, y 48 horas.

En la fracción -100/+200 con 150 g/L como se observa en la Figura 44 que el mayor consumo de cianuro libre se da a las 16 horas: en los sistemas CN⁻ y CN⁻/C₂O₄²⁻ se llega a un consumo del 85.73%, mientras que en el sistema CN⁻/H₂O₂ se tiene un consumo del 64.3% en el mismo lapso. Posteriormente se tiene un consumo del 90% en el sistema CN⁻ a las 24 horas. Una consecuencia del alto consumo de cianuro es la limitada lixiviación de oro y plata debido a que es necesario tener cianuro libre disponible para formar complejos estables con estos elementos, por lo que, un consumo mayor que el 80% del cianuro inicial determina un estancamiento del proceso de lixiviación como se puede observar en la Figura 42, donde la velocidad de disolución es alta hasta las 30 h de iniciado el proceso luego se denota una disminución significativa de la disolución en los tres sistemas mostrados.

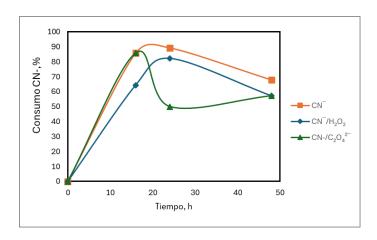


Figura 44. Consumo CN⁻ (ppm) en función del tiempo (h) para las fracción -100+200, 150 g/L.

En la Tabla 19 se observa la concentración de CN⁻ (ppm) correspondiente al consumo de la Figura 44, se puede apreciar que para el sistema CN⁻ la concentración decae hasta tener 99.13 ppm en las 24 horas, mientras que los sistemas CN⁻/H₂O₂ y CN⁻/C₂O₄²⁻ terminan con concentraciones de 396.5 ppm y 264,34 ppm respectivamente.

Tabla 19. Concentración de cianuro libre (ppm) en lixiviación de la fracción -100/+200 150 g/L.

Concentración CN ⁻ (ppm)					
Tiempo (h)	CN-	CN-/H ₂ O ₂	$CN^{-}/C_2O_4^{2-}$		
0	925	925	925		
16	132.17	330.43	132.17		
24	99.13	165.22	462.60		
48	297.38	396.514	264.34		

Para la relación 200 g/L se tiene un consumo más estable pero de igual manera acelerado, en la Figura 45 se observa un consumo de alrededor de 50% en los 3 sistemas a las 16 horas, posteriormente se observa el mismo comportamiento de consumo en los sistemas CN⁻ y CN⁻/H₂O₂ finalizando el proceso con un 71.44% mientras que el sistema CN⁻/C₂O₄²- mantiene un consumo más estable terminando con 57.16% de consumo de cianuro, en este caso se incrementa el consumo de cianuro debido a un incremento de la relación s/l por lo tanto se tiene una mayor disponibilidad de arcillas e iones que consumen significativamente el cianuro libre necesario para la recuperación de oro y plata presente en el mineral.

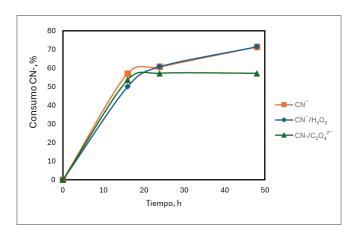


Figura 45. Consumo CN⁻ (ppm) en función del tiempo (h) para las fracción -100/+200, 200 g/L.

En la Tabla 20 se observa la estabilidad en la concentración en el sistema $CN/C_2O_4{}^{2-}$, mientras que para los sistemas CN^- y CN^-/H_2O_2 tienen una disminución en la concentración durante todo el análisis.

Tabla 20. Concentración de cianuro libre (ppm) en lixiviación de la fracción -100/+200, 200 g/L.

Concentración CN ⁻ (ppm)					
Tiempo (h)	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$				
0	925	925	925		
16	396.51	462.60	429.58		
24	363.47	363.47	396.51		
48	264.34	264.34	396.51		

Para la fracción -200/+325 se puede observar, Figura 46, que en los sistemas CN⁻/H₂O₂ y CN⁻/C₂O₄²⁻ presentan un consumo del 92.88% a las 16 horas, mientras que la tendencia en el consumo del CN⁻ se mantiene estable de las 24 a las 48 horas.

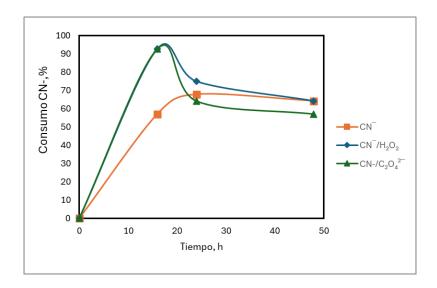


Figura 46. Consumo CN⁻ (ppm) en función del tiempo (h) para la fracción –200/+325, 150 g/L.

La concentración final tanto para los sistemas CN⁻ y CN⁻/H₂O₂ es de 330.43 ppm lo que representa el 64.3% de consumo, mientras que el sistema CN⁻/C₂O₄²⁻ presenta una concentración final de 396.68 ppm (Tabla 21).

Tabla 21. Concentración de cianuro libre (ppm) en lixiviación de la fracción 200+325, 150 g/L.

Concentración CN ⁻ (ppm)					
Tiempo (h)	CN-	CN-/H ₂ O ₂	CN-/C ₂ O ₄ ² -		
0	925	925	925		
16	396.51	66.08	66.08		
24	165.21	231.30	330.43		
48	330.43	330.43	396.68		

Mientras para 200 g/L (Figura 47) se presenta un consumo inicial del 92.88% en el sistema CN⁻ aunque posteriormente disminuye, para el sistema CN⁻/H₂O₂ se tiene un consumo que

tiende a ser mayor mientras avanza el tiempo, mientras que para CN⁻/C₂O₄²⁻ el consumo tiende a ser mayor en las primeras 24 horas y posteriormente disminuye.

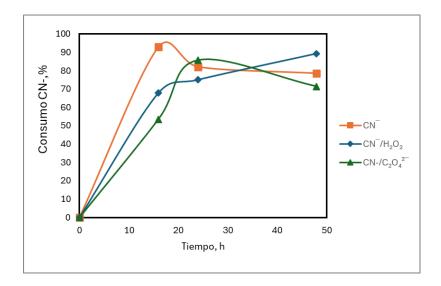


Figura 47. Consumo CN⁻ (ppm) en función del tiempo (h) para la fracción –200+325, 200 g/L.

En la Tabla 22 se puede observar que la concentración en el sistema CN⁻ va en aumento, mientras que para el sistema CN⁻/H₂O₂ la concentración inicialmente aumenta, disminuyendo en el intervalo de las 48 horas, y en CN⁻/C₂O₄²⁻ se da un fenómeno de consumo y se da un fenómeno de consumo, finalizando con una concentración de 264.34 ppm de CN⁻.

Tabla 22. Concentración de cianuro libre (ppm) en lixiviación de la fracción 200+325, 200 g/L.

	Concentración CN ⁻ (ppm)					
Tiempo (h)	CN-	CN-/H ₂ O ₂	CN-/C ₂ O ₄ ² -			
0	925	925	925			
16	66.05	297.38	429.56			
24	165.21	231.30	132.17			
48	198.26	99.13	264.34			

El alto consumo de cianuro durante el proceso de lixiviación por agitación está relacionado a la adsorción del ion CN⁻ y los complejos metal-cianuro presentes en las soluciones, por la presencia de arcillas, en especial montmorillonita.

10.3.3 Microscopia electrónica de barrido de mineral lixiviado

En el análisis del mineral lixiviado correspondiente a la fracción -200/+325, se identificaron a la barita (BaSO₄), calcita (CaCO₃), y cuarzo (SiO₂), es importante mencionar que la presencia de carbonatos durante la lixiviación de minerales con contenidos de oro tiene un comportamiento perjudicial debido al efecto de preg-robbing que los caracteriza, es decir tienen la capacidad de limitar la disolución de oro y absorber el oro presente en la solución dando lugar a una disminución de la recuperación tanto del oro y plata presente en el sistema de lixiviación.

En la Figura 48a se observa un cristal brilloso de galena argentífera (PbS_2) de aproximadamente 2 μ m en una matriz de aluminosilicatos, lo que denota que si se busca incrementar la recuperación de plata se debe implementar un tratamiento previo que promueva una mayor disolución de la plata ocluida en este mineral, , mientras que en la figura 48b se observa un cristal de esfalerita (ZnS) de aproximadamente 16 μ m, cabe mencionar que durante el análisis, únicamente se encontraron cristales de esfalerita en el mineral lixiviado, lo que podría indicar que esta especie mineral se encuentra encapsulada en las arcillas.

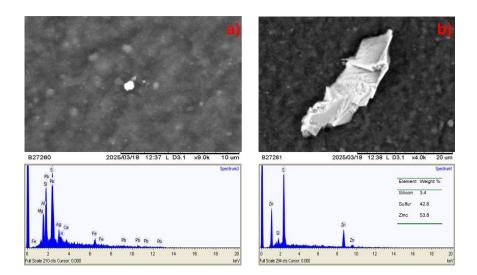


Figura 48. Análisis MEB y EDS; a) Galena argentífera; b) cristal de esfalerita.

Finalmente se identificó un cristal de pirita (FeS₂), con una dimensión de aproximadamente 7 µm, como se muestra la Figura 49, mostrando su alta estabilidad durante la lixiviación con los tres sistemas propuestos.

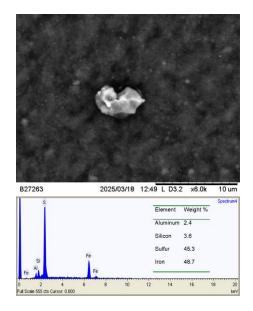


Figura 49. Análisis MEB y EDS. Cristal de pirita de 7 μm. Fracción lixiviada -200/+325.

10.3.4 Efecto de la relación s/l en la lixiviación con tiourea con H₂O₂.

Para evaluar la eficiencia del uso de la tiourea, se presenta únicamente la fracción gruesa (-100/+200) del mineral, en caso de obtener recuperaciones superiores a las obtenidas con el uso de cianuro en la fracción fina (-200/+325), esto permitiría ahorrar costos y consumo de energía asociados al proceso de molienda del mineral, el cual es el proceso donde mayores costos se tienen.

Para evaluar la relación s/l en la lixiviación con tiourea, se realizaron pruebas variando dicha relación s/l en función el tiempo, para la fracción -100/+200, se observa en la Figura 50a que a una mayor relación s/l favorece a la recuperación de oro, la recuperación con 200 g/L siendo la más alta, llegando a una recuperación de 79.5%, seguida de 54.9% con 150 g/L, 49% con 100 g/L y 30.8% con 50 g/L, la cual se presenta un pico de 59.3% a las 6 horas.

En la recuperación de plata, Figura50b, se observan curvas de recuperación inestables, ejemplo de esto se puede observar, en la prueba con 100 g/L, la recuperación pasa de 64.5% a 39.4% en el intervalo de 1 a 2 horas, a pesar de la inestabilidad del sistema, las recuperaciones finales fueron elevadas, destacando la prueba con 200 g/L con 75.1%.

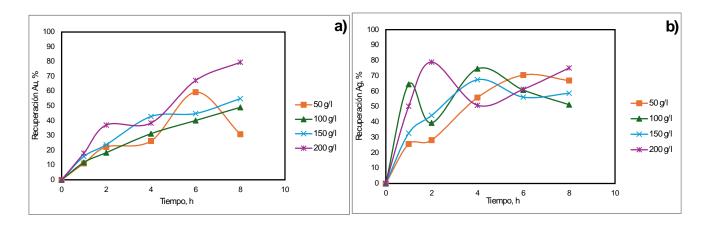


Figura 50. Recuperación, a) oro; b) plata, en función del tiempo, variando la relación s/l en un sistema lixiviante de THU/H₂O₂, -100/+200.

En la Tabla 23 se puede observar que para la recuperación de cobre se tiene un mayor porcentaje en las relaciones 150 y 100 g/L con 10.34% (1.65 ppm) y 10.87% (1.57 ppm), en el caso de hierro se tienen recuperaciones mayores llegando hasta 64% con la relación 200 g/L llegando a 63.99% (191.16 ppm), seguido de la relación 50 g/L con 54% (94.85 ppm).

Tabla 23. Recuperación en ppm y porcentaje de cobre y hierro para distintas relaciones s/l, -100+200.

Relación s/l	Cu	Fe	Cu	Fe
(g/l)	(ppm)	(ppm)	(%)	(%)
50	1.04	163.52	6.89	54.73
100	1.57	94.85	10.34	31.75
150	1.65	146.64	10.87	49.08
200	1.19	191.16	7.86	63.99

Finalmente al incrementar la relación s/l de 50 a 200 se promueve una mayor disolución de hierro presente en el mineral en presencia de tiourea y peróxido, el hierro y el peróxido promueven las reacciones tipo fenton (Ruiz-Sánchez y Lapidus, 2022) que promueven un incremento en la recuperación de oro como se puede observar en la Figura 50a con un 79.5% de oro presente en el mineral, en el caso del cobre su concentración es menor a 2 ppm por lo tanto a esa concentración de cobre no se promueve el efecto degradativo del cobre sobre la tiourea (Calla-Choque et al., 2016).

10.3.5 Comparación de sistemas lixiviantes basados en tiourea

En esta sección se comparan los 4 sistemas basados en tiourea como agente lixiviante, con el objetivo de analizar el efecto del H_2O_2 y C_2O_4 sobre la recuperación de oro y plata. Los sistemas estudiados son: tiourea (THU), tiourea-peróxido (THU/ H_2O_2), tiourea-oxalato (THU/ H_2O_2) y tiourea-peróxido-oxalato (THU/ H_2O_2), con una relación s/l de 200 g/L. Con un tamaño de partícula en la fracción -100/+200.

Los sistemas con peróxido (THU/H₂O₂ y THU/H₂O₂/C₂O₄²⁻) presentan un comportamiento destacado en la recuperación de oro, Figura 52a, alcanzando el 79% de recuperaciones en ambos sistemas, en comparación, el sistema THU/C₂O₄²⁻ llega a 55%. Mientras que solo la THU llega al 3.3%, mostrando que es necesario la incorporación de un agente oxidante como el peróxido que promueva la oxidación del oro y plata presente en el mineral, por lo que la sola presencia de la tiourea es insuficiente para la recuperación de estos metales de interés.

Al incorporar oxalato al sistema la disolución de estos metales se favorece debido a la liberación de 95% de Fe que representa 284 ppm de Fe confiriendo propiedades oxidantes al sistema sin llegar a la oxidación irreversible de la tiourea, es importante señalar que a concentraciones mayores que 600 ppm el Fe puede oxidar de forma irreversible a la tiourea (Calla-Choque y Nava-Alonso, 2020), por lo tanto esta concentración promueve una mayor lixiviación tanto para el oro como para la plata, sin oxidar de forma degradativa a la tiourea.

Al agregar peróxido en presencia de oxalato y tiourea resulta ser de mayor beneficio al sistema debido a un incremento en la velocidad de la recuperación de oro, la presencia del peróxido permite una mayor oxidación del oro y la plata generando una mayor recuperación de estos dos elementos presentes en el mineral.

Por otro lado, un comportamiento similar se presenta en la recuperación de plata, Figura 52b, siendo el sistema THU/H₂O₂/C₂O₄²⁻ alcanzando una recuperación 79.6%, seguido del sistema THU/H₂O₂ (75.1%), posteriormente con el sistema THU/C₂O₄²⁻con 35%, siendo el sistema THU con la recuperación más baja de solo 7%.

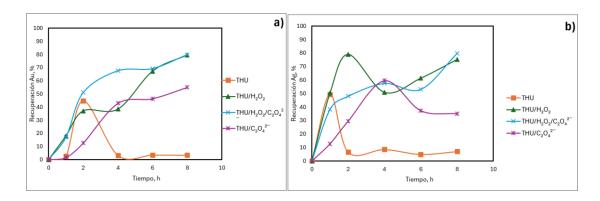


Figura 51.Recuperacion, a) oro; b) plata. En función del tiempo, utilizando diferentes sistemas lixiviantes: THU, THU/ H_2O_2 , THU/ H_2O_2 / $C_2O_4^{2-}$ y THU/ $C_2O_4^{2-}$, -200+325 mallas, 200 g/L.

Para el cobre, de acuerdo con la Tabla 25, la THU, alcanza una recuperación del 12.5% (1.90 ppm), en el sistema $THU/C_2O_4^{2-}$, y $THU/H_2O_2/C_2O_4^{2-}$ tienen recuperaciones altas de 95.33% (284.8 ppm) y de 96.55% (288.44 ppm), respectivamente.

Tabla 24. Recuperación en ppm y porcentaje de cobre y hierro para la fracción -100+200, 200 g/L.

Sistama.	Cu	Fe	Cu	Fe
Sistema	(ppm)	(ppm)	(%)	(%)
THU	1.90	5.70	12.56	1.91
THU/H ₂ O ₂	1.19	191.16	7.86	63.99
THU/C ₂ O ₄ ² ·	1.64	284.80	10.79	95.33
THU/H ₂ O ₂ /C ₂ O ₄ ² ·	1.61	288.44	10.61	96.55

Es posible observar que la capacidad de adsorción de las arcillas es neutralizada en medios ácidos, esto se debe a que las arcillas tipo esméctica o montmorillonita, presentan una alta capacidad de intercambio catiónico en medios alcalinos, mientras que en condiciones de pH ácido, se disminuye la carga negativa, y por ende su afinidad a los complejos metálicos.

Finalmente, se comparan las mayores recuperaciones con los dos lixiviantes, en la Figura 52a, se puede observar una clara diferencia en las recuperaciones de ambos sistemas, el sistema THU/H₂O₂/C₂O₄²⁻ con fracción -100/+200 llega a 79.8%, mientras que el sistema

CN⁻ logra 50.8% en un tiempo de 8 horas, habiendo un 29% de diferencia en la recuperación con tiourea. Mientras que la Figura 52b se observa de igual manera u gran diferencia en la recuperación de plata, siendo el sistema THU/H₂O₂/C₂O₄²⁻ con mayor porcentaje 79.6%, el CN⁻ presenta una recuperación del 25.4% en 8 horas, habiendo una diferencia del 54.2% en la recuperación de ambos sistemas.

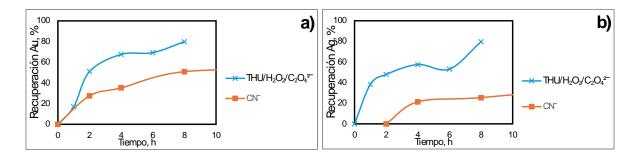


Figura 52. Recuperación, a) oro; b)plata, en función del tiempo para los sistemas $THU/H_2O_2/C_2O_4^{2-}(-100/+200) \text{ y CN}^-(-200/+325).$

El sistema de lixiviación $THU/H_2O_2/C_2O_4^{2-}$ representa una alternativa altamente eficiente para la recuperación de oro y plata, esta combinación de reactivos permite una recuperación más rápida y efectiva en la fracción más gruesa (-100/+200), lo que reduce significativamente los costos en el proceso molienda.

Conclusiones

La caracterización química y mineralógica del mineral, permitió encontrar contenidos de importancia económica como el oro y la plata, además de la presencia de minerales refractarios que impiden la recuperación del oro en forma constante, en este caso, montmorillonita, la cual tiene capacidad de adsorción del oro en solución, favoreciendo la readsorción de metales y aumentando significativamente el consumo de cianuro debido a la adsorción del ion CN⁻, este efecto se ve reflejado en la lixiviación por agitación donde se identificó el efecto preg-robbing de oro y plata causados por la presencia de esta arcilla y la coprecipitación de cobre y hierro, donde se promueve un alto consumo de cianuro, 80% que afecta la disolución de oro y plata.

Mientras que la lixiviación con tiourea representa una mejor alternativa, alcanzando recuperaciones mayores que el 80% de oro y de plata en 8 horas a una fracción de -100/+200 mallas, lo que permite un ahorro en la molienda y en el tiempo del proceso, este comportamiento se atribuye a la formación de radicales oxidantes mediante reacciones tipo fenton (tiourea/peróxido), mientras que el uso de oxalato favorece a un ahorro en el consumo de tiourea, debido a la formación del complejo hierro-oxalato, que permite una mejor afinidad y estabilidad de los complejos tiourea-oro y tiourea-plata, ésta alternativa es la opción más amigable con la biodiversidad debido a la facilidad de degradarse en medios oxidantes y a especies insolubles de azufre, por lo que se mejora la seguridad laboral para los mineros artesanales que trabajan en esta zona.

Con los resultados obtenidos se propone un proceso de lixiviación ácida con una relación solido/liquido de 200 g/L con la combinación de tiourea como agente lixiviante en una concentración de 0.13 M, peróxido a 0.097 M como agente oxidante y oxalato a 0.0113 M como agente complejante de hierro y cobre para mejorar la estabilidad de la tiourea en medio ácido.

Se recomienda realizar estudios adicionales donde se evalúen relaciones mayores que 200 g/L, utilizando mayores volúmenes de pulpa en un proceso continuo y evaluar el uso de agentes oxidantes comerciales como el ion férrico (Fe³⁺), esto con el fin de implementar el proceso al proyecto minero La Camichina, Sinaloa.

Referencias

- Ahtiainen, R., Lundström, M., & Liipo, J. (2018). Preg-robbing verification and prevention in gold chloride-bromide leaching. *Minerals Engineering*, 128, 153-159. doi:https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.08.037
- Alvillo-Rivera, A., Garrido-Hoyos, S., Buitrón, G., Thangarasu-Sarasvathi, P., & Rosano-Ortega, G. (2021). Biological treatment for the degradation of cyanide: A review. *Journal of Materials Research and Technology*, 12, 1418-1433. doi:https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.03.030
- Artisanal Gold Council, AGC. (2024). Abordar el mercurio y otros peligros en el sector de la minería de oro artesanal a través de intervenciones de salud pública: un manual para profesionales de la salud.: AGC.
- Aylmore, M. G. (2016). Chapter 27 Alternative Lixiviants to Cyanide for Leaching Gold Ores. In M. D. Adams (Ed.), *Gold Ore Processing (Second Edition)* (pp. 447-484): Elsevier.
- Aylmore, M. G., & Muir, D. M. (2001). Thiosulfate leaching of gold—A review. *Minerals Engineering*, 14(2), 135-174. doi:https://doi.org/10.1016/S0892-6875(00)00172-2
- Ballester, A., Sancho, J., & Verdeja Gónzalez, L. F. (2003). *Metalurgia extractiva. Vol. I, Fundamentos*. Madrid: Síntesis.
- Calla-Choque, D., & Lapidus, G. (2020). Acid decomposition and silver leaching with thiourea and oxalate from an industrial jarosite sample. *Hydrometallurgy*, 192, 105289.
- Calla-Choque, D., & Nava-Alonso, F. (2020). Thiourea determination for the precious metals leaching process by iodate titration. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 19(1), 275-284.
- Calla-Choque, D., Nava-Alonso, F., & Fuentes-Aceituno, J. (2016). Acid decomposition and thiourea leaching of silver from hazardous jarosite residues: Effect of some cations on the stability of the thiourea system. *Journal of Hazardous Materials*, 317, 440-448.
- Calvert, J. G. (1990). Glossary of atmospheric chemistry terms (Recommendations 1990). *Pure and Applied Chemistry*, 62(11), 2167-2219. doi:doi:10.1351/pac199062112167
- Chryssoulis, S. L., & McMullen, J. (2016). Chapter 5 Mineralogical Investigation of Gold Ores. In M. D. Adams (Ed.), *Gold Ore Processing (Second Edition)* (pp. 57-93): Elsevier.
- CODESIN. (2023). Valor y volumen de producción de minerales metalicos en sinaloa enerodiciembre de 2022.
- CONABIO. (2024). Comision Nacional para el Conocimiento de la Biodiversidad EncicloVida.

- Cook, N., & Chryssoulis, S. (1990). Concentrations of invisible gold in the common sulfides. 28, 1-16.
- Ekino, S., Susa, M., Ninomiya, T., Imamura, K., & Kitamura, T. (2007). Minamata disease revisited: An update on the acute and chronic manifestations of methyl mercury poisoning. *Journal of the Neurological Sciences*, 262(1), 131-144. doi:https://doi.org/10.1016/j.jns.2007.06.036
- EPA. (2022). Basis of OSHA Carcinogens. Environmental Protection Agency United States.
- França, D. B., Oliveira, L. S., Filho, F. G. N., Filho, E. C. S., Osajima, J. A., Jaber, M., & Fonseca, M. G. (2022). The versatility of montmorillonite in water remediation using adsorption: Current studies and challenges in drug removal. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(2), 107341. doi:https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107341
- Fenichel, G. M. (2007). Chapter 8 Disorders of Cerebral Morphogenesis. In G. M. Fenichel (Ed.), *Neonatal Neurology (Fourth Edition)* (pp. 167-186). Edinburgh: Churchill Livingstone.
- Gallegos, W., Vega, M., & Noriega, P. (2012). Espectroscopía de absorción atómica con llama y su aplicación para la determinación de plomo y control de productos cosméticos. *La Granja. Revista de Ciencias de la Vida*, 15(1), 18-25.
- Gökelma, M., Birich, A., Stopić, S., & Friedrich, B. (2016). A Review on Alternative Gold Recovery Reagents to Cyanide. *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, 04, 8-17. doi:10.4236/msce.2016.48002
- González, L. F. V., Pérez, A. B., Verdeja, L. F., & Martínez, J. S. (2000). *Metalurgia Extractiva: Vol. Ii*: Editorial Síntesis, S.A.
- Goodall, W. R., Leatham, J. D., & Scales, P. J. (2005). A new method for determination of preg-robbing in gold ores. *Minerals Engineering*, 18(12), 1135-1141. doi:https://doi.org/10.1016/j.mineng.2005.05.014
- Guzman, L., Segarra, M., Chimenos, J. M., Fernandez, M. A., & Espiell, F. (1999). Gold cyanidation using hydrogen peroxide. *Hydrometallurgy*, 52(1), 21-35.
- Ha, E., Basu, N., Bose-O'Reilly, S., Dórea, J. G., McSorley, E., Sakamoto, M., & Chan, H. M. (2017). Current progress on understanding the impact of mercury on human health. *Environmental Research*, 152, 419-433. doi:https://doi.org/10.1016/j.envres.2016.06.042
- Hou, L., Valdivieso, A. L., Chen, Y., Chen, P., Zainiddinovich, N. Z., Wu, C., . . . Jia, F. (2024). A highly efficient clean hydrometallurgy process for gold leaching in a Fenton oxidation assisted thiourea system. *Sustainable Materials and Technologies*, 40, e00975. doi:https://doi.org/10.1016/j.susmat.2024.e00975
- ICMI. (2021). Definiciones y acrónimos para el Codigo Internacional para el Manejo del Cianuro. USA: International Cyanide Managment Institute.
- INECC. (2019). Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático. Desarrollo de la evaluación inicial del Convenio de Minamata en México. Informe Final.

- INEGI. (2010). *Compendio de información geográfica municipal 2010, San Ignacio, Sinaloa*: Instituto Nacional de Estadística y Geografía
- INEGI. (2025). Producción de Oro por Entidades Federativas y Municipios.
- Keane, S., Bernaudat, L., Davis, K. J., Stylo, M., Mutemeri, N., Singo, P., . . . Etui, I. D. (2023). Mercury and artisanal and small-scale gold mining: Review of global use estimates and considerations for promoting mercury-free alternatives. *Ambio*, *52*(5), 833-852. doi:10.1007/s13280-023-01843-2
- Kotze, M., Green, B., Mackenzie, J., & Virnig, M. (2016). Chapter 32 Resin-in-Pulp and Resin-in-Solution. In M. D. Adams (Ed.), *Gold Ore Processing (Second Edition)* (pp. 561-583): Elsevier.
- Kumar, A., Kumar, V., Bakshi, P., Parihar, R. D., Radziemska, M., & Kumar, R. (2024). Mercury in the natural environment: Biogeochemical cycles and associated health risks. *Journal of Geochemical Exploration*, 267, 107594. doi:https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2024.107594
- Lagaly, G., Ogawa, M., & Dékány, I. (2013). Chapter 10.3 Clay Mineral-Organic Interactions. In F. Bergaya & G. Lagaly (Eds.), *Developments in Clay Science* (Vol. 5, pp. 435-505): Elsevier.
- Larrabure, G., & Rodríguez-Reyes, J. C. F. (2021). A review on the negative impact of different elements during cyanidation of gold and silver from refractory ores and strategies to optimize the leaching process. *Minerals Engineering*, 173, 107194. doi:https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107194
- Li, J., & and Miller, J. D. (2006). A review of gold leaching in acid thiourea solutions. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 27(3), 177-214. doi:10.1080/08827500500339315
- Marsden, J., & House, I. (2006). *The Chemistry of Gold Extraction*: Society for Mining, Metallurgy, and Exploration.
- Reglamento de Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente en materia de prevención y control de la contaminación de la atmósfera, Diario Oficial de la Federacion (2014).
- Ley General para laPrevención y Gestión Integral de los Residuos, Diario Oficial de la Federación (2023).
- Miller, J. D., Wan, R. Y., & Díaz, X. (2016). Chapter 49 Preg-Robbing Gold Ores. In M. D. Adams (Ed.), *Gold Ore Processing (Second Edition)* (pp. 885-907): Elsevier.
- Muñoz, R. A. E. (2022). La microscopia electrónica de barrido en la caracterización de materiales. *ciencia. revista de la facultad de ingeniería*, 29.
- Nava Alonso, F., Elorza, E., Pérez-Garibay, R., & Uribe-Salas, A. (2007). Análisis químico de cianuro en el proceso de cianuración: revisión de los principales métodos. *Revista de Metalurgia*, 43.
- NJHealth. (2002). *Hoja Informativa sobre substancias peligrosas Tiourea*. New Jersey government

- NJHealth. (2011). *Hoja Informativa sobre Sustancias Peligrosas Cianuro de Hidrogeno* Departamento de Salud de Nueva Jersey
- HSC Chemistry v. 6.12. Outotec Research. Oy, Pori, Finland.
- PNUMA. (2012). Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente, Guia reducción del uso de mercurio en la minería de oro artesanal y de pequeña escala.
- PNUMA. (2019). Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente. Evaluación mundial del mercurio 2018.
- Puigdomenech, I. (2004). Make equilibrium diagrams using sophisticated algorithms (MEDUSA), inorganic chemistry. Royal Institute of Technology. Stockholm, Sweden
- Make equilibrium diagrams using sophisticated algorithms (MEDUSA)(Version 32 bit). Stockholm, Sweden: RoyalInstitute of Technology.
- Ramírez, A. V. (2010). Toxicidad del cianuro: Investigación bibliográfica de sus efectos en animales y en el hombre. *Anales de la Facultad de Medicina*, 71, 54-61.
- Rubio, J. E. F. (2023). *Lixiviación de oro con tiourea, un paso para la optimización del proceso*. Universidad Nacional Autonoma de México, tesiunam.
- Rousseaux, C. G., & Bolon, B. (2018). Chapter 25 Embryo, Fetus, and Placenta. In M. A. Wallig, W. M. Haschek, C. G. Rousseaux, & B. Bolon (Eds.), *Fundamentals of Toxicologic Pathology (Third Edition)* (pp. 823-853): Academic Press.
- Ruiz-Sánchez, A., & Lapidus, G. T. (2022). Decomposition of organic additives in the oxidative chalcopyrite leaching with hydrogen peroxide. *Minerals Engineering*, 187, 107783. doi:https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107783
- NOM-127-SSA1-2021, agua para uso y consumo humano. límites permisibles de la calidad del agua, Secretaria de Salud, SSA (2021).
- NOM-052-SEMARNAT-2005, Que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos., Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (2005).
- NOM-001-SEMARNAT-2021, Que establece los límites permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en cuerpos receptores propiedad de la nación. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (2021).
- Sfakianakis, D. G., Renieri, E., Kentouri, M., & Tsatsakis, A. M. (2015). Effect of heavy metals on fish larvae deformities: A review. *Environmental Research*, *137*, 246-255. doi:https://doi.org/10.1016/j.envres.2014.12.014
- SGM. (2006). Servicio Geológico Mexicano. Carta Geológico-Minera El Quelite F13-A25 SINALOA.
- SGM. (2007). Servicio Geologico Mexicano. Inventario fisico de localidades minerales, San Ignacio Sinaloa.
- Staunton, W. P. (2016). Chapter 30 Carbon-in-Pulp. In M. D. Adams (Ed.), *Gold Ore Processing (Second Edition)* (pp. 535-552): Elsevier.

- Stoffregen, R. E. (1993). Stability relations of jarosite and natrojarosite at 150-250°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta, 57*(11), 2417-2429. doi:Doi: 10.1016/0016-7037(93)90406-m
- Syed, S. (2012). Recovery of gold from secondary sources—A review. *Hydrometallurgy*, 115-116, 30-51. doi:https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.12.012
- Tuesta, E. G. (2011). Aplicación de la técnica de difracción de rayos x (drx) en la industria minera. *Repositorio Institucional del Ingemmet*.
- Uceda, D. A. H. (2016). *Hidrometalurgia Quimica e Ingeniería* (B. N. d. Perú Ed. 1 ed.). Perú: Instituto de Ingenieros de Minas del Perú.
- Convenio de Minamata sobre el mercurio, (2023).
- Yannopoulos, J. C. (1991). The Extractive Metallurgy of Gold: Springer US.
- Zhu, R., Chen, Q., Zhou, Q., Xi, Y., Zhu, J., & He, H. (2016). Adsorbents based on montmorillonite for contaminant removal from water: A review. *Applied Clay Science*, 123, 239-258. doi:https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.12.024