UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

FACULTAD DE INGENIERÍA GEOLÓGICA, MINERA Y METALÚRGICA



TRATAMIENTO DE LOS RESIDUOS DEL PROCESO JAROSITA DE LA INDUSTRIA METALÚRGICA DEL ZINC, CON LA FINALIDAD DE MITIGAR ESTE PASIVO AMBIENTAL

TESIS

PARA OPTAR EL GRADO ACADÉMICO DE MAESTRO EN CIENCIAS CON MENCIÓN EN MINERÍA Y MEDIO AMBIENTE

ELABORADO POR

DANDY CALLA CHOQUE

ASESOR

M.Sc. EDWILDE YOPLAC CASTROMONTE

LIMA – PERÚ

2012

DEDICATORIA

A mis padres: Isaac Calla Apaza por su apoyo y consejos y Angela Choque de Calla (QPD) por que siempre me acompañas desde el cielo en cada uno de mis sueños

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Fabiola Nava Alonso quien me guio y dio la oportunidad de trabajar en este proyecto

Al CINVESTAV, por el financiamiento para la estancia en Saltillo-México

A mi hermanito Jaeson por su paciencia y confianza depositada en mi persona para empezar y culminar el proyecto

Al M.Sc. Edwilde Yoplac y M.Sc. Atilo Mendoza, por su ayuda y recomendaciones para la culminación de este proyecto.

Y cada una de las personas que estuvieron ayudándome en este proyecto por sus consejos y recomendaciones.

RESUMEN

El proceso de lixiviación del zinc (Zn) genera cantidades importantes de residuos sólidos en forma de jarosita, producida para eliminar hierro (Fe) y sulfato de las soluciones de Zn, las cuales se almacenan en presas de residuos. En la presente tesis se hace un estudio de las jarositas provenientes de una planta de refinación en México, que tiene por objetivo mitigar este pasivo ambiental; para lo cual esta jarosita fue caracterizada por diversas técnicas y se reporto contenidos de plata (Ag) de 357 g/t, oro (Au) de 0.76 g/t, y un tamaño de partícula D_{80} de 19 µm; con las primeras pruebas de cianuración se confirmo su naturaleza refractaria y estabilidad, por lo tanto se evaluaron procesos de descomposición alcalina a temperaturas entre 30 a 90°C, para liberar la Ag y obtener recuperaciones de 99.9% de Ag a las 6 horas de iniciado el proceso. Además del cianuro se evaluó el uso de tiosulfato y tiourea como agentes lixiviantes para la Ag. El tiosulfato de sodio se presenta como la mejor opción con una recuperación de 99.4% a las 2.5 horas de iniciado el proceso

Además se caracterizaron y evaluaron la movilidad de elementos de los residuos generados encontrándose que el proceso de descomposición alcalina-lixiviación en simultáneo se encuentran dentro de las normas ambientales existentes; para el proceso de descomposición térmica y lixiviación con tiosulfato se hallaron altos niveles de Cu, Zn, Fe y Pb que hacen suponer que requieren un mayor tiempo de lavado antes de su disposición, en su composición se reportó hematita y magnetita que podrían ser utilizados en nuevas aplicaciones.

ABSTRACT

The process of leaching of zinc (Zn) generates significant amounts of solid waste in the form of jarosite, produced for removing iron (Fe) and sulfate of the solutions of Zn, which are stored in waste dams. This thesis is a study of jarosites from a refinery plant in Mexico, which aims to mitigate this environmental liability, for which the jarosite was characterized by various techniques and reported content of silver (Ag) of 357 g / t gold (Au) of 0.76 g / t, and a D80 particle size of 19 microns, with the first tests cyanidation was confirmed its refractory nature and stability were evaluated therefore alkaline decomposition processes at temperatures between 30 to 90 ° C, to release the Ag and obtain recoveries of 99.9% Ag at 6 hours into the process. Addition of cyanide was evaluated using thiosulfate and thiourea as leaching agents for Ag Sodium thiosulfate is presented as the best option with a recovery of 99.4% at 2.5 hours into the process considering the time of decomposition, and low toxicity of the reagent.

Were characterized and also evaluated the mobility of elements of the waste generated was found that the decomposition process alkaline-simultaneous leaching are within existing environmental standards, for the thermal decomposition process and leaching with thiosulfate were found high levels of Cu, Zn, Fe and Pb which suggest that a longer require washing prior to disposal, its composition was reported hematite and magnetite that could be used in new applications.

TRATAMIENTO DE LOS RESIDUOS DEL PROCESO JAROSITA DE LA INDUSTRIA METALÚRGICA DEL ZINC, CON LA FINALIDAD DE MITIGAR ESTE PASIVO AMBIENTAL

ÍNDICE

CAPÍTULO	O I	
1. Intro	oducción	13
1.1. Plan	teamiento del problema	14
1.2. Justi	ficación	14
1.3. Obje	etivos	14
1.3.1.	Objetivo general	14
1.3.2.	Objetivos específicos	14
1.4. Hipć	itesis	15
CAPÍTUL	О II II О	16
2. Aspe	ectos generales	16
2.1. Pano	prama actual de la producción de metales preciosos	16
2.2. Ocur	rrencia de las Jarositas	17
2.2.1.	Jarosita en la Naturaleza	17
2.2.2.	Jarosita en la metalurgia del zinc	17
CAPÍTULO	O III	19
3. Mar	co teórico	19
3.1. Cons	sideraciones generales	19
3.2. Cara	cterísticas de las jarositas	20
3.2.1.	Formación de jarositas	21
3.2.2.	Mecanismo de formación de la jarosita de amonio	23
3.3. Desc	composición de jarositas	25
3.3.1.	Descomposición alcalina	25
3.3.2.	Descomposición térmica	26
3.4. Mét	odos de recuperación	29
3.4.1.	Cianuración	29

3.4	.2.	Otras alternativas de extracción de plata	.32
3.4	.2.1.	Tiosulfato	.32
3.4	.2.2.	Tiourea	.34
CAPÍ	ÍTULO	IV	37
4.	CARA	CTERIZACIÓN DE LA MUESTRA	.37
4.1	. Anális	is químico	.37
4.2	. Difrac	ción de rayos X	.39
4.3	. Micro	scopia de barrido electrónico (MEB)	.39
4.4	. Espec	troscopía de energía dispersiva (EDS)	.40
4.5	. Tama	ño de partícula	.41
4.6	. Técnie	cas de análisis	.42
CAPÍ	ÍTULO	V	44
5.	PRUE	BAS DE RECUPERACIÓN DE PLATA	.44
5.1	. Equip	o experimental	.44
5.2	. Prueb	as de Cianuración de la jarosita fresca	.46
5.3	. Prueb	as de descomposición y lixiviación	.50
5.3	.1.	Descomposición alcalina – lixiviación con cianuro	.50
5.3	.2.	Descomposición alcalina – lixiviación con tiosulfato y tiourea	.55
5.3	.3.	Descomposición térmica – lixiviación con tiosulfato	.58
5.3	.4.	Caracterización de la jarosita sometida a descomposición alcalina y térmica.	.60
5.3	.5.	Caracterización de los residuos	.63
5.3	.6.	Estabilidad de los residuos	.66
5.3	.7.	Evaluación de los lixiviados	.69
CAPÍ	ÍTULO	VI	70
6.	IMPA	CTOS AMBIENTALES DEL PROCESO	.70
6.1	. Emisio	ones Liquidas, solidas y gaseosas	.71
6.1	.1.	Proceso jarosita	.71
6.1	.2.	Proceso de Descomposición alcalina – lixiviación con cianuro	.72
6.1	.3.	Descomposición alcalina – lixiviación con tiosulfato y tiourea	.74
6.1	.4.	Descomposición térmica – lixiviación con tiosulfato	.75
CAPÍ	ÍTULO	VII	78
7.	MEDI	DAS DE MITIGACION DEL PROCESO	.78
7.1	. Proce	so jarofix:	.78

7.2. Recuperación de pigmentos de calidad tipo magnetita	81
7.3. Desarrollo de nuevo materiales de construcción	82
CAPÍTULO VIII	85
8. RESULTADOS Y DISCUSIONES	85
8.1. Análisis Proceso jarosita	85
8.2. Análisis del proceso de descomposición alcalina – lixiviación con cianuro	86
8.3. Análisis de la descomposición alcalina – lixiviación con tiosulfato y tiourea	87
8.4. Análisis de la descomposición térmica – lixiviación con tiosulfato	88
CONCLUSIONES	89
SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS	91
BIBLIOGRAFÍA	92
ANEXOS	

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Producción de metales preciosos1	.6
Figura 2: Precipitación jarosítica simple en dos etapas (Dutrizac, 1980)2	23
Figura 3: TG y DTG de jarosita amonio (Frost, Wills et al., 2006)2	26
Figura 4: TG, DTG, DTA de la jarosita de Ag (Frost, Palmer et al., 2010)2	28
Figura 5: Diagrama Eh-pH para el sistema Ag-CN-H ₂ O a 25°C3	80
Figura 6: Difracción de rayos X, Cabeza jarosita3	9
Figura 7: Espectroscopia de energía dispersiva (EDS), Jarosita Cabeza4	10
Figura 8: Distribución del tamaño de partícula, cabeza jarosita4	1
Figura 9: Equipo experimental para las pruebas de recuperación de Ag4	15
Figura 10: Recuperación de Ag (%)4	19
Figura 11: Consumo de KCN y Ca(OH)₂ en Kg/TM4	19
Figura 12: Recuperación de Ag para la descomposición alcalina-cianuración de la jarosita	
utilizando Ca(OH) ₂ 5	54
Figura 13: Recuperación de Ag para la descomposición alcalina-cianuración de la jarosita	
utilizando NaOH5	54
Figura 14: Recuperación de Ag para la descomposición alcalina-cianuración simultánea de la	
	5
Figura 15: Recuperaciones de Ag obtenidas en las lixiviaciones con tiosulfato y tiourea de la	
jarosita sometida a descomposición alcalina5	57
Figura 16: Lixiviación con tiosulfato de la jarosita tratada térmicamente5	59
Figura 17: Análisis térmico de la jarosita fresca6	52
Figura 18: Distribución de tamaño de partícula6	53
Figura 19: Distribución del tamaño de partícula a los residuos producidos6	55
Figura 20: Sistema de lixiviación para evaluar la toxicidad de residuos6	57
Figura 21: Diagrama de bloques para la selección del reactivo para la prueba CRETIB6	58

Figura 22: Diagrama de bloques del proceso de recuperación de Zn	72
Figura 23: Diagrama de bloques del proceso jarofix (Chen and Dutrizac, 2001)	.80
Figura 24: Diagrama de bloques para la fijación de residuos de jarosita (Chen and Dutrizac,	
2001)	.80

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Análisis de mallas de la jarosita fresca, y análisis de Au y Ag por vía seca
Tabla 2: Análisis de la jarosita fresca por Fluorescencia de Rayos X
Tabla 3: Minerales encontrados en MEB 40
Tabla 4: Condiciones experimentales para la cianuración de la jarosita fresca
Tabla 5: Disolución de Ag durante la prueba de cianuración convencional
Tabla 6: Consumo de KCN y Ca(OH) ₂ en Kg/TM49
Tabla 7: Condiciones utilizadas para la descomposición alcalina-cianuración
Tabla 8: Recuperación de Ag para las pruebas de descomposición alcalina-cianuración53
Tabla 9: Composición de las soluciones lixiviantes de tiosulfato y tiourea utilizadas para la lixiviación de Ag de la jarosita descompuesta57
Tabla 10: Recuperaciones de Ag en las pruebas de lixiviación con tiosulfato y tiourea57
Tabla 11: Recuperaciones de Ag en las pruebas de lixiviación con tiosulfato
Tabla 12: Caracterización de las muestras tratadas térmicamente en comparación con los datos de la jarosita fresca y de la jarosita tratada por descomposición alcalina60
Tabla 13: Difractometria de Rayos X de los residuos64
Tabla 14: Resumen del tamaño de partícula de los residuos. 66
Tabla 15: Corrosividad, reactividad de los residuos de lixiviación y de la jarosita fresca68
Tabla 16: Análisis químico de la prueba de lixiviación para evaluar la toxicidad de residuos69
Tabla 17: Soluciones cosecha de las pruebas realizadas69
Tabla 18: Límites máximos permisibles para la descarga de efluentes líquidos de actividades minero-metalúrgicas71
Tabla 19: Difracción de Rayos X de los residuos del proceso de descomposición alcalina (Ca(OH) ₂) – lixiviación con cianuro73
Tabla 20: Rayos X de los residuos del proceso de descomposición alcalina NaOH – lixiviación con cianuro

Tabla 21: Rayos X de los residuos del proceso Descomposición alcalina – lixiviación con
tiosulfato y tiourea75
Tabla 22: Rayos X del proceso descomposición térmica - lixiviación con tiosulfato77
Tabla 23: Resultados de los lixiviados de las muestras tomadas del Stock pile Jarofix en 2000 y
2001 (mg/L) (Chen and Dutrizac, 2001)79
Tabla 24: Concentración de metales en el lixiviado (Vu, Jandová et al., 2010)81
Tabla 25: Composición química de los precipitados de jarosita (Vu, Jandová et al., 2010)82
Tabla 26: Diferencias de color y tono entre los productos de magnetita y pigmentos Bayferrox
(Vu, Jandová et al., 2010)82

CAPÍTULO I

1. Introducción

El proceso de lixiviación del zinc (Zn) genera altos volúmenes de residuos sólidos en forma de jarosita, durante este proceso uno de los mayores problemas que afronta es la presencia de hierro (Fe) en la tostación de concentrados haciendo que estos sean insolubles a la lixiviación en forma de ferrita de Zn, se tienen que lixiviar a temperaturas alrededor de 60°C, existen varias formas de eliminar el Fe de las soluciones como: Jarosita, goetita o hematita.

El proceso de la jarosita es muy aplicado debido a su facilidad de sedimentación y filtrabilidad así como su estabilidad además puede eliminar algunos otros compuestos como el plomo (Pb), arsénico (As), cadmio (Cd), plata (Ag), entre otros.

Las jarositas con contenidos de Ag, forman argentojarositas o jarositas de Ag, estas se hacen atractivas por el incremento de los precios de los metales; por lo cual se estudiará una alternativa para la recuperación de metales valiosos, determinando los aspectos ambientales del procesamiento de las jarositas así como su estabilidad antes y después del tratamiento metalúrgico, con este propósito se realizaron pruebas de descomposición alcalina y térmica a las jarositas, así como lixiviación con un agente lixiviante convencional como es el cianuro y los ambientalmente menos contaminantes como la tiourea y el tiosulfato.

1.1. Planteamiento del problema

Las jarositas son utilizadas como método para la eliminación de Fe y otros elementos en diversos procesos de lixiviación, el incremento de su producción es de acuerdo al tamaño de las operaciones, que son generados en forma de residuos para ser transportados y almacenados con medidas de seguridad y estabilidad adecuadas.

En la industria del Zn las jarositas ocurren comúnmente en forma de jarositas de amonio, además se puede encontrar las argentojarositas que son de nuestro intereses para la recuperación de Ag.

1.2. Justificación

El presente trabajo se justifica por que se pretende recuperar valores de residuos del procesamiento del Zn en forma de jarositas así como comparar la estabilidad química de los residuos antes y después del procesamiento para la recuperación de valores.

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo general

Evaluar el tratamiento de los residuos del proceso jarosita de la industria metalúrgica del Zn, con la finalidad de mitigar este pasivo ambiental.

1.3.2. Objetivos específicos

- Caracterización de la muestra.
- Evaluar la posibilidad de descomposición de la jarosita y liberar la Ag.
- Comparar la eficiencia de recuperación de la Ag de las jarositas con cianuro, tiosulfato y tiourea.
- Evaluar las medidas de mitigación ambiental del tratamiento de las jarositas.

1.4. Hipótesis

El método de descomposición alcalina y lixiviación con tiosulfato utilizado para la recuperación de Ag a partir de la jarosita es el más adecuado debido a que nos permite obtener mejores características de estabilidad en cuanto a los residuos generados.

CAPÍTULO II

2. Aspectos generales

2.1. Panorama actual de la producción de metales preciosos

El Perú se mantiene como primer productor mundial de Ag con una participación del 17% de la producción mundial, seguido de México con un 16%. La producción de Ag en el Perú para el 2010 fue de 3 637 412 kg finos, con una cotización de 20.19 US\$/Onza troy; siendo también el segundo productor mundial en cuanto a Zn. Las reservas probadas de Ag del Perú suman 21.84 millones de kg finos, mientras que las reservas probables son de 33.53 millones de kg finos. El departamento de Pasco es el que cuenta con mayor cantidad de estas reservas, seguido de Cajamarca y Ancash.

Posición del Perú en los rankings de producción minera			
	Mundo	Latinoamérica	
Plata	1	1	
Zinc	2	1	
Estaño	3	1	
Plomo	4	1	
Oro	6	1	
Mercurio	4	2	
Cobre	2	2	
Molibdeno	4	2	
Selenio	9	2	
Cadmio	12	2	
Hierro	17	5	

Figura 1: Producción de metales preciosos

Fuente: Boletín Mensual de Minería, MEM, 13 julio 2011, Lima, Perú



2.2. Ocurrencia de las Jarositas

2.2.1. Jarosita en la Naturaleza

(Desborough, Smith et al., 2010) Presentaron un estudio detallado de las características mineralógicas, microscópicas, térmicas y espectrales de los minerales de jarosita y natrojarosita naturales, supergénica en ambientes hidrotermales e indica que sólo hay una solución limitada sólida entre Na y K a bajas temperaturas.

La argentojarosita (AgFe₃(SO₄)₂(OH)₆), se identificó por primera vez en 1923 en la mina Titanic Standard en la división de Utah, USA (Frost, Wills et al., 2005). Desde entonces, ha sido identificado en otros 14 sitios de EE.UU. En algunas localidades es de abundancia suficiente como para ser un mineral que contiene Ag. La Argentojarosita fue explotada en el Río Tinto, España, desde los tiempos romanos o incluso pre-romanos. (Viñals, Roca et al., 1995) Investigaron la composición mineralógica del Río Tinto Gossan con el objetivo de explicar la baja recuperación de la Ag obtenida por cianuración convencional. El mineral consiste básicamente en goetita, hematita y soluciones sólidas de jarosita, beudantita-plumbojarosita-potasio.

2.2.2. Jarosita en la metalurgia del zinc.

El Fe se suele presentar en las soluciones de lixiviación y su eliminación es un problema operativo importante en la hidrometalurgia del Zn. La recuperación del Fe de este tipo de soluciones se realiza generalmente por precipitación en forma de compuestos como jarosita, goethita y hematita. En estos residuos, la contaminación con iones de metales pesados tales como: Zn, Pb, Indio (In), Galio (Ga), Germanio (Ge), Cobalto (Co) y azufre (S), son ambientalmente inaceptables y su eliminación en relaveras controladas es muy alta. (Ismael and Carvalho, 2003).

La precipitación como jarosita de amonio $(NH_4Fe_3(SO_4)_2(OH)_6)$ es ampliamente aplicada en la hidrometalurgia del Zn para la remoción de Fe como una sustancia sólida de las soluciones acidas de Zn. La jarosita es adecuada para este propósito, la incorporación de Zn en la jarosita es relativamente baja comprado con la perdida de Zn en los residuos. La jarosita es también usada como una salida de impurezas, que de otro modo se acumularían en los circuitos de lixiviación los cuales se originan del mineral de Zn, algunos ejemplos son: el arsénico (As), Ga, In y otros elementos en forma de trazas.

CAPÍTULO III

3. Marco teórico

3.1. Consideraciones generales

La tostación en lecho fluido de la blenda (ZnS) con contenidos de Fe conlleva a la formación de cantidades importantes de ferritas de Zn; prácticamente todo el oxido de Fe se transforma en ferrita (900°C), La disolución de la ferrita de Zn y posterior precipitación del Fe en forma de jarosita permite una buena recuperación de Zn contenida en la ferrita de Zn, pero en el proceso industrial la fase solida viene inevitablemente contaminada con Pb, Ag, Cd, Zn, cobre (Cu), Co y otros metales, como As y antimonio (Sb), esta contaminación ha dificultado todas las aplicaciones de estos residuos por lo tanto muchas plantas de refinación de Zn han construido grandes presas de almacenamiento para estas jarositas. Esta práctica ha sido sujeta ahora a críticas por razones ambientales porque esto involucra peligros por polución de metales pesados en el suelo y las aguas subterráneas por debajo de las presas. En algunos países el almacenamiento en forma de jarositas será prohibido y los existentes tendrán que ser tratados a fin de producir un residuo ambientalmente aceptable.(Elgersma, Witkamp et al., 1993)

Los hidrometalurgistas tienen una especial participación en los compuestos de tipo jarosita, desde su precipitación provee una vía rápida para la eliminación de álcalis, Fe, sulfatos y varias impurezas de las soluciones de Zn, una de las mayores ventajas de la precipitación de compuestos en forma de jarosita es la facilidad de sedimentación, filtración y lavado de los sólidos resultantes; los problemas más importantes con las soluciones de filtrado convencionales de Fe neutralizado, a menudo geles de Fe son evitados. La precipitación de jarositas es ahora una práctica rutinaria en el industria del Zn para el control de Fe (Dutrizac, 1983).

3.2. Características de las jarositas

La jarosita es un miembro de minerales isoestructurales de la aluminio jarosita descrito por la formula general $AFe_3(SO_4)_2(OH)_6$, donde A es ocupado comúnmente por K, Na y H₃O(Hidronio) (Baron and Palmer, 1996)

El subgrupo de la jarosita de Fe como el catión trivalente dominante en los sitios B. Muchas de las especies minerales isoestructurales se derivan de la jarosita por sustituciones de cationes simples o acoplados. (Ralph y Ralph, 1993; Bartolomé, 2000), describen algunas especies e ilustran la diversidad de las posibles sustituciones, dentro de los cuales destacan la jarosita de K, Na, H₃O, NH₄, Ag, entre otras.

La precipitación jarositica en los procesos de refinación del Zn tiene varias características deseables, como son:

- Eliminación eficiente del Fe
- Los sólidos tienen muy buenas características de ajuste y filtración
- Las pérdidas de Zn son bajas
- La recuperación de Pb y Ag es posible y
- El Fe precipita selectivamente sobre los metales como son Cu, Ni, Co y Zn

Las desventajas de procesos de jarosita son:

• Costo de los reactivos.

- Gran volumen de residuos (~ 34 % Fe) que requiere alrededor de 1.57 x 10⁻³ m³/Kg. (1.4 m³/ton) de represamiento.
- Los residuos tienen que ser lavados a fondo para eliminar todos los metales que pueden contaminar el entorno.

A pesar de que la jarosita es una de las formas más deseables de residuos de Fe, estos deben ser almacenados bajo condiciones controladas para evitar la descomposición.

Estas desventajas pueden ser superadas por la conversión de jarosita a óxido de hierro, que pueden ser utilizado para la producción de Fe y sales de amonio o de sodio que se pueden reciclar de nuevo a la etapa de precipitación de jarosita (Kunda and Veltman, 1979).

3.2.1. Formación de jarositas

La formación de compuestos tipo jarosita (MFe₃(SO₄)₂(OH)₆) donde M puede ser Na, K, NH₄, H₃O o Ag. Es de gran interés tanto para los mineralogistas y metalúrgicos; en la naturaleza los compuestos tipo jarosita se encuentran con los sulfuros, especialmente con la pirita (FeS), se someten a oxidación rápida en condiciones de acidez, en medios que existan uniones de pirita-carbón, depósitos de sulfuros minerales o en suelos marinos que lleven pirita; y es de interés metalúrgico por su facilidad de precipitación del Fe de las soluciones de lixiviación en un compuesto fácilmente filtrable y dar relativamente bajas pérdidas de los metales base comunes, y divalentes como : Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} o en residuos de lavado (Dutrizac, 1983). En el diagrama de flujo de una planta que incluye el proceso de precipitación jarosítica convencionalmente hay un primer paso de ataque neutro en el que se disuelven las ferritas. El pH se acidifica hasta 3.5 y se precipita el hidróxido férrico, previo tratamiento de la disolución con un oxidante como el oxigeno del aire, para pasar de hierro ferroso (Fe^{+2}) a férrico (Fe^{+3}). El residuo de esta lixiviación pasa a una segunda etapa más acida, con electrolito de retorno al que se adiciona más ácido sulfúrico; la temperatura se eleva a 90-95°C. En estas condiciones se atacan la ferrita de Zn y el hidróxido de Fe pasando la mayoría de ambos metales a disolución. El residuo sólido solo contiene Ag y Pb; una vez separado, se puede procesar en un horno de cuba. La disolución se acidifica hasta un pH 1-1.5 añadiendo amoniaco o sosa para empezar la precipitación de la jarosita. La reacción de precipitación es la siguiente:

$$Fe_2(SO_4)_3 + 10H_2O + 2NH_4OH \rightarrow (NH_4)_2Fe_6(SO_4)_4(OH)_{12} + 5H_2SO_4$$

El control del pH, que tiende a bajar como resultado de la formación de ácido sulfúrico (H₂SO₄), se hace por adición de tostado (oxido de Zn). Una vez precipitado la jarosita, controlando el nivel de Fe en disolución, se evacua a los espesadores y se filtra, procediéndose a su depósito en lugares acondicionados para evitar todo tipo de contaminación tanto acida como metálica. El Fe residual de esta precipitación jarosítica, que suele quedar en forma ferrosa, bien se reoxida y neutraliza aparte para su eliminación o bien se envía a la lixiviación neutra. El licor se separa para purificarse de otros metales, después de la lixiviación neutra.



Figura 2: Precipitación jarosítica simple en dos etapas (Dutrizac, 1980)

3.2.2. Mecanismo de formación de la jarosita de amonio

(Jiang and Lawson, 2006), Proponen la formación de jarosita de amonio en forma directa como se muestra a continuación:

$$NH_4^+ + 3Fe^{3+} + 2SO_4^{2-} + 6H_2O = NH_4[Fe(OH)_2]_3(SO_4)_2 + 6H^+$$

Si la reacción es de un solo paso se requiere el contacto de seis especies de iones con moléculas de agua, lo cual tiene baja probabilidad estadística por lo tanto se cree que la jarosita de amonio se forma por una serie de pasos:

$$FeSO_{4}^{+} + H_{2}O = Fe(OH)SO_{4} + H^{+}$$
$$2FeSO_{4}^{+} + 4H_{2}O = [Fe(OH)_{2}]_{2}SO_{4} + SO_{4}^{2-} + 4H^{+}$$
$$2Fe(OH)SO_{4} + 2H_{2}O = [Fe(OH)_{2}]_{2}SO_{4} + 2H^{+} + SO_{4}^{2-}$$

El precipitado coloidal de hidróxido férrico, podría ser intermediario en la formación de jarosita de amonio, a través de:

$$2Fe(OH)_3 + SO_4^{2-} + 2H^+ = [Fe(OH)_2]_2SO_4 + 2H_2O$$
$$Fe(OH)_3 + SO_4^{2-} + 2H = Fe(OH)SO_4 + 2H_2O$$

Mientras que $FeSO_4^+$ y $Fe(OH)_3(aq)$ están presentes en grandes cantidades en la solución también están presentes los iones $FeOH^{2+}$ y $Fe(OH)_2^+$ aunque en bajas concentraciones.

En general la formación de jarosita de amonio por múltiples vías:

$$3Fe(OH)_3 + NH_4^+ + 2SO_4^{2-} + 3H^+ = NH_4[Fe(OH)_2]_3(SO_4)_2 + 3H_2O_4^{2-}$$

Cuando se inicia con hidróxido férrico donde este puede estar en solución o en forma condensada.

$$3FeSO_4^+ + NH_4^+ + 6H_2O = NH_4[Fe(OH)_2]_3(SO_4)_2 + SO_4^{2-} + 6H^+$$

(Elgersma, Witkamp et al., 1993), Proponen el mecanismo de formación de la jarosita de amonio a partir de la ferrita de Zn:

$$Zn0.Fe_2O_3 + 8H^+ \rightarrow Zn^{2+} + 2Fe^{3+} + 4H_2O$$

$$NH_4^+ + 3Fe^{3+} + 2SO_4^{2-} + 6H_2O \rightarrow NH_4Fe_3(SO_4)_2(SO_4)_2(OH)_6 + 6H^+$$

En forma general:

$$3ZnO.Fe_2O_3 + 2NH_4^+ + 4SO_4^{2-} + 12H^+ \rightarrow 3Zn^{2+} + 2NH_4Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$$

La precipitación de Fe como jarositas es muy aplicado en la industria hidrometalurgia del Zn para la remoción del Fe; la producción en la Minera Peñoles en México está alrededor de 148 500 toneladas en la Unidad de Torreón.

3.3. Descomposición de jarositas

3.3.1. Descomposición alcalina

(Salinas, Roca et al., 2001), Realizaron trabajos de descomposición alcalina a partir de jarositas de amonio las cuales presentan un periodo de inducción seguido por periodo progresivo de conversión. En el periodo de inducción, no se registran cambios morfológicos ni variaciones de la composición. El periodo de conversión es caracterizado por la liberación de sulfatos e iones de amonio de la red de la jarosita y su rápida difusión a través de la solución, dejando un producto amorfo de hidróxido de Fe.

La descomposición alcalina de la jarosita de amonio en NaOH y NaOH/CN⁻ puede ser expresada por la siguiente ecuación:

$$NH_4Fe_3(SO_4)_2(OH)_{6(s)} + 3OH_{(aq)}^- \rightarrow NH_{4(aq)}^+ + 3Fe(OH)_{3(s)} + 2SO_{(aq)}^{2-}$$

(Patiño, Cordova et al., 1996) Describen el proceso de descomposición alcalina de la argentojarosita en las siguientes etapas:

$$AgFe_3(SO_4)_2(OH)_{6(s)} + 4OH_{(aq)}^- \rightarrow Ag(OH)_{(s)} + Fe(OH)_{3(s)} + 2SO_{(aq)}^{2-}$$

Se produce la eliminación de iones sulfato de la red y su difusión a la solución al tiempo que se forma un gel amorfo de hidróxidos de Fe y Ag.

$$Ag(OH)_{(s)} + Fe(OH)_{3(s)} \rightarrow \frac{1}{2}Ag_2O.Fe_2O_3 + 3H_2O_3$$

El ferrito de Ag cristalino se favorece con largos tiempos de residencia.

$$Ag_2 OFe_2 O_{3(s)} \to Fe_2 O_{3(s)} + 2Ag_{(s)} + \frac{1}{2}O_{(g)}$$

Observaron que a 110 °C se observa descomposición de parcial del ferrito de Ag a Ag metálica, y a 600 °C la descomposición es total y aparece $Fe_2O_{3(s)}$ cristalino.

3.3.2. Descomposición térmica

La descomposición térmica de las jarositas fue estudiada por un tiempo considerable (Kunda and Veltman, 1979), para la descomposición térmica de las amoniojarositas (Frost, Wills et al., 2006), Estudiaron la descomposición térmica de una jarosita sintética de amonio con técnicas combinadas de termogravimetría (TG) y termogravimetria diferencial (DTG) donde observaron cinco etapas de pérdida de masa a: 120, 260, 389, 510 y 541 °C.

Figura 3: TG y DTG de jarosita amonio (Frost, Wills et al., 2006)



Etapa N°1 (sobre 120°C)

$$(NH_4)Fe_3(SO_4)_2(OH)_6xH_2O \rightarrow (NH_4)Fe_3(SO_4)_2(OH)_6 + xH_2O$$

En esta etapa se observa la pérdida de agua absorbida

Etapa N°2 (260°C)

$$(NH_4)Fe_3(SO_4)_2(OH)_6 \to (NH_4)Fe_3(SO_4)_2 + 3H_2O_4$$

Esta etapa representa el paso de deshidroxilacion con la perdida de las Unidades OH como H_2O

Etapa N° 3 (389°C)

$$6(NH_4)Fe_3(SO_4)_2 \to 6NH_3 + 3H_2O + 3H_2O + 3Fe_2(SO_4)_3$$

Este paso representa la pérdida de amoniaco y agua así como el consumo de oxígeno

Etapa 4 y 5 (a 510 y 541°C)

$$2Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow Fe_2O_3 + Fe_2(SO_4)_3 + 3SO_2$$

Este paso representa la pérdida de sulfato del sulfato de hierro (III).

(Frost, Palmer et al., 2010), Utilizaron muestras sintetizadas de jarositas de Pb, Ag y mezclas entre Pb y Ag, para realizar pruebas por termogravimetría (TG) y análisis térmico diferencial (DTA) simultáneamente y encuentras 3 etapas bien definidas:



Figura 4: TG, DTG, DTA de la jarosita de Ag (Frost, Palmer et al., 2010)

Etapa N° 1: deshidratación:

La pérdida de agua cristalina toma lugar a 229°C de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$AgFe_3(SO_4)_2(OH)_6xH_2O \rightarrow AgFe_3(SO_4)_2(OH)_6 + xH_2O$$

Etapa N° 2: deshidroxilación:

La deshidroxilación se lleva a cabo a 390°C y 435°C, generando 3 moles de agua

$$AgFe_3(SO_4)_2(OH)_6 \rightarrow AgFe_3(SO_4)_6 + 3H_2O_4$$

Etapa N° 3: desulfuración:

La desulfuración ocurre en 2 etapas a 673°C y 946°C principalmente formando $Ag_2SO_4Fe_2O_3$ y óxido de Fe:

$$AgFe_3(SO_4)_6 \rightarrow Ag_2SO_4$$
. $Fe_2O_3 + 3SO_3$

3.4. Métodos de recuperación

3.4.1. Cianuración

Desde su introducción en 1890, la cianuración ha sido el principal proceso usado para la producción de la mayor parte de Au y de una proporción significativa de Ag. El proceso ha sido usado para tratar minerales concentrados y calcinas en escala comercial en el mundo. Mientras la mayoría de las plantas de Au usan tanques agitadores para la lixiviación con cianuro, la lixiviación en pila ha encontrado un incremento en número de aplicaciones, particularmente en el tratamiento de minerales de baja ley de Au. La química del proceso de cianuración está basada en el hecho, que bajo condiciones oxidantes, el Au y la Ag pueden ser acomplejados y disueltos en soluciones alcalinas de cianuro.

La Ag habitualmente se encuentra junto al Au en cantidades significativas, por lo tanto el comportamiento de las soluciones de cianuro es muy importante. La Ag metálica se comporta de manera similar al Au en soluciones acuosas y anódicamente se disuelve de la siguiente manera:

$$Ag(CN)_2^- + e \leftrightarrow Ag + 2CN^-$$

Donde: $E^0 = -0.31(V)$



Figura 5: Diagrama Eh-pH para el sistema Ag-CN-H₂O a 25°C

El diagrama E_h -pH para el sistema Ag-CN-H₂O indica la región de predominancia del complejo de cianuros de Ag (I) y muestra la insolubilidad del cianuro de Ag (AgCN), formada a bajos pH (<3.5). El área de predominancia de AgCN_(s) incrementa significativamente como CN⁻ es reducido, por ejemplo de 10⁻³ a 10⁻⁴ M con importantes consecuencias para el sistema de lixiviación. Sin embargo las concentraciones de cianuro óptimas para la extracción del Au son muy superiores a aquellas en las que una especie tan insoluble se podría formar.

A altas concentraciones de cianuro, los complejos de orden superior tales como $Ag(CN)_3^{2-}$ y $Ag(CN)_4^{3-}$, pueden ser formados, pero estos son de poca importancia practica.

La disolución de Ag se ha demostrado que procede a través de un mecanismo de cuatro electrones, con una reducción directa de oxigeno a iones hidroxilo.

$$O_2 + 2H_2O + 4e \leftrightarrow 4OH^-; \quad E^0 = 0.401(V)$$

Esta reacción requiere un gran sobre potencial y es muy lento, pero ocurre en paralelo con la siguiente ecuación en una medida limitada.

$$O_2 + 2H^+ + 2e \leftrightarrow H_2O_2; \qquad E^0 = 0.68$$

La reducción de oxígeno en la superficie de Ag se cree que involucra un proceso de difusión mixta, además de la transferencia de carga, incorporando la adsorción de oxígeno en la superficie, el coeficiente de transferencia para la reducción de oxígeno en la Ag es de 0.25 en comparación de 0.5 en el Au para la óptima disolución. La disolución de la Ag es mucho más lenta que la del Au (Marsden and House, 2006).

Para el caso de las argentojarositas (Patiño, Cordova et al., 1996) proponen un mecanismo de descomposición controlante del proceso seguida de un proceso rápido de complejación con el cianuro.

$$\begin{aligned} AgFe_{3}(SO_{4})_{2}(OH)_{6(s)} + 4OH_{(aq)}^{-} \to Ag(OH)_{(s)} + Fe(OH)_{3(s)} + 2SO_{(aq)}^{2-} \\ Ag(OH)_{(s)} + 2CN_{(aq)}^{-} \to Ag(CN)_{2(aq)}^{-} + (OH^{-})_{(aq)} \end{aligned}$$

El Au y la Ag son recuperados a partir de la solución de lixiviación usando los siguientes procesos:

- 1.- Cementación con polvo de Zn.
- 2.- Adsorción con carbón activado.
- 3.- Intercambio iónico.
- 4.- Electrodeposición.

3.4.2. Otras alternativas de extracción de plata

3.4.2.1. Tiosulfato

En lugares donde las regulaciones e intereses ambientales prohíben el uso de cianuro, el tiosulfato ha sido propuesto como una alternativa para la recuperación de Au de minerales y concentrados, la capacidad de las especies de tiosulfato en formar complejos estables con el Au han sido conocidos por más de 100 años, pero una investigación seria sobre su uso como una alternativa al cianuro no se inició hasta finales de 1970. Una amplia investigación, a nivel mundial en el desarrollo de procesos de lixiviación basado en tiosulfato ha incrementado drásticamente en la década de 1990 como resultado de las crecientes preocupaciones sobre el uso de cianuro y otros factores.

Lixiviación de tiosulfato puede ser considerada como una alternativa no tóxica a diferencia de la cianuración convencional debido a que permite la disminución de la interferencia de los cationes como el Pb, Zn y Cu. En algunos casos, las velocidades de disolución de Au pueden ser más rápidas que para el tratamiento de cianuro convencional. La principal desventaja de tiosulfato, ha sido el consumo de reactivos y la falta de un método adecuado de recuperación de Au.

El tiosulfato en presencia de oxígeno en la solución puede lixiviar Au. Sin embargo, sin la presencia de amoníaco, produce la pasivación del Au mediante la descomposición de tiosulfato para formar una capa de azufre en las partículas de Au. El cobre (II) también aumenta significativamente la velocidad de disolución de Au. La química del sistema amoníaco-tiosulfato y Cu es complicada debido a la presencia simultánea de ligandos complejantes tales como el amoníaco y el tiosulfato y el par redox. Cu (II)-Cu (I). Reacciones de descomposición oxidante de tiosulfato participan de la formación de otros compuestos de azufre tales como tetrationato.

La lixiviación de Au o Ag con tiosulfato amoniacal puede ser descrita como un mecanismo electroquímico-catalítico. Iones tiosulfato reaccionan con los iones Au formado en los sitios anódicos en la superficie de Au. El Au entra en la solución para formar Au $(S_2O_3)_2^{-3}$, el Cu $(NH_3)_4^{+2}$ adquiere electrones y se reduce directamente a Cu $(NH_3)_2^+$ a sitios catódicos en la superficie de Au. En presencia de S $_2O_3^{-2}$, el equilibrio existe entre iones Cu $(NH_3)_2^+$ y Cu $(S_2O_3)_3^{-5}$. Tanto las especies en solución Cu $(S_2O_3)_3^{-5}$ y Cu $(NH_3)_2^+$ luego se regeneran en Cu $(NH_3)_4^{+2}$ con el oxígeno.

El mecanismo se complica aún más por la oxidación de tiosulfato a tetrationato. El oxígeno y el $Cu(NH_3)_4^{+2}$ oxidan los iones tiosulfato a iones tetrationato

$$Au + Cu(NH_3)_4^{+2} = Au(NH_3)_2^{+} + Cu(NH_3)_2^{+}$$

$$2Cu(S_2O_3)_3^{-5} + 8NH_3 + \frac{1}{2} \frac{9}{2} + H_2O = 2Cu(NH_3)_4^{+2} + 2OH^- + 6S_2O_3^{-2}$$

$$Au + 5S_2O_3^{-2} + Cu(NH_3)_4^{+2} \rightarrow Au(S_2O_3)_2^{-3} + 4NH_3 + Cu(S_2O_3)_3^{-5}$$

$$Cu(NH_3)_4^{+2} + 8S_2O_3^{-2} = 2Cu(S_2O_3)_3^{-5} + S_4O_6^{-2} + 8NH_3$$

Lixiviación eficiente se logra manteniendo las concentraciones adecuadas de amoniaco y tiosulfato en una solución de cobre (II) que actúa como oxidante. El oxígeno es necesario para mantener el potencial de oxidación (Eh) necesario para lixiviar Au y convertir el ion cuproso y reducido al estado cúprico para continuar la lixiviación de Au.

La lixiviación se lleva a cabo a valores de pH superiores a 8,5 para permitir que el amoniaco libre estar presente con el complejo cobre (II) y reducir la interferencia de algunos cationes externos tales como el Fe o el Mn. Para la disolución efectiva de Au es necesario un Eh entre 150-250 mV con referencia al electrodo estándar de hidrógeno (dependiendo del pH). A mayores potenciales la oxidación es significativa de tiosulfato a tetrationato (Aylmore and Muir, 2001).

3.4.2.2. Tiourea

La tiourea ha sido propuesta como una alternativa para el tratamiento de minerales sulfurosos, minerales que consumen cianuro y para lugares donde las preocupaciones ambientales hacen el uso de cianuro sea difícil. La tiourea es un reactivo relativamente no tóxico, que se comporta como un fertilízate en las plantas en el ambiente, dan la impresión de que podría ser una alternativa atractiva al cianuro en ambientes sensibles.

Por otra parte, se sospecha que es cancerígeno y es capaz de disolver metales pesados, además de Au y Ag, presenta muchos problemas ambientales similares a las de cianuración para el manejo y disposición de efluentes.

La utilización de tiourea presenta dos inconvenientes principales. La primera está relacionada con el hecho de que es una nueva tecnología que aún requiere la optimización de algunos parámetros. El segundo está relacionado con el alto consumo de reactivos, debido a que la tiourea se oxida y se consume muy rápidamente en las condiciones requeridas para la lixiviación, lo que significa costos altos de reactivos en la mayoría de las aplicaciones, especialmente en comparación con la cianuración lo que aumenta los costos de producción. Sin

embargo algunos métodos para minimizar el consumo de tiourea se han utilizado con éxito (Juarez and Oliveira, 1993).

La ecuación general para la reacción de disolución es:

$$2Au + 4CS(NH_2)_2 + 2Fe^{+3} = 2Au(CS(NH_2)_2)_2^+ + 2Fe^{+2}$$

La Ag se disuelve de manera similar como se muestra a continuación:

$$2Ag + 4CS(NH_2)_2 + 2Fe^{+3} = 2Ag(CS(NH_2)_2)_2^+ + 2Fe^{+2}$$

La tiourea es rápidamente oxidada a disulfato de formamidina:

$$2CS(NH_2)_2 \leftrightarrow (NH_2)_2 CSSC(NH_2)_2^{2+} + 2e$$
; $E^0 = -0.42(V)$

Esta reacción avanza lentamente en la presencia de oxígeno pero es acelerada fuertemente por agentes oxidantes como: iones férrico(Fe⁺³), peróxido de hidrógeno (H₂O₂) y ozono (O₃) que pueden ser usados para la lixiviación del Au. La oxidación es irreversible, y la formación de disulfato de formamidina puede ser controlado por el potencial de la solución. Esto es importante porque el disulfato de formamidina disminuye irreversiblemente la tiourea y del compuesto sulfinico, el cual descompone a azufre (S) y cianamida (*CN*(*NH*₂))

$$NH_2(NH)CSSC(NH)NH_2 \leftrightarrow CS(NH_2)_2 + S + CN(NH_2)$$

Las reacciones irreversibles son indeseables porque consumen tiourea (vía disulfato de fomamidina) y son responsables de los altos consumos de tiourea de acuerdo a la experiencia de los actuales sistemas de lixiviación.

La tiourea puede ser estabilizado por la introducción de dióxido de azufre (SO₂) a la solución, añadido en forma de bisulfito de sodio ($Na_2S_2O_5$). Esta invierte parcialmente la reacción de oxidación de la tiourea antes de la oxidación mayor del disulfato de fomamidina a azufre elemental.

$$(NH_2)_2 CSS(NH_2)_2^{+2} + SO_2 + 2H_2O \leftrightarrow 2CS(NH_2)_2 + SO_4^{2-} + 4H^+$$

Otras reacciones que consumen tiourea en soluciones acuosas son:

$$CS(NH_2)_2 + H_2O \leftrightarrow CO(NH_2)_2 + H_2S \qquad (hidrolisis)$$
$$CS(NH_2)_2 \leftrightarrow NH_4^+ + SCN^- \qquad (disociación)$$

El disulfato de fomamidina es capaz de oxidar Au en las soluciones de tiourea y es considerado un mejor agente oxidante que el Fe^{+3}

$$2Au + CS(NH_2)_2 + NH_2(NH)CSSC(NH)NH_2 + 2H^+ \leftrightarrow 2Au(CS(NH_2)_2)_2^+$$

El pH de la lixiviación puede ser limitado por dos factores:

- Precipitación del hidróxido de Fe⁺³ por encima de pH 3.
- Fuerte incremento en la cinética de la oxidación de la tiourea sobre pH 3.5-4

La velocidad de disolución de Au usualmente está controlado por la difusión de los reactantes en la superficie del Au y consecuentemente del Fe^{+3} , disulfato de fomamidina, y especies de tiourea (Marsden and House, 2006)
CAPÍTULO IV

4. CARACTERIZACIÓN DE LA MUESTRA

4.1. Análisis químico

La Tabla I, muestra el contenido de Au y Ag de la jarosita fresca (obtenido por vía seca o copelación), así como el análisis de mallas. Se analizó también el Au y Ag en las fracciones más abundantes (mayor a la malla 100 y menor a la malla 400). Se puede apreciar en primer lugar que la cantidad de Ag que tiene esta jarosita es importante (357 g/t) por lo que valdría la pena la implementación de cualquier método que permita recuperar esta Ag; sobre todo considerando el hecho de que el mineral ya está molido. También se puede apreciar de estos datos que la mayor parte del material esta en un tamaño muy fino, menor a la malla 400 (37 μ m), y que en esta fracción está contenida la mayor parte de la Ag. Esto facilitará cualquier proceso químico que dependa del área superficial de las partículas sin necesidad de remolienda.

La muestra proporcionada contenía algunas partículas más grandes, un 20 % en peso de la muestra, pero para todos los experimentos se manejó la muestra global (solamente homogeneizada), para tratar de representar el comportamiento real si se alimenta a algún proceso el material tal como se encuentra. La muestra también contiene Au (0.76 g/t). Sin embargo, este trabajo se enfocó a la recuperación de Ag.

	Tamaño	% peso	Ag (g/t)	Au (g/t)	
Jarosita fresca		100	357	0.76	
> malla 100	150 µm	20.86	144	0.24	
< malla 100, > malla 200	75 µm	4.00	No se analizó		
< malla 200, > malla 270	53 µm	0.48	No se analizó		
< malla 270, > malla 400	37 µm	0.56	No se analiz	zó	
< malla 400		74.10	465	0.76	

Tabla 1: Análisis de mallas de la jarosita fresca, y análisis de Au y Ag por vía seca (Reporte de análisis químico del Laboratorio Metalúrgico Courtade # 794).

La Tabla 2 muestra un análisis por Fluorescencia de Rayos X de la jarosita fresca. Cabe comentar que ésta técnica analiza elementos y éstos son reportados como óxidos aun cuando no se encuentren en esta forma. Es un análisis semicuantitativo y constituye una manera de identificar los elementos presentes en la muestra en una concentración mayor al 0.1 % peso, donde el compuesto de mayor concentración es el Fe₂O₃ con una concentración del 41.29 %. La importancia de los resultados de este análisis reside en el hecho de que se demuestra la presencia de Pb y As, lo que obligará a realizar pruebas de estabilidad ambiental a los materiales sólidos de desecho.

Especie	% peso	Especie	% peso
ZrO ₂	0.0189	PbO	3.474
TiO ₂	0.143	CaO	6.588
K ₂ O	0.39	SiO ₂	7.275
MnO	0.465	SO ₃	33.69
CuO	0.6541	Fe ₂ O ₃	41.29
As_2O_3	0.77	Al_2O_3	1.01
Na ₂ O	1.41	Pérdidas por	
ZnO	2.746	Calcinación a 950°C	38.15

Tabla 2: Análisis de la jarosita fresca por Fluorescencia de Rayos X Análisis elemental reportado como óxidos (Reporte LAQ-I-2011-1204).

4.2. Difracción de rayos X

En este análisis se pudo observar la presencia de los siguientes compuestos: jarosita, jarosita de amonio, jarosita de hidronio, brucita y yeso respectivamente como se aprecian en la Figura 6.





4.3. Microscopia de barrido electrónico (MEB).

Mediante este análisis se pudo observar la presencia de aglomerados formados por partículas menores de 5 micras; este análisis reporta composiciones de feldespatos de K, sulfuros de Fe y silicatos de Fe como se muestra en la Tabla 3 y el Anexo 1 (I). No se detecto Ag ni Au mediante esta técnica.

Minerales	Compuesto
Minerales de plomo	Galena, PbS
Minerales de zinc	Esfalerita, ZnS
Minerales de hierro	Sulfuros de Fe
	Silicatos de Fe
Feldespatos K	Yeso, CaSO ₄
Otros	Barita, BaSO ₄
	Celestina, SrSO ₄

Tabla 3: Minerales e	encontrados en MEB
----------------------	--------------------

4.4. Espectroscopía de energía dispersiva (EDS)

Este análisis se realizó en el equipo Philips, modelo XL30 ESEN, mediante el software de análisis EDAX, (es de tipo puntual). Se observo que la Ag forma parte del compuesto, y se ubica la en el borde de la partícula (Figura 7).

Figura 7: Espectroscopia de energía dispersiva (EDS), Jarosita Cabeza





	CABEZA			
Elemento	CENTRO	BORDE		
	% Peso	% Peso		
0	38.33	38.75		
Na	2.31	2.11		
Si	1.79	0.76		
S	19.08	20.34		
Ag	0	0.59		
К	0.78	0.64		
Ca	0.55	1.32		
Fe	37.15	35.49		
Total	100	100		



4.5. Tamaño de partícula

La distribución del tamaño de partícula se realizó en el equipo de difracción de laser LS 100 equipado con un modulo fluido, la determinación del tamaño de partícula fue llevada a cabo utilizando como medio de suspensión agua; de acuerdo a la fig. 7. Se puede determinar el P_{80} :18.18µm, P_{75} :14.81µm y P_{90} :126µm

Figura 8: Distribución del tamaño de partícula, cabeza jarosita



4.6. Técnicas de análisis

El análisis de Au y Ag por vía seca (copelación) se realizó en el Laboratorio Metalúrgico Courtade, S.A. de C.V. de San Luis Potosí, México.

Los estudios de caracterización mineralógica se realizaron en el Instituto de Metalurgia de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, por la M.C. María del Carmen Ojeda Escamilla.

El análisis de Ag en solución se realizó en el equipo de Absorción Atómica Varian AA240. Al inicio del proyecto se corroboraron múltiples análisis con el servicio de Absorción Atómica que proporciona el servicio externo del (Centro de Estudios Avanzados-Sede Saltillo) CINVESTAV- Saltillo (Thermo Electron Solar S4).

El análisis de otras especies en solución tales como azufre y metales tóxicos, se realizó por Espectrometría de Emisión Óptica por Plasma, con el equipo Thermo Electron IRIS Intrepid II XSP.

Las micrografías de las partículas se realizaron con el Microscopio Electrónico de Barrido Philips modelo XL30 ESEN, con la técnica de Espectroscopia de energía dispersiva (EDS) mediante el software de análisis EDAX.

Para la difracción de Rayos X se utilizó la técnica de difracción de polvos, en un difractómetro de rayos X de goniómetro vertical marca PHILLIPS, modelo X'PERT PW3040, con fuente de ánodo de cobre. Software PC-APD versión 4h. Las condiciones de operación del difractómetro fueron las siguientes: Radiación = K α 1, l=1.54056 A, Voltaje de excitación = 40 KV, Amperaje = 30 mA, Angulo inicial = 10 (2 Θ), Angulo Final = 80 (2 Θ) y Velocidad de barrido = 0.020 (2 Θ /s).

Para la distribución de tamaño de partícula se utilizó el equipo de difracción de rayos laser Coulter LS 100Q con el módulo de suspensión en medio acuoso.

La concentración de sulfato en solución se midió con la técnica turbidimétrica 4500- SO_4^{-2} -E (Clesceri, 1998), utilizando el turbidímetro LaMotte 2020.

La concentración de cianuro se midió con la técnica volumétrica con nitrato de Ag 4500-CN-D (Clesceri, 1998) utilizando yoduro de potasio como indicador.

CAPÍTULO V

5. PRUEBAS DE RECUPERACIÓN DE PLATA

5.1. Equipo experimental

Para este proyecto se diseñó una estructura de aluminio para soportar el sistema de reacción (Figura 9), en el cual se montó un agitador mecánico (Stir-prak modelo 5002-209) que permite variaciones entre 9-900 RPM.

La flecha para el agitador y la propela son de acero inoxidable, con el objeto de evitar la corrosión. Por medio de la estructura cuenta con dos ángulos móviles en los que va montada una placa de acrílico el cual sostiene un reactor de vidrio con capacidad de 1 L (Pyrex), el cual está equipado con bafles para evitar la formación de vórtices.

El reactor se monta sobre una manta de calentamiento que permite variaciones de temperatura.

El reactor también cuenta con un sistema de enfriamiento de gases y recirculación con el fin de evitar pérdidas de la solución por evaporación; esta recirculación se hace por medio de una bomba peristáltica (masterflex modelo 1518-60).



Figura 9: Equipo experimental para las pruebas de recuperación de Ag

Para el desarrollo de las pruebas experimentales en relación a la recuperación de la Ag se tuvo en cuenta el siguiente esquema:

- Preparación de muestras (homogenizado, cuarteo y pesado)
- Pruebas de Cianuración por agitación
- Pruebas de descomposición alcalina
- Pruebas de descomposición y Cianuración
- Lixiviación por tiosulfato(con muestras descompuestas por vía alcalina)
- Lixiviación por tiourea(con muestras descompuestas por vía alcalina)
- Lixiviación por tiosulfato (con muestras descompuestas por vía térmica)

Los resultados de las pruebas experimentales se muestran a continuación.

5.2. Pruebas de Cianuración de la jarosita fresca

El objetivo de esta prueba de lixiviación es únicamente corroborar la naturaleza refractaria al proceso de cianuración de la Ag contenida en la jarosita. Al utilizar cianuro como reactivo lixiviante se garantiza que si la Ag está libre será disuelta. Por esta razón las condiciones de cianuración no se optimizaron sino que se utilizaron valores que no limitarían la disolución de la Ag. Cabe aclarar que si la idea final fuera extraer la Ag con cianuro se tendrían que hacer pruebas para optimizar el consumo de cianuro y de cal. Todas las pruebas de cianuración realizadas en este proyecto se realizaron de la siguiente manera:

1.- Se introdujeron al reactor 400 mL de agua potable (de garrafón, Sierra Azul). Con este volumen y una cantidad de 100 g de mineral se tiene una concentración de sólidos de 4:1 en peso, lo que es convencional en las pruebas de cianuración.

2.- Se adicionó la cantidad de mineral a tratar. En estas primeras pruebas se utilizaron 100 g. En las pruebas con la jarosita descompuesta se utilizó una cantidad menor, la cual se indica en cada caso.

3.- Se midió el pH de la pulpa. Se adicionó la cantidad de cal $(Ca(OH)_2)$ necesaria para elevar el pH a 11.5. Este nivel de alcalinidad nos garantiza que no habrá pérdidas de cianuro por formación de ácido cianhídrico $(HCN_{(g)})$, y minimiza el riesgo ambiental.

4.- Una vez ajustado el pH se adicionó la cantidad de cianuro equivalente a 0.3 % en peso de la solución, es decir, 1,250 mg/L (ppm) de cianuro libre. Esta cantidad está

en exceso, pero como se mencionó, se pretende garantizar que la disolución de Ag no esté limitada por la falta de cianuro. Las pruebas de cianuración se realizaron sin tapar el reactor.

5.- Se inició la agitación mecánica de la pulpa (336 rpm) y se empezó a contabilizar el tiempo de cianuración. Las pruebas duraron diferentes tiempos, los cuales se especifican en cada caso. Durante cada prueba, a intervalos de tiempo predeterminado, se detuvo la agitación el tiempo suficiente para decantar el mineral (10 a 15 min) y se tomó una muestra de líquido para medir el pH, y analizar cianuro y Ag en la solución. Dependiendo de los valores encontrados se repuso lo necesario para mantener la concentración de 1,250 mg/L de cianuro y un pH = 11.5, y se repuso también el volumen de líquido extraído para mantener una concentración de sólidos constante.

La Tabla 4, muestra las condiciones de esta prueba, mientras que la Tabla 5 y la Figura 16 muestran la recuperación de Ag obtenida. La recuperación de Ag se obtuvo dividiendo la Ag disuelta (obtenida por análisis de la solución por absorción atómica) entre la Ag contenida en la muestra de mineral (del análisis de Ag por vía seca). En los casos en los que se disponía de suficiente material, se analizaron los residuos (colas), y con éste análisis se realizó un segundo cálculo de la recuperación total de Ag utilizando únicamente el contenido de Ag en los sólidos iniciales y finales. Se encontró buena concordancia entre ambos valores de recuperación de Ag calculados.

Nombre de la prueba	Prueba 2
Peso de mineral	100 g
Velocidad de agitación	336 rpm
Volumen de agua	400 mL
Concentración de cianuro	1, 250 mg/L como CN^{-}
Ph	11.5
Tiempo de prueba	48 h
Temperatura de prueba	28.5 °C
Concentración inicial	357 g Ag/t, 0.76 g Au/t

Tabla 4: Condiciones experimentales para la cianuración de la jarosita fresca

Tabla 5: Disolución de Ag durante la prueba de cianuración convencional (Prueba 2).

Tiempo	Concentración	Ag	Recuperación de Ag	
(h)	de Ag (mg/L)	disuelta	(%)	
		(g)		
0	0.000	0.000000	0.00	
2	3.014	0.001206	3.38	
4	3.346	0.001414	3.96	
8	4.665	0.002025	5.67	
19	7.064	0.003101	8.69	
24	7.070	0.003280	9.19	
32	7.982	0.003822	10.71	
43	8.698	0.004308	12.07	
48	9.364	0.004792	13.42	
Consume	o de cianuro	7.86 kg KC	N/t	
Consumo de cal		65.57 kg Ca(OH) ₂ /t		
Análisis	de los residuos	298 g Ag/t,	0.38 g Au/t	

(*) Para el cálculo del Balance Metalúrgico se considera los 0.025 L de solución extraída para los análisis químicos.



Figura 10: Recuperación de Ag (%)

Tabla 6: Consumo de KCN y Ca(OH)2 en Kg/TM

	Consumo	KCN (Kg/TM)	Consumo C	a(OH)2 (Kg/TM)
HORAS	Parcial	Acumulado	Parcial	Acumulado
0			16.516	16.516
2	2.868	2.868	1.54	18.056
4	0.32	3.188	3.039	21.095
8	0.736	3.924	8.329	29.424
19	1.152	5.076	7.539	36.963
24	0.424	5.5	5.137	42.100
32	0.684	6.184	10.069	52.169
43	0.996	7.18	8.259	60.428
48	0.684	7.864	5.14	65.568

Figura 11: Consumo de KCN y Ca(OH)2 en Kg/TM



que la máxima recuperación alcanzada es 13.4 %, lo cual, si bien no es despreciable, no es suficiente para poder costear el proceso de beneficio. Estos resultados corroboran la información reportada en la bibliografía que dice que la Ag contenida en la jarosita, ya sea como jarosita de Ag o como Ag atrapada en la estructura de la jarosita, es refractaria. Es decir, no se disuelve fácilmente en los agentes lixiviantes comúnmente usados para la disolución de metales preciosos.

5.3. Pruebas de descomposición y lixiviación

5.3.1. Descomposición alcalina – lixiviación con cianuro

De la información encontrada en la bibliografía se sabe que la estructura de la jarosita se descompone mediante un tratamiento alcalino a temperaturas de 30 a 50°C. Una medida de la descomposición de la jarosita es la generación de sulfatos, así como la liberación de la Ag contenida en ella. Se evaluaron tres temperaturas de descomposición usando la cal como agente alcalinizante (30, 60 y 90°C, Pruebas 4, 5 y 6) y dos temperaturas utilizando el hidróxido de sodio como agente alcalinizante (60 y 90°C, Pruebas 7 y 8). Después de cada prueba de descomposición se realizó una cianuración para evaluar la recuperación de Ag. Las condiciones de cianuración fueron las mismas que se utilizaron en la cianuración de la jarosita fresca, excepto en la prueba de descomposición a temperatura ambiente, en la cual se incrementó la concentración de Ag. Una vez encontradas las condiciones mejores para la descomposición de la jarosita, se realizaron dos pruebas adicionales: la descomposición-cianuración simultánea (Prueba 10), es decir, se adicionó cianuro

desde un inicio y se mantuvo por dos horas una temperatura de 90°C, después de lo cual se suspendió el calentamiento y se prosiguió la agitación a temperatura ambiente todo el resto del período de cianuración; y la descomposición alcalina únicamente (Prueba 9), con el objeto de generar suficiente material para caracterizar el sólido generado y para evaluar los otros agentes lixiviantes (tiosulfato y tiourea).

La metodología utilizada para las pruebas de descomposición alcalina - lixiviación con cianuro fue la siguiente:

Se utilizó el reactor descrito anteriormente al que se le acondicionó una tapa de acrílico con conexiones de corriente gaseosa para hacer una recirculación con condensación y así evitar las pérdidas de volumen por evaporación que se podrían tener al trabajar a alta temperatura. Se colocaron 100 g de jarosita en el reactor con 400 mL de agua purificada y se ajustó la temperatura. Una vez obtenida la temperatura deseada se agregó el reactivo alcalinizante (cal o hidróxido de sodio hasta pH = 11.5) y se inició la agitación mecánica (336 rpm) durante dos horas. Durante el tiempo de descomposición se tomaron muestras de solución para analizar sulfatos y Ag. Una vez transcurridas las dos horas de la descomposición se suspendió el calentamiento y se enfrió el reactor (utilizando un baño María con hielo). Una vez alcanzada la temperatura ambiente en la solución, y sin cambiar la solución, se adicionó cianuro para iniciar el período de lixiviación. Esta etapa se llevó a cabo a temperatura ambiente (30°C) y con la misma velocidad de agitación (336 rpm). La Tabla 7, muestra las condiciones de las pruebas, la Tabla 8, los valores obtenidos de recuperación de Ag, y las Figuras 18, 19 y 20 se presentan las gráficas de extracción de Ag para estas pruebas.

Nombre de la	Prueba	Prueba	Prueba	Prueba	Prueba	Prueba	Prueba
prueba	4	5	6	7	8	9	10
Condiciones descomposición						Solo. Desc.	(Simultánea)
Temperatura	30°C	60°C	90°C	60°C	90°C	90°C	90°C
Medio alcalinizante	Ca(OH) ₂	Ca(OH) ₂	Ca(OH) ₂	NaOH	NaOH	Ca(OH) ₂	Ca(OH) ₂
Condiciones de la cianuración							
Concentración cianuro (mg/L)	2,500	1,250	1,250	1,250	1,250		1,250
Temperatura de cianuración	29°C	30°C	30°C	30°C	30°C		30°C

Tabla 7: Condiciones utilizadas para la descomposición alcalina-cianuración

Nota: Para todas las pruebas se utilizaron 100 g de mineral, 400 mL de agua purificada, 2 horas de descomposición, y pH de descomposición y de cianuración = 11.5.

	Prueba	4		Prueba 5		Prueba 6		6
Tiemp	Recuperació	n	Tiemp	Recuperación		Tiem	Recuperació	ı
o (h)	Ag(%)	SO4	o (h)	Ag(%)	SO4	po (h)	Ag(%)	SO4
	Descompos	ición		Descomposic	ión		Descompos	ición
0.000	0.000	0.000	0	0.000	0.000	0	0.000	0.000
0.500	0.000	2.672	0.5	0.066	43.545	1	0.055	76.204
1.000	0.000	2.099	1	0.015	54.431	2	0.037	65.318
1.500	0.000	2.290	1.5	0.018	65.318		Cianuraci	ón
2.000	0.000	2.290	2	0.043	65.318	4	96.583	65.318
	Cianuraci	ón		Cianuració	n	6	99.963	59.874
4.000	6.141	2.863	4	82.828	76.204	8	95.798	65.318
6.000	7.760	3.053	6	87.145	76.204	10	96.900	70.761
11.000	11.262	3.053	8	85.956	76.204	24	93.259	59.874
24.000	14.120	2.672	20	89.582	65.318			
			24	84.307	76.204			
Consum	no KCN(Kg/t)	15.3	Consum	o KCN(Kg/t)	3.42	Consur	no KCN(Kg/t)	4.1
Consum	no Cal (Kg/t)	55.07	Consum	o Cal (Kg/t)	287.4	Consumo Cal (Kg/t)		653.57
Residuo	s: 315g A	Ag/t, 0.32 g	Deciduo	ς. Γ2 Δ <i>α/</i> 4	- 0.2 ~ Au/+	Residuos: 30g Ag/t, 0.23 g		Ag/t, 0.23 g
Au/t	Prueba	7	Prueba 8			Prueba 10		10
					Recupera			-
		Recuperació			ción			Recuperació
Tie	empo (h)	n Ag(%)	-	Tiempo (h)	Ag(%)	Tie	empo (h)	n Ag(%)
	0			0			0	
	1	0.155		0.5	0.027		1	0.000
	1.5	0.172		1	0.029		2	96.508
	2	0.190		1.5	0.058		4	90.738
	4	97.192		2	0.067		6	96.891
	6	99.847		4	38.386		8	97.439
	18	99.899		6	39.365	11		97.277
	24	99.998		8	39.770		22	98.619
				10	41.382		24	99.022
				24	42.054			
Consum Consum	no KCN(Kg/t) no NaOH	1.68	Consum	o KCN(Kg/t)	2.59	Consur	no KCN(Kg/t)	5.54
(Kg/t)		955.3	Consum	o NaOH (Kg/t)	33	Consur	no Cal (Kg/t)	653.674
Residuo	22 22 4	σ/t 0 08 σ						
A/:	5. 52g <i>F</i>	κg/ ι, 0.00 g	Dest		/+ 0.00 • /·			

Tabla 8: Recuperación de Ag para las pruebas de descomposición alcalinacianuración.

Figura 12: Recuperación de Ag para la descomposición alcalina-cianuración de la jarosita utilizando Ca(OH)₂.



Figura 13: Recuperación de Ag para la descomposición alcalina-cianuración de la jarosita utilizando NaOH.



Figura 14: Recuperación de Ag para la descomposición alcalina-cianuración simultánea de la jarosita utilizando Ca(OH)₂ y 90°C



5.3.2. Descomposición alcalina – lixiviación con tiosulfato y tiourea

Una vez verificado que la Ag contenida en la jarosita podía ser liberada por descomposición alcalina, se evaluó la efectividad de los otros lixiviantes (tiosulfato y Utilizando condiciones establecidas en la tiourea). las sección anterior (descomposición a 90°C utilizando cal), y se procedió a descomponer una cantidad mayor de jarosita. Ésta fue descompuesta, secada, homogeneizada y se analizó nuevamente el contenido de Ag (ya que al haber pérdida de peso de la jarosita fresca por disolución, y ganancia de peso por la cal adicionada que no es completamente soluble; la concentración de Ag en la jarosita descompuesta será diferente). La nueva concentración de la jarosita descompuesta es de 264 g Ag/t. Las pruebas con tiosulfato y tiourea se hicieron con menos mineral. Las pruebas se realizaron con 15 g de jarosita descompuesta y un litro de solución lixiviante. Se probaron dos reactivos lixiviantes, el sistema tiosulfato y el sistema tiourea, con el sistema de reactivos reportado en la bibliografía como óptimo. La Tabla 9 muestra la composición de las soluciones, la Tabla 10, las recuperaciones obtenidas, y la Figura 15 las gráficas de recuperación de Ag. Es importante la forma de preparar los reactivos lixiviantes, ya que se ha corroborado que el orden de preparación puede tener un efecto importante en la eficiencia de lixiviación. Se menciona la manera de preparar los dos reactivos.

Solución lixiviante de tiosulfato

Contiene tiosulfato de sodio, EDTA (sal disódica), sulfato de cobre e hidróxido de amonio en las concentraciones reportadas en la Tabla 9. Se disuelve primero la sal de EDTA en 300 mL de agua desionizada hasta disolución completa. Agregar el sulfato de cobre. Medir el pH y ajustarlo a 10.2 exactamente por medio de adiciones de NH₄OH. Por otro lado disolver el tiosulfato de sodio en 300 mL de agua desionizada. Finalmente juntar las dos soluciones y aforar a un litro, verificando antes de ajustar que el pH quede en 10.2.

Solución lixiviante de tiourea

Contiene tiourea, sulfato férrico y ácido sulfúrico en las concentraciones indicadas en la Tabla 9. Disolver la tiourea en 300 mL de agua desionizada. En otro recipiente disolver el sulfato férrico en 300 mL de agua desionizada. Unir ambas soluciones en un matraz de un litro. Agregar el ácido y aforar a un litro ajustando si es necesario el pH a dos.

Tabla 9: Composición de las solucio	nes lixiviantes	de tiosulfato	y tiourea	utilizadas
para la lixiviación de Ag de la jarosita	i descompuesta			

Solución de tiosulfato	Solución de tiourea		
Tiosulfato de sodio $Na_2S_2O_3 \cdot 2H_2O$	0.199 M	Tiourea CH ₄ N ₂ S	0.2 M
Sal disódica EDTA $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8\cdot 2H_2O$	0.025 M	Sulfato férrico Fe ₂ (SO ₄) ₃ ·nH ₂ O	0.01M
Sulfato cúprico CuSO ₄ ·5H ₂ O	0.05 M	Ácido sulfúrico H ₂ SO ₄	4 mL
Hidróxido de amonio NH ₄ OH 38 mL	0.26 M		

Tabla 10: Recuperaciones de Ag en las pruebas de lixiviación con tiosulfato y tiourea.

	Prueba 11	Prueba 13
Lixiviante	Tiosulfato	Tiourea
Tiempo (h)	Recuperación	Recuperación
Tiempo (II)	Ag (%)	Ag (%)
0	0	0
0.5	99.49	68.60
1	59.56	70.32
2	63.76	72.45
4	57.43	74.18
6	66.81	76.33
8	54.43	72.17

Figura 15: Recuperaciones de Ag obtenidas en las lixiviaciones con tiosulfato y tiourea de la jarosita sometida a descomposición alcalina.



5.3.3. Descomposición térmica – lixiviación con tiosulfato.

Se recibieron cuatro muestras tratadas térmicamente, etiquetadas como $550^{\circ}C - 30$ min, $550^{\circ}C - 45$ min, $700^{\circ}C - 30$ min y $700^{\circ}C$ y 45 min las cuales denominamos A, B, C y D respectivamente. No se tienen los detalles precisos de cómo fueron llevados a cabo estos tratamientos. Suponemos que la muestra de jarosita fresca se sometió a calentamiento en un horno en presencia de aire a las condiciones de temperatura y tiempo indicadas.

Se realizó una lixiviación con tiosulfato siguiendo la metodología utilizada para las muestras tratadas por descomposición alcalina, con la excepción del tiempo, el cual se redujo a una hora. La Figura 16 muestra las recuperaciones de Ag obtenidas para las cuatro pruebas, de donde es claro observar que en todos los casos es posible recuperar la mayor parte de Ag en menos de una hora de tratamiento.

	А	В	С	D
Tiempo	Recuperación	Recuperación	Recuperación	Recuperación
(h)	Ag (%)	Ag (%)	Ag (%)	Ag (%)
0	0	0	0	0
0.5	92.13	92.69	86.93	87.77
1	89.23	75.99	86.02	84.78

Tabla 11: Recuperaciones de Ag en las pruebas de lixiviación con tiosulfato



Figura 16: Lixiviación con tiosulfato de la jarosita tratada térmicamente.

Con los resultados de estas pruebas se puede establecer que es posible liberar la Ag contenida en la jarosita proporcionada por medio de una descomposición alcalina o una descomposición térmica. Una vez liberada, la Ag puede ser recuperada por lixiviación utilizando reactivos distintos al cianuro, en este caso el sistema tiosulfato (tiosulfato de sodio- EDTA-Cu-amonio).

Ya que técnicamente hablando tanto la descomposición alcalina como la térmica pueden liberar la Ag, la decisión de utilizar uno u otro proceso tendrá que ver con otros factores, tales como el costo del proceso, las características de los sólidos formados en cada uno de ellos, o la estabilidad de los productos residuales una vez realizada la lixiviación con tiosulfato. Se hicieron pruebas y caracterizaciones preliminares con el objeto de generar información sobre estos dos aspectos, y se presentan los resultados en las siguientes dos secciones.

5.3.4. Caracterización de la jarosita sometida a descomposición alcalina y térmica

La Tabla 12, presenta un resumen conteniendo los principales datos de la caracterización que se realizó a las muestras A, B, C y D sometidas a un tratamiento térmico, así como también se presentan las recuperaciones de Ag obtenidas por lixiviación con tiosulfato. Con fines de comparación se anexan también los datos de la jarosita fresca y de la jarosita tratada por descomposición alcalina. Se mencionan a continuación las principales observaciones.

Tabla 12: Caracterización de las muestras tratadas térmicamente en comparación con los datos de la jarosita fresca y de la jarosita tratada por descomposición alcalina.

	Α	В	С	D	Jarosita	Descomposición					
	550°C-30min	550°C-45min	700°C-30min	700°C-45min	Fresca	Alcalina					
Contenido de Ag	363 g/t	368 g/t	432 g/t	431 g/t	357 g/t	264 g/t					
	Tamaño de partícula										
Promedio (µm)	28.83	29.35	32.94	21.29	9.706	48.25					
P50 (µm)	15.49	15.64	16.84	13.46	6.92	12.99					
P90 (µm)	78.39	79.39	83.06	55.51	18.34	127.8					
		Difrace	ción de Rayos X	X							
$Fe_2(SO_4)_3$	28.8	28.9	10	7.9							
Fe ₂ O ₃	10.4	8.7	33.5	35.7							
PbSO ₄	13	10.1	7.3	7.8							
Fe ₃ O ₄	7.6	7.5									
CaSO ₄	32	27.2	35.8	13.1							
Amorfo	17.3	17.6	13.1	11.9							
MFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆					61.2	48.4					
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$					28.8	29.8					
CaCO ₃						6					
Ca(OH) ₂						2.6					
Amorfo					10.6	13.2					

La concentración de Au y Ag de las muestras tratadas térmicamente es mayor que la de la jarosita fresca. Este hecho tiene que ver con el proceso de concentración de los

metales preciosos ocasionada por la pérdida de peso que sufrieron los materiales al haber sido tratados térmicamente. La pérdida de peso puede corroborarse observando los perfiles termogravimétricos de la jarosita fresca (Figura 17). Se analizaron las muestras A, C y la jarosita fresca por termogravimetría. En el anexo se presentan los reportes y en la Figura 12 se presenta como ejemplo la gráfica para la jarosita fresca. La línea azul, el análisis termogravimétrico, indica una pérdida de peso a los 100°C, y otra a aproximadamente 400°C. Estas pérdidas de peso, que se indican también como picos en la línea roja (la derivada de la pérdida de peso), corresponden a la pérdida de la humedad y a la transformación del sulfato a óxido (con la consecuente pérdida de peso). La línea verde representa el análisis térmico diferencial, el cual mide los cambios de temperatura y los compara con un material de referencia y permite detectar procesos endotérmicos o exotérmicos, como los que se presentan a 100, a 400 y a 650°C para la jarosita fresca. Los perfiles termogravimétricos de las muestras A y C en el estado en que las recibimos no reportan ya estas pérdidas de peso ni estas reacciones, como era de esperarse puesto que ya fueron sometidas a tratamiento térmico. Los análisis por difracción de Rayos X de estas muestras ya sometidas a alta temperatura, corroboran la transformación de la jarosita a sulfatos y óxidos. La disminución en la concentración de Au y Ag en la jarosita sometida a descomposición alcalina se debe a la presencia de cal insoluble en el producto de descomposición, lo que también puede apreciarse en el difractograma de Rayos X correspondiente.

Figura 17: Análisis térmico de la jarosita fresca

En azul la pérdida de peso (análisis termogravimétrico), en rojo la derivada de la pérdida de peso, y en verde el análisis térmico diferencial.



El tratamiento de descomposición también afecta el tamaño de partícula (lo que podría tener un efecto en la cinética de las reacciones). Con respecto al tamaño de partícula que tiene la jarosita fresca, las partículas de las muestras tratadas térmicamente son un poco mayores, y considerablemente mayores en el caso de la jarosita sometida a la descomposición alcalina. Una comparación de los tamaños puede verse en los datos de la Tabla 12 y en la Figura 28.

Figura 18: Distribución de tamaño de partícula

Diferencial y acumulado para la jarosita fresca, la jarosita tratada por descomposición alcalina, y las cuatro jarositas tratadas por descomposición térmica.



5.3.5. Caracterización de los residuos

La caracterización de los residuos generados por las pruebas de descomposición de la jarosita y lixiviación, se evaluaron por difractometria de Rayos X y distribución de tamaño de partícula.

Muestra	Difractograma	Formula	% w
Prueba 2	Jarosite, syn	(K ,H ₃ O) Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH)	62
	Gypsum	CaSO ₄ .2H ₂ O	16
	Amorfo		22
Prueba 5	Jarosite, syn	(K ,H ₃ O) Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH)	39.7
	Gypsum	CaSO ₄ .2 H ₂ O	32.4
	Calcite	CaCO ₃	19.3
	Amorfo		8.7
Prueba 6	Jarosite, syn	(K ,H ₃ O) Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH)	46.1
	Gypsum	CaSO ₄ .2H ₂ O	36.1
	Calcite	CaCO ₃	7.7
	Amorfo		10.1
Prueba 7	Calcite	CaCO ₃	50
	Amorfo		50
Prueba 8	Jarosite, syn	(K ,H ₃ O) Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	54.4
	Gypsum	CaSO ₄ .2H ₂ O	10
	Calcite	CaCO ₃	8.2
	Amorfo		27.5
Prueba 9	Jarosite, syn	(K ,H ₃ O) Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	48.4
	Gypsum	CaSO ₄ .2H ₂ O	29.8
	Calcite	CaCO ₃	6
	Portlandite	Ca (OH) ₂	2.6
	Amorfo		13.2
Prueba 13	Gypsum	CaSO ₄ .2H ₂ O	89.4
	Anhydrite, syn	Ca SO ₄	5.9
	· ·Sulfur	S_8	2.5
	Amorfo		2.2
Prueba B	Magnetite, syn	$Fe + 2 Fe_2 + 3O_4 = Fe_3O_4$	36.8
	Hematite, syn	Fe_2O_3	37.5
	Amorfo		25.6
Prueba C	Hematite, syn	Fe ₂ O ₃	89
	Amorfo		11

Tabla 13: Difractometria de Rayos X de los residuos



Figura 19: Distribución del tamaño de partícula a los residuos producidos

	_	_	
	P ₇₅	P_{90}	
Prueba 2	21.66	378.3	
Prueba 4	11.63	17.51	
Prueba 5	13.31	27.91	
Prueba 6	57.96	350.8	
Prueba 7	31.04	47.59	
Prueba 8	16.66	185.7	
Prueba 9	31.28	127.8	
Prueba 10	84.79	332.7	
Prueba 13	331.2	610.6	
Prueba A	66.3	95.4	
Prueba B	57.36	78.46	
Prueba C	38.49	54.99	
Prueba D	50.12	79.1	

Tabla 14: Resumen del tamaño de partícula de los residuos.

5.3.6. Estabilidad de los residuos

Dada la composición inicial de la jarosita, es de gran interés evaluar la estabilidad de los sólidos residuales del proceso de extracción de la Ag. El método de evaluación de la peligrosidad de residuos sólidos se conoce en su forma más completa como prueba CRETIB (corrosividad, reactividad, explosividad, toxicidad, inflamabilidad, biológico-infeccioso), y está reglamentado en la norma NOM-052-ECOL-2005. Se evaluó en este proyecto la parte correspondiente a la toxicidad ambiental, que es la que corresponde de acuerdo al tipo de residuo. La Figura 20, muestra el equipo que se implementó para su evaluación, y la Tabla 16 muestra los valores de metales disueltos después de la lixiviación que marca la norma ambiental. Se evaluó la jarosita fresca, los residuos de la descomposición alcalina y lixiviación con cianuro (Prueba 6), los residuos de la descomposición alcalina y lixiviación con tiosulfato (Prueba 10), y los residuos de las descomposiciones térmicas B y C con lixiviación con tiosulfato. Los resultados indican que todos los residuos (los de la descomposición alcalina y la descomposición térmica) cumplen con la norma y podrían considerarse como no tóxicos.

Figura 20: Sistema de lixiviación para evaluar la toxicidad de residuos





Figura 21: Diagrama de bloques para la selección del reactivo para la prueba CRETIB.

Tabla 15: Corrosividad, reactividad de los residuos de lixiviación y de la jarosita fresca. NOM-056-ECOL-2005.

Nombre de la muestra	CORROSIVIDAD (50 % de sólidos)	REACTIVIDAD	Solución Lixiviante		
	Ph		Reactivo 1	Reactivo 2	
Cabeza	2.76	No genera humos ni reacciona con HCL, NaOH	x		
Muestra 16	8.81	Ligera efervescencia con HCl; no reacciona con NaOH		x	
Muestra 6	12.18	Ligera efervescencia con HCl; no reacciona con NaOH		x	
Muestra 10	8.37	Ligera efervescencia con HCI; no reacciona con NaOH		х	
RA	6.67	No genera humos ni reacciona con HCL, NaOH	х		
RB	11	No genera humos ni reacciona con HCL, NaOH		x	
RC	11.5	No genera humos ni reacciona con HCL, NaOH		х	

Prueba CRETIB a sólidos	Concentración (mg/l)									
	Zn	Fe	As	Pb	S	Cu	Sb	Cr	Hg	
Jarosita fresca	190.8	<0.02	0.027	14.9	751.34	2.79	<0.1	<0.02	<0.005	
Residuos Prueba 6	16.27	0.162	0.023	0.962	755.51	85.6	<0.1	<0.02	<0.005	
Residuos Prueba 10	<0.003	<0.02	0.013	0.01	347	0.409	<0.1	<0.02	<0.005	
Residuos Prueba B	133	7.42	<0.01	3.26	1.028	46.32	<0.1	<0.02	<0.005	
Residuos Prueba C	310.1	15.09	0.025	10.41	1.055	154.38	<0.1	<0.02	<0.005	

Tabla 16: Análisis químico de la prueba de lixiviación para evaluar la toxicidad de residuos NOM-056-ECOL-2005.

5.3.7. Evaluación de los lixiviados

Para esta evaluación se tuvo en cuenta las soluciones cargadas de las pruebas de lixiviación con: cianuro, tiosulfato, tiourea descompuestas tanto alcalina como térmicamente.

Prueba	Zn	Fe	As	Pb	S	Cu	Sb	Cd	Cr	Hg
Prueba 4	518.58	0.02	0.24	0.01	1188	99.62	0.722	100.6	0.066	0.01
Prueba 5	263.6	0.02	0.2625	0.01	1868.7	40.93	0.3	30.78	0.052	0.01
Prueba 6	173.3	0.02	0.487	0.01	1586	309.65	0.3	27.02	0.02	0.01
Prueba 7	0.985	0.02	34.24	0.198	35888	0.005	1.66	0.003	0.194	0.01
Prueba 8	122.96	6.98	0.507	0.01	9032	196.4	0.3	28.73	0.02	0.01
Prueba 10	195.27	0.02	0.412	0.01	2010.4	386.5	0.3	6.38	0.126	0.01
Prueba 11	12.06	0.02	0.313	5.91	427	2369.4	0.3	114.7	0.2	0.01
Prueba 13	56.96	97.71	5.49	4.76	9157	25.92	0.3	6.66	1.054	0.01
Prueba B	350.4	0.047	0.063	133.2	11054	2548.6	<0.10	13.17	<0.020	<0.005
Prueba C	569.2	0.052	0.413	207.2	11216	2730	<0.10	16.8	<0.020	<0.005

Tabla 17: Soluciones cosecha de las pruebas realizadas

De la tabla 17, se pueden evaluar los metales lixiviados en cada una de las pruebas realizadas, estos lixiviados son soluciones cosecha que pasaran a una siguiente etapa de extracción que no se vera en este trabajo, por lo cual solo se evalúa las características de las soluciones cosecha obtenidas al final de cada una de las pruebas de lixiviación.

CAPÍTULO VI

6. IMPACTOS AMBIENTALES DEL PROCESO

En este capítulo se presenta la identificación de aspectos ambientales (elementos que interactúan con el sistema) y evaluación de los posibles impactos ambientales, asociados con el proceso de recuperación de Ag de la jarositas haciendo una comparación entre el proceso jarosita usado en la industria del Zn así como la jarosita descompuesta y los residuos del proceso una vez sometidos a lixiviación.

Para el proceso se considera las emisiones liquidas, solidas y gaseosas producidas durante el proceso de producción de jarositas y la recuperación de Ag a partir de las jarositas. Las emisiones liquidas se muestrearon las soluciones finales de cada una de las pruebas mencionadas, es necesario señalar que estos lixiviados no se desecharan debido a ser soluciones cosecha. En cuanto a los solidos se hiso un análisis por difractometria de rayos X a todas las muestras evaluadas y microscopia de barrido electrónico para las muestras de interés con respecto a la especies así como las pruebas CRETIB para evaluar la estabilidad de los solidos.

Parámetro	Unidad	Limite en cualquier Momento	Límite para el promedio anual
Ph		6-9	6-9
Sólidos Totales en Suspensión	mg/L	50	25
Aceites y Grasas	mg/L	20	16
Cianuro Total	mg/L	1	0.8
Arsénico Total	mg/L	0.1	0.08
Cadmio Total	mg/L	0.5	0.04
Cromo Hexavalente(*)	mg/L	0.1	0.08
Cobre Total	mg/L	0.5	0.4
Hierro (Disuelto)	mg/L	2	1.6
Plomo Total	mg/L	0.2	0.16
Mercurio Total	mg/L	0.002	0.0016
Zinc Total	mg/L	1.5	1.2

Tabla 18: Límites máximos permisibles para la descarga de efluentes líquidos de actividades minero-metalúrgicas.

6.1. Emisiones Liquidas, solidas y gaseosas

6.1.1. Proceso jarosita

Este proceso se desarrollo en el Capítulo II (Formación de Jarositas) que forma parte del proceso de recuperación de Zn (figura 22), por lo cual se evaluó los compuestos que podrían impactar al medio ambiente mediante la prueba CRETIB, evaluando a la jarosita fresca por los siguientes elementos: Zn, Fe, As, Pb, S, Cu, Sb, Cr, Hg como se muestra en la tabla 16 comparado con los Limites Máximos Permisibles (LMP) se puede apreciar la alta movilidad de: Zn (190.8 mg/L), Pb(14.9 mg/L) y Cu(2.79 mg/L) que podrían generar problemas en la disposición final requiriendo un mayor nivel de seguridad.

Figura 22: Diagrama de bloques del proceso de recuperación de Zn (Información proporcionada por Peñoles vía la Universidad Autónoma de Ciudad Juárez)



6.1.2. Proceso de Descomposición alcalina – lixiviación con cianuro

Para este proceso se evaluó dos lixiviados, la solución cosecha al final del periodo de la lixiviación y la evaluación de los lixiviados de los residuos generados.

• Descompuestas con Ca(OH)₂- lixiviación con cianuro

De la tabla 17, las pruebas 4, 5, 6 y 10 se puede apreciar que los elementos de mayor concentración en las soluciones cosecha son los siguientes Zn, As, Cu y el Cd que superan los LMP por lo cual se deberían tomar en cuanta los mecanismos necesarios si llegaran a ocasionar problemas en una siguiente etapa.

Además se evaluó los solidos generados de la prueba 6 véase tabla 16 donde el lixiviado presenta mayor movilidad en los siguientes elementos Zn (16.27 mg/L), Pb
(0.962 mg/L) y Cu (85 mg/L); en la prueba 10 se presenta mínima movilidad de elementos por debajo de los LMP.

De la tabla 19 observa aun es la estructura del residuo la jarosita, yeso y soluciones amorfas observando un mayor porcentaje en peso en la prueba 4 (48.9 %) de jarosita en su composición.

Tabla 19: Difracción de Rayos X de los residuos del proceso de descomposición alcalina $(Ca(OH)_2)$ – lixiviación con cianuro

Muestra	Difractograma	Sistema Cristalino	Formula	% W
Prueba 4	Jarosite, syn	Trigonal	(K ,H ₃ O)Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	48.9
	Gypsum	Monoclinic	CaSO ₄ .2HO	30
	Amorfo			21.1
Prueba 5	Jarosite, syn	Trigonal	(K ,H ₃ O)Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	39.7
	Gypsum	Monoclinic	CaSO ₄ .2HO	32.4
	Calcite	Trigonal	CaCO ₃	19.3
	Amorfo			8.7
Prueba 6	Jarosite, syn	Trigonal	(K ,H ₃ O)Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	46.1
	Gypsum	Monoclinic	CaSO ₄ .2HO	36.1
	Calcite	Trigonal	CaCO ₃	7.7
	Amorfo			10.1

• Descompuestas con Ca(OH)₂- lixiviación con cianuro (simultaneo)

De la tabla 17, en la prueba 10 se puede apreciar que los elementos de mayor concentración en las soluciones cosecha son los siguientes, As, Cd, Zn y Cu que superan los LMP por lo cual se deberían tomar en cuenta los mecanismos necesarios para su recuperación y/o eliminación si llegaran a ocasionar problemas en una siguiente etapa.

En cuanto a la movilidad de los elementos en los residuos tabla 16, se puede observar que ninguno de los elementos evaluados presenta un valor superior a los LMP. En esta prueba no se realizo análisis por rayos X.

• Descompuestas con NaOH

De la tabla 17, las pruebas 7 y 8 se puede apreciar que los elementos de mayor concentración en las soluciones cosecha son los siguientes, As, Cd y Zn, Cu (solo en la prueba 7) que superan los LMP por lo cual se deberían tomar en cuenta los mecanismos necesarios si llegaran a ocasionar problemas en una siguiente etapa.

De la tabla 20 observa aun es la estructura del residuo la jarosita, yeso, calcita y soluciones amorfas finalmente prueba 8 se elimina por completo la estructura de la jarosita quedando solo la calcita y una fase amorfa en in 50 % en peso.

Muestra	Difractograma	Sistema Cristalino	Formula	%w
Prueba 7	Calcite	Trigonal	CaCO ₃	50
	Amorfo			50
Prueba 8	Jarosite, syn	Trigonal	(K , H ₃ O) Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	54.4
	Gypsum	Monoclinic	Ca SO ₄ .2H ₂ O	10
	Calcite	Trigonal	Ca CO ₃	8.2
	Amorfo			27.5

Tabla 20: Rayos X de los residuos del proceso de descomposición alcalina NaOH – lixiviación con cianuro

6.1.3. Descomposición alcalina – lixiviación con tiosulfato y tiourea

Para este proceso se evaluó dos lixiviados cosecha al final del periodo de la lixiviación y la evaluación de los lixiviados de los residuos generados.

De la tabla 17, la prueba 11 descompuesta vía alcalina-lixiviación con tiosulfato se puede apreciar que los elementos de mayor concentración en las soluciones cosecha son los siguientes Zn, As, Pb, y el Cd que superan los LMP por lo cual se deberían tomar en cuenta los mecanismos necesarios si llegaran a ocasionar problemas en una siguiente etapa. El Cu no se considera para este análisis debido a que actúa como catalizador y será devuelto al proceso. La pruebas 13 descompuesta vía alcalinalixiviación con tiourea, los elementos de mayor concentración en las soluciones cosecha son: Zn, As, Pb, Cu, Cd y Cr que superan los LMP por lo cual se deberían tomar en cuanta los mecanismos necesarios si llegaran a ocasionar problemas en una siguiente Fe no se considera para este análisis debido a que actúa como catalizador.

A estas pruebas no se le realizaron las pruebas de movilidad de elementos a los residuos generados.

El análisis de difractometria de rayos X solo se realizo a la prueba 13 de la lixiviación con tiourea eliminándose por completo el compuesto tipo jarosita apareciendo el yeso, yeso hidratado, azufre y una fase amorfa con un 2.2 % en peso de acuerdo a la tabla 21.

Tabla 21: Rayos X de los residuos del proceso Descomposición alcalina – lixiviación con tiosulfato y tiourea

Muestra	Difractograma	Sistema Cristalino	Formula	%w
Prueba 13	Gypsum	Monoclinic	Ca SO4.2H O	89.4
	Anhydrite, syn	Orthorhombic	Ca SO ₄	5.9
	· ·Sulfur	Orthorhombic	S ₈	2.5
	Amorfo			2.2

6.1.4. Descomposición térmica – lixiviación con tiosulfato

Para este proceso se evaluó dos lixiviados, la solución cosecha al final del periodo de la lixiviación y la evaluación de los lixiviados de los residuos generados. De la tabla 17, la prueba B descompuesta vía térmica-lixiviación con tiosulfato se puede apreciar que los elementos de mayor concentración en las soluciones cosecha son los siguientes Zn, Pb, y el Cd que superan los LMP por lo cual se deberían tomar en cuanta los mecanismos necesarios si llegaran a ocasionar problemas en una siguiente etapa. El Cu no se considera para este análisis debido a que actúa como catalizador y será devuelto al proceso. La prueba C se realizo con las mismas condiciones de operación que la prueba B, los elementos de mayor concentración en las soluciones cosecha son: Zn, As, Pb, Cd y Cr los cuales superan los LMP por lo cual se deberían tomar en cuanta los mecanismos necesarios si llegaran a ocasionar problemas en una siguiente etapa al igual que la prueba anterior el Cu no se considera para este análisis debido a que actúa como catalizador y será devuelto a que actúa como catalizador y será devuelto al proceso de mayor concentración en las soluciones cosecha son: Zn, As, Pb, Cd y Cr los cuales superan los LMP por lo cual se deberían tomar en cuanta los mecanismos necesarios si llegaran a ocasionar problemas en una siguiente etapa al igual que la prueba anterior el Cu no se considera para este análisis debido a que actúa como catalizador y será devuelto al proceso

Además se evaluó los solidos generados de la prueba B véase tabla 16 donde el lixiviado presenta mayor movilidad en los siguientes elementos Zn (133 mg/L), Fe (7.42 mg/L), Pb (3.26 mg/L) y Cu (46.32 mg/L). La prueba C de acuerdo con la tabla 16 el lixiviado presenta mayor movilidad en los siguientes elementos Zn (310.1 mg/L), Fe (15.09 mg/L), Pb (10.41 mg/L) y Cu (154.38 mg/L).

De la tabla 22 se encuentra que los siguientes compuestos en el residuo de la prueba B: magnetita (36.8 %), hematita (37.5 %) y finalmente la fase amorfa y en la prueba C se encuentra solo una fase estable de hematita (89%) y la diferencia en la fase amorfa.

Muestra	Difractograma	Sistema Cristalino	Formula	%w
Prueba RB	Magnetite, syn Cubic		$Fe + 2Fe_2 + 3O_4 = Fe_3O_4$	36.8
	Hematite, syn	Trigonal	Fe ₂ O ₃	37.5
	Amorfo			25.6
Prueba RC	Hematite, syn	Trigonal	Fe ₂ O ₃	89
	Amorfo			11

Tabla 22: Rayos X del proceso descomposición térmica - lixiviación con tiosulfato

CAPÍTULO VII

7. MEDIDAS DE MITIGACION DEL PROCESO

Para las medidas de mitigación del proceso jarosita se detalla a continuación las características tecnologías y medidas de mitigación disponibles en cuanto a la producción de Jarositas y disposición final.

7.1. Proceso jarofix:

En el proceso Jarofix, los precipitados formados durante la lixiviación de las ferritas de Zn son mezclados con ratios prestablecidos de cemento portland, cal y agua. La reacción genera un material estable tanto químico y físico, reduciendo este pasivo a largo plazo asociado con la eliminación del Fe ofreciendo ventajas de procesamiento.

Estudios mineralógicos realizados por (Chen and Dutrizac, 2001) de los productos del proceso jarofix indican que la jarosita reacciona con los componentes alcalinos del cemento y forma diversas fases estables, la presencia de las fases alcalinas en el producto Jarofix ayuda a asegurar la estabilidad a largo plazo del medio ambiente.

$$2NaFe_2(SO_4)_2(OH)_6 + 6Ca(OH)_2 + nH_2O \rightarrow Na_2SO_4 + Ca_6Fe_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot nH_2O + 4Fe(OH)_3 \dots \dots (1)$$

 $Na_2SO_4 + Ca(OH)_2 + 2H_2O \rightarrow CaSO_4, 2H_2O + 2Na(OH).$ (2)

$$2Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2O_3.3H_2O.....(3)$$

En el proceso jarofix, el cemento Portland descompone parte de la jarosita para formar (SO₄MOH) 12.nH₂O, hidróxido férrico y sulfato de un álcali. Aproximadamente el 40% de la jarosita reacciona en mezclas que contienen 30% de cemento. El producto jarofix también contiene diversas fases Ca-Al-Fe-silicato-

sulfato-hidrato y de yeso, que se unen junto a las partículas individuales impartiendo resistencia mecánica y la reducción de la permeabilidad. La mayoría de las reacciones tienen lugar en las primeras horas de curado. La jarosita de amonio es ligeramente más reactiva que la jarosita sodio, pero libera NH₃ gas; el Zn soluble en agua en el residuo jarosita se estabiliza en los productos de reacción del cemento.

	Prueba TCLP	Prueba TCLP 1312		
<u>Elemento</u>	<u>2000</u>	<u>2001</u>	<u>2000</u>	<u>2001</u>
Al	<0.1-0.2	<0.01-0.2	0.1-0.3	0.2-0.3
AS	0.02-0.06	0.03-0.04	< 0.01-0.03	0.01-0.03
Ве	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Cd	<0.005	<0.005-0.006	<0.005	<0.005
Со	0.09	0.09-0.10	<0.02-0.04	0.03-0.04
Mn	0.02-0.03	0.05-0.20	< 0.01-0.02	0.01
Ni	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Pb	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
Zn	0.01-0.03	<0.01-0.12	0.01-0.03	<0.01

Tabla 23: Resultados de los lixiviados de las muestras tomadas del Stock pile Jarofix en 2000 y 2001 (mg/L) (Chen and Dutrizac, 2001)

El producto Jarofix almacenado en la zona de vertido se somete a diversas pruebas de lixiviación química (TCLP 1311, Método 1312, pruebas de lixiviación dinámica y otras). Después de tres años, de almacenado sigue siendo químicamente inerte, tal como se indica en la Tabla 23, que presenta los resultados de los lixiviados de la TCLP 1311 y TCLP 1312 las pruebas de lixiviación para las muestras tomadas del stockpile Jarofix en 2000 y 2001. El stockpile Jarofix también está sujeto a controles periódicos de la caracterización física (resistencia a compresión simple, la conductividad hidráulica). Después de tres años, el stockpile Jarofix en el sitio de disposición no ha mostrado ningún signo de la degradación física a pesar de las condiciones climáticas extremas prevalentes en la región canadiense. Debido a

que la caracterización física del stockpile Jarofix es una indicación fiable de la capacidad del residuo estabilizado para resistir el ataque químico, la consistencia de los resultados de las campañas anuales es prometedora para el comportamiento a largo plazo de Jarofix

Las mezclas de cemento-jarosita, tienen una buena resistencia mecánica y baja permeabilidad hidráulica; poseen buena capacidad neutralizante y estabilidad química





Figura 24: Diagrama de bloques para la fijación de residuos de jarosita (Chen and Dutrizac, 2001)



7.2. Recuperación de pigmentos de calidad tipo magnetita

(Vu, Jandová et al., 2010) Realizaron trabajos a partir de jarositas sintéticas de amonio obtenidas a nivel laboratorio fueron convertidos en pigmento de calidad magnetita por descomposición alcalina utilizando NaOH o soluciones de amoniaco a 60°C y posterior reacción con FeSO₄ a 95 ° C, determinaron que la conversión esta afectada por la reacciones de conversión y morfología de la fase solida. Las principales impurezas en los precipitados de la jarosita tales como Mn, Cu y Ni se reportaron en los productos finales, los productos de magnetita sin azufre con los mismos parámetros analizados (cromática, matiz) que los pigmentos comerciales Byferrox

Descomposición alcalina de la jarosita

$$MeFe_{3}(SO_{4})_{2}(OH)_{6(S)} + 3OH_{(aq)}^{-} \rightarrow Me^{+} + 3Fe(OH)_{3(S)} + 2SO_{4}^{2-}$$

 $(Me = Na^{+}, NH_{4}^{+})$

Formación de la magnetita

$$Fe_2O_3(xH_2O) + Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe_3O_4 + (x+1)H_2O_4$$

Tabla 24: Concentración de metales en el lixiviado (Vu, Jandová et al., 2010)

Concentración (g/L)							
Fe	Mn	Ni	Cu	Со	Ti		
94.38	34.9	1.72	1.77	0.15	0.22		

Jarosita	Contenido de elementos (%)							
	Fe	Cu	Ni	Mn	Co	Ti	S	Na
Sodio	30.42	0.11	0.01	0.16	0.01	0.08	13.79	4.15
Amonio	30.77	0.11	0.01	0.11	0.01	0.07	13.63	_

Tabla 25: Composición química de los precipitados de jarosita (Vu, Jandová et al., 2010)

Tabla 26: Diferencias de color y tono entre los productos de magnetita y pigmentos Bayferrox (Vu, Jandová et al., 2010)

Standard	L^*	a^*	b^*	ΔE_{ab}	$\Delta C_{ m ab}$	ΔH_{ab}
BAYFERROX 303T	41.6	0.43	- 1			
Magnetita de jarosita de amonio	39.92	0.58	0.53	2.28	- 0.30	1.51
Magnetita de jarosita de sodio	37.23	0.42	- 0.27	4.43	- 0.59	0.43
Bayferrox 320	40.66	1.04	0.35	1.75	0.01	1.69
Bayferrox 318M	42.81	0.52	- 0.40	1.35	- 0.43	0.43
Bayferrox 318	41.01	1.05	0.18	1.46	- 0.02	1.33
Bayferrox 316	40.58	0.62	- 0.15	1.34	- 0.45	1.14

7.3. Desarrollo de nuevo materiales de construcción

• A partir de residuos de combustión, jarositas y arcillas

(Pappu, Saxena et al., 2006) Realizaron trabajos sobre inmovilización de residuos tipo jarosita y su conversión aun producto de valor agregado a partir de residuos de combustión de carbón (CCR) a través de la solidificación/ estabilización y el proceso de sinterización.

Para lo cual se realizaron relaciones diferentes entre la jarosita y los suelos de arcilla con mayor o menor concentración de los CCR los resultados experimentales mostraron que es posible hacer un material compuesto que tiene propiedades mecánicas deseables tales como resistencia a la compresión 43,4 kg/cm2 en la proporción 3:1 de la mezcla de arena de la jarosita en el que la capacidad de absorción de agua 17,46% y densidad 1,51g/cm3 para ser usados como material de construcción.

El resultado revela desde el presente estudio que la resistencia a la compresión de la s/s productos llegó a 43,4 kg/cm2 en la proporción 3:1 de la mezcla de arena de la jarosita en el que la capacidad de absorción de agua y la densidad fue 17,46% y 1,51g/cm3, indicando los potenciales usos en el desarrollo materiales de construcción.

Jarositas provenientes de un desecho hidrometalúrgico de níquel

(Cheilas, Katsioti et al., 2007), Trabajaron en una alternativa de disposición final de lodos de aguas residuales urbanas con una mezcla de cemento jarosita / alumina (J/A) precipitado para el desarrollo de nuevos materiales de construcción. J/A es un producto precipitado de desecho de un nuevo proceso hidrometalúrgico, que fue desarrollado con el fin de tratar económicamente minerales de óxido de níquel de bajo grado. Para lo cual utilizaron dos métodos para el endurecimiento de los productos estabilizados / solidificados:

- En condiciones de laboratorio y
- En condiciones aceleradas (tratamiento en autoclave).

Con el fin de evaluar el impacto de las condiciones de endurecimiento a productos estabilizados / solidificados de lodos de aguas residuales-cemento -jarosita/alúmina)

Para este propósito, las muestras se prepararon en morteros prismáticas de dimensión: $4 \times 4 \times 16$ cm, compuestos de lodos de aguas residuales 50%, 30% de

cemento y 20% jarosita / alumina. Las muestras se trataron en una autoclave durante 3 horas a una temperatura de 200 ° C y una presión de 16 bar, así como en condiciones de laboratorio durante 28 días y 90. Resistencia a la compresión y a la flexión, mientras que que los análisis: difracción de rayos X, análisis térmico, así como las pruebas de lixiviación, se analizaron de acuerdo con los métodos estándar / procedimiento de lixiviación de toxicidad de las características (TCLP) y CEN / TS 14405. Los resultados indicaron que los productos estabilizados / solidificados pueden ser producidos para uso en la construcción y que los metales pesados de los lodos pueden estar contenidos en el cemento y la mezcla de jarosita / alúmina.

CAPÍTULO VIII

8. RESULTADOS Y DISCUSIONES

8.1. Análisis Proceso jarosita

Para el proceso jarosita se evaluó a partir del producto jarositico empleado para la eliminación de álcalis en la lixiviación de Zn, por lo tanto se ve la caracterización de las muestras proporcionadas encontrando una importante cantidad de Ag (357 g/t) que hacen una alternativa para la recuperación de Ag de este compuesto; por difractometria de Rayos X se evidencio la presencia de los siguientes compuestos: jarosita, jarosita de amonio, jarosita de hidronio, brucita y yeso respectivamente (Figura 6), mediante Microscopia de barrido electrónico (MEB), se observo composiciones de feldespatos de K, sulfuros de Fe y silicatos de Fe como se aprecia en la tabla 3, se apoyó el análisis con fluorescencia de Rayos X para ver los compuestos de mayor concentración presentes en la muestra como son: Fe_2O_3 y con menor porcentaje podemos encontrar: Pb, Zn, Al, Cu, As, entre otros como se aprecia en la tabla 2, además mediante análisis de Espectroscopia de energía dispersiva (EDS) de manera puntual se aprecia la Ag en el compuesto de la jarosita (Figura 7), determinándose la naturaleza refractaria para la recuperación de Ag; en cuanto al tamaño de partícula del material es fino debido a que se trata de un proceso secundario a la recuperación de Zn (Figura 22) con un P₇₅: 14.81 µm y P₉₀: 126 µm.

En análisis de estabilidad se observa la alta movilidad de elementos como el Zn (190.8 mg/L), Pb (14.9 mg/L) y Cu (2.79 mg/L), que hacen a este tipo de residuos sean manejados con altos niveles de seguridad en cuanto a su disposición.

Un alto nivel de aceptación en cuanto a su confinamiento es el proceso Jarofix, donde la jarosita es mezclada en cantidades prestablecidas de cemento, cal y agua formando fases estables (Figura 29), asegurando la estabilidad a largo plazo.

8.2. Análisis del proceso de descomposición alcalina – lixiviación con cianuro Para el proceso de descomposición alcalina se utilizo jarosita fresca con: Ca(OH)₂ y NaOH con medio alcalinizante , las pruebas fueron realizadas en dos etapas: una primera etapa de descomposición alcalina con Ca(OH)₂ a 30°C (prueba 4), 60°C (prueba 5) y 90°C (prueba 6) comprendida en un periodo de dos horas se enfrían las soluciones mediante baño maría, seguida por un periodo de lixiviación con cianuro a temperatura promedio de 30°C, tabla 7. Obteniendo recuperaciones de Ag en la prueba 5 con un 89.58% de recuperación de Ag a las 20 horas de iniciado el proceso y en la prueba 6 con un 99.9 % de recuperación a las 6 horas de iniciado el proceso, siendo la de mayor recuperación la prueba 6 en menor tiempo y la de menor recuperación la prueba 4 con 14.12 %. El mayor consumo de cianuro y cal se registra en la prueba 6 con 4.1 y 653.57 Kg/t respectivamente comparado con la prueba 5 con un consumo de cianuro y cal de 3.42 y 287.4 Kg/t.

De las pruebas con descomposición alcalina con NaOH se realizaron con una temperatura de descomposición de 60°C (Prueba 7) y 90°C (Prueba 8), con recuperaciones altas llegando a 97.19 % de Ag a las 4 horas de iniciado la prueba, esto se debe al medio alcalinizante con un consumo de 955.37 Kg/t, y con un consumo de cianuro de 1.68 Kg/t; en cuanto a la prueba 8, tiene una recuperación de 32.99 % de Ag.

Además se realizo una prueba adicional de descomposición y cianuración en simultáneo (Prueba 10) obteniendo recuperaciones por encima de 96% a las 2 horas de iniciado el proceso, generando altos consumos de KCN: 5.54 Kg/t y cal 653.674 Kg/t y menor tiempo de recuperación.

Para las soluciones cosecha se muestran altos niveles de Zn, As, Cu, Cd (tabla 17); en relación a la estabilidad de los residuos la prueba 6 tiene menor movilidad de elementos que la prueba 10 (Tabla 16).

8.3. Análisis de la descomposición alcalina – lixiviación con tiosulfato y tiourea

Para esta pruebas fueron realizadas a partir de muestras de jarosita descompuesta vía alcalina con usando como medio alcalinizante Ca(OH)₂, y una siguiente con una etapa de lixiviación con tiosulfato (prueba 11) y tiourea (prueba 13). Obteniendo altas recuperaciones de Ag en con tiosulfato a la media hora de iniciada la prueba 99.4%, en cuanto a la recuperación de Ag con tiourea se llego a una recuperación de 72.45 % de Ag a las dos horas de iniciado la prueba En las soluciones cosecha además de encontrar Ag en las soluciones también se analizo otros elementos reportándose altos niveles de Zn, As, Pb, Cu, Cd, para la prueba 11 no se considera el Cu por que este es usado como agente oxidante del proceso así como Fe en la prueba 13.

En la caracterización de los residuos de la prueba 13 se observa la descomposición total de la jarosita solo se encuentran especies como yeso anhidro e hidratado así

como una fase de sulfuros. El tamaño de partícula de estos residuos son de: P_{75} :331.3, P_{90} :610.6

8.4. Análisis de la descomposición térmica – lixiviación con tiosulfato

Las condiciones de descomposición no fueron proporcionada de manera precisa como se detalla en (5.32 Descomposición térmica – lixiviación con tiosulfato), en la tabla 11, se resume que en todas la pruebas realizadas con estas muestras son superiores a 84% de recuperación de Ag a la media hora de iniciada la prueba de lixiviación, encontrándose la más alta recuperación en la Prueba B con un 92.69 % seguido de la prueba A con un 92.13 % y la prueba C con un 86.93, finalmente la prueba D con un 87.77 %.

Las soluciones cosecha fueron analizadas por (Zn, Fe, As, Pb, S, Cu, Sb, Cd, Cr y Hg) encontrándose altos niveles de Zn, As y Pb en la prueba C y Zn, Pb y Cd la prueba B (tabla 17). A estas pruebas se evaluó la movilidad de los elementos a los residuos gererados encontrándose una mayor movilidad en la prueba C con respecto a la prueba B en los siguientes elementos: Zn, Fe, Pb y Cu.

De la tabla 13, los residuos de la prueba B se observó las siguientes especies: magnetita (36.8%), hematita (37.5) y una fase amorfa (25.6); en la prueba C se aprecia una sola fase estable de hematita (89%) seguida de una fase amorfa (11%).

CONCLUSIONES

La jarosita proporcionada tiene un contenido de Ag importante (357 g/t) y un tamaño de partícula muy fino (Diámetro promedio = 9.7 μ m, P₈₀ = 18.86 μ m). Lo que haría atractivo cualquier proceso de recuperación.

En su estado actual, la Ag contenida en la jarosita es refractaria, es decir, los agentes lixiviantes comúnmente empleados no podrán disolverla. Se requiere un proceso previo de descomposición.

Se evaluaron dos procesos de descomposición: la descomposición alcalina y la descomposición térmica. Ambos procesos demostraron poder liberar la Ag. Las condiciones para la descomposición alcalina son 90°C y adición de 65.36 g Ca(OH)₂/100 g jarosita, empleando cianuro se llego a recuperar un 99.9% de Ag a las 6 horas de iniciado el proceso, con el uso de tiosulfato se obtuvo un 99.4% de recuperación a las 2.5 horas de iniciado el proceso, mientras que con tiourea solo se logro un 76.33 % de recuperación a las 8 horas de iniciado la lixiviación, se considera el tiempo de descomposición de 2 horas; para la descomposición térmica (Prueba B, 550°C y 30min), y lixiviación con tiosulfato se llego a recuperaciones de 92.69 % de Ag a la media hora de iniciado solo para el proceso de lixiviación.

Se evaluó el uso de cianuro, tiosulfato de sodio y de tiourea como agentes lixiviantes de la Ag. El tiosulfato de sodio presenta la mejor opción considerando el tiempo de descomposición, la eficiencia de disolución de la Ag y la toxicidad del reactivo. Una evaluación preliminar de los productos sólidos residuales después de la recuperación de la Ag fueron caracterizados por difractometria de rayos X, además se analizaron mediante las pruebas CRETIB mostrando que para la descomposición alcalina-lixiviación con cianuro (prueba 6), se reportó como especies principales: jarosita, yeso y calcita, además de altos niveles de Cu (85.6 mg/L), Zn (16.27 mg/L) y Pb (0.962 mg/L); sin embargo en la prueba de descomposición y lixiviación con cianuro en simultaneo (prueba 10) cumpliría las normas ambientales, en ambas muestras se evidenciaron altos niveles de azufre (S). Para la pruebas de descomposición térmica (Prueba B), se reportó como especies principales: magnetita y hematita así como altos niveles de Cu (46.32 mg/L), Zn (133 mg/L), Fe (7.42 mg/L) y Pb (3.26 mg/L) que hace suponer que se requiere un mayor tiempo de lavado antes de su disposición final, además la presencia de magnetita y hematita en su composición alienta a ser evaluado como nuevas aplicaciones.

SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS

Realizar una estimación de las reservas de jarosita que se tienen, tratando de hacer un muestreo representativo (siguiendo las normas indicadas) que permita tener una idea de la distribución y rangos de concentración de Ag.

Analizar con más detalle los resultados que se obtuvieron en este proyecto (termogravimetría, difracción de Rayos X, etc.) con el objeto de tener argumentos que permitan decidir cuál de los dos pretratamientos propuestos presentaría mayores ventajas, tanto desde el punto de vista de eficiencia, como económico y ambiental. Se puede pensar que la descomposición térmica podría ser más simple y requerir menos reactivos. Considerar la posible generación de SO₂/SO₃ en la etapa de descomposición térmica.

Optimizar las variables de la lixiviación con tiosulfato. Sería importante entender la química del sistema para controlar y evitar la precipitación de la Ag que se observó a mayores tiempos de lixiviación. Se tiene pensado generar nanopartículas de Ag como parte siguiente de este proceso.

Evaluar el efecto de los otros elementos que tiene la solución en la formación de las nanopartículas de Ag con los métodos que se piensa utilizar.

Es necesario considerar el tratamiento de las soluciones generadas porque además de Ag contienen elementos tóxicos (arsénico, etc.).

BIBLIOGRAFÍA

- Aylmore, M. G. and D. M. Muir (2001). "Thiosulfate leaching of gold. A review." <u>Minerals Engineering</u> **14**(2): 135-174.
- Baron, D. and C. D. Palmer (1996). "Solubility of jarosite at 4-35 °C." <u>Geochimica et Cosmochimica Acta</u> **60**(2): 185-195.
- Cheilas, A., M. Katsioti, et al. (2007). "Impact of hardening conditions on to stabilized/solidified products of cement-sewage sludge-jarosite/alunite." <u>Cement and Concrete Composites</u> **29**(4): 263-269.
- Chen, T. and J. Dutrizac (2001). "Jarofix: Addressing iron disposal in the zinc industry." JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society 53(12): 32-35.
- Desborough, G. A., K. S. Smith, et al. (2010). "Mineralogical and chemical characteristics of some natural jarosites." <u>Geochimica et Cosmochimica Acta</u> **74**(3): 1041-1056.
- Dutrizac, J. (1983). "Factors affecting alkali jarosite precipitation." <u>Metallurgical and</u> <u>Materials Transactions B</u> 14(4): 531-539.
- Dutrizac, J. E. (1983). <u>Jarosite-type compounds and their application in the</u> <u>metallurgical industry</u>. 3rd International Symposium on Hydrometallurgy, Atlanta, Georgia, USA, AIME.
- Elgersma, F., G. J. Witkamp, et al. (1993). "Incorporation of zinc in continuous jarosite precipitation." <u>Hydrometallurgy</u> **33**(3): 313-339.
- Elgersma, F., G. J. Witkamp, et al. (1993). "Simultaneous dissolution of zinc ferrite and precipitation of ammonium jarosite." <u>Hydrometallurgy</u> **34**(1): 23-47.
- Frost, R., S. Palmer, et al. (2010). "Thermoanalytical studies of silver and lead jarosites and their solid solutions." Journal of Thermal Analysis and Calorimetry **101**(1): 73-79.
- Frost, R. L., R.-A. Wills, et al. (2005). "Thermal decomposition of synthetic argentojarosite--Implications for silver production in medieval times." <u>Thermochimica Acta</u> 437(1-2): 30-33.

- Frost, R. L., R. A. Wills, et al. (2006). "Thermal decomposition of ammonium jarosite (NH4)Fe-3(SO4)(2)(OH)(6)." <u>Journal of Thermal Analysis and Calorimetry</u> 84(2): 489-496.
- Ismael, M. R. C. and J. M. R. Carvalho (2003). "Iron recovery from sulphate leach liquors in zinc hydrometallurgy." <u>Minerals Engineering</u> **16**(1): 31-39.
- Jiang, H. and F. Lawson (2006). "Reaction mechanism for the formation of ammonium jarosite." <u>Hydrometallurgy</u> **82**(3-4): 195-198.
- Juarez, C. M. and J. F. Oliveira (1993). "Activated carbon adsorption of gold from thiourea solutions." <u>Minerals Engineering</u> **6**(6): 575-583.
- Kunda, W. and H. Veltman (1979). "Decomposition of jarosite." <u>Metallurgical and</u> <u>Materials Transactions B</u> **10**(3): 439-446.
- Marsden, J. O. and C. I. House (2006). "The chemistry of glod extraction." <u>Society</u> for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. (SME) **1**(2).
- Pappu, A., M. Saxena, et al. (2006). "Jarosite characteristics and its utilisation potentials." <u>Science of The Total Environment</u> 359(1-3): 232-243.
- Patiño, F., D. Cordova, et al. (1996). "Reactividad alcalina y cinetica de cianuracion de argentojarosita." <u>Revista de la Sociedad Quimica Mexicana</u> **40**: 12.
- Salinas, E., A. Roca, et al. (2001). "Characterization and alkaline decompositioncyanidation kinetics of industrial ammonium jarosite in NaOH media." <u>Hydrometallurgy</u> 60(3): 237-246.
- Viñals, J., A. Roca, et al. (1995). "Characterization and cyanidation of Rio Tinto Gossan ores." <u>Canadian Metallurgical Quarterly</u> **34**(2): 115-122.
- Vu, H., J. Jandová, et al. (2010). "Recovery of pigment-quality magnetite from jarosite precipitates." <u>Hydrometallurgy</u> 101(1-2): 1-6.

ANEXOS

ANEXO 1: CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA

I. JAROSITA FRESCA

La muestra está formada por aglomerados, formados por partículas en tamaños menores de 5 micras; los análisis en MEB reportan composiciones de feldespatos de K, sulfuros de Fe y silicatos de Fe; en el estudio de difracción se identificaron como especies principales: jarosita, amoniojarosita e hidroxijarosita (en ese orden de abundancia). Esto concuerda con los análisis en MEB. Se detectaron escasas partículas de sulfuros metálicos, las más comunes son esfalerita y galena.

No se detectó Au y Ag por MEB, solamente con ensaye químico.

(a) Espectro de difracción de rayos X



351 Cabeza, Jarosita fresca



(b) Galena entrampada en partículas de pirrotita



(c) Galena íntimamente mezclada con barita entrampada en sulfatos de Ca y pirrotitas.





(d) Galena íntimamente mezclada con celestina asociada a silicatos de Fe





(e) Esfalerita entrampada en partículas de pirrotita





(f) Feldespatos de K rodeados de esfalerita y pirita; estas últimas especies entremezcladas





(g) Aglomerados: La muestra presenta características de aglomeración de partículas menores de 5 micras.

II. JAROSITA SOMETIDA A DESCOMPOSICIÓN ALCALINA. PRUEBA 9

La mayor parte de la muestra está formada por partículas con aspecto en forma de red en donde se observan zonas claras y obscuras en forma de aglomerados. Los análisis puntuales del MEB reportan en las zonas claras contenidos de sulfatos de calcio, sulfatos de calcio/Fe y en forma más escasa sulfatos de Ca/Fe, Pb. Las zonas obscuras por su parte analizan feldespatos de K y calcita. El estudio de difracción de rayos X reporta como especie principal al sulfato de calcio como yeso y en menor cantidad fosfatos de Ca. En forma de trazas se encontraron algunos sulfuros metálicos. Los ensayes reportan bajos contenidos de Au y considerables de Ag; el MEB no los detecta.

Minerales encontrados en MEB

Matriz	Sulfuros metálicos (trazas)
Sulfatos de calcio (yeso),	Sulfuros de hierro
CaSO4	Galena, PbS
Feldespatos de K	Esfalerita, ZnS
Calcita, CaCO3	Calcopirita, CuFeS2

(a) Espectro de difracción de rayos X





(b) Feldespatos de K y sulfatos de Ca íntimamente mezclados.



(c) Partículas que analizan sulfatos de calcio con contenidos de Fe se muestran ligeramente más obscuras que las que solamente analizan el sulfato de calcio.





(d) Las imágenes muestran partículas en forma de aglomerados en donde se analiza mayormente sulfatos de calcio.



(e) Dentro de las formaciones de sulfatos de calcio – sulfuros de Fe, se observan partículas de esfalerita en tamaños promedio de 25 micras.



(f) Galena de 20 micras libre.





(g) Calcopirita de 40 micras libre.





III. JAROSITA SOMETIDA A DESCOMPOSICIÓN ALCALINA / CIANURACIÓN. PRUEBA 6

La muestra está formada por partículas con aspecto en forma de red en donde se observan zonas claras y obscuras. Los análisis puntuales en MEB reportan en las zonas claras sulfatos de calcio los cuales pueden o no tener contenidos de Fe en solución sólida. Las zonas más obscuras reportan calcita. El espectro de difracción de rayos X reporta como especie principal al sulfato de calcio como yeso; el análisis concuerda con lo encontrado en el MEB. Se encontraron trazas de esfalerita y franklinita; estas especies no llegan al 0.2%. Los ensayes reportan bajos contenidos de Au y de Ag. Los estudios en MEB no los detectan.

Minerales encontrados en MEB

Matriz	Minerales en trazas
- Sulfato de calcio, CaSO4	- Franklinita, (óxidos Fe,Zn,Mn)
- Calcita, CaCO₃	- Esfalerita, ZnS
- Sulfato de calcio/Fe	

(a) Espectro de difracción de rayos X





(b) Sulfato de calcio en partículas con aspecto de aglomerados. Las zonas claras analizan contenidos de Fe en solución sólida.

(c) Calcita adherida a la partícula de sulfato de calcio.



(d) Sulfatos de calcio: (a) a mayores acercamientos en donde se observa una estructura rugosa y aglomerados; (b) panorámica







(f) Franklinita de 60 micras libre.





(e) Esfalerita de 7 micras libre.



ANEXO 2: DIFRACTOMETRIA DE RAYOS X

Muestra	Carta	Difractograma	Sistema Cristalino	Formula	Color	% w	%w + Amorfo
Cabeza	711777	Jarosite, syn	Trigonal	(K ,H ₃ O) Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆		68.5	61.2
	700982	Gypsum	Monoclinic	CaSO ₄ .2H ₂ O		31.5	28.2



(b) Muestra 2

							%w +
Muestra	Carta	Difractograma	Sistema Cristalino	Formula	Color	% w	Amorfo
M2	360427	Jarosite, syn	Trigonal	(K ,H ₃ O) Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆		79.4	62
	330311	Gypsum	Monoclinic	CaSO ₄ .2H ₂ O		20.6	16
		Amorfo					22

(c) Muestra 4



							%W +
Muestra	Carta	Difractograma	Sistema Cristalino	Formula	Color	% w	Amorfo
M4	360427	Jarosite, syn	Trigonal	(K,H ₃ O) Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆		62	48.9
	330311	Gypsum	Monoclinic	CaSO ₄ .2H ₂ O		38	30
		Amorfo					21.1



((d)	Muestra	5
			_

							%w +	
Muestra	Carta	Difractograma	Sistema Cristalino	Formula	Color	% w	Amorfo	
M5	360427	Jarosite, syn	Trigonal	(K ,H ₃ O) Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆		43.5	39.7	
	330311	Gypsum	Monoclinic	CaSO ₄ .2H ₂ O		35.4	32.4	
	50586	Calcite	Trigonal	CaCO ₃		21.1	19.3	
		Amorfo					8.7	

108
(e) Muestra 6



							%w +
Muestra	Carta	Difractograma	Sistema Cristalino	Formula	Color	% w	Amorfo
M6	360427	Jarosite, syn	Trigonal	(K ,H ₃ O) Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆		51.3	46.1
	330311	Gypsum	Monoclinic	CaSO ₄ .2H ₂ O		40.1	36.1
	50586	Calcite	Trigonal	CaCO ₃		8.6	7.7
		Amorfo					10.1



(f) Muestra 7

Muestra	Carta	Difractograma	Sistema Cristalino	Formula	Color	% w	%w + Amorfo
M7	50586	Calcite	Trigonal	CaCO₃		100	50
		Amorfo					50



Muestra	Carta	Difractograma	Sistema Cristalino	Formula	Color	% w	%w + Amorfo
M8	360427	Jarosite, syn	Trigonal	(K ,H ₃ O) Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆		74.9	54.4
	330311	Gypsum	Monoclinic	CaSO ₄ .2H ₂ O		13.7	10
	50586	Calcite	Trigonal	CaCO ₃		11.4	8.2
		Amorfo					27.5



(h) Muestra 9

Muestra	Carta	Difractograma	Sistema Cristalino	Formula	Color	% w	%w + Amorfo
M9	360427	Jarosite, syn	Trigonal	(K ,H ₃ O) Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆		55.8	48.4
	330311	Gypsum	Monoclinic	CaSO ₄ .2H ₂ O		34.4	29.8
	50586	Calcite	Trigonal	CaCO ₃		6.9	6
	441481	Portlandite	Hexagonal axis	Ca(OH) ₂		3	2.6
		Amorfo					13.2



Muestra	Carta	Difractograma	Sistema Cristalino	Formula	Color	% w	%w + Amorfo
M13	330311	Gypsum	Monoclinic	$CaSO_4.H_2O$		91.4	89.4
	371496	Anhydrite, syn	Orthorhombic	$CaSO_4$		6	5.9
	850799	· ·Sulfur	Orthorhombic	S ₈		2.6	2.5
			Amorfo			2.2	



							%w +
Muestra	Carta	Difractograma	Sistema Cristalino	Formula	Color	% w	Amorfo
А	330679	Mikasaite, syn	Trigonal	$Fe_2(SO_4)_3$		34.8	28.8
	330664	Hematite, syn	Trigonal	Fe_2O_3		12.6	10.4
	361461	Anglesite, syn	Orthorhombic	PbSO ₄		13	10.8
				$Fe+2Fe_2 + 3O_4 =$			
	190629	Magnetite, syn	Cubic	Fe_3O_4		7.6	6.3
	371496	Anhydrite, syn	Orthorhombic	Ca S O4		32	26.5
		Amorfo					17.3

(j) Muestra A



							%w +	
Muestra	Carta	Difractograma	Sistema Cristalino	Formula	Color	% w	Amorfo	
В	330679	Mikasaite, syn	Trigonal	Fe2(SO ₄) ₃		35.1	28.9	
	330664	Hematite, syn	Trigonal	Fe ₂ O ₃		10.5	8.7	
	361461	Anglesite, syn	Orthorhombic	PbSO ₄		12.3	10.1	
	190629	Magnetite, syn	Cubic	Fe+2Fe ₂ +3 O ₄ = Fe3O4		9.1	7.5	
	371496	Anhydrite, syn	Orthorhombic	CaSO ₄		33	27.2	
		Amorfo					17.6	-



Muestra	Carta	Difractograma	Sistema Cristalino	Formula	Color	% w	%w + Amorfo
С	330679	Mikasaite, syn	Trigonal	$Fe_2(SO_4)_3$		11.9	10.3
	330664	Hematite, syn	Trigonal	Fe_2O_3		38.5	33.5
	361461	Anglesite, syn	Orthorhombic	PbSO ₄		8.4	7.3
	371496	Anhydrite, syn	Orthorhombic	$CaSO_4$		41.2	35.8
		Amorfo					13.1

(l) Muestra C



Muestra	Carta	Difractograma	Sistema Cristalino	Formula	Color	% w	%w + Amorfo
D	330679	Mikasaite, syn	Trigonal	$Fe_2(SO_4)_3$		9	7.9
	330664	Hematite, syn	Trigonal	Fe_2O_3		40.5	35.7
	361461	Anglesite, syn	Orthorhombic	PbSO ₄		8.8	7.8
	371496	Anhydrite, syn	Orthorhombic	$CaSO_4$		41.6	36.7
		Amorfo					11.9



(n) Muestra RB

Muestra	Carta	Difractograma	Sistema Cristalino	Formula	a	Color	% w	%w + Amorfo
RB	190629	Magnetite, syn	Cubic	Fe +2Fe ₂ +3O ₄	$= Fe_3O_4$		49.5	36.8
	330664	Hematite, syn	Trigonal	Fe2 O3			50.5	37.5
		Amorfo						25.6

(o) Muestra RC



Muestra	Carta	Difractograma	Sistema Cristalino	Formula	Color	% w	%w + Amorfo
RC	330664	Hematite, syn	Trigonal	Fe_2O_3		100	89
		Amorfo					11

ANEXO 3: MICROSCOPIA (EDS)

CABEZA





	CABE	ZA
Elemento	CENTRO	BORDE
	Wt %	Wt %
0	38.33	38.75
Na	2.31	2.11
Si	1.79	0.76
S	19.08	20.34
Ag	0	0.59
К	0.78	0.64
Са	0.55	1.32
Fe	37.15	35.49
Total	100	100

MUESTRAS DESCOMPUESTAS VIA ALCALINA





Elemento	Descomposición muestra N° 2 CENTRO Wt %
0	22.81
Al	4.97
Ag	42.62
Au	29.6
Total	100



4.00 5.00 6.00 7.00

Descomposición 3				
Elemento	CENTRO	Elemento	BORDE	
	Wt %		Wt %	
0	26.52	0	29.16	
Al	0.59	Si	2.47	
Si	2.41	Са	13.99	
Са	13.36	Fe	34.71	
Fe	36.34	Cu	2.36	
Cu	1.71	Zn	3.6	
Zn	4.66	Pb	13.7	
Pb	14.4	Total	100	
Total	100			



600 Temp Cel 1100

0.

ANEXO 4: ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICOS

(d) Prueba A



(e) Prueba C



CURRICULUM VITAE

DANDY CALLA CHOQUE

Jr. Melitón Carbajal Nº 549 Urb. Ingeniería, San Martín de Porras- Lima- Perú Cel.: 971314097 E-mail: dandycll@gmail.com / dandy777@hotmail.com

DNI: 42172875 Estado Civil: Soltero

I.- EDUCACIÓN:

 Posgrado Maestría en Ciencias con Mención en Minería y Medio Ambiente Institución: Universidad Nacional de Ingeniería – Lima

• Formación Universitaria

Ingeniero Metalurgista Institución: Universidad Nacional del Altiplano – Puno

II.- EXPERIENCIA LABORAL:

Ministerio de Salud - Instituto Nacional De Salud

AREA: Oficina General de Investigación y Transferencia Tecnológica Periodo : Agosto2009 a Enero 2011 y Diciembre 2011-a la Fecha

Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional - México

AREA: Laboratorio de Metalurgia Periodo : Febrero 2011- Noviembre 2011

Molinos Calcáreos S.R.L. - Lima

AREA: Seguridad y Medio Ambiente Periodo : Agosto 2007 – Mayo 2009

III.- COMPUTACIÓN

Conocimientos de Técnicas de Programación, Autocad, y manejo avanzado de office.

IV. - COAUTORIAS:

Alkaline decomposition of industrial jarosites for silver recovery 4th international seminar on process hydrometallurgy –Santiago de Chile 2012

V. CURSOS

- Innovaciones Tecnológicas para Recuperación de Oro y Plata Instituto Tecnológico de Saltillo – México
- Monitoreo y Evaluación de Variables Meteorológicas y Aplicaciones de Modelos de Dispersión Universidad Agraria la Molina

VI.- SEMINARIOS

- Ingeniería, Diseño, Operación y Optimización de Plantas Metalúrgicas Auríferas. Fundación San Marcos
- Formulación y Evaluación de Proyectos en la Industria Minero Metalúrgica con Ecoeficiencia Colegio de Ingenieros del Perú, Consejo departamental Lima
- Seminario Taller "Nuevo Reglamento de Seguridad y Salud en el Trabajo y la Implementación del Sistema de Gestión de Seguridad D.S. Nº 009-2005 TR Universidad Peruana Cayetano Heredia

VI.- JORNADAS:

• XIII Jornadas Estudiantiles en Ingeniería Metalúrgica Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional Unidad Saltillo-México

VII.- IDIOMAS

Ingles intermedio

CURRICULUM VITAE

DANDY CALLA CHOQUE

Jr. Melitón Carbajal Nº 549 Urb. Engineering, San Martín de Porras- Lima- Perú Cell phone.: 971314097 E-mail: dandycll@gmail.com / dandy777@hotmail.com

DNI:	42172875
Civil status:	Unmarried

I.- EDUCATION:

- **Gradúate** Master of Science with mention in Mining and Environment Institution: National University of Engineering - Lima
- University Training

Metallurgical engineer Institution: National University of the Plateau - Puno

II.- WORK EXPERIENCE:

Ministry of Health - National Institute of Health

AREA: Office of Research and Technology Transfer Period: August 2009 to January 2011 and December 2011-to Date

Center for Research and Advanced Studies of National Polytechnic Institute - Mexico

AREA: Laboratory of Metallurgy Period: February 2011 - November 2011

Limestone Mills S.R.L. - Lima

AREA: Safety and Environment Period: August 2007 - May 2009

III. - COMPUTER

Knowledge of Programming Techniques, Autocad, and advanced management office.

IV. - COAUTORIAS:

Alkaline decomposition of industrial jarosites for silver recovery 4th international seminar on process hydrometallurgy –Santiago de Chile 2012

V. COURSES

- Technological Innovations for Recovery of Gold and Silver Technological Institute of Saltillo - Mexico
- Monitoring and Evaluation of Meteorological Variables and Dispersion Modeling Applications Agrarian University the Molina

VI.- SEMINARS

- Engineering, Design, Operation and Optimization of Metallurgical Plants Auriferous.
 San Marcos Fundación
- Formulation and Evaluation in the Metal Mining Industry with Eco-efficiency School of Engineers of Peru, Lima Departmental Council
- Workshop "New Rules for Safety and Health at Work and the Implementation of Safety Management System DS TR No. 009-2005 Peruvian University Cayetano Heredia

VI.- DAYS:

• XIII Student Days in Metallurgical Engineering Center for Research and Advanced Studies of National Polytechnic Institute, Unit Saltillo- Mexico

VII. - LANGUAGES

Intermediate English