



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

**CENTRO INTERDISCIPLINARIO DE INVESTIGACIÓN
PARA EL DESARROLLO INTEGRAL REGIONAL**

UNIDAD DURANGO

**EVALUACIÓN DE METODOLOGÍAS ALTERNAS PARA
LA LIXIVIACIÓN DE PLATA DE JALES MINEROS
REFRACTARIOS**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS EN GESTIÓN AMBIENTAL**

PRESENTA

I. Q. DAVID ISRAEL RODRÍGUEZ VALLES

DIRECTORES

DR. IGNACIO VILLANUEVA FIERRO

M. EN C. OSCAR HOMERO VELASCO GONZÁLEZ



Victoria de Durango, Dgo., Junio de 2016



SIP-14-BIS

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de Durango, Dgo. siendo las 12:20 horas del día 07 del mes de junio del 2016 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación del: CIIDIR-IPN Unidad Durango para examinar la tesis titulada:

Evaluación de metodologías alternas para la lixiviación de plata de jales mineros refractarios

Presentada por el alumno:

RODRÍGUEZ

VALLES

DAVID ISRAEL

Apellido paterno

Apellido materno

Nombre(s)

Con registro:

B	1	4	0	7	4	9
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

MAESTRÍA EN CIENCIAS EN GESTIÓN AMBIENTAL

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

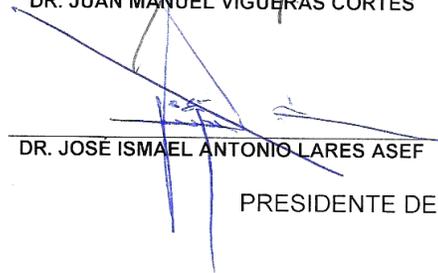
Directores de tesis


 DR. IGNACIO VILLANUEVA FIERRO

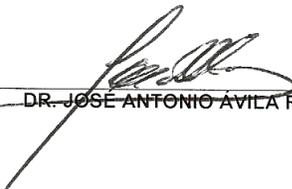

 M. EN C. OSCAR HOMERO GONZÁLEZ
 VELASCO


 DR. JUAN MANUEL VIGUERAS CORTÉS


 DRA. VERÓNICA LOERA CASTAÑEDA


 DR. JOSÉ ISMAEL ANTONIO LARES ASEF

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES


 DR. JOSÉ ANTONIO AVILA REYES





INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REGISTRO DE TEMA DE TESIS Y DESIGNACIÓN DE DIRECTORES DE TESIS

México, D.F. a 21 de enero del 2015

El Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CIIDIR-IPN Durango en su sesión Ordinaria No. 1 celebrada el día 13 del mes de enero conoció la solicitud presentada por el(la) alumno(a):

RODRÍGUEZ

Apellido paterno

VALLES

Apellido materno

DAVID ISRAEL

Nombre (s)

Con registro:

B	1	4	0	7	4	9
---	---	---	---	---	---	---

Aspirante de: Maestría en Ciencias en Gestión Ambiental

1.- Se designa al aspirante el tema de tesis titulado:

Evaluación de metodologías alternas para la lixiviación de plata de jales mineros refractarios

De manera general el tema abarcará los siguientes aspectos:

2.- Se designan como Directores de Tesis a los Profesores:

Dr. Ignacio Villanueva Fierro y M. en C. Oscar Homero Velasco González

3.- El trabajo de investigación base para el desarrollo de la tesina será elaborado por el alumno en:
El CIIDIR-IPN Unidad Durango

que cuenta con los recursos e infraestructura necesarios.

4.- El interesado deberá asistir a los seminarios desarrollados en el área de adscripción del trabajo desde la fecha en que se suscribe la presente hasta la aceptación de la tesis por la Comisión Revisora correspondiente:

Directores de Tesis

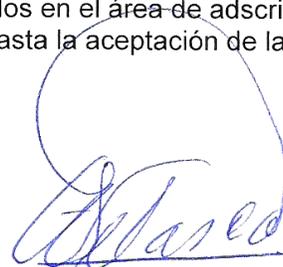


Dr. Ignacio Villanueva Fierro

Aspirante



Ing. David Israel Rodríguez Valles



M. en C. Oscar Homero Velasco González

Presidente del Colegio



CENTRO INTERDISCIPLINARIO
DE INVESTIGACIÓN PARA EL
DESARROLLO INTEGRAL REGIONAL
C.I.I.D.I.R.
UNIDAD DURANGO
I.P.N.

Dr. José Antonio Avila Reyes



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de Durango, Dgo., el día **07** del mes de **junio** del año **2016**, el que suscribe **David Israel Rodríguez Valles** alumno del Programa de **Maestría en Ciencias en Gestión Ambiental**, con número de registro **B140749**, adscrito al **Centro Interdisciplinario de Investigación para el Desarrollo Integral Regional Unidad Durango. CIIDIR-IPN Unidad Durango**, manifiesta que es el autor intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del **Dr. Ignacio Villanueva Fierro** y del **M. en C. Oscar Homero Velasco González** y cede los derechos del trabajo titulado “**Evaluación de metodologías alternas para la lixiviación de plata de jales mineros refractarios**”, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o directores del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones david.dirv@gmail.com, ifierro62@yahoo.com y ovelasco@hotmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

A handwritten signature in blue ink that reads "David R." with a horizontal line underneath.

DAVID ISRAEL RODRÍGUEZ VALLES

Este trabajo de investigación se llevó a cabo en el Centro Interdisciplinario de Investigación para el Desarrollo Integral Regional (CIIDIR) del Instituto Politécnico Nacional (IPN) Unidad Durango, forma parte de un convenio de colaboración con la empresa minera First Majestic de la ciudad de Durango para atender el problema de acumulación de jale en la mina “La Encantada” en Coahuila y para realizar actividades académicas y de investigación.

CONTENIDO

I.	INTRODUCCIÓN	1
II.	ANTECEDENTES.....	3
II.1	La perspectiva de la minería en México.....	3
II.2	Reacciones oxidación-reducción	6
II.3	Lixiviación de oro y plata.....	7
II.3.1	Procesos de lixiviación comunes en la minería	7
II.3.1.1	Uso de ácidos.....	7
II.3.1.2	Amalgamación.....	8
II.3.1.3	Cianuración	9
II.3.1.4	Flotación.....	11
II.3.2	Procesos de lixiviación alternativos	11
II.3.2.1	Tiosulfato de amonio	11
II.3.2.2	Peróxido de hidrógeno	13
II.3.2.3	Lixiviación reductiva	14
II.3.2.4	Nitrato cúprico	14
II.3.2.5	Otros métodos de lixiviación.....	15
II.4	Minerales refractarios	15
II.4.1	Manganeso.....	16
II.4.2	Plata	16
II.5	Jales mineros.....	16
II.5.1	Presas de jales	17
II.6	Características del jale de la mina “La Encantada”	18
III.	JUSTIFICACIÓN.....	19
III.1	Problemática.....	19
III.2	Justificación	19
III.2.1	Beneficios.....	20
IV.	OBJETIVOS	21
IV.1	Objetivo general.....	21
IV.2	Objetivos específicos	21

V.	HIPÓTESIS.....	22
VI.	MATERIALES Y MÉTODOS	23
VI.1	Desglose de variables.....	23
VI.2	Ubicación de la mina.....	23
VI.3	Muestreo	24
VI.4	Cuantificación de metales	25
VI.5	Prueba de extracto de constituyentes tóxicos.....	25
VI.6	Prueba de cuantificación de cianuro libre	26
VI.6.1	Descomposición química del cianuro libre	28
VI.7	Remoción de carbonatos	28
VI.8	Extracción de plata	30
VI.8.1	Lixiviación reductiva	31
VI.8.2	Calcinado.....	32
VI.8.3	Cianuración con oxígeno a presión	32
VI.9	Diseño experimental	33
VI.9.1	Análisis estadístico	35
VI.10	Estudio de factibilidad	35
VII.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	36
VII.1	Perfil mineralógico del jale	36
VII.2	Características toxicológicas del jale	36
VII.3	Extracción de carbonatos	37
VII.4	Extracción de plata	38
VII.4.1	Método de lixiviación reductiva	38
VII.4.2	Método de Calcinado	39
VII.4.3	Método de cianuración con oxígeno a presión.....	39
VII.5	Diseño experimental	40
VII.5.1	Constantes.....	40
VII.5.2	Variables	41
VII.5.3	Modelo simple secuencial.....	41
VII.5.4	Modelo central compuesto	42

VII.5.4.1	Análisis de varianza	45
VII.5.4.2	Superficie de respuesta.....	47
VII.6	Características toxicológicas de los productos y residuos generados .	49
VII.7	Factibilidad económica	50
VIII.	CONCLUSIONES	52
IX.	RECOMENDACIONES.....	54
X.	BIBLIOGRAFÍA CITADA.....	55
XI.	ANEXOS.....	63
XI.1	Equipos utilizados	63
XI.2	Código del análisis estadístico en SAS University Edition.	66
XI.3	Análisis de varianza	68
XI.3.1	Plomo	68
XI.3.2	Zinc.....	68
XI.3.3	Cobre.....	69
XI.3.4	Fierro	69
XI.3.5	Manganeso.....	70

GLOSARIO

AgCl: Cloruro de plata.

AgNO₃: Nitrato de plata.

ANOVA: Análisis de varianza.

CaCl₂: Cloruro de calcio.

Calcinado: Proceso de calentar una sustancia a temperatura elevada para provocar la descomposición térmica o un cambio de estado en su constitución física o química.

Ca(NO₃)₂: Nitrato de calcio.

Catalizador: Sustancia que acelera o retarda una reacción química sin participar en ella.

CuCl₂: Cloruro de cobre.

Cu(NO₃)₂: Nitrato cúprico.

CuSO₄: Sulfato de cobre.

Eh: Potencial REDOX.

EPA: Environmental Protection Agency.

Extracto PECT: Es el lixiviado a partir del cual se determinan los constituyentes tóxicos del residuo y su concentración con la finalidad de identificar si éste es peligroso por su toxicidad al ambiente.

GFMS: Gold Fields Mineral Services.

H₂CO₃: Ácido carbónico.

H₂O₂: Peróxido de hidrógeno.

H₂SO₄: Ácido sulfúrico.

HCl: Ácido clorhídrico.

HCN: Ácido cianhídrico.

HNO₃: Ácido nítrico.

IMSS: Instituto Mexicano de Seguro Social.

INEGI: Instituto Nacional de Estadística y Geografía.

ión: Es una partícula cargada eléctricamente constituida por un átomo o molécula.

Jale: Residuo sólido generalmente en forma de lodo fino resultante del proceso de extracción de metales.

KCN: Cianuro de potasio.

Lixiviación: Proceso de extracción o dilución de un compuesto sólido en un líquido.

LMP: Límite Máximo Permisible.

MEG: Metals Economics Group.

MnO₂: Dióxido de manganeso.

MSR: Metodología de Superficie de Respuesta.

Na₂SO₃: Sulfito de sodio.

Na₂SO₄: Sulfato de sodio.

NaClO: Hipoclorito de sodio.

NaCN: Cianuro de sodio.

(NH₄)₂S₂O₂: Tiosulfato de amonio.

NH₄OH: Hidróxido de amonio.

(NH₄)₂S: Sulfuro de amonio.

(NH₄)₂SO₃: Sulfito de amonio.

NH₄HSO₃: Bisulfito de amonio.

NMX: Norma Mexicana.

NO: Óxido nítrico.

NOM: Norma Oficial Mexicana.

Oxidación: Semi-reacción REDOX en la que un ion cede uno o más electrones provocando un cambio en sus estados de oxidación.

PECT: Procedimiento de Extracción de Constituyentes Tóxicos.

REDOX: Reacciones de oxidación-reducción.

Reducción: Semi-reacción REDOX en la que un ion gana uno o más electrones provocando un cambio en sus estados de oxidación.

Refractario: Mineral formado por fases cristalinas y tienen la capacidad de resistir altas temperaturas sin alterar su composición.

Residuo peligroso: Sustancia en cualquier estado físico que por sus características corrosivas, reactivas, explosivas, inflamables, tóxicas, y biológico-infecciosas pueden representar un riesgo para el equilibrio ecológico, el ambiente y la salud de la población en general.

SCFI: Secretaría de Economía (antes Secretaría de Comercio y Fomento Industrial).

SEMARNAT: Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales.

SO₂: Dióxido de sulfuro.

Precipitado: Es el sólido que se produce en una disolución por efecto de cristalización o de una reacción química y se acumula en el fondo del recipiente.

PROFEPA: Procuraduría Federal de Protección al Ambiente.

Polimorfismo: Diversidad de distribución y aspecto que en se presenta en algunos compuestos químicos.

USGS: United States Geological Survey.

Yacimiento: Lugar en el que se encuentran de forma natural minerales o rocas, especialmente cuando puede ser objeto de explotación.

FIGURAS

Figura 1: Empleos directos generados por la industria Minero-Metalúrgica (IMSS, 2014).....	4
Figura 2: Minas a cielo abierto (Wikipedia, 2015).....	5
Figura 3: Degradación natural del cianuro (Times y Mine, 2015).....	10
Figura 4: Minerales refractarios (Alda, 2013).	15
Figura 5: Ubicación de la mina “La Encantada” (Google-Maps, 2016).....	24
Figura 6: Des-carbonatación del jale.....	28
Figura 7. Diagramas Eh vs pH de Mn^{+2} -H ₂ O y Ag^{+1} -H ₂ O sobrepuestos (Jiang et al., 2003).....	31
Figura 8: Ejemplo gráfico de una superficie de respuesta (Montgomery, 2002).....	34
Figura 9: Curva de des-carbonatación para 20 g de jale.....	37
Figura 10: Modelo Central Compuesto más puntos estrella.....	43
Figura 11: Lixiviación de plata contra concentración de cianuro, tiempo=300 min....	47
Figura 12: Lixiviación de plata contra tiempo de cianuración, $CN^{-}=2000$ ppm.	47
Figura 13: Superficie de respuesta.....	48
Figura 14: Contorno de respuesta con puntos de diseño.....	48
Figura 15: Reactores presurizados.	63
Figura 16: Sistema de agitación con temperatura constante.	64
Figura 17: Reactor para calcinado.	64
Figura 18: Horno de calcinado.	65

CUADROS

Cuadro 1: Los 10 principales productores de plata en el mundo.....	3
Cuadro 2: Desglose de variables.	23
Cuadro 3: Composición química del jale.	36
Cuadro 4: Fracción de metales biodisponible en el jale.	36
Cuadro 5: Composición química del residuo de la extracción de carbonatos.	38
Cuadro 6: Composición química del lixiviado por el método de reducción.....	38
Cuadro 7: Composición química del lixiviado por el método de calcinado.	39
Cuadro 8: Composición química del lixiviado por el método de cianuración con oxígeno a presión.....	40
Cuadro 9: Corridas experimentales del Modelo Simple Secuencial.	41
Cuadro 10: Cuantificación de metales con el Modelo Simple Secuencial.	42
Cuadro 11: Corridas experimentales del Modelo Central Compuesto.....	44
Cuadro 12: Cuantificación de metales con el Modelo Central Compuesto.....	45
Cuadro 13: Análisis de Varianza para la plata.....	45
Cuadro 14: Prueba de máxima verosimilitud para la plata.	46
Cuadro 15: Fracción de metales biodisponible en el residuo sólido.....	49
Cuadro 16: Composición química del fertilizante.	49
Cuadro 17: Balance económico de la metodología por tonelada de jale.....	50
Cuadro 18: Análisis de Varianza para plomo.	68
Cuadro 19: Análisis de Varianza para zinc.....	68
Cuadro 20: Análisis de Varianza para cobre.	69
Cuadro 21: Análisis de Varianza para fierro.	69
Cuadro 22: Análisis de Varianza para manganeso.	70

RESUMEN

Los jales son el material sólido resultante del proceso de extracción de metales, son residuos que por sus características tóxicas representan un riesgo para el equilibrio ambiental y la salud de la población. En la mina “La Encantada” de First Majestic se han acumulado 6 millones de toneladas de residuo principalmente debido a la baja eficiencia del proceso de cianuración empleado actualmente, lo que representa un problema ambiental por el arrastre de contaminantes fuera de la presa de jales causado por la acción del viento y la lluvia. El objetivo de este proyecto fue desarrollar una metodología óptima para el reproceso del jale de dicha mina para obtener un residuo no peligroso que minimice los efectos ambientales nocivos, este proceso consiste en tres etapas: un pre-tratamiento químico para retirar el exceso de carbonato de calcio, un proceso de cianuración con oxígeno a presión para lixiviar la plata, y la descomposición química del cianuro libre remanente en el residuo. Los resultados muestran que con esta metodología se obtiene un residuo no peligroso que no contiene componentes tóxicos significativos de acuerdo a la NOM-052-SEMARNAT-2005, se alcanza una eficiencia de recuperación de plata del 75.3% en las condiciones óptimas de 340 minutos de tiempo de lixiviación y 2209 ppm de cianuro, se genera una utilidad de \$4,850.00 MXN por tonelada de jale y se registró una patente como un tratamiento previo al proceso de lixiviación para liberar oro y plata encapsulados en carbonato de calcio para minerales y jales refractarios.

Palabras clave: Jale, plata encapsulada, carbonato de calcio, residuo peligroso.

ABSTRACT

The tailings are the resulting solid material of the metals mine extraction process, these are toxic waste and had a risk to the environmental balance and health of the population. In "La Encantada" silver mine of First Majestic has accumulated 6 million tons of waste due to the low efficiency of the currently cyanide process and it represents an environmental problem by dragging contaminants out of the tailings dam caused by the action of wind and rain. The objective of this project was to develop an optimal methodology for reprocessing the tailing of this mine and get a non-hazardous waste to minimize their environmental effects, the methodology enclose three steps: a pre-treatment to remove the excess of calcium carbonate, a cyanidation process with pressurized oxygen to leach the silver, and a chemical decomposition of free cyanide remaining in the residue. The results showed that this treatment produces a non-hazardous waste that no longer contains significant toxic components according to NOM-052-SEMARNAT-2005, achieves a recovery efficiency of silver of 75.3% in the optimal conditions of 340 minutes and 2209 ppm of cyanide, generates a profit of \$ 4,850.00 MXN per ton of tailing, and a patent was achieved as a treatment before the leaching process to release gold and silver encapsulated in calcium carbonate for refractory minerals and tailings with production of carbon dioxide and a fertilizer named calcium nitrate.

Keywords: Tailing, encapsulated silver, calcium carbonate, hazardous waste.

I. INTRODUCCIÓN

Los jales son residuos que contienen compuestos potencialmente tóxicos, reactivos, inflamables y/o corrosivos que causan daños a la salud y alteran las condiciones ambientales, por tal motivo se construyen presas de jales diseñadas para darles un correcto almacenamiento y disposición final.

Sin embargo estas presas no siempre son una solución viable, sobre todo a largo plazo, ya presentan diversos problemas que han causado catástrofes ambientales recientemente, por ejemplo en 2014 las lluvias atípicas provocaron el desborde de la presa de jales de la mina “Buenavista del Cobre” derramando 40 mil metros cúbicos de una solución acidulada con metales pesados en el Río Bacanuchi en Sonora causando daños por \$2,000 millones de pesos (PROFEPA, 2014a), en 2015 se reportó que en Cedral, San Luis Potosí el 11% de los suelos están contaminados por mercurio y este metal está presente en la sangre del 85% de los niños muestreados debido al arrastre de residuos en forma de polvo desde dos presas de jale en abandono (Morton-Bermea *et al.*, 2015).

En la mina “La Encantada” en Coahuila se han acumulado más de 6,000,000 de toneladas de jale que contiene plata, carbonato de calcio y cianuro libre en concentraciones superiores a los límites máximos permisibles recomendados en la NOM 052-SEMARNAT-2005. Esta acumulación de mineral residual obedece a la baja eficiencia en el proceso de cianuración aplicado en la mina el cual está influido por las características propias del mineral donde la plata se mantiene encapsulada ya sea en el dióxido de manganeso o en el carbonato de calcio.

Dado que el principal costo en el proceso de extracción de metales ya fue aplicado (la molienda del mineral) y con el fin de aprovechar el valor económico de la plata y disminuir el riesgo de arrastre de componentes tóxicos fuera de la presa de jales, la empresa minera First Majestic se interesó en diseñar un reproceso para el jale estableciendo un convenio de colaboración con el CIIDIR-IPN Durango.

Ante esta situación se planteó encontrar una metodología para reprocesar el jale de la mina “La Encantada” a fin de recuperar metales económicamente importantes y obtener un residuo no peligroso para minimizar los efectos ambientales debidos a su acumulación.

Se caracterizó el jale como residuo peligroso con el procedimiento de extracción de constituyentes tóxicos para residuos mineros establecida en la NOM 141-SEMARNAT-2003 y con la prueba del cianuro libre adaptada por Jiménez-Velasco *et al.* (2013). Para separar el carbonato de calcio se desarrolló un pre-tratamiento de descomposición química que es considerado como una innovación y que actualmente está en trámite para patentar el proceso. Se evaluaron las distintas metodologías para el reproceso del jale encontradas en la revisión bibliográfica y se propuso la técnica de cianuración con oxígeno a presión descrita por Parga *et al.* (2012) como la más eficiente en la lixiviación de plata. Se degradó químicamente el cianuro libre con el método elaborado por Gaviria y Meza (2006) para de esta forma obtener un residuo no peligroso, y finalmente se analizó la factibilidad económica de toda la metodología en conjunto encontrando una interesante utilidad neta.

Durante la fase de experimentación se aplicó un diseño simple secuencial para aproximarse al punto óptimo y posteriormente un diseño central compuesto con puntos estrella a una distancia axial rotatoria para minimizar la varianza del modelo. Las cuantificaciones de metales de cada experimento se realizaron por el laboratorio de la empresa en la mina “La Parrilla” en Nombre de Dios.

Con todo lo anterior se establece que si se optimiza la lixiviación del jale de la mina “La Encantada” se genera un residuo no peligroso que no tiene que ser almacenado en la presa de jales.

II. ANTECEDENTES

II.1 La perspectiva de la minería en México

La minería ha sido practicada en México desde la época prehispánica, los mayas y otras culturas precolombinas usaban el oro y la plata para adornar sus cuerpos con medallones, máscaras y aretes además utilizaban otros minerales como el cobre y la obsidiana para fabricar herramientas y otros utensilios (Suyuc *et al.*, 1998).

Actualmente, México es un importante productor de minerales (Cuadro 1) y ocupa el primer lugar a nivel mundial en producción de plata con casi 5,500 toneladas anuales (GFMS, 2015). También ocupa el tercero lugar en producción de bismuto, quinto en plomo, noveno en oro y se ubica entre los diez principales productores de trece minerales diferentes como: zinc, cobre, fluorita, celestita, wollastonita, cadmio, diatomita, molibdeno, barita, grafito, sal, yeso y manganeso (INEGI, 2014).

Cuadro 1: Los 10 principales productores de plata en el mundo.

Posición		País	Producción *	
2013	2014		2013	2014
1	1	México	187.2	192.9
2	2	Perú	119.2	121.5
3	3	China	115.6	114.7
4	4	Australia	59.2	59.4
7	5	Chile	39.2	50.6
6	6	Bolivia	41.2	43.2
5	7	Rusia	45.9	42.9
8	8	Polonia	37.6	40.6
9	9	Estados Unidos	33.4	37.6
10	10	Argentina	24.9	29.1

*Producción anual en millones de onzas. Fuente: (GFMS, 2015).

México, es el primer destino de inversión en exploración minera en América Latina y el cuarto en el mundo de acuerdo con un reporte publicado por Metals Economics Group en marzo de 2013 y es el quinto país con las mejores oportunidades para hacer negocios mineros como lo indica la empresa consultora Behre-Dolbear (2014).

En 2014 el sector minero-metalúrgico contribuyó con el 4% del producto interno bruto nacional y generó empleos directos para 347,236 trabajadores (Figura 1) y más de 1.6 millones de empleos indirectos (IMSS, 2014).

Por todos estos factores la minería en México representa una de las actividades económicas y culturales con mayor tradición, es el sustento de miles de familias y es reconocida históricamente como un factor de bienestar social y desarrollo económico para el país.

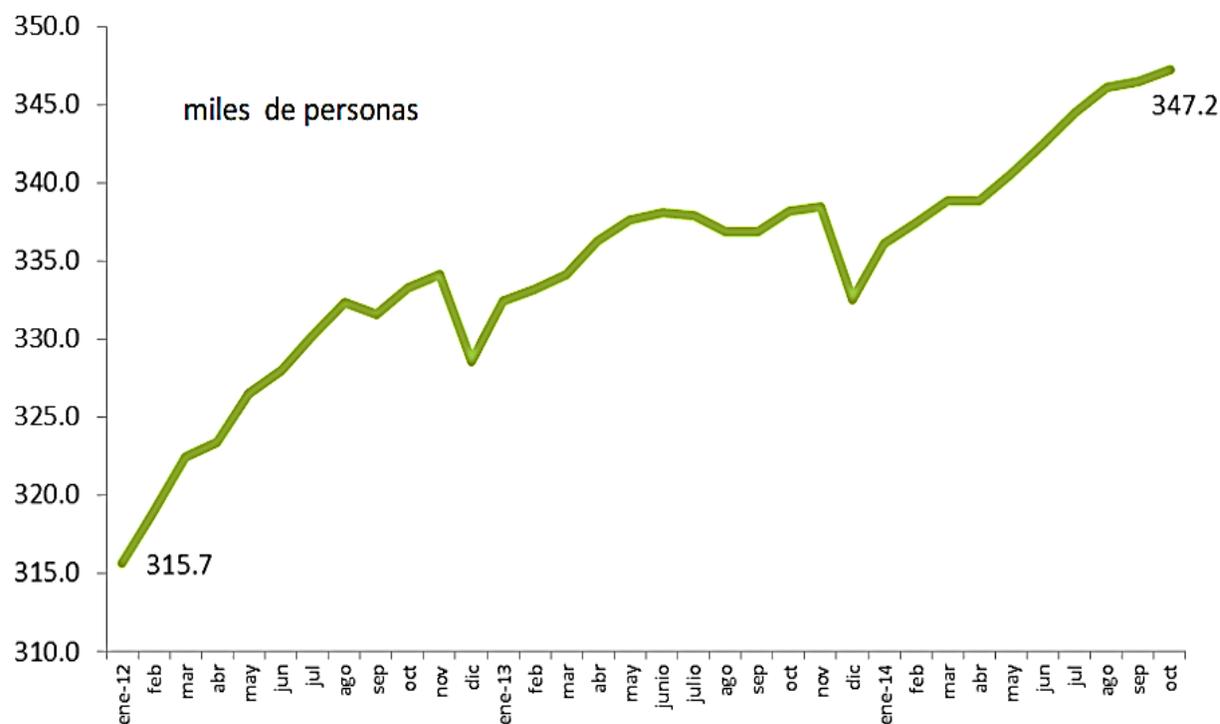


Figura 1: Empleos directos generados por la industria Minero-Metalúrgica (IMSS, 2014)

Por otro lado la mayoría de las actividades industriales causan cierto grado de contaminación pero la minería es una de las que más impacto ambiental produce porque durante el proceso de extracción de minerales y posterior tratamiento para su

comercialización intervienen múltiples factores de riesgo. Como contaminación del aire, cambio de uso de suelos, contaminación de aguas superficiales y mantos freáticos, cambios en el micro-clima, impactos sobre la flora y fauna, y cambio escénico después de la explotación.

Dentro de la minería el aprovechamiento a cielo abierto (Figura 2) es particularmente devastador por la cantidad de terreno que afecta y porque genera millones de toneladas de desechos depositados en presas de jales.

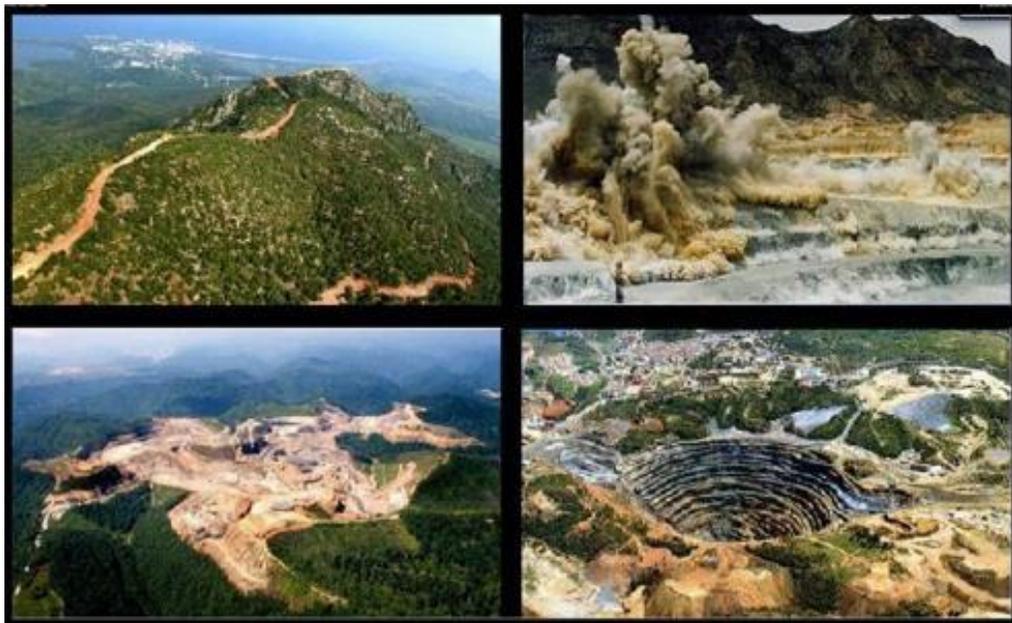


Figura 2: Minas a cielo abierto (Wikipedia, 2015).

La minería subterránea genera el desplazamiento de miles de toneladas de mineral desde el subsuelo hasta la superficie terrestre, al final del proceso de extracción de metales la mayor parte del mismo se convierte en un residuo peligroso que afecta el equilibrio químico del suelo.

El objetivo de los proyectos mineros es generar beneficios socio-económicos como la oferta de trabajo, la construcción de infraestructura y la activación de la economía local, pero a largo plazo las zonas mineras se ven saturadas de contaminantes mientras que la responsabilidad social de las empresas se enfoca en aplicar medidas de remediación en vez de buscar evitar los daños antes de que ocurran.

Afortunadamente, la industria minera mexicana se está re-direccionando para sustituir los actuales procesos altamente tóxicos y contaminantes por nuevas alternativas más seguras y que generan menor impacto ambiental.

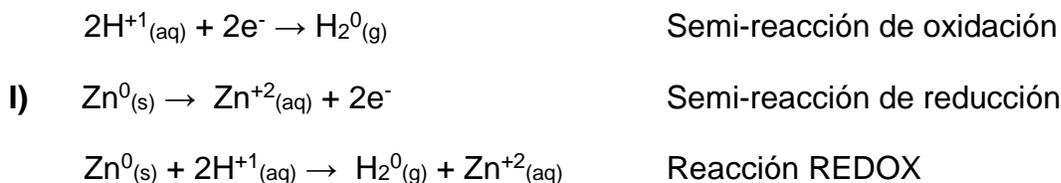
II.2 Reacciones oxidación-reducción

Las reacciones de oxidación-reducción (REDOX) gobiernan los procesos de lixiviación de minerales, actualmente la mayoría de los elementos que se extraen se separan a partir de procesos oxidantes o reductivos en solución acuosa.

Las reacciones REDOX se llevan a cabo por el intercambio de electrones de un elemento o especie iónica a otra, el término “oxidación” proviene de la combinación de muchos elementos químicos con el oxígeno (O_2), sin embargo existen algunas reacciones REDOX en donde este no interviene.

Para que una reacción redox ocurra se necesita al menos dos semi-reacciones que resumen la reacción global. Por un lado una semi-reacción de reducción donde una especie iónica se oxida cediendo electrones y se le conoce como agente reductor. Por otro lado una semi-reacción de oxidación donde una especie iónica se reduce ganando electrones y se le conoce como agente oxidante.

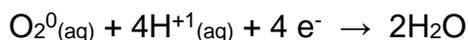
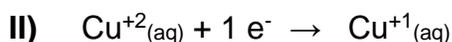
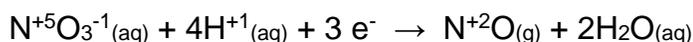
Un ejemplo de estas reacciones se muestra en el grupo de ecuaciones (I), donde el zinc (Zn) cede dos electrones y es oxidado por el hidrógeno (H) que acepta estos electrones en un medio ácido.



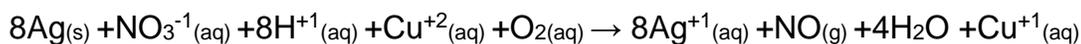
La ganancia o pérdida de electrones se expresa con el estado de oxidación del elemento que es un número colocado encima del símbolo y que permite identificar fácilmente a los que se oxidan o se reducen (ej. Mn^{+4} , Ag^{+1} , Cu^{+2}). Este número simboliza las cargas que tendrá un átomo en una molécula o compuesto iónico si los electrones fueran transferidos completamente.

Es importante recalcar que en estas semi-reacciones el número de electrones cedidos debe ser igual al número de electrones ganados y que en ocasiones también es necesario la presencia de un agente ligante que en los procesos de minería sirve para aumentar la solubilidad de los metales objetivo de la lixiviación (Chang y College, 2002).

En la minería, una reacción típica para la lixiviación de plata se ejemplifica en la serie de ecuaciones (II) en donde la plata metálica del yacimiento se oxida diluyéndose en la solución acuosa gracias a la reducción del cobre (Cu), del ion nitrato (NO_3^-) y del oxígeno disuelto en medio ácido.



Reacción global:



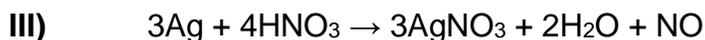
II.3 Lixiviación de oro y plata

II.3.1 Procesos de lixiviación comunes en la minería

II.3.1.1 Uso de ácidos

En la minería de pequeña y mediana escala es muy común el uso de mezclas de varios tipos de ácidos para la extracción de oro (Au), plata (Ag) y otros metales. Comúnmente se utiliza una solución formada por tres partes de ácido clorhídrico (HCl) y una de ácido nítrico (HNO_3) conocida como "agua regia", pero también es posible encontrar procesos donde se sustituye el HNO_3 por ácido sulfúrico (H_2SO_4). En otros se le agrega cierta cantidad de peróxido de hidrógeno (H_2O_2), y algunas otras variedades pero todas con el fin de aumentar la eficiencia de lixiviación para cada tipo de mineral en específico.

En general, todas estas variantes se basan en la alta solubilidad en agua del nitrato de plata (AgNO_3) formado en una primera etapa (III), y la capacidad del ion Cl^{-1} para asociarse con el oro (IV) en la segunda etapa de acuerdo a las siguientes ecuaciones:



La desventaja de usar este proceso de lixiviación es la formación de gases tóxicos de óxido nítrico (NO) que se desprende con la digestión de los metales. Este gas representa un importante problema para la salud de los trabajadores ya que causa problemas respiratorios y cardiovasculares (Geoffroy y Cardarelli, 2005).

En esta metodología como en otras, la granulometría del mineral es un factor muy importante ya que mientras más pequeño sea el tamaño de la partícula mayor será el porcentaje de recuperación de oro y plata.

La temperatura también influye ampliamente en el resultado final, se estima que por cada 10°C de aumento en la temperatura del proceso la tasa de lixiviación se incrementa de 2 a 4 veces, de acuerdo a la ecuación de Van't Hoff (1884), sin embargo elevar la temperatura del mineral a más de 110°C resulta en una desventaja económicamente hablando (Qiu *et al.*, 2007).

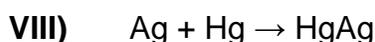
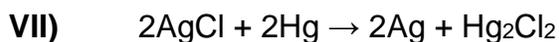
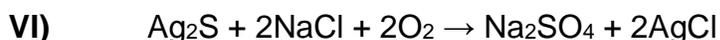
De igual manera a medida que la concentración de HCl aumenta se incrementa la eficiencia de la disolución de metales. Se ha encontrado que una concentración 2M de HCl es suficiente para recuperar casi por completo manganeso (Mn), zinc, aluminio (Al) y cobre (El Hazek *et al.*, 2006).

II.3.1.2 Amalgamación

Este método fue inventado en la Nueva España por Bartolomé de Medina hace más de cuatro siglos (Muro, 1964), pero sigue siendo utilizado por la minería de pequeña escala para el tratamiento de minerales con baja ley de plata.

El proceso consiste en agregar sulfato de cobre (CuSO_4) y sal común (NaCl) al mineral molido para formar una sal de cobre (CuCl_2) y lograr oxidar los sulfuros presentes

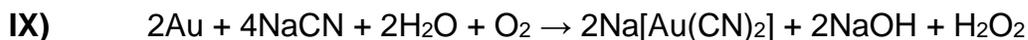
(ecuaciones V y VI), enseguida se agrega mercurio (Hg) para que reaccione con el cloruro de plata (AgCl) formado en el paso anterior obteniendo plata libre (ecuación VII) que posteriormente se amalgama con más mercurio formando una pasta heterogénea que es fácil de separar por métodos físicos (ecuación VIII).



La mayor desventaja de esta técnica es que genera una gran cantidad de contaminación en el agua y suelo, ya que se estima que por cada kilogramo de plata recuperado se pierden 2 kilogramos de mercurio que se vierten al ambiente (Ortiz, 2003), además este contaminante permanece en las presas de jale durante siglos.

II.3.1.3 Cianuración

El proceso de cianuración ha sido ampliamente utilizado por más de cien años, consiste en una solución alcalina cianurada generalmente cianuro de sodio (NaCN) o cianuro de potasio (KCN) con una concentración de 0.1 mol/L que se usa para disolver oro y plata en presencia de oxígeno. La lixiviación ocurre debido a la fuerte afinidad de los iones de cianuro (CN⁻) para unirse con los metales preciosos y a las propiedades oxidantes del oxígeno molecular disuelto en la solución, la ecuación general (IX) se muestra a continuación:



Una reacción similar a la anterior ocurre para la plata aunque se ha observado que el cianuro tiene una mayor afinidad por el oro que por otros metales (Geoffroy y Cardarelli, 2005). Al final de la etapa de lixiviación el oro y la plata presentes en la solución resultante pueden ser precipitados con polvo fino de zinc o separados por absorción en carbón activado.

El cobre y el manganeso son especialmente contaminantes en la solución cianurada y cuando están presentes en grandes cantidades en el mineral se obtienen pobres tasas de recuperación (Kerley Jr, 1981). Otro inconveniente es cuando se trabaja con minerales refractarios donde el oro y la plata están encapsulados, esto ocasiona una baja velocidad de lixiviación y una incompleta recuperación de dichos metales, para trabajar en estas circunstancias se acostumbra dar un pre-tratamiento al mineral ya sea con reactivos químicos, aplicando una molienda más fina o calcinando el mineral a más de 500°C (Sundkvist, 2004).

La principal desventaja del proceso de cianuración es que durante la operación se debe tener especial cuidado en que el pH jamás baje de 11 para evitar la formación de ácido cianhídrico (HCN) un vapor altamente toxico para la vida humana y otros organismos incluso en pequeñas dosis. Los residuos de la solución cianurada también son tóxicos para la flora y fauna por lo que se deben disponer en enormes presas de relaves hasta ser completamente neutralizados por medios químicos usando algún agente oxidante como hipoclorito de sodio (NaClO) para romper el triple enlace del cianuro o por degradación natural (Figura 3) por la exposición a los rayos ultra violeta del sol y por la acción de microorganismos descomponedores.

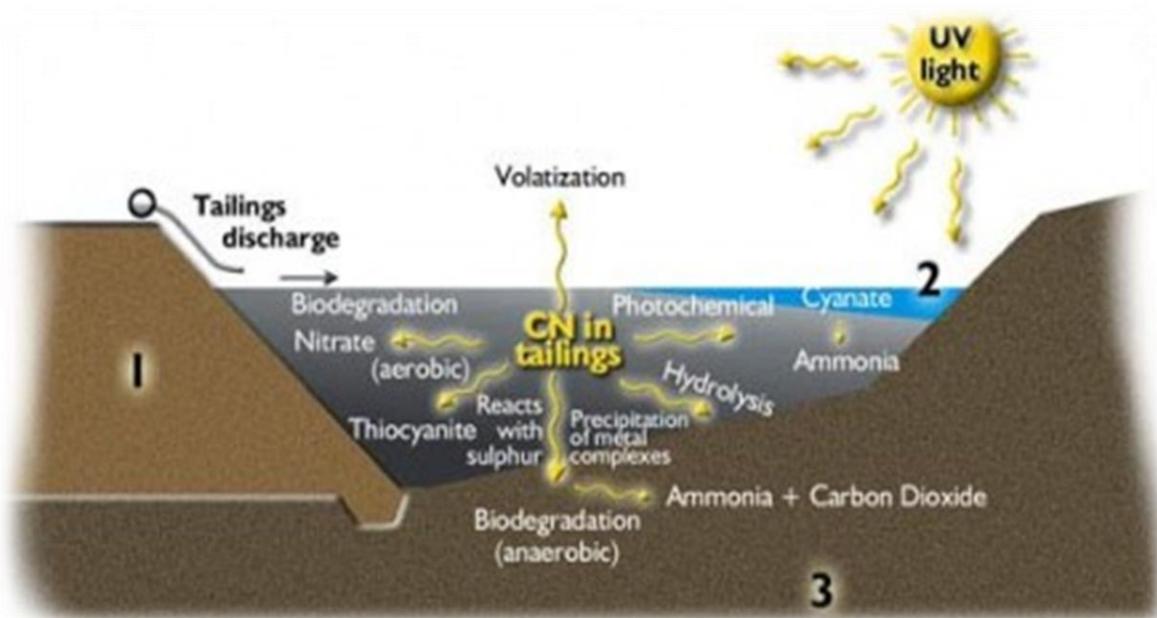


Figura 3: Degradación natural del cianuro (Times y Mine, 2015).

Además el costo del cianuro es alto en comparado con los reactivos de otros procesos, y las regulaciones ambientales impuestas para su transporte, almacenamiento, uso y disposición final son estrictas.

II.3.1.4 Flotación

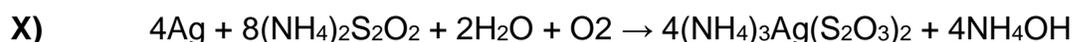
La flotación se utiliza para concentrar plata y oro en minerales de baja ley, como argentita y tetraedrita. En esta técnica se usa sulfito de sodio (Na_2SO_3) como activador, xantato de butilo y dibutilo de amonio ditiofosfato como colectores, sin embargo cuando la plata está asociada con óxidos metálicos las prácticas normales de flotación no sirven para separarla (Zhang *et al.*, 2006).

II.3.2 Procesos de lixiviación alternativos

Además de las metodologías mencionadas en el punto II.3.1, existen varias técnicas alternativas que han mostrado altos índices de recuperación de metales valiosos pero que no son usados en la industria de mediana y gran escala debido a tres factores principales: porque requieren inversión de capital para el desarrollo de nuevas tecnologías, porque los reactivos que se utilizan presentan menor disponibilidad comercial, y porque en ocasiones su operación llega a ser más costosa que los métodos tradicionales.

II.3.2.1 Tiosulfato de amonio

Este es un método de lixiviación altamente recomendable para la minería de gran escala porque no es tóxico y es más barato que el proceso de cianuración. El tiosulfato de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_2$) forma compuestos solubles de oro y plata, como se esquematiza en la ecuación (X) para la plata y una reacción idéntica ocurre también para el oro pero con menor afinidad (Geoffroy y Cardarelli, 2005).



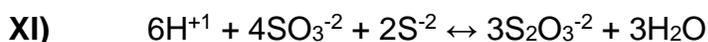
La fuerza de la solución lixivante es una de las variables más importantes para cualquier proceso de extracción de metales, usando $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_2$ es posible obtener una solución lixivante con más fuerza que la legalmente permitida para el cianuro y

además a un costo menor disminuyendo así el tiempo necesario para obtener resultados similares.

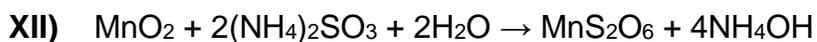
Al contrario que con la cianuración la presencia de cobre en la solución es favorable ya que actúa como catalizador de la reacción. Se ha encontrado que una concentración de cobre de 1 a 4 g/L es recomendable según Genik-Sas-Berezowsky *et al.* (1978).

Esta reacción de lixiviación ocurre en un medio alcalino con pH mayor a 8, para lo cual se agrega a la solución hidróxido de amonio (NH_4OH) porque además de regular el pH el amonio acelera la reacción y estabiliza al anión tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$).

Es importante remarcar la importancia de mantener una concentración de sulfito de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$) de entre 0.05-0.20% ya que sin el ion sulfito (SO_3^{-2}) el $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$ se vuelve inestable y durante el proceso la plata ya lixiviada se oxida formando sulfuros y se precipita en el sólido perdiéndose de nuevo. La ecuación (XI) expresa el equilibrio logrado con la presencia de SO_3^{-2} .



En minerales con alto contenido de manganeso la relación de SO_3^{-2} debe ser mantenida entre 1 y 4% agregando $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$, bisulfito de amonio (NH_4HSO_3) o dióxido de sulfuro (SO_2). Lo anterior debido a que el dióxido de manganeso (MnO_2) consume sulfito de acuerdo a la ecuación (XII) en donde se muestra como aumenta el requerimiento de SO_3^{-2} con la presencia de manganeso, por lo cual es necesario tomar precauciones para asegurar la presencia continua de sulfito y evitar las consecuencias antes mencionadas (Kerley Jr, 1981).



Al final del proceso la plata lixiviada puede ser precipitada con sulfuro de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{S}$) según la ecuación (XIII), de esta forma se puede regenerar una gran parte del $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_2$ y la solución resultante puede ser reusada si se refuerza con las cantidades necesarias de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_2$ y $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ para reponer el consumo de

reactivos. Además, Kerley Jr (1981) recomienda precipitar solo el 80% de la plata para recircular la mayor cantidad de cobre posible, con esto el costo de los reactivos para este proceso es muy bajo comparado con la cianuración.

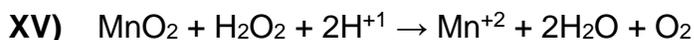
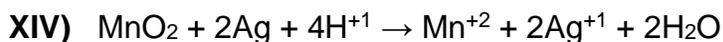


II.3.2.2 Peróxido de hidrógeno

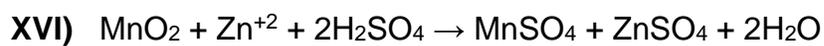
El H_2O_2 en medio ácido ha mostrado una alta recuperación de metales como manganeso (>97%), zinc (98%), aluminio (81%) y cobre (100%) según un estudio reciente usando una concentración de 0.4 mol/L en presencia de HCl (El Hazek *et al.*, 2006).

Zhang *et al.* (2005) usarón H_2SO_4 como medio ácido encontrando que el H_2O_2 juega un doble papel al oxidar la plata y reducir al manganeso aunque la reacción (XIV) difícilmente ocurre a temperatura ambiente, también propusieron que la concentración óptima de H_2O_2 es 0.6 mol/L para disminuir el consumo de reactivos mientras que se mantienen buenos niveles de disolución de plata y manganeso.

Dado que el H_2O_2 solo se comporta como agente reductor frente a agentes oxidantes muy fuertes, su uso como agente oxidante de plata resulta en una ventaja cuando el MnO_2 está presente en el mineral. Como se establece en la ecuación (XV) el Mn^{+4} puede disolverse en la solución si primero es reducido a Mn^{+2} (Jiang *et al.*, 2004).



Otra forma de reducir el Mn^{+4} es con zinc como agente oxidante y H_2SO_4 como medio ácido formando sulfato de manganeso, la reacción involucrada se muestra en la ecuación (XVI) donde también se aprecia una forma efectiva para disolver el zinc presente en el mineral. En este proceso la temperatura tiene un gran efecto sobre la lixiviación del manganeso ya que la tasa de recuperación se incrementa 7% al elevar la temperatura cada 10°C (Yaozhong, 2004).



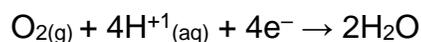
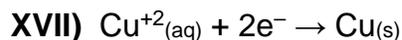
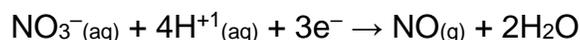
Sin embargo todos estos métodos presentan la desventaja de que el costo comercial de H_2O_2 es alto por lo cual los buenos resultados obtenidos en laboratorio no han podido lograrse a escala industrial.

II.3.2.3 Lixiviación reductiva

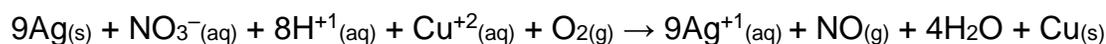
Existen estudios sobre lixiviación reductiva de manganeso con Na_2SO_3 como agente reductor y H_2SO_4 como medio ácido para de esta forma liberar y concentrar la plata presente en el mineral dentro del residuo sólido de la reducción y posteriormente lixiviarla con una solución de HCl y cloruro de calcio (CaCl_2) logando separar el 99% de manganeso y el 92% de la plata en las condiciones óptimas de 92% de Na_2SO_3 , 89% de H_2SO_4 y 66% de HCl (Tian *et al.*, 2012).

II.3.2.4 Nitrato cúprico

Aunque la revisión bibliográfica no muestra estudios experimentales realizados sobre este tema, teóricamente el nitrato cúprico ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) puede ser usado como agente ligante aprovechando la alta solubilidad de los nitratos en solución acuosa, por lo que seleccionando adecuadamente el agente oxidante y el agente reductor se puede lograr que la lixiviación de plata ocurra. La serie de ecuaciones (XVII) muestra una serie de semi-reacciones para formar AgNO_3 altamente soluble en agua.



Reacción global:



II.3.2.5 Otros métodos de lixiviación

Otros métodos de lixiviación de plata encontrados en la bibliografía son:

- ❖ Bio-lixiviación con extracto de cultivos bacterianos de *Penicilina* por mecanismos no enzimáticos logrando separar el 100% de plata (Gupta y Ehrlich, 1989).
- ❖ Extracción reductiva por microorganismos heterótrofos en presencia de sustancias sacaríferas y por cultivos autótrofos bajo condiciones aeróbicas con una eficiencia del 99% de manganeso (Xin *et al.*, 2015).
- ❖ Lixiviación reductiva usando polvo de *Phytolacca Americana* en H_2SO_4 diluido (Xue *et al.*, 2014).
- ❖ Calcinado reductivo usando fécula de maíz como agente reductor y H_2SO_4 como lixiviante obteniendo 90.2% de manganeso (Cheng *et al.*, 2009).
- ❖ Lixiviación reductiva en medio ácido mediante melaza de caña como agente reductor (Su *et al.*, 2008), (Lasheen *et al.*, 2009).

II.4 Minerales refractarios

Este tipo de minerales están formados por fases cristalinas y tienen la capacidad de resistir altas temperaturas sin alterar su composición física y química. Están constituidos principalmente por grafito, carbonatos, óxidos, silicatos y nitratos (Figura 4) (Cavalieri, 2001). En los procesos de extracción de metales este tipo de minerales generalmente requieren prolongados periodos de lixiviación y se obtienen bajos niveles de recuperación de metales.



Figura 4: Minerales refractarios (Alda, 2013).

II.4.1 Manganeseo

El manganeso es un metal muy importante para la minería, anualmente se producen 18,000 de toneladas de manganeso en el mundo y presenta múltiples aplicaciones para la industria como la producción del acero, la manufactura de baterías de carbón-zinc, la fabricación de fertilizantes, de colorantes e incluso para algunos medicamentos (USGS, 2015).

El problema en la extracción de manganeso es que los yacimientos actuales están sobreexplotados y a pesar de que existen extensos depósitos de MnO_2 es necesario desarrollar nuevas tecnologías para separarlo de manera rentable debido a que se encuentra en un alto estado de oxidación (Geoffroy y Cardarelli, 2005).

II.4.2 Plata

La plata es un metal muy dúctil y maleable, es un poco más dura que el oro, ostenta un brillo blanco metálico, posee la más alta conductividad eléctrica y conductividad térmica de todos los metales, y también presenta el mayor índice de reflexión (USGS, 2012). Se encuentra en la naturaleza generalmente en forma de argentita (Ag_2S) o como plata libre y en menor proporción combinada con arsénico (proustita Ag_3AsS_3), antimonio (pirargirita Ag_3SbS_3) o cloro ($AgCl$) formando un numeroso grupo de minerales de plata (Burriel *et al.*, 2006).

En el 2014, la producción total de plata en el mundo fue 26,100 toneladas métricas, de las cuales aproximadamente el 30% se usa con fines monetarios y el 70% con fines industriales como la orfebrería, la industria fotográfica, la química, la médica y la electrónica (USGS, 2015).

II.5 Jales mineros

El jale es el material sólido molido resultante del proceso de separación y extracción de minerales. Normalmente se encuentran en forma de lodos y representan más del 90% del mineral inicial del proceso de extracción.

Son residuos que por sus características representan un riesgo para el equilibrio ambiental y para la salud de la población, por tal motivo se construyen presas de jales diseñadas para darles un correcto almacenamiento y disposición final. En la norma NOM-141-SEMARNAT-2003 se establecen los procedimientos para caracterización y estabilización química de los jales así como las especificaciones de construcción y operación de las presas de jales.

II.5.1 Presas de jales

Sin embargo las presas de jale no siempre son una solución para la disposición final de los estos residuos, sobre todo a largo plazo, ya que presentan diversos problemas que han causado catástrofes ambientales recientemente, sin mencionar el cambio de uso de suelo provocado por la preparación de los sitios para la construcción de las presas de jale.

La PROFEPA (2014a) reporta el accidente causado por las lluvias atípicas que provocaron el desborde de la presa de jales de la mina “Buenavista del Cobre”, propiedad de Grupo México, derramando 40 mil metros cúbicos de CuSO_4 y otros metales pesados en el Río Bacanuchi en Sonora, que causó daños por \$2,000 millones de pesos.

En ese mismo año el desgajamiento de un cerro en la temporada de lluvias provocó la ruptura de la cortina contenedora de la presa de jales en la mina “Magistral” derramando 2 mil metros cúbicos de solución cianurada al Arrollo La Cruz, ubicado en el municipio de El Oro en el estado de Durango (PROFEPA, 2014b).

Otro ejemplo es la investigación realizada por los autores Morton-Bermea *et al.* (2015) donde reportan que en la ciudad de Cedral en el estado de San Luis Potosí el 11% de los suelos del área de estudio están contaminados con mercurio, y peor aún este metal está presente en concentraciones superiores al límite recomendado por la Agencia de Protección Ambiental (EPA, 2001) en la sangre del 85% de los niños que accedieron a donar sangre. Estos efectos fueron provocados por el arrastre de residuos en forma de polvo de dos grandes presas de jale en abandono desde la época de la colonia dentro de los límites urbanos.

II.6 Características del jale de la mina “La Encantada”

Se conoce de antemano que el jale es un mineral refractario con alrededor de 60% de carbonatos que generan condiciones alcalinas en el proceso de extracción de metales. Presenta manganeso en forma de pirolusita (MnO_2) y plata como argentita (Ag_2S). El alto estado de oxidación del manganeso hace que la plata presente se adhiera y encapsule dentro de capas del óxido quedando así inaccesible para la lixiviación (Sun *et al.*, 2013). Además el manganeso rápidamente contamina la solución lixivante, por lo que la cianuración y la flotación son métodos con problemas de eficiencia para este tipo de minerales.

El Ag_2S es prácticamente inerte a soluciones cianuradas, causando bajo desempeño en el proceso de cianuración, es un sólido que forma cristales de color gris oscuro y cuando el perfil mineralógico arroja una proporción de carbonatos mucho mayor con respecto a la plata en un determinado mineral, esta última se disemina como polimorfismos (ej. filomelanita) resultando muy difícil de separar (Jiang *et al.*, 2003).

Mientras que físicamente el jale es un polvo fino ya que 70% pasa por la malla 200 (75 micras), este factor representa una gran ventaja a la hora de trabajar con este residuo porque el principal costo en el proceso de extracción de metales es la molienda del mineral, la cual ya fue aplicada.

III. JUSTIFICACIÓN

III.1 Problemática

La extracción y refinación de plata es la principal actividad económica de la mina “La Encantada” en Coahuila. Según las cifras oficiales la eficiencia de recuperación de este metal en 2011 y 2012 fue del 47%, mientras que en 2013 y 2014 fue del 49% y 57% respectivamente (Mendoza Reyes *et al.*, 2015). Estos valores concuerdan con el porcentaje de plata libre presente en el yacimiento, mientras que aproximadamente la mitad de la plata está presente en forma de sulfuros un compuesto difícil de procesar con el método de cianuración usado actualmente.

La operación de la mina es rentable porque además de la plata se recupera hierro y un poco de oro, el problema es que esto ha ocasionado la acumulación a través de los años de aproximadamente 6 millones de toneladas de jale minero con contenidos de plata y de otros metales.

Pero antes de pensar en ampliar la extensión de la presa de jales, la empresa minera está interesada en darle otro uso a este residuo sólido. El interés de la empresa es principalmente económico porque la mitad de la plata permanece en el jale, sin embargo desde el punto de vista ambiental, es necesario degradar los componentes tóxicos del residuo para evitar que afecten el equilibrio químico del suelo.

III.2 Justificación

Al reprocesar el jale de la mina “La Encantada” se podrá disponer del residuo sólido como material inerte fuera de la presa y sirviendo para diversos propósitos, como el proceso de fabricación de bloques para construcción a partir de jale minero desarrollado por Alvarado (2015) evitando su excesiva acumulación. Además disminuirá el riesgo de arrastre de componentes tóxicos fuera de la presa de jale provocados por la acción de la lluvia o del viento y finalmente se aprovechará el valor económico de la plata que aún está presente en este mineral residual.

III.2.1 Beneficios

Establecer una metodología para el reproceso de los jales origina los siguientes beneficios:

- ❖ Sociales por la generación de empleos con la posible puesta en marcha de una planta de beneficio secundaria, y por la manufactura de la misma.
- ❖ Ambientales al eliminar la presencia de compuestos contaminantes y al evitar la necesidad de seguir almacenando el mineral en una presa jales.
- ❖ Disminución de riesgos a la salud porque la geo membrana que retiene los jales puede derramarse si se presentan lluvias atípicas, riesgo que se evita dándole otros usos al jale.
- ❖ Económicos por el aprovechamiento de la plata y otros metales lixiviados.

IV. OBJETIVOS

IV.1 Objetivo general

Optimizar el proceso de lixiviación del jale de la mina “La Encantada” para obtener un residuo no peligroso y para minimizar sus efectos ambientales.

IV.2 Objetivos específicos

- ❖ Características el jale con las propiedades que lo identifican como un residuo peligroso.
- ❖ Evaluar distintas metodologías para el reproceso del jale hasta obtener la más eficiente en la recuperación de plata.
- ❖ Determinar una combinación de niveles de los factores en la que la eficiencia de lixiviación de plata sea mejor que el proceso actual.
- ❖ Analizar la factibilidad económica de la metodología propuesta a nivel laboratorio.

V. HIPÓTESIS

Si se optimiza la lixiviación del jale de la mina “La Encantada” se obtienen subproductos con beneficio económico y se genera un residuo no peligroso que no tiene que ser almacenado en la presa de jales.

H₀: Reproceso = Residuo peligroso

H₁: Reproceso \neq Residuo peligroso

VI. MATERIALES Y MÉTODOS

VI.1 Desglose de variables

La variable independiente es el Reproceso del jale y la variable dependiente es la generación de un Residuo no peligroso (Cuadro 2).

Cuadro 2: Desglose de variables.

Concepto	Variable	Definición	Indicador	Categoría Escala
Reproceso del jale	Método	Técnica utilizada para el reproceso del jale.	N/A	N/A
	Eficiencia	Porcentaje de plata recuperada con respecto a la plata inicialmente presente en el jale.	%	0-100
	Factibilidad	Utilidad económica generada por el reproceso del jale.	\$	>costo de reactivos
Residuo no peligroso	Toxico	Fracción de metales biodisponibles en el jale que exceden el LMP de la NOM-052 SEMARNAT-2005	mg/L	0-100
	Reactivo	Contenido de cianuros y sulfuros libres	mg/L	0-1000

VI.2 Ubicación de la mina

“La Encantada” se encuentra en el norte de México en el municipio de Ocampo, Coahuila. En las coordenadas 28.369796 de latitud y -102.573686 de longitud, a 708 km al noreste de Torreón (Figura 5). El acceso a la mina es a través del camino que va de Muzquiz a Boquillas del Carmen, esta ruta consiste en 165 km de carretera pavimentada y 45 km de terracería. Además de la planta de cianuración su

infraestructura incluye una pista de aterrizaje, viviendas, oficinas, edificios auxiliares, un laboratorio, un restaurante, una tienda y un centro de recreación.

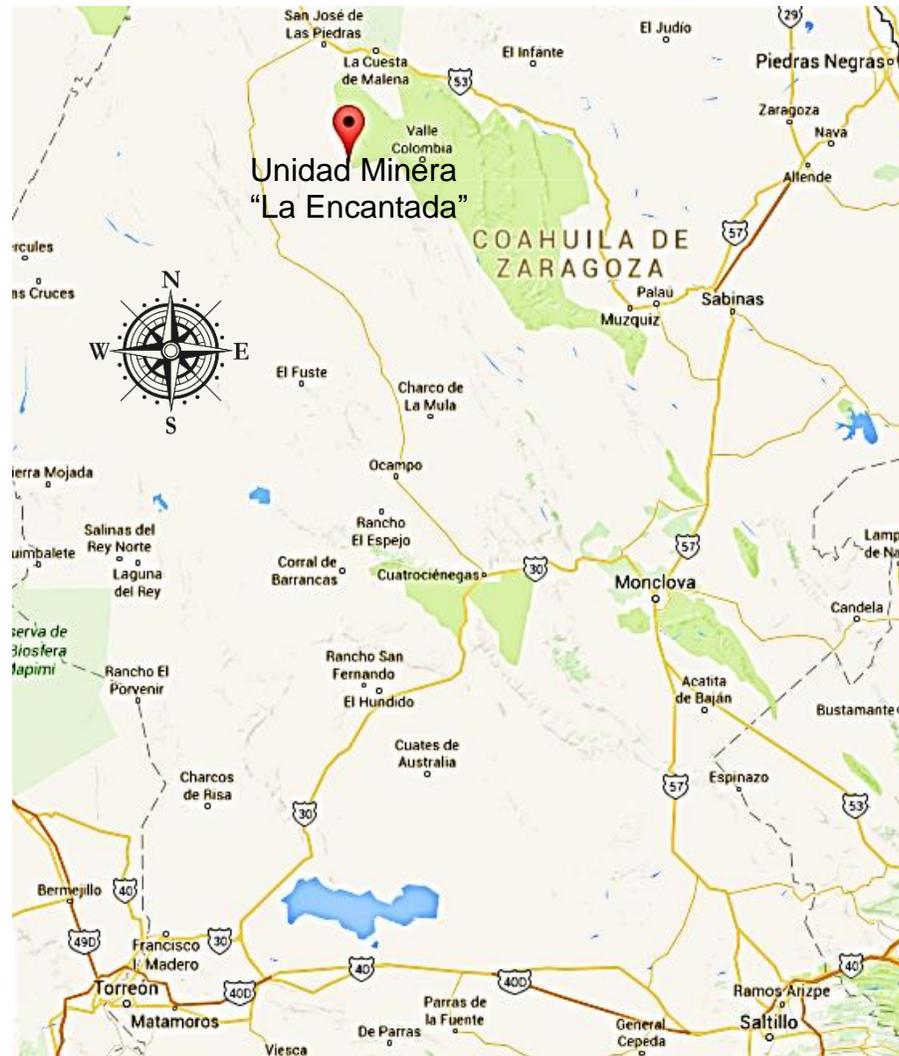


Figura 5: Ubicación de la mina "La Encantada" (Google-Maps, 2016).

VI.3 Muestreo

El muestreo se realiza siguiendo los lineamientos de la Norma Mexicana NMX AA-132-SCFI-2006, el cual incluye jales secos o viejos y jales húmedos o nuevos, de tal forma que tenga las siguientes características:

- ❖ Población estadística: 6 millones de toneladas de jales.
- ❖ Marco muestral: perfil superior de la presa de jales.

- ❖ Unidad muestral: 1 kg de mineral a 20 cm de profundidad.
- ❖ Método de muestreo: Por cuotas (2500 m²).
- ❖ Tamaño de la muestra: 60 kg de mineral.
- ❖ Nivel de confianza: 95%.
- ❖ Muestreo NO probabilístico.

VI.4 Cuantificación de metales

Todas las cuantificaciones de metales se realizaron en laboratorio central de First Majestic ubicado en la mina “La Parrilla” en el estado de Durango por el método de absorción atómica (EPA, 1992), aprovechando el convenio de colaboración entre el CIIDIR y esta empresa minera. El laboratorio está certificado y cuenta con un equipo de absorción atómica Perkin Elmer AA-400 de atomización por llama (Allen *et al.*, 2011), lo que brinda mayor confiabilidad a los resultados encontrados en esta investigación.

VI.5 Prueba de extracto de constituyentes tóxicos

La toxicidad de los residuos mineros no depende de la concentración total de metales, sino de la fracción de los mismos que es extraíble bajo condiciones naturales, es decir, aquella fracción que es móvil en el ambiente y que por diversos mecanismos reacciona fácilmente con los organismos vivos por lo que se le conoce como biodisponible.

Para medir el contenido de metales que pueden ser solubles en condiciones naturales se aplica el Procedimiento de Extracción de Constituyentes Tóxicos (PECT) descrito en la NOM 141-SEMARNAT-2003 que consiste en agregar ácido carbónico (H₂CO₃) pH=5.5 durante 18 horas para obtener una solución acuosa para cuantificar los metales regulados en la NOM 052-SEMARNAT-2005.

Todo el material que se utilice como frascos, vasos y embudos debe ser de vidrio de borosilicato o de politetrafluoroetileno con la capacidad necesaria para contener una muestra de 2 L, previamente lavados con HNO₃ 0.5 M seguido por tres enjuagues consecutivos con agua destilada.

La solución extractante (agua-CO₂) se prepara burbujando aire en el agua destilada hasta alcanzar un pH de 5.5 ± 0.2 . Se pesa una muestra de 70 g de jale calculados en base seca y se añade 1,400 mL de solución extractante o hasta que se alcance una relación equivalente en mL de solución a 20 veces el peso en gramos del contenido de sólidos.

Se agita la mezcla continuamente por 18 ± 0.25 horas a temperatura ambiente, la velocidad de agitación recomendada es de 29 ± 2 rpm. Filtrar la mezcla al vacío o presión utilizando una membrana de 0.45 μm . Todos los experimentos se realizan por duplicado y es recomendable cuantificar los metales lixiviados lo más rápido posible.

Si la concentración en el extracto de uno o varios de los metales es superior al Límite Máximo Permisible (LMP) señalado en la tabla referente a los constituyentes tóxicos en el extracto PECT de la NOM 052-SEMARNAT-2005, el jale es considerado como residuo peligroso por su toxicidad.

VI.6 Prueba de cuantificación de cianuro libre

El cianuro remanente en el jale se degrada de manera natural en cuestión de meses por la acción de los rayos ultravioleta del sol y microorganismos descomponedores (Times y Mine, 2015), sin embargo para asegurarse de obtener un residuo no peligroso es necesario aplicar la prueba de cuantificación de cianuro libre para corroborar que su contenido no rebase el límite máximo permisible para residuos mineros de la NOM 052-SEMARNAT-2005. Para lo cual se utiliza el método analítico de determinación por volumetría titulando con AgNO₃ propuesto por Clesceri *et al.* (1992) y adaptado por Jiménez-Velasco *et al.* (2013).

Este método se basa en la reacción de los iones de plata (Ag⁺) adicionados, con el CN⁻ para formar el ion argentocianuro (Ag(CN)₂⁻), esta reacción ocurre rápidamente mientras exista cianuro disponible para unirse con la plata.

Para cuantificar el cianuro en residuos sólidos se toma una muestra de 50 g de jale y se enjuaga con 250 mL de agua destilada con pH igual a 11 regulado con hidróxido de calcio (Ca(OH)₂) agitando por 60 minutos con el objetivo de disolver la totalidad del

cianuro, enseguida se filtra y se trata como la solución problema. De este modo se evitan grandes consumos de reactivos y se cuantifica correctamente el contenido de cianuro libre (Gaviria y Meza, 2006).

El método indica colocar 40 mL de la solución problema en un vaso de precipitados y se adiciona 12 gotas de yoduro de potasio (KI) al 5% como indicador, la solución tituladora de AgNO_3 previamente preparada con una concentración de 0.01537 M se adiciona mediante una bureta para medir el volumen consumido.

Existen tres técnicas para estimar el punto en que el cianuro se consume completamente: la termodinámica, la visual y la potenciométrica.

Con la primera técnica se compara la energía libre de Gibbs (1878) de las reacciones que se llevan a cabo durante la titulación para deducir la concentración de cianuro libre a partir de diagramas de distribución de especies.

En la segunda técnica, la plata en exceso reacciona con el indicador KI para precipitar yoduro de plata (AgI) causando un cambio visible en la coloración de la solución pudiéndose apreciar la aparición casi instantánea de una turbidez amarilla.

Con la tercera técnica, se mide el potencial de oxidación-reducción de la solución problema usando un electrodo de trabajo durante la adición de la solución tituladora de AgNO_3 , el potencial que se registra se puede relacionar con la presencia, desaparición y aparición de las diferentes especies iónicas antes mencionadas. El punto final de la titulación se determina al registrar un gran cambio en el potencial.

Combinando las dos últimas técnicas se obtienen errores experimentales menores al 2% (Jiménez-Velasco *et al.*, 2013).

La concentración de CN^- en la solución problema se calcula con el volumen consumido de solución de AgNO_3 de concentración conocida de acuerdo a la ecuación (XVIII) con una relación molar de 1:2 mol Ag/mol CN.



VI.6.1 Descomposición química del cianuro libre

Mudder (1997) realizó una perforación en una presa de jales y encontró que la concentración de cianuro disminuye significativamente con la profundidad debido a los procesos de descomposición y transformación naturales, sin embargo, en la parte superior este compuesto está presente en cantidades significativas.

Para generar un residuo no peligroso, el CN^- en la pulpa residual del proceso de lixiviación de metales se descompone por oxidación adicionando 2.5 kg de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{kg CN}^-$, 5 kg $\text{NaOCl}/\text{kg CN}^-$ y agitando durante 20 minutos según la técnica propuesta por Gaviria y Meza (2006). Desde el punto de vista económico lo más barato es usar solo NaClO durante 40 minutos pero desde el punto de vista ambiental es mejor la combinación antes descrita porque el H_2O_2 logra degradar todas las formas de cianuros incluyendo los hexacianoferratos.

VI.7 Remoción de carbonatos

La remoción de carbonatos conocida como des-carbonatación consiste en agregar al jale HNO_3 concentrado para generar una reacción de efervescencia (Figura 6). La ecuación (XIX) muestra como ocurre esta reacción que produce nitrato de calcio ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$), dióxido de carbono (CO_2) y agua.

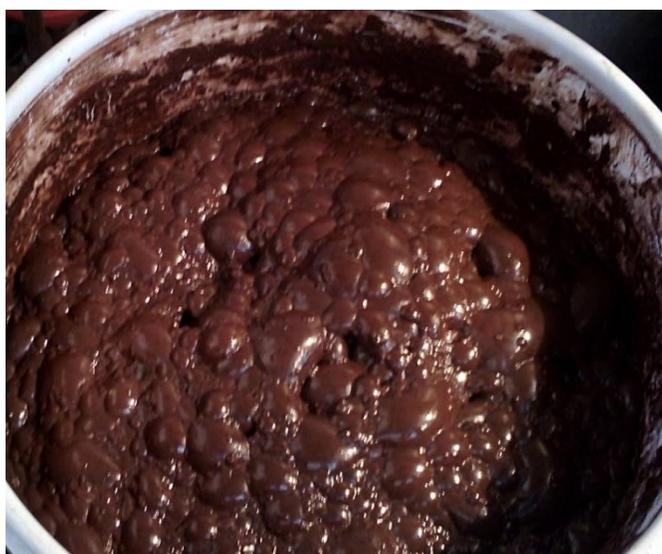
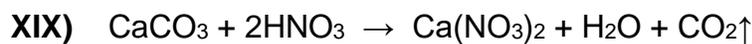


Figura 6: Des-carbonatación del jale.



La adición de HNO_3 puede iniciarse desde la molienda, con lo que el tiempo de proceso puede ser disminuido. El desprendimiento de CO_2 a la atmosfera puede enviarse mediante un compresor y un tanque recolector, con una compresión mayor a 1000 psi se produce CO_2 líquido, que puede envasarse como subproducto.

La técnica de des-carbonatación comienza con un reactor de acero inoxidable o contenedor plástico, relleno al 20% de su capacidad con mineral molido de alto contenido de carbonato de calcio (CaCO_3). Se añade agua con una relación 1:1 masa/volumen para formar una pulpa y facilitar la reacción al inicio del proceso. La agitación debe ser mantenida constantemente en 30 rpm aproximadamente durante todo el proceso, lo cual es esencial para controlar la formación de espuma provocada por la liberación de CO_2 .

Se adiciona HNO_3 concentrado (60-70% en volumen) dosificado lenta y continuamente, aunque se debe tener la habilidad para detener el flujo del ácido cuando la espuma alcance el 75% del contenedor para evitar que se desborde arrastrando parte del jale.

Todo el proceso se lleva a cabo a temperatura ambiente, sin embargo durante la reacción se genera una exotermia moderada que puede llevar al reactor hasta 50°C , este aumento de temperatura genera una reacción más violenta por lo que es necesario disminuir el suministro de ácido conforme aumenta la temperatura.

El proceso termina cuando se alcanza y mantiene durante 10 minutos un pH aproximado de 4 y se observa una marcada disminución en la formación de espuma al momento de agregar ácido. Con un pH menor a 4 comienzan a descomponerse otros carbonatos como magnesio (MgCO_3) y sodio (Na_2CO_3), sin embargo generalmente estos son poco abundantes en comparación con el CaCO_3 y no es necesario seguir consumiendo HNO_3 para descomponerlos.

Enseguida se filtra la pulpa obteniendo un líquido ligeramente amarillo, mismo que es rico en $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ un excelente fertilizante agronómico para suelos deficientes en

nitrógeno y calcio cuyos nutrientes son rápidamente absorbidos por las plantas dado que están hidrolizados.

El sólido que se acumula en el filtro se lava con agua destilada para disolver y filtrar la mayor cantidad de nitratos posible y se traslada a un proceso de lixiviación de metales por cualquier método previamente determinado, como cianuración, flotación, agua regia o amalgamación.

Finalmente se estabiliza el pH de la solución de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ a 7 agregando pequeñas cantidades de una solución de hidróxido de potasio (KOH) 1 M, de esta forma se mejora la calidad del producto porque además del calcio, el nitrógeno y el potasio también son nutrientes vegetales, de esta forma el fertilizante se puede aplicar directamente en suelo y su dosificación depende del tipo de cultivo y de la etapa de crecimiento en la que se encuentre.

VI.8 Extracción de plata

De acuerdo con las características mineralógicas del jale de la mina “La Encantada” mencionadas en la sección (II.6) resulta muy difícil extraer la plata directamente debido a que esta encapsulada en las capas de óxidos, haciéndola inaccesible para la solución lixivante, el sulfuro de plata es prácticamente inerte en soluciones cianuradas, y el MnO_2 es insoluble con los métodos tradicionales de lixiviación.

Por lo que es necesario realizar una serie de experimentos piloto para evaluar las técnicas para el reproceso de los jales encontradas en la bibliografía para seleccionar el más eficiente en la recuperación de plata.

Existe una gran variedad de técnicas para el tratamiento de minerales con contenidos de manganeso y plata, entre las que destacan la lixiviación reductiva, el calcinado y la cianuración con oxígeno a presión.

Estas se basan en la dilución del manganeso y la plata simultáneamente lo cual es teóricamente posible porque según Jiang *et al.* (2003) ya que al sobreponer los diagramas de Eh vs pH de Mn^{+2} y de Ag^{+1} en condiciones estándar de 1 atm, 25°C y

1 M de concentración (Figura 7) se observa una pequeña área de coexistencia de ambas especies iónicas que tiene un pH máximo de 3.64.

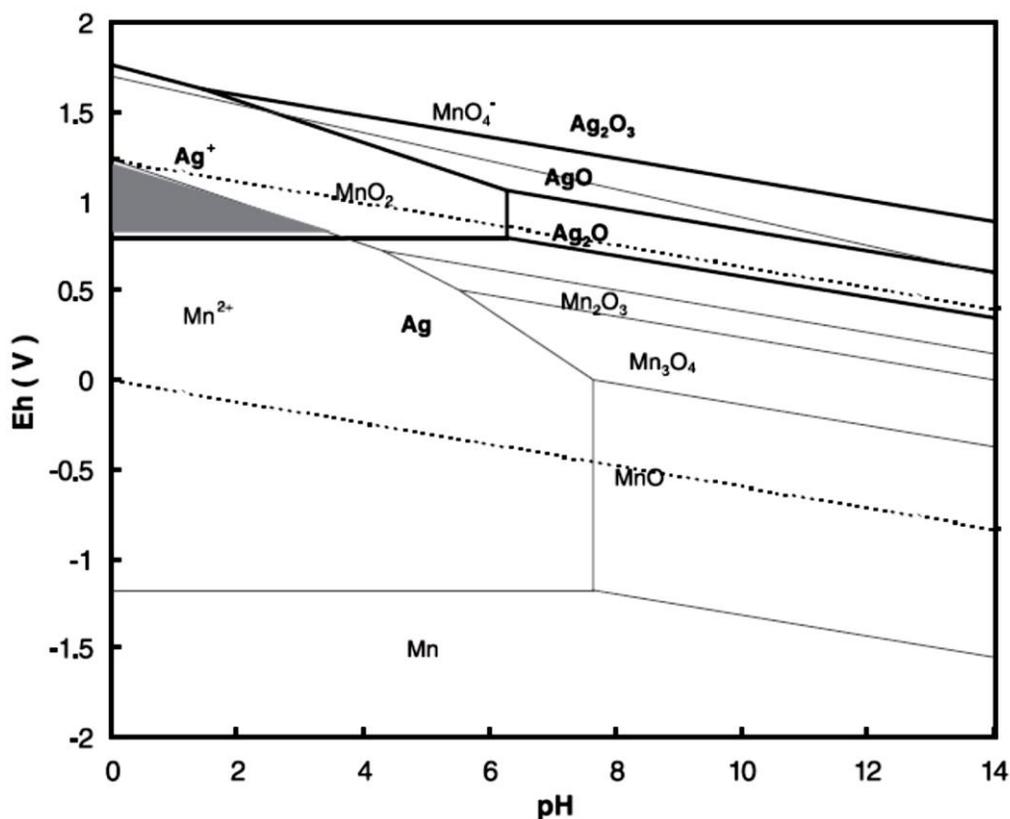


Figura 7. Diagramas Eh vs pH de Mn^{2+} - H_2O y Ag^{+1} - H_2O superpuestos (Jiang et al., 2003).

VI.8.1 Lixiviación reductiva

Este método es empleado en el tratamiento de minerales de plata-manganeso que típicamente se presentan en México en donde la plata está encapsulada en las capas de óxidos, su objetivo es reducir el estado de oxidación del manganeso con Na_2SO_3 como agente reductor para de esta forma liberar y concentrar la plata dentro del residuo sólido de la reducción. Enseguida la plata se lixivia con una solución de HCl que se descompone liberando el ion de plata y $CaCl_2$ que aporta el ion cloruro libre para formar complejos de plata.

Con este método Tian *et al.* (2012) lograron separar el 99% de manganeso y el 92% de la plata en las condiciones óptimas de 92% de Na_2SO_3 , 89% de H_2SO_4 y 66% de HCl.

Además los precipitados de manganeso y hierro que se obtienen se pueden usarse por la industria de la transformación para la fabricación de acero.

VI.8.2 Calcinado

El proceso desarrollado simultáneamente por Zhang *et al.* (2013) y Amaral *et al.* (2014) de calcinado para tratar minerales con bajo contenido de manganeso usando azufre puro, reduce el estado de oxidación del MnO_2 rápidamente formando trióxido de manganeso (Mn_2O_3), óxido manganoso (Mn_3O_4), monóxido de manganeso (MnO), sulfuro de manganeso (MnS) y sulfato de manganeso ($MnSO_4$), donde todas las reacciones suceden prácticamente de manera inmediata y en todos los compuestos obtenidos el manganeso está en el estado de oxidación Mn^{+2} .

Los valores óptimos del proceso son una temperatura de calcinado de $550^{\circ}C$, un tiempo de proceso de 10 minutos y una relación de reactivos S/Mn de 0.5. Una vez calcinado el mineral es posible utilizar H_2SO_4 para lixiviar tanto el manganeso como la plata formando sulfatos, los parámetros óptimos reportados son 1 mol/L de H_2SO_4 , velocidad de agitación de 200 rpm, relación sólido-líquido de 1:5 y tiempo de reacción de 5 min a temperatura ambiente, mostrando una eficiencia de recuperación de 95.6% de manganeso, 99.0% de plata y 14.5% fierro.

Sin embargo el procedimiento de calcinado puede ser poco rentable cuando el mineral tienen un alto contenido de carbonatos, ya que estos se descomponen alcanzado los $900^{\circ}C$ de temperatura, además al usar azufre como agente reductor el riesgo de formación de gases tóxicos de ácido sulfhídrico (H_2S) está presente.

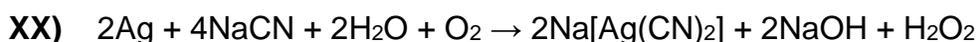
VI.8.3 Cianuración con oxígeno a presión

Consiste en una metodología idéntica a la descrita en la sección (II.3.1.3) pero usando un reactor con presión de oxígeno, la cual es especialmente recomendada para minerales con contenido de sulfatos y donde la plata esta encapsulada.

El aire en el reactor contiene 21% de oxígeno necesario para la lixiviación de la plata pero al agregar oxígeno puro a presión lo que se busca es aumentar su concentración

en el reactor hasta 5 veces para que de esta forma el oxígeno disuelto en solución aumente de acuerdo con la Ley de Henry (1803).

Dado que el oxígeno disuelto en la solución interviene en la reacción de cianuración (XX) el objetivo de elevar la presión con oxígeno es incrementar la accesibilidad de los iones de CN^- para la lixiviación de la plata. Además el oxígeno disuelto extra, oxida los compuestos sulfurosos y los ferrosos para permitir que el cianuro tenga acceso a la plata previamente encapsulada.



Parga *et al.* (2012) demostraron que la oxidación y lixiviación de la plata en solución cianurada puede ocurrir en una sola etapa con un tiempo aproximado de 60 minutos y con una eficiencia del 95%. Los parámetros óptimos reportados son una relación sólido-líquido de 20%, temperatura 80°C, presión de oxígeno 80 psi, 300 rpm, tiempo de cianuración de solo 60 minutos, 1% de NaCN y pH de 10.7. Con este corto tiempo de cianuración se puede reducir las reservas del mineral, y con la baja presión de oxígeno se pueden usar materiales de bajo costo para la fabricación del reactor, además el proceso es flexible para minerales con diferente composición mineralógica.

VI.9 Diseño experimental

Una vez seleccionada la técnica más eficiente en la extracción de plata, la Metodología de Superficie de Respuesta (MSR) resulta favorable para modelar el proceso de lixiviación del jale y analizar la influencia de las diversas variables independientes involucradas.

En la MSR el rendimiento del proceso es una función de dos variables independientes involucradas como se muestra en la ecuación (XXI) en donde ϵ representa el error observado en la respuesta.

$$\text{XXI) } y = f(x_1, x_2) + \epsilon$$

La función de la superficie de respuesta se describe en la ecuación (XXII) donde η es la variable de respuesta y se representa gráficamente con un vórtice positivo o negativo (Figura 8) (Montgomery, 2002).

$$\text{XXII) } \eta = f(x_1, x_2)$$

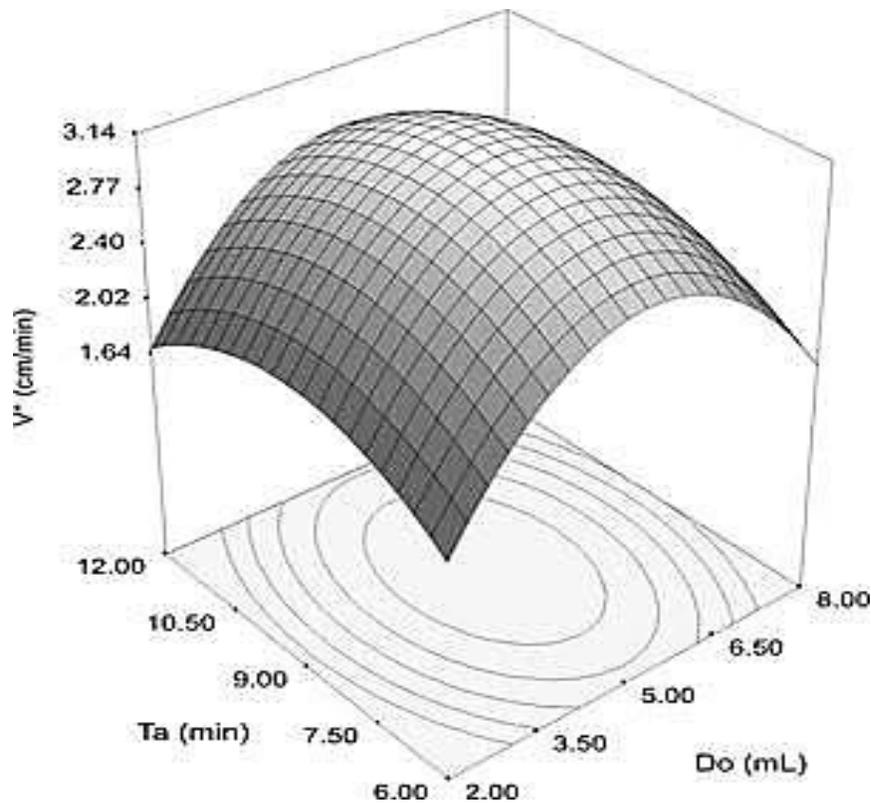


Figura 8: Ejemplo gráfico de una superficie de respuesta (Montgomery, 2002).

El objetivo de la MSR es encontrar los parámetros óptimos de operación para cada variable involucrada en el sistema. Siguiendo esta estrategia de manera secuencial variable por variable es posible alcanzar buenos resultados más rápidamente por lo que es una metodología eficiente para este caso de estudio.

Como la metodología debe ser económicamente rentable para que la empresa minera considere su puesta en marcha, la variable de respuesta es la recuperación de plata.

VI.9.1 Análisis estadístico

El análisis estadístico de datos se realizará con el software SAS University Edition (SAS, 2016) ya que además de tener la capacidad para graficar la superficie de respuesta este sistema puede evaluar la importancia de cada variable independiente por separado y los efectos que causa en el modelo. El procedimiento RSREG tomado del manual de usuario SAS (1999) es superior a otros porque contienen un análisis canónico basado en datos codificados y tiene como objetivo identificar la combinación de niveles de los factores del diseño experimental que optimizan la respuesta y disminuyen el consumo de recursos (Zhiwu y Ying, 2012).

La eficiencia del reproceso del jale se calcula con la ecuación (XXIII) y se compara contra la recuperación actual de plata en la mina “La Encantada” que es del 50.2% en promedio.

XXIII) Eficiencia = $\text{Ag lixiviado} / \text{Ag original} * 100$

VI.10 Estudio de factibilidad

La factibilidad económica a nivel laboratorio se calcula partiendo de la metodología propuesta y después de encontrar los parámetros óptimos del proceso para la lixiviación de plata incluyendo los subproductos generados por la extracción del carbonato, la utilidad se estima suponiendo el reproceso de una tonelada de jale.

VII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

VII.1 Perfil mineralógico del jale

El análisis por absorción atómica del jale de la mina “La Encantada” (Cuadro 3) encontró que los metales más abundantes son hierro, manganeso, zinc y plomo. La baja eficiencia del proceso de cianuración actual se confirma con el contenido de plata ya que de los 228 g/t de plata promedio del yacimiento (Mendoza Reyes *et al.*, 2015) más de la mitad aún está en el jale.

Cuadro 3: Composición química del jale.

Elemento	Ag	Pb	Zn	Cu	Fe	Mn
Contenido (g/t)	129	16,000	17,200	200	76,000	23,500

VII.2 Características toxicológicas del jale

Los resultados de las pruebas de extracto PECT y la de cuantificación de cianuro libre realizadas al jale de la mina “La Encantada” (Cuadro 4) determinaron que la fracción biodisponible de plata y cianuro sobrepasan los niveles máximos establecidos en la NOM 052-SEMARNAT-2005. Por lo tanto, el jale es tóxico por su contenido de plata y es reactivo por su contenido de CN⁻, considerándose un residuo peligroso.

Cuadro 4: Fracción de metales biodisponible en el jale.

Elemento	As	Ba	Cd	Cr	Hg	Ag	Pb	Se	CN ⁻
Contenido (mg/L)	2.28	0.01	0.001	0.01	0.001	31.9	0.02	0.001	290
LMP* (mg/L)	5.0	100	1.0	5.0	0.2	5.0	5.0	1.0	250

* LMP=Límite Máximo Permissible, Fuente: NOM 052-SEMARNAT-2005.

VII.3 Extracción de carbonatos

El contenido de carbonatos en el jale de la mina es el 58.4%, cifra mucho mayor al 2% máximo recomendado en la NOM 052-SEMARNAT-2005, así el jale se considera un residuo calcáreo que causa cementación en el suelo e inhibe la disponibilidad de nutrientes vegetales importantes como el fósforo y el potasio. Entre los componentes calcáreos, el CaCO_3 es el más abundante por lo que retirarlo es el primer paso para generar un residuo no peligroso y también para evitar que interfiera posteriormente en el proceso de lixiviación de metales.

Con el pre-tratamiento descrito en la sección (VI.5) se le retiraron los carbonatos a la muestra de jale original, el comportamiento del pH con respecto a la adición de HNO_3 (Figura 9) sigue una tendencia polinómica.

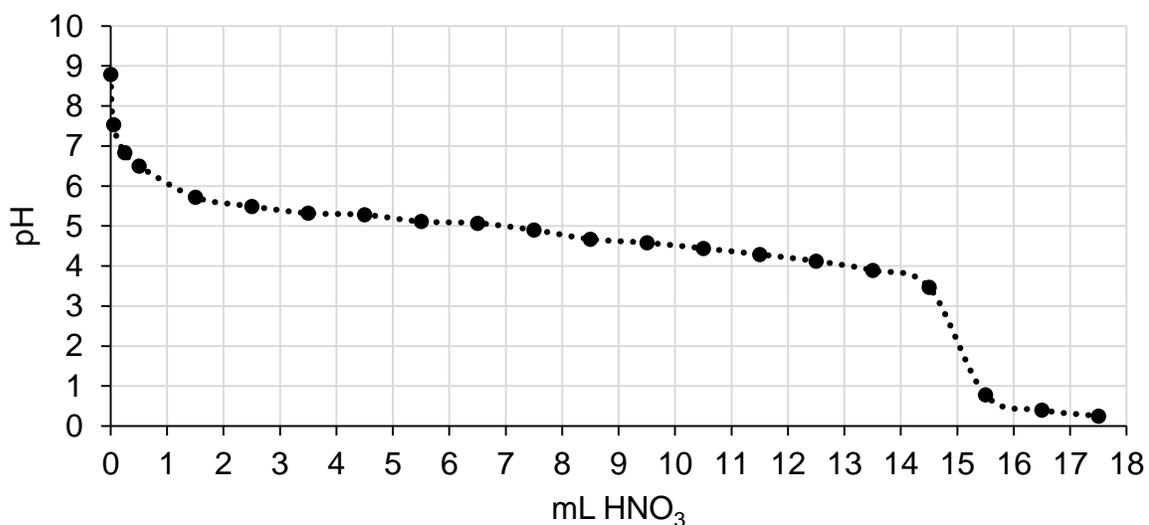


Figura 9: Curva de des-carbonatación para 20 g de jale.

La composición química (Cuadro 5) muestra que los metales se concentran dentro del residuo sólido en una proporción aproximadamente al doble, con el balance de materia se encontró que por cada kilogramo de jale se liberan 214 g de CO_2 y por cada kilogramo de HNO_3 que se usa se obtienen 1.22 kg de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ el cual es un fertilizante líquido excelente para suelos con deficiencia de nitrógeno y calcio, este subproducto tiene un alto valor comercial que iguala al costo de los reactivos utilizados en el proceso por lo que mejora la factibilidad económica de la metodología.

Cuadro 5: Composición química del residuo de la extracción de carbonatos.

Elemento	Ag	Pb	Zn	Cu	Fe	Mn
Contenido (g/t)	310	38,400	41,300	480	182,600	56,400

VII.4 Extracción de plata

Se realizaron una serie de experimentos piloto para evaluar las metodologías de lixiviación reductiva, calcinado y cianuración con oxígeno a presión, la más eficiente en la lixiviación de plata se selecciona para aplicar el diseño experimental. Los equipos utilizados para cada método se describen en el Anexo 1.

VII.4.1 Método de lixiviación reductiva

Con la técnica de reducción de Tian *et al.* (2012) se realizaron tres experimentos por duplicado (Cuadro 6). En el tratamiento 1 no se añadió agente reductor, en el tratamiento 2 se utilizó un nivel bajo de Na_2SO_3 como agente reductor (12.5 g), y en el tratamiento 3 un nivel alto del mismo reactivo (25 g). En los tres casos se tomó una muestra de 50 g de jale sin carbonatos y se agregó 177 mL de HNO_3 al 70%, agitando durante una hora.

Cuadro 6: Composición química del lixiviado por el método de reducción.

Tratamiento	Ag	Pb	Zn	Cu	Fe	Mn
	(g/t)					
1	7.7	5,451	5,773	225	1,064	1,274
2	95.5	7,682	18,745	253	917	1,919
3	66.2	4,924	26,335	110	2,986	2,343

En el mejor de los tratamientos se lixivia 95.5 g/t de plata lo que representa una eficiencia del 31.8%, menor al 90% obtenido por Tian *et al.* (2012), y para lograrlo fue necesario un gran consumo de HNO_3 resultando un proceso poco rentable. Esta metodología puede funcionar para minerales con mayor contenido de plata pero para este caso en particular es necesario una metodología más eficiente.

VII.4.2 Método de Calcinado

Con el método de Zhang *et al.* (2013) y Amaral *et al.* (2014) se realizaron dos experimentos por duplicado (Cuadro 7), en el tratamiento 4 no se añadió agente reductor y en el tratamiento 5 se utilizó azufre puro como agente reductor (8.4 g), en ambos experimentos las condiciones fueron: 300 g de jale sin carbonatos, 550°C de temperatura, velocidad de agitación de 37 rpm y tiempo de calcinado de una hora.

Zhang *et al.* (2013) reportan una eficiencia en la recuperación de plata del 90% y Amaral *et al.* (2014) del 99%, sin embargo en este caso se obtuvo una baja lixiviación en ambos tratamientos exhibiendo que el calcinado es una metodología nada factible para este tipo de mineral y además se liberan gases de dióxido de azufre a la atmosfera.

Cuadro 7: Composición química del lixiviado por el método de calcinado.

Tratamiento	Ag	Pb	Zn	Cu	Fe	Mn
	(g/t)					
4	0.1	176	1,010	1.2	5.8	447
5	0.8	281	1,350	54.0	8.4	450

VII.4.3 Método de cianuración con oxígeno a presión

Con la técnica de cianuración propuesta por Parga *et al.* (2012) se efectuaron dos experimentos por duplicado (Cuadro 8), en el tratamiento 6 se utilizó una muestra del jale original y en el tratamiento 7 se agregó jale sin carbonatos.

Se tomaron muestras de 100 g del mineral respectivo para cada tratamiento agregando 200 mL de agua destilada, el pH inicial se fijó en 11 usando $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para evitar la formación de HCN y se usó 3000 ppm de concentración de cianuro, se añadió oxígeno hasta alcanzar una presión de 10 psi al inicio del proceso y la velocidad de agitación fue constante en 19 rpm durante un tiempo de cianuración de 24 horas a temperatura ambiente.

Cuadro 8: Composición química del lixiviado por el método de cianuración con oxígeno a presión.

Tratamiento	Ag	Pb	Zn	Cu	Fe	Mn
	(g/t)					
6	13.2	38.0	388	20	5.0	1.9
7	178.1	9.5	1,312	38	16.4	0.7

En el tratamiento 7 se alcanzó 178.1 g/t de plata lo que equivale a un 57.4% de eficiencia, cifra que anqué es menor al 95% obtenido por Parga *et al.* (2012) es la mayor cantidad de plata lixiviada por los tres métodos evaluados durante este proyecto, además es un proceso con bajos costos y de poca duración entre cada lote lo que puede ayudar a disminuir el almacenamiento de mineral crudo.

De esta forma la metodología de cianuración con oxígeno a presión, siendo la mejor en la lixiviación de plata, se seleccionó para el diseño experimental para encontrar nuevas condiciones de operación en el proceso.

VII.5 Diseño experimental

VII.5.1 Constantes

- ❖ Presión de oxígeno de 10 psi. Tomado del parámetro óptimo reportado por Barrón y Leyva (2014) dado que la concentración de oxígeno disuelto es función de la presión.
- ❖ Temperatura de 20 °C. Como se utiliza un reactor presurizado los gases tienen curvas de solubilidad vs temperatura inversamente proporcionales de tal forma que es posible obtener buenos resultados sin la necesidad de gastar energía en el calentamiento del reactor.
- ❖ Relación sólido-líquido de 33 %. A pesar de existe suficiente evidencia que afirma que a mayor relación de líquido mayor eficiencia de lixiviación, en los experimentos piloto se obtuvo buenos resultados sin la necesidad de consumir grandes cantidades de agua.

- ❖ pH inicial de 11. Debido a la suficiente evidencia reportada para evitar la formación de gases tóxicos de HCN durante el proceso (Reyes-Cruz *et al.*, 2002), (Ortiz *et al.*, 2009) y (Nava-Alonso *et al.*, 2007).
- ❖ Granulometría de 75 μm . El mineral ya está molido, 70% pasa por malla 200.
- ❖ Velocidad de agitación de 19 rpm. Velocidad fija para el equipo utilizado en la presente investigación.

VII.5.2 Variables

- ❖ Lixiviación de plata (Y).
- ❖ Concentración de cianuro (X_1).
- ❖ Tiempo de cianuración (X_2).

VII.5.3 Modelo simple secuencial

Debido a que se desconoce el comportamiento de la metodología de cianuración con este mineral específico en primer lugar se aplica un Modelo Simple Secuencial (MSS) para aproximarse al punto óptimo.

Se asignan dos valores para cada variable, uno bajo (B) y otro alto (A), mismos que fueron tomados de Parga *et al.* (2012) tratando de abarcar un amplio rango para cada variable.

- ❖ Concentración de cianuro: B=1000 ppm, A=2000 ppm.
- ❖ Tiempo de cianuración: B=120 min, A=300 min.

De esta forma se construyó el diseño 2^2 (Cuadro 9) con un total de 4 experimentos que se realizaron por duplicado.

Cuadro 9: Corridas experimentales del Modelo Simple Secuencial.

Experimento	X_1	X_2
1	B	B
2	A	B
3	B	A
4	A	A

Los resultados de la cuantificación de metales (Cuadro 10) indican que los cuatro experimentos presentan altos niveles de recuperación de plata lo que confirma la adecuada selección del método de lixiviación, el mejor de ellos es el experimento 4 con un promedio de 234 g/t de plata y 75.5% de eficiencia por lo que las condiciones de 300 minutos de tiempo de lixiviación y concentración de cianuro de 2000 ppm se fijan como el punto central para el siguiente paso en el diseño experimental.

Cuadro 10: Cuantificación de metales con el Modelo Simple Secuencial.

Experimento	Ag	Pb	Zn	Cu	Fe	Mn
	(g/t)					
1	207	3.5	680	29	33	1.4
2	223	4.7	937	33	36	1.8
3	213	3.2	696	31	37	1.6
4	234	4.3	1,008	37	41	1.8

VII.5.4 Modelo central compuesto

El punto óptimo aproximado con el MSS se toma como punto central y se aplica un Modelo Central Compuesto (MCC) formado por un modelo factorial con dos niveles por cada factor (alto y bajo), el punto central y los puntos estrella, de esta forma se generan cinco niveles para cada factor.

La distancia axial (α) de los puntos estrella se calcula con la ecuación (XXIV) donde F es el número de corridas, en este caso cuatro, por lo que los puntos estrella se ubican una distancia del punto central de tal forma que la varianza de la respuesta predicha por el modelo será la misma en todos los puntos (STATGRAPHICS, 2006) esto es razonable puesto que no se conoce cuál es la dirección probable de la localización del punto óptimo.

$$\text{XXIV) } \alpha = \sqrt[4]{F} = \sqrt[4]{4} = 1.41$$

El diseño experimental en conjunto para este trabajo de investigación (Figura 10) consta de el punto central obtenido con el MSS, la matriz 2x2 del modelo factorial y los puntos estrella.

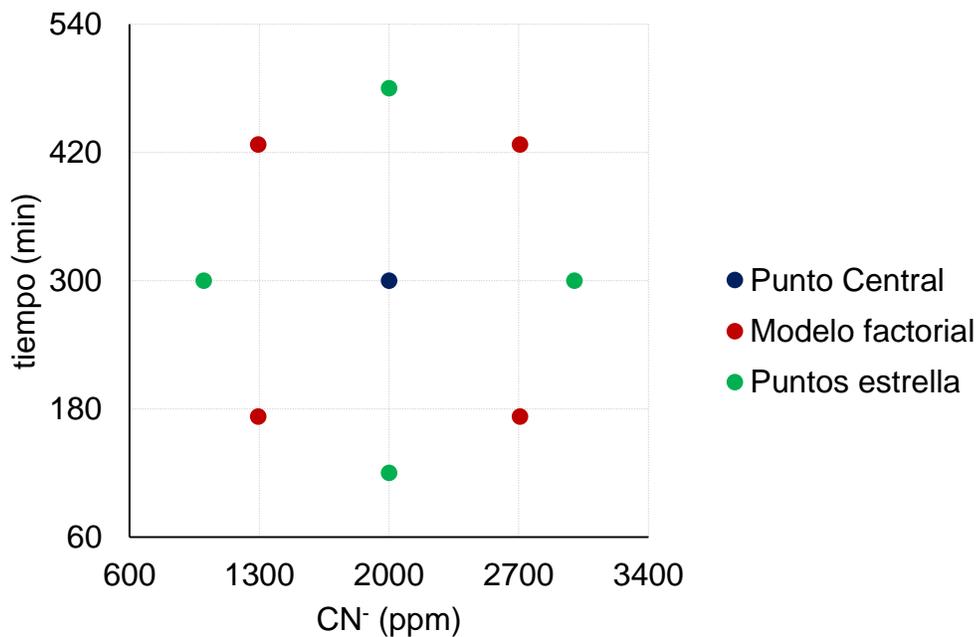


Figura 10: Modelo Central Compuesto más puntos estrella.

El efecto de un factor se observa en el cambio de la variable de respuesta debido a la variación en el nivel de tal factor, al tener cinco niveles en cada factor se aumenta las posibilidades de obtener una curvatura en la gráfica de la respuesta predicha.

La ecuación estadística (XXV) considera los efectos lineales de las variables independientes, su interacción, los efectos cuadráticos y el error total que está dado por el número de repeticiones en el punto central.

$$\text{XXV) } Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \varepsilon$$

Cada experimento se realizó por duplicado y se utilizó el promedio en el análisis estadístico para de esta forma minimizar los errores en las cuantificaciones de metales, sin embargo el punto central se repite cuatro veces para conocer el error de la respuesta. Un buen modelo debe tener al menos tres grados de libertad para que la

prueba tenga una potencia estadística razonable y cada punto central adicional agrega un grado de libertad al análisis. Las corridas experimentales se realizaron en el orden aleatorio (Cuadro 11) y las repeticiones del punto central se efectuaron al azar a través de las demás corridas.

Cuadro 11: Corridas experimentales del Modelo Central Compuesto.

Experimento	X₁ <i>(ppm)</i>	X₂ <i>(min)</i>
1	2000	120
2	1293	173
3	2707	173
4	2000	300
5	2000	300
6	1000	300
7	3000	300
8	1293	427
9	2000	300
10	2000	300
11	2707	427
12	2000	480

En los resultados del MCC (Cuadro 12) todos los experimentos presentan altos niveles de recuperación de plata pero el mejor de ellos es el número 11 con un promedio de 235 g/t de plata lo que representa una eficiencia del 75.8% en las condiciones de 427 minutos de tiempo de lixiviación y 2707 ppm de concentración de cianuro, Parga *et al.* (2012) reportan una eficiencia de lixiviación del 95% con 5300 ppm de cianuro en solo una hora pero aplicaron una temperatura de 80°C en una autoclave a 300 RPM, estas condiciones resultan incosteables a escala industrial.

Cuadro 12: Cuantificación de metales con el Modelo Central Compuesto.

Experimento	Ag	Pb	Zn	Cu	Fe	Mn
	(g/t)					
1	223	4.7	937	33	36	1.8
2	226	6.0	987	30	7	2.7
3	220	6.3	1,124	36	11	13.7
4	231	6.5	1,601	37	9	5.9
5	235	6.4	1,186	37	8	5.8
6	213	3.2	696	31	37	1.6
7	221	6.2	1,108	40	15	15.6
8	222	5.7	995	34	6	2.5
9	234	3.9	1,015	38	43	1.7
10	234	4.7	1,002	36	38	1.9
11	235	6.5	1,215	44	8	5.4
12	222	6.3	1,151	38	6	3.0

VII.5.4.1 Análisis de varianza

Se realizó un análisis de varianza (ANOVA) para los resultados del MCC usando el software SAS University Edition (SAS, 2016) en donde se especificó el Modelo de la ecuación (XXV). El código desarrollado se presenta en el Anexo 2. El ANOVA resultante para la plata, la variable de respuesta, se descompone en la suma de cuadrados de la variación total (Cuadro 13).

Cuadro 13: Análisis de Varianza para la plata.

Efecto	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Cuadrados medios	F	p
Lineal	2	53.8	26.9	1.69	0.2620
Cuadrático	2	326.8	163.4	10.26	0.0116
Interacción	1	96.0	96.0	6.03	0.0494
Total	5	476.6	95.3	5.98	0.0250
Error	6	95.6	15.9		

El efecto lineal de las variables independientes no es significativo pero es necesario para obtener los efectos cuadráticos y la interacción los cuales sí son significativos ($p < 0.05$). El coeficiente de determinación R^2 del diseño es 0.8329 y el estadístico de Fisher del total es significativo por lo que el modelo se ajusta de manera aceptable a los datos explicando el 83% de la variabilidad del proceso de cianuración, además la suma de cuadrados media del error es menor a la del total por lo que la potencia estadística del modelo es suficiente con 6 grados de libertad.

Para corroborar los supuestos de Gauss-Markov se realizó la prueba de Kolmogorov-Smirnov y se obtuvo un estadístico $p > 0.15$ por lo que la hipótesis de normalidad no se rechaza, un análisis de correlación de Pearson entre los predichos y absolutos del modelo concluyó que se cumple el supuesto de homogeneidad de varianza (Corr. - 0.39), y de igual manera la correlación de predichos y residuales probó que el supuesto de independencia se cumple (Corr. 0.0).

La prueba de máxima verosimilitud (Cuadro 14) indica que todos los estimadores son significativos ($p < 0.05$) con excepción de β_2 que corresponde al coeficiente del tiempo de cianuración, de este modo la concentración del cianuro es la variable más importante para el proceso.

Cuadro 14: Prueba de máxima verosimilitud para la plata.

Parámetro	Grados de libertad	Estimador	Error estándar	t	p
β_0	1	181.46	20.88	8.69	0.0001
β_1	1	0.0399	0.0144	2.77	0.0324
β_2	1	0.0465	0.0743	0.63	0.5547
β_{11}	1	-0.000013	0.000003	-4.19	0.0057
β_{12}	1	0.000055	0.000022	2.46	0.0494
β_{22}	1	-0.000245	0.000097	-2.52	0.0455

Los ANOVA para plomo, zinc, cobre, fierro y manganeso se desglosan en el Anexo 3, no se consideran representativos porque la cantidad lixiviada en el punto óptimo de cada metal es similar a la obtenida en las condiciones óptimas para plata.

VII.5.4.2 Superficie de respuesta

Los gráficos de cinética (Figuras 11 y 12) presentan el comportamiento de la variable de respuesta conforme se modifica la concentración de cianuro y el tiempo de reacción respectivamente en cada uno de sus cinco niveles, el factor que más aporta variación en la cantidad de plata lixiviada es la concentración del cianuro con 43.5% de la desviación total.

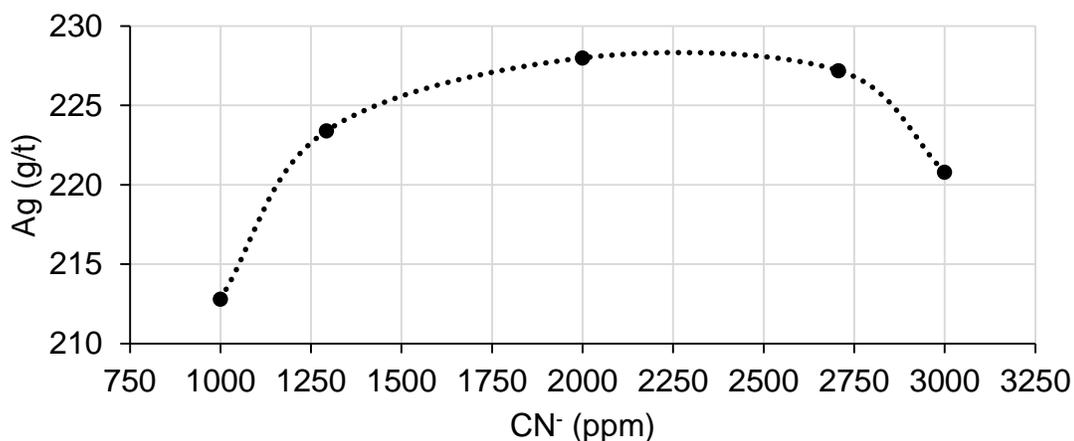


Figura 11: Lixiviación de plata contra concentración de cianuro, tiempo=300 min.

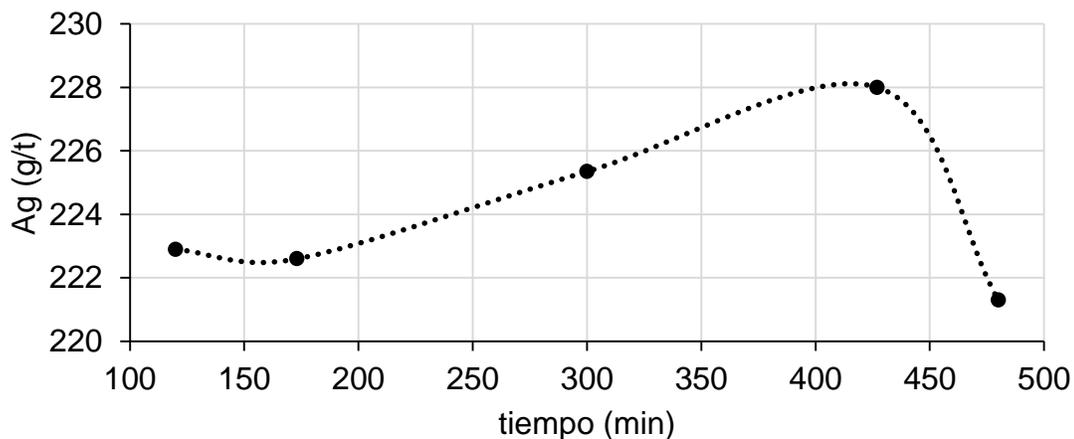


Figura 12: Lixiviación de plata contra tiempo de cianuración, CN⁻=2000 ppm.

La superficie de respuesta (Figura 13) y el contorno de respuesta (Figura 14) presentan la lixiviación de plata predicha por el MCC donde la respuesta máxima estimada por el modelo es de 234 g/t de plata con un error estándar de 1.92, que se logra con una concentración de 2210 ppm de CN⁻ y 340 minutos de tiempo de reacción.

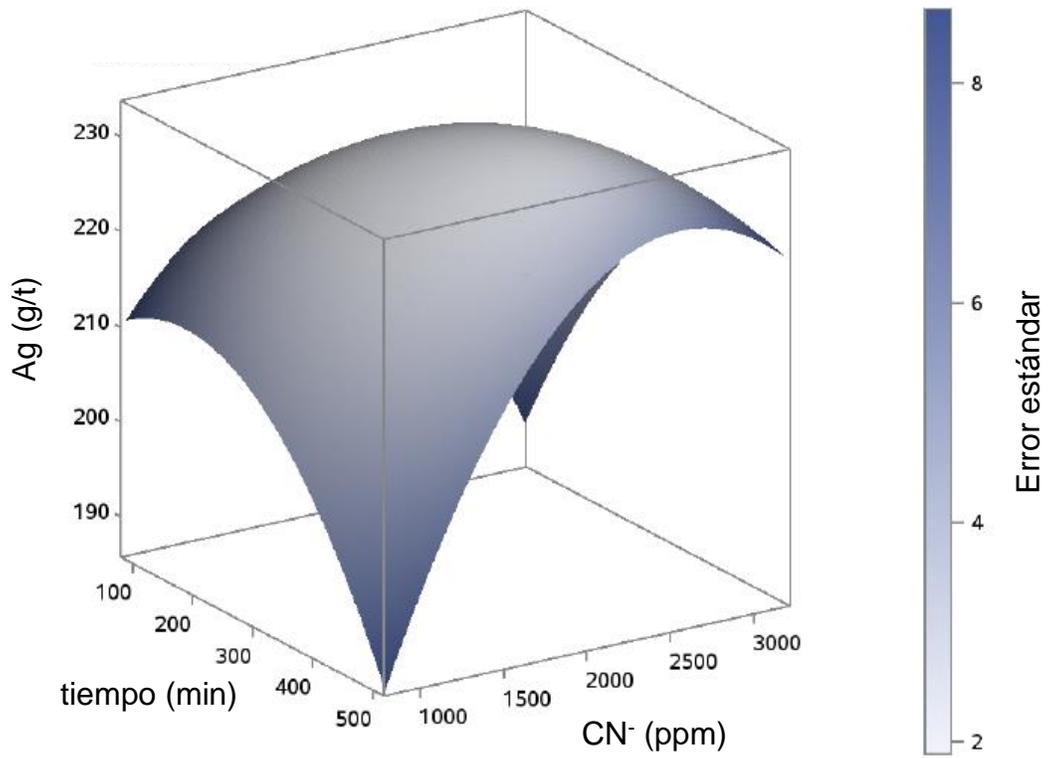


Figura 13: Superficie de respuesta.

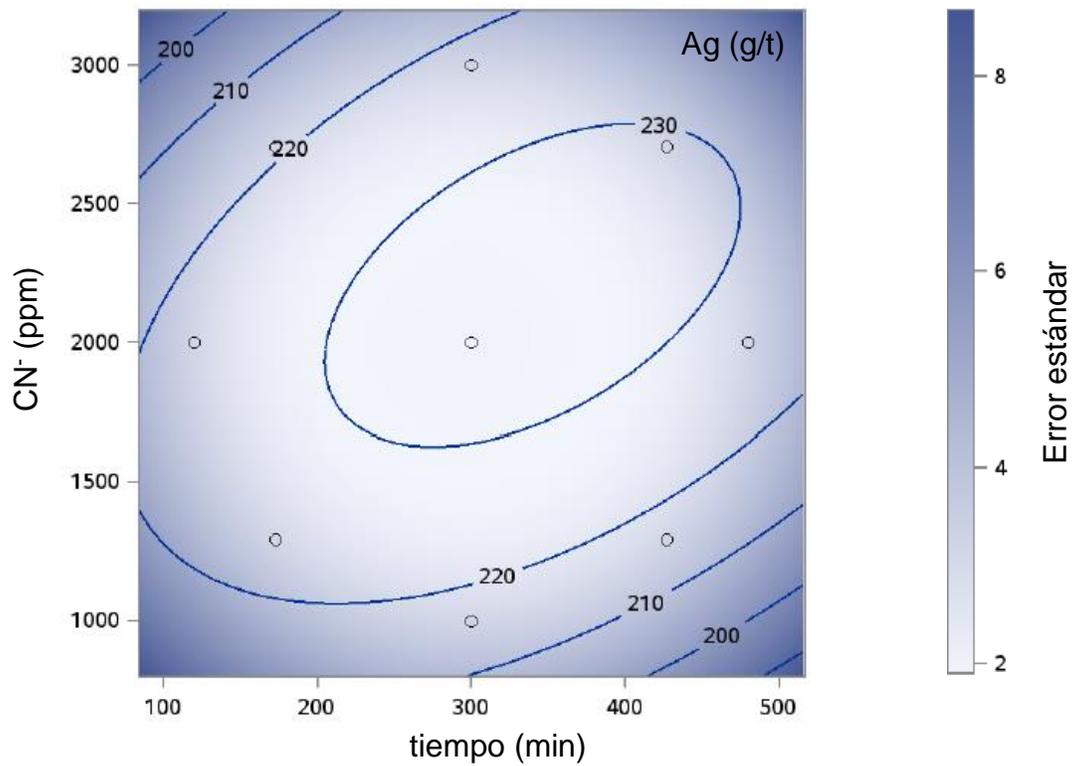


Figura 14: Contorno de respuesta con puntos de diseño.

VII.6 Características toxicológicas de los productos y residuos generados

El residuo sólido resultante de todos los experimentos realizados durante el diseño se mezcló y nuevamente se aplicaron la prueba del extracto PECT y la prueba de cuantificación de cianuro libre (Cuadro 15).

La plata que en el jale original sobrepasaba el límite máximo permisible para constituyentes tóxicos biodisponibles en residuos mineros fue lixiviada durante el diseño experimental, el contenido de CN^- encontrando se degrado por oxidación adicionando 775 mg de H_2O_2 y 1550 mg de NaOCl por kilogramo de residuo, agitando durante 20 minutos, según la técnica propuesta por Gaviria y Meza (2006). De esta forma se obtiene un residuo no peligroso.

Cuadro 15: Fracción de metales biodisponible en el residuo sólido.

Elemento	As	Ba	Cd	Cr	Hg	Ag	Pb	Se	CN^-
Contenido (mg/L)	0.47	0.01	0.001	0.01	0.001	0.83	0.01	0.001	60
LMP* (mg/L)	5.0	100	1.0	5.0	0.2	5.0	5.0	1.0	250

*LMP=Límite Máximo Permisible, Fuente: NOM 052-SEMARNAT-2005.

El producto de la cianuración es un líquido que contiene plata, zinc, plomo y fierro que a medida que avanza el proceso van saturando la solución y después de una precipitación selectiva se reutiliza como agua de proceso, así se pueden aprovechar todos los metales.

El extracto líquido de la des-carbonatación se estabilizó con 27 mL de KOH 1 M por litro, a un pH de 7.1 para obtener un fertilizante líquido adecuado (Cuadro 16), este subproducto tiene un buen valor comercial por lo que beneficia la factibilidad económica de la metodología.

Cuadro 16: Composición química del fertilizante.

Elemento	Ag	Pb	Zn	Cu	Fe	Mn
Contenido (mg/L)	0.2	285	1,510	7.7	9.4	560

VII.7 Factibilidad económica

El punto óptimo estimado con el diseño experimental se tomó como referencia para el análisis de la factibilidad económica (Cuadro 17). Los puntos óptimos para los otros metales se pueden consultar en el Anexo 3, la cantidad total lixiviada de cada elemento es similar a la obtenida en las condiciones óptimas para la plata.

Se consultaron los precios internacionales de reactivos y productos en Alibaba (2016) y se agregó un 20% del total para gastos imprevistos. Se encontró, que además de la plata, los subproductos del pre-tratamiento de des-carbonatación son importantes desde el punto de vista económico, ya que con esta metodología se obtiene una utilidad equivalente a \$ 4,850.00 pesos por tonelada de jale.

Cuadro 17: Balance económico de la metodología por tonelada de jale.

Reactivos	Productos	Cantidad (Kg)***	Precio (USD)**	Gasto	Venta	
HNO ₃		662	\$0.41	\$272.44		
KOH		4.06	\$0.90	\$3.66		
NaCN		3.46	\$1.20	\$4.16		
O ₂		1.86	\$1.36	\$2.53		
H ₂ O ₂		0.64	\$0.61	\$0.39		
NaOCl		5.37	\$0.33	\$1.75		
	Ca(NO ₃) ₂	805	\$0.30		\$241.51	
	CO ₂	214	\$1.12		\$239.68	
	Ag	0.233	\$571.79		\$133.23	
	Pb	0.006	\$1.71		\$0.01	
	Zn	1.21	\$1.88		\$2.27	
	Fe	0.008	\$0.55		\$0.00	
	Cu	0.044	\$78.59		\$3.46	
	Mn	0.005	\$0.57		\$0.00	
				Imprevistos*	\$56.99	
				Total	\$341.91	\$620.16
				Utilidad		\$278.25

*20% del total, **Precios tomados de alibaba.com el 18/abr/2016, ***Peso en base seca.

Aunque falta considerar los gastos operativos, también falta estimar los costos ambientales evitados por el reproceso del jale, este es un tópico muy amplio que no fue posible desarrollar dentro de este trabajo, pero una estimación rápida del mismo se obtiene si comparamos este caso con la multa interpuesta por SEMARNAT a la empresa minera que causó un derrame en una zona árida similar a donde se encuentra la mina “La Encantada”, se obtiene un costo de remediación ambiental de \$ 573.98 pesos por tonelada de jale derramado en el caso de una falla en la cortina contenedora (Domínguez *et al.*, 2015).

VIII. CONCLUSIONES

El jale de la mina “La Encantada” se considera como un residuo peligroso, ya que de acuerdo a la NOM 052-SEMARNAT-2005 tiene propiedades tóxicas por la concentración de plata biodisponible y carbonato de calcio, y propiedades reactivas por la cantidad de cianuro libre. Estos contaminantes exceden los límites máximos permisibles para constituyentes tóxicos en residuos mineros recomendados en dicha norma de 5 mg/L, 2% y 250 mg/L respectivamente.

Con los experimentos piloto se determinó que la plata no está encapsulada dentro del dióxido de manganeso como originalmente se pensaba, sino que está diseminada como polimorfismos a través de las capas del carbonato de calcio, esta es la causa de la baja eficiencia del 50% en promedio obtenida en el proceso de cianuración empleado actualmente en la mina.

Aplicando el Modelo Central Compuesto se optimizó la eficiencia de lixiviación de plata alcanzando un máximo de 75.8%, mejora que se atribuye al incremento del oxígeno disuelto en la solución lixivante que al final permitió que el cianuro tuviera acceso a la plata encapsulada.

Con los resultados se obtuvo una metodología para el reproceso del jale de la mina “La Encantada” la cual se propuso para su aplicación en dicha mina y consta de: un pre-tratamiento para retirar el carbonato de calcio, un proceso de cianuración con oxígeno a presión desarrollado por Parga *et al.* (2012) para lixiviar la plata y la descomposición química del cianuro libre remanente en el residuo adaptada por Gaviria y Meza (2006).

Con esta metodología es posible afrontar problema de acumulación de jale en la mina “La Encantada” porque se disminuye el riesgo de arrastre de componentes tóxicos fuera de la presa de jales, se genera un residuo que se clasifica como no peligroso y se produce utilidad económica con el reproceso, por lo que la hipótesis nula se rechaza y se cumplen los objetivos planteados.

Además la técnica de des-carbonatación desarrollada en el presente trabajo se considera una innovación tecnológica por su importancia ambiental y económica, por lo que se registró una patente como un tratamiento previo al proceso de lixiviación de metales que aplica no solo para jales mineros sino para una gran variedad de minerales con oro y plata encapsulados en carbonato de calcio y que de esta forma se mejora la eficiencia de lixiviación de metales y se produce fertilizante líquido de nitrato de calcio.

IX. RECOMENDACIONES

1. Todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente para evitar los costos y la contaminación que genera el calentamiento, sin embargo para futuras investigaciones se recomienda elevar la temperatura del reactor a 70-80°C para aumentar la eficiencia de lixiviación de plata.
2. Para mejorar la calidad del fertilizante es necesario precipitar el zinc y el plomo que están presentes en exceso en el producto líquido de la des-carbonatación para evitar que interfieran en el proceso de absorción de nutrientes vegetales.
3. Finalmente, a fin de complementar este trabajo, se recomienda que para investigaciones futuras se realice el análisis costo-beneficio de los impactos ambientales y de la salud de la población que se evitan con el reproceso del jale, evaluando los efectos positivos en la sociedad y en el ambiente, como lo indica Cedeño (2009).

X. BIBLIOGRAFÍA CITADA

- Alda, F. 2013. Metamorfismo y rocas metamórficas. Disponible en: <http://entenderlaciencia.blogspot.mx/2013/12/metamorfismo-y-rocas-metamorficas.html>. Fecha de consulta: 18/Noviembre/2014.
- Alibaba. 2016. Precios internacionales. Disponible en: <http://www.alibaba.com>. Fecha de consulta: 18/Abril/2016.
- Alvarado, P. 2015. Estabilización de Metales Pesados presentes en Jales mineros mediante la elaboración de Concreto Celular. Tesis de Maestría, CIIDIR-IPN Durango.
- Allen, P., P. Holt, R. Addison and L. López. 2011. Technical Report for the La Parrilla Silver Mine, State of Durango, México. First Majestic Silver Corp. Disponible en: http://www.firstmajestic.com/assets/docs/DE-00200_LaParrilla_TechReport_REV9-12-2011.pdf. Fecha de consulta: 9/Enero/2016.
- Amaral, F. A. D., V. S. dos Santos and A. M. Bernardes. 2014. Metals recovery from galvanic sludge by sulfate roasting and thiosulfate leaching. *Minerals Engineering* 60: 1-7.
- Barrón, C. y A. Leyva. 2014. Lixiviación de oro y plata en un reactor batch presurizado. Tesis de Licenciatura, Instituto Tecnológico de Durango.
- Behre-Dolbear. 2014. Ranking of Countries for Mining Investment. Disponible en: http://www.dolbear.com/literature_209687/2014_Ranking_of_Countries_for_Mining_Investment. Fecha de consulta: 02/Diciembre/2015.
- Burriel, F., F. Lucena, S. Arribas y J. Hernández. 2006. Química analítica de los cationes: Plata. *Química Analítica Cualitativa*. Editorial Paraninfo, S.A. 18: 419–426.
- Cavalieri, A. 2001. Clasificación de los minerales refractarios.
- Cedeño, E. 2009. Análisis Económico y Distributivo de los Impactos de la Actividad Minera en Panamá. Caso de Estudio: Proyecto Minero Petaquilla Gold, SA. The Nature Conservancy. Panamá.

- Clesceri, L., A. Greenberg and T. Rhodes. 1992. Standards Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association. Washington DC, USA.
- Chang, R. y W. College. 2002. Química (7 ed.). Mc Graw-Hill/Interamericana Editores, SA de CV. México, D.F.
- Cheng, Z., G. Zhu and Y. Zhao. 2009. Study in reduction-roast leaching manganese from low-grade manganese dioxide ores using cornstalk as reductant. *Hydrometallurgy* 96(1): 176-179.
- Domínguez, X. B., M. P. D. Echeverría y U. Guzmán. 2015. Remediación de ríos: El caso del río Sonora.
- El Hazek, M., T. Lasheen and A. Helal. 2006. Reductive leaching of manganese from low grade Sinai ore in HCl using H₂O₂ as reductant. *Hydrometallurgy* 84(3): 187-191.
- EPA. 1992. Métodos de absorción atómica. United States Environmental Protection Agency. Disponible en: <http://ctntes.arpa.piemonte.it/Raccolta%20Metodi%202003/pdf/Metodi%20EPA/7000a.pdf>. Fecha de consulta: 19/Enero/2015.
- EPA. 2001. Methylmercury (MeHg). United States Environmental Protection Agency. Washington, DC. Disponible en: www.epa.gov/iris/subst/0073.htm. Fecha de consulta: 7/Diciembre/2014.
- Gaviria, A. C. y L. A. Meza. 2006. Análisis de alternativas para la degradación del cianuro en efluentes líquidos y sólidos del municipio de Segovia, Antioquia y en la planta de beneficio de la empresa mineros nacionales, municipio de Marmato, Caldas. *Dyna* 73(149): 31-44.
- Genik-Sas-Berezowsky, R., V. Sefton and L. Gormely. 1978. Patente No. 4070182. United States.
- Geoffroy, N. and F. Cardarelli. 2005. A method for leaching or dissolving gold from ores or precious metal scrap. *Waste Decontamination* 57(8): 47-50.
- GFMS. 2015. World Silver Survey 2015 a summary. Gold Fields Mineral Services, Thomson Reuters. Disponible en: <https://www.silverinstitute.org/site/wp->

- <content/uploads/2011/06/WSS2015Summary.pdf>. Fecha de consulta: 01/Diciembre/2015.
- Gibbs, J. W. 1878. On the equilibrium of heterogeneous substances. *American Journal of Science*(96): 441-458.
- Google-Maps. 2016. Unidad Minera LA ENCANTADA. Disponible en: <https://www.google.com.mx/maps/place/Unidad+Minera+LA+ENCANTADA/@27.225329,-103.456583,7.42z/data=!4m5!3m4!1s0x0000000000000000:0x86f988ea57ae5fad!8m2!3d28.3606646!4d-102.5778008>. Fecha de consulta: 31/Mayo/2016.
- Gupta, A. and H. L. Ehrlich. 1989. Selective and non-selective bioleaching of manganese from a manganese-containing silver ore. *Journal of Biotechnology* 9(4): 287-304.
- Henry, W. 1803. Experiments on the quantity of gases absorbed by water, at different temperatures, and under different pressures. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 93: 29-276.
- IMSS. 2014. Reporte de coyuntura de la industria minero-metalúrgica mexicana. Instituto Mexicano de Seguro Social. Disponible en: http://www.economia.gob.mx/files/comunidad_negocios/industria_comercio/informacionSectorial/minero/reporte_coyuntura_mineria_nacional_0514.pdf. Fecha de consulta: 02/Diciembre/2015.
- INEGI. 2014. La minería en México. Instituto Nacional de Estadística y Geografía. Disponible en: http://www.inegi.org.mx/prod_serv/contenidos/espanol/bvinegi/productos/integracion/sociodemografico/Mineria/2014/702825067069.pdf. Fecha de consulta: 02/Diciembre/2015.
- Jiang, T., Y. Yang, Z. Huang and G. Qiu. 2003. Simultaneous leaching of manganese and silver from manganese–silver ores at room temperature. *Hydrometallurgy* 69(1): 177-186.
- Jiang, T., Y. Yang, Z. Huang, B. Zhang and G. Qiu. 2004. Leaching kinetics of pyrolusite from manganese–silver ores in the presence of hydrogen peroxide. *Hydrometallurgy* 72(1): 129-138.

- Jiménez-Velasco, C., F. Nava-Alonso y A. Uribe-Salas. 2013. Medición de cianuro libre por volumetría en presencia de especies cobre-cianuro. Determinación del punto final visual y potenciométrico. Tesis de Maestría, CINVESTAV-IPN.
- Kerley Jr, B. 1981. Patente No. 4269622. United States.
- Lasheen, T., M. El Hazek and A. Helal. 2009. Kinetics of reductive leaching of manganese oxide ore with molasses in nitric acid solution. *Hydrometallurgy* 98(3): 314-317.
- MEG. 2013. Worldwide Exploration Trends. Metals Economics Group. Disponible en: http://go.snl.com/rs/snlfinancillc/images/MEG_WETbrochure2013.pdf. Fecha de consulta: 27/Marzo/2015.
- Mendoza Reyes, R., M. Vazquez Jaimes, J. Velador Beltran and P. Oshust. 2015. La Encantada Silver Mine. NI 43-101 Technical Report on Mineral Resource and Mineral Reserve Update. First Majestic Silver Corp. Disponible en: <http://www.firstmajestic.com/assets/docs/LaEncantada-43-101.pdf>. Fecha de consulta: 9/Enero/2016.
- Montgomery, D. 2002. Diseño y análisis de experimentos (2 ed.). Limusa Wiley. México, D.F.
- Morton-Bermea, O., R. Jiménez-Galicia, J. Castro-Larragoitia, E. Hernández-Álvarez, R. Pérez-Rodríguez, M. García-Arreola, I. Gavilán-García and N. Segovia. 2015. Anthropogenic impact of the use of Hg in mining activities in Cedral SLP Mexico. *Environmental Earth Sciences* 74(2): 1161-1168.
- Mudder, T. 1997. The sources and environmental significance of low levels of cyanide. *Short Course on Management of Cyanide in Mining*.
- Muro, L. 1964. Bartolomé de Medina, introductor del beneficio de patio en Nueva España. *Historia Mexicana* 13(4): 517-531.
- Nava-Alonso, F., E. Elorza-Rodríguez, R. Pérez-Garibay y A. Uribe-Salas. 2007. Análisis químico de cianuro en el proceso de cianuración: revisión de los principales métodos. *Revista de Metalurgia* 43(1): 20-28.

- NMX AA-132-SCFI-2006. Que establece el procedimiento para el muestreo de suelos, para la identificación y la cuantificación de metales y metaloides, y manejo de la muestra. Diario Oficial de la Federación (Vol. 14). Secretaría de Economía.
- NOM 052-SEMARNAT-2005. Que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos. Diario Oficial de la Federación (Vol. 23). Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales.
- NOM 141-SEMARNAT-2003. Que establece el procedimiento para caracterizar los jales, así como las especificaciones y criterios para la caracterización y preparación del sitio, proyecto, construcción, operación y postoperación de presas de jales. Diario Oficial de la Federación (Vol. 13). Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales.
- Ortiz, A. A., P. A. N. Jara, V. S. A. Rojas, E. F. L. Delgado, L. J. Q. Lavado, M. C. Sandoval, L. P. Santibañez, C. D. Gonzales, J. A. C. Inga y J. N. A. Guizado. 2009. Factores que afectan la selección del proceso metalúrgico para beneficiar minerales complejos de oro. Revista del Instituto de Investigación de la Facultad de Ingeniería Geológica, Minera, Metalúrgica y Geográfica 12(24): 49-55.
- Ortiz, J. 2003. El beneficio de los minerales de plata por amalgamación. Tesis de Maestría, Universidad Autónoma de Zacatecas.
- Parga, J. R., J. L. Valenzuela and J. A. Díaz. 2012. New technology for recovery of gold and silver by pressure cyanidation leaching and electrocoagulation. Noble Metals. INTECH Open Access Publisher.
- PROFEPA. 2014a. Derrame en Buenavista del Cobre. Procuraduría Federal de Protección al Ambiente. Disponible en: http://profepa.gob.mx/innovaportal/file/6251/1/presentacion_conferencia_derramesemarnat_profepa_260814.pdf. Fecha de consulta: 03/Diciembre/2015.
- PROFEPA. 2014b. Derrame en el Magistral. Procuraduría Federal de Protección al Ambiente. Disponible en: http://www.profepa.gob.mx/innovaportal/v/6216/1/mx/atiende_profepa_emergencia_ambiental_en_durango_por_derrame_de_solucion_cianurada.html. Fecha de consulta: 03/Diciembre/2015.

- Qiu, T.-s., G.-h. Nie, J.-f. Wang and L.-f. Cui. 2007. Kinetic process of oxidative leaching of chalcopyrite under low oxygen pressure and low temperature. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 17(2): 418-422.
- Reyes-Cruz, V., C. Ponce-de-León, I. González and M. Oropeza. 2002. Electrochemical deposition of silver and gold from cyanide leaching solutions. *Hydrometallurgy* 65(2): 187-203.
- SAS. 1999. SAS user's guide: statistics (Vol. 9). SAS Institute Inc.
- SAS. 2016. SAS® University Edition (Versión 9.411005). SAS Institute Inc. Disponible en: http://www.sas.com/es_mx/software/university-edition.html. Fecha de consulta: 22/Febrero/2016.
- STATGRAPHICS. 2006. Diseño de Experimentos – Diseño de Superficie de Respuesta. StatPoint, Inc. Disponible en: https://www.google.com.mx/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&cad=rja&uact=8&ved=0ahUKEwjb8lu_ma_MAhWLn4MKHRZ6CWEQFggdMAA&url=http%3A%2F%2Fwww.statgraphics.net%2Fwp-content%2Fplugins%2Fdownload-monitor%2Fdownload.php%3Fid%3D203&usg=AFQjCNFvxOeiwy1RphXThqalBwS1LctWfw&sig2=6nrQHm8swoQa4N8BzJAsTw. Fecha de consulta: 10/Febrero/2016.
- Su, H., Y. Wen, F. Wang, Y. Sun and Z. Tong. 2008. Reductive leaching of manganese from low-grade manganese ore in H₂SO₄ using cane molasses as reductant. *Hydrometallurgy* 93(3): 136-139.
- Sun, W.-y., S.-j. Su, Q.-y. Wang and S.-l. Ding. 2013. Lab-scale circulation process of electrolytic manganese production with low-grade pyrolusite leaching by SO₂. *Hydrometallurgy* 133: 118-125.
- Sundkvist, J.-E. 2004. Patente No. 1101829. Europa.
- Suyuc, E., H. Mejía y V. Darras. 1998. La minería prehispánica. Presentado en: XI Simposio de Investigaciones Arqueológicas en Guatemala 650-659.
- Tian, Q.-h., C.-y. Jiao and X.-y. Guo. 2012. Extraction of valuable metals from manganese–silver ore. *Hydrometallurgy* 119: 8-15.

- Times, B. and M. Mine. 2015. Historical use of Cyanide. Disponible en: <http://www.waihighold.co.nz/mining/cyanide-ph-and-acid-drainage/cyanide/>.
Fecha de consulta: 29/Enero/2016.
- USGS. 2012. Principales productores de plata en el mundo. United States Geological Survey. Disponible en: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/silver/mcs-2012-silve.pdf>. Fecha de consulta: 26/Marzo/2015.
- USGS. 2015. Mineral commodity summaries. United States Geological Survey. Disponible en: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2015/mcs2015.pdf>.
Fecha de consulta: 01/Diciembre/2015.
- Van't Hoff, J. H. 1884. Etudes de dynamique chimique. F. Muller & Company.
- Wikipedia. 2015. Mina a cielo abierto. Disponible en: http://es.wikipedia.org/wiki/Mina_a_cielo_abierto. Fecha de consulta: 14/Marzo/2015.
- Xin, B., T. Li, X. Li, Z. Dan, F. Xu, N. Duan, Y. Zhang and H. Zhang. 2015. Reductive dissolution of manganese from manganese dioxide ore by autotrophic mixed culture under aerobic conditions. *Journal of Cleaner Production* 92: 54-64.
- Xue, J., H. Zhong, S. Wang, C. Li, J. Li and F. Wu. 2014. Kinetics of reduction leaching of manganese dioxide ore with *Phytolacca americana* in sulfuric acid solution. *Journal of Saudi Chemical Society* 13: 45-53.
- Yaozhong, L. 2004. Laboratory study: simultaneous leaching silver-bearing low-grade manganese ore and sphalerite concentrate. *Minerals Engineering* 17(9): 1053-1056.
- Zhang, B., Q. Chen, Z. Yin and T. Jiang. 2005. Process for leaching of manganese and silver simultaneously from manganese-silver associated ore. *Journal of Rare Earths* 23: 80-84.
- Zhang, X.-Y., X.-D. Tian and D.-F. Zhang. 2006. Separation of silver from silver-manganese ore with cellulose as reductant. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 16(3): 705-708.

- Zhang, Y., Z. You, G. Li and T. Jiang. 2013. Manganese extraction by sulfur-based reduction roasting-acid leaching from low-grade manganese oxide ores. *Hydrometallurgy* 133: 126-132.
- Zhiwu, L. and L. Ying. 2012. Performing response surface analysis using the SAS RSREG procedure. Tesis de Maestría, University of Kansas Medical Center, Kansas City, KS 66160. (DV02-2012).

XI. ANEXOS

XI.1 Equipos utilizados

Se fabricaron dos equipos para realizar todos los tratamientos del diseño experimental durante este proyecto, el primero se utilizó para efectuar los experimentos con los métodos de lixiviación reductiva y cianuración con oxígeno a presión, consta de tres reactores de acero inoxidable con sello hermético de 2 L de capacidad (Figura 15), un sistema de agitación con un motor eléctrico de $\frac{3}{4}$ Hp y un reductor velocidad de 19 RPM, y una tina con recubrimiento de espuma de poliuretano para mantener la temperatura constante durante el proceso (Figura 16).



Figura 15: Reactores presurizados.



Figura 16: Sistema de agitación con temperatura constante.

El segundo equipo se construyó para ejecutar los experimentos con el método de calcinado, se trata de un reactor de 5 L de acero inoxidable con aspas interiores para revolver el mineral (Figura 17), un sistema de agitación con un motor eléctrico de $\frac{3}{4}$ Hp y un reductor velocidad de 38 RPM, y un horno de ladrillos refractarios revestido con barro y calentado por gas LP que alcanza hasta 600 °C (Figura 18).



Figura 17: Reactor para calcinado.



Figura 18: Horno de calcinado.

XI.2 Código del análisis estadístico en SAS University Edition.

```
title 'Análisis estadístico';
proc import out= WORK.resultados
    datafile= "/folders/myfolders/tesis/resultados.xlsx"
    dbms=xlsx replace;
    sheet="Hoja1";
    getnames=yes;
proc print data=resultados;
run;
ods graphics on;
proc sgplot data=resultados;
    vline ppm / response=Y lineattrs=(thickness=2) transparency=0.05 stat=Mean
    name='Line';
    xaxis label="CN- (ppm)";
    yaxis grid label="Ag (g/t)";
run;
proc sgplot data=resultados;
    vline min / response=Y lineattrs=(thickness=2) transparency=0.05 stat=Mean
    name='Line';
    xaxis label="t (min)";
    yaxis grid label="Ag (g/t)";
run;
proc princomp data=resultados plots=pattern(vector);
    var ppm min y;
run;
proc rsreg data=resultados plots=(surface);
    model y=ppm min / lackfit;
    ridge max;
run;
proc rsreg data=resultados plots(only unpack)=surface(3d) out=pred;
    model y=ppm min /predict;
    ods select 'ppm * min = Pred';
run;
proc rsreg data=resultados plots(only unpack)=surface(3d) out=resi;
    model y=ppm min /residual;
    ods select 'ppm * min = Pred';
run;
data supuestos;
    set resi;
    residuales=(Y);
    absolutos=abs(Y);
    drop _type_ Y;
    set pred;
    predichos=(Y);
```

```
run;
proc print data=supuestos;
run;
title3'Normalidad';
proc univariate data=supuestos noprint;
    histogram residuales / normal;
    inset n normal(ksdpval) / pos = ne format = 6.3;
title3 'Homogeneidad';
proc corr data=supuestos;
    var predichos absolutos;
title3 'Independencia';
proc corr data=supuestos;
    var predichos residuales;
run;
ods graphics off;
```

XI.3 Análisis de varianza

XI.3.1 Plomo

En el ANOVA para el plomo (Cuadro 18) los efectos lineal, cuadrático y de interacción no son significativos ($p < 0.05$). El coeficiente de determinación R^2 es 0.3560.

Cuadro 18: Análisis de Varianza para plomo.

Efecto	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Cuadrados medios	F	p
Lineal	2	4.13	2.06	1.38	0.3212
Cuadrático	2	0.79	0.39	0.27	0.7745
Interacción	1	0.03	0.03	0.02	0.8848
Total	5	4.96	0.99	0.66	0.6654
Error	6	8.98	1.49		

La respuesta máxima estimada es de 6.6 g/t de plomo con un error estándar de 0.96 que se logra con una concentración de 2518 ppm de CN^- y 453 minutos de tiempo de reacción.

XI.3.2 Zinc

En el ANOVA para el zinc (Cuadro 19) los efectos cuadrático y de interacción no son significativos ($p < 0.05$). El coeficiente de determinación R^2 es 0.7083.

Cuadro 19: Análisis de Varianza para zinc.

Efecto	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Cuadrados medios	F	p
Lineal	2	130560	65280	5.69	0.0412
Cuadrático	2	34928	17464	1.52	0.2922
Interacción	1	1806	1806	0.16	0.7054
Total	5	167294	33458	2.91	0.1127
Error	6	68896	11483		

La respuesta máxima estimada es de 1224 g/t de zinc con un error estándar de 84.8 que se logra con una concentración de 2516 ppm de CN⁻ y 454 minutos de tiempo de reacción.

XI.3.3 Cobre

En el ANOVA para el cobre (Cuadro 20) los efectos cuadrático e interacción no son significativos ($p < 0.05$). El coeficiente de determinación R^2 es 0.9579.

Cuadro 20: Análisis de Varianza para cobre.

Efecto	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Cuadrados medios	F	p
Lineal	2	148.5	74.3	64.64	<.0001
Cuadrático	2	4.1	2.1	1.81	0.2419
Interacción	1	4.0	4.0	3.48	0.1114
Total	5	156.7	31.3	27.28	0.0005
Error	6	6.8	1.1		

La respuesta máxima estimada es de 42.8 g/t de cobre con un error estándar de 0.85 que se logra con una concentración de 2787 ppm de CN⁻ y 411 minutos de tiempo de reacción.

XI.3.4 Hierro

En el ANOVA para el hierro (Cuadro 21) los efectos lineal, cuadrático e interacción no son significativos ($p < 0.05$). El coeficiente de determinación R^2 es 0.2249.

Cuadro 21: Análisis de Varianza para hierro.

Efecto	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Cuadrados medios	F	p
Lineal	2	330.9	165.5	0.52	0.6216
Cuadrático	2	226.6	113.3	0.35	0.7163
Interacción	1	1.6	1.6	0.01	0.9452
Total	5	559.2	111.8	0.35	0.8664
Error	6	1926.8	321.1		

La respuesta máxima estimada es de 24.1 g/t de fierro con un error estándar de 14.1 que se logra con una concentración de 1132 ppm de CN- y 210 minutos de tiempo de reacción.

XI.3.5 Manganeseo

En el ANOVA para el manganeso (Cuadro 22) los efectos lineal, cuadrático e interacción no son significativos ($p < 0.05$). El coeficiente de determinación R^2 es 0.3560.

Cuadro 22: Análisis de Varianza para manganeso.

Efecto	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Cuadrados medios	F	p
Lineal	2	147.7	73.8	12.67	0.0070
Cuadrático	2	48.8	24.4	4.19	0.0728
Interacción	1	16.4	16.4	2.82	0.1441
Total	5	212.9	42.6	7.31	0.0156
Error	6	34.9	5.8		

La respuesta máxima estimada es de 15.5 g/t de manganeso con un error estándar de 1.9 que se logra con una concentración de 2965 ppm de CN- y 253 minutos de tiempo de reacción.