

Caracterización de un mineral carbonáceo e identificación del efecto Preg-Robbing

Carbonaceous Ore Characterization and the Identification of the Preg-Robbing Effect

EPISTEMUS

ISSN: 2007-8196 (electrónico)

Marlen Gómez Santiago ¹
 Diana Chólico González* ²
 Noemí Ortiz Lara ³
 Ramiro Escudero García ⁴

Recibido: 22 / 10 / 2022

Aceptado: 25 / 03 / 2022

Publicado: 21 / 04 / 2022

DOI: <https://doi.org/10.36790/epistemus.v16i32.205>

Autor de Correspondencia:

Diana Chólico González

Correo: diana.cholico@umich.mx

Resumen

El procesamiento de minerales refractarios por métodos convencionales resulta en recuperaciones pobres de oro, siendo una causa el efecto preg-robbing al presentarse la adsorción del complejo $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ en la superficie de materia carbonácea durante la lixiviación. Se hace necesario entonces caracterizar mineralógicamente e identificar la materia carbonácea para establecer la complejidad del mineral. Posteriormente se debe evaluar el grado del preg-robbing para diseñar el procesamiento y recuperar el máximo del metal precioso atrapado. Así, un mineral carbonáceo se caracterizó mediante DRX y por espectroscopía infrarroja, además de evaluar la capacidad de adsorción de $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ del mineral. Por DRX, se identificaron las especies calcita y cuarzo; por espectroscopía infrarroja, las bandas características de Ca-O, C-O, Si-O y la C=C asociada a materia carbonácea; de la capacidad de adsorción se determinó un valor $q=0.198 \text{ mg Au}(\text{CN})_2^-/\text{g}_{\text{mineral}}$, que corresponde al 70% de $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ adsorbido, por lo que el mineral se clasifica como preg-robbing.

Palabras clave: mineral carbonáceo, efecto preg-robbing, $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, adsorción.

Abstract

Limited gold recovery from refractory ores by conventional methods is due to the preg-robbing effect. Adsorption of the $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ complex on the surface of carbonaceous matter during the gold leaching defines this. Mineralogical characterization is required to identify the carbonaceous matter and then establish the complexity of the ore. Subsequently, the preg-robbing degree must be evaluated to design the processing and gold recovery. Thus, a carbonaceous mineral was characterized by XRD and infrared spectroscopy (FTIR), evaluating its adsorption capacity of $\text{Au}(\text{CN})_2^-$. XRD identified calcite and quartz species; the characteristic bands of Ca-O, C-O, Si-O, and C = C associated with carbonaceous matter, calcite, and quartz were identified by FTIR. A value $q= 0.198 \text{ mg Au}(\text{CN})_2^-/\text{g}$ ore was obtained from the adsorption capacity, corresponding to 70% of $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ adsorbed, evidencing the preg-robbing effect.

Keywords: carbonaceous mineral, preg-robbing effect, $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, adsorption.

¹ Maestro en Metalurgia y Ciencias de los Materiales. Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales, Universidad

Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Morelia, Michoacán, México, 1731578a@umich.mx, ORCID 0000-0003-1223-9847.

² Doctor en Ciencias Químicas, CONACYT- Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Morelia, Michoacán, México, diana.cholico@umich.mx, ORCID 0000-0002-7164-0799.

³ Doctor en Metalurgia y Ciencias de los Materiales, CONACYT- Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Morelia, Michoacán, México, noemi.ortiz@umich.mx, ORCID 0000-0002-3545-4059.

⁴ Doctor en Filosofía en Ingeniería Metalúrgica, Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Morelia, Michoacán, México, ramiro.escudero@umich.mx, ORCID 0000-0003-1635-8421.

INTRODUCCIÓN

El oro es un metal precioso altamente estable y puede obtenerse de minerales que pueden ser clasificados como mineral de molienda no refractarios y aquellos minerales denominados refractarios. Estos últimos son aquellos difíciles de tratar para la liberación del oro por métodos convencionales como cianuración [1]. La limitada extracción de oro de estos minerales ocurre por el efecto preg-robbing que se define como la adsorción de los complejos de oro-cianuro formados durante la lixiviación [2-4]. El efecto preg-robbing depende de la naturaleza del mineral refractario y por lo tanto es indispensable su caracterización. Se ha identificado que la capacidad preg-robbing de minerales refractarios que contienen materiales carbonáceos se relaciona con la madurez de la estructura del carbón orgánico en una escala de amorfo a grafitico [4, 5]. Este grado de madurez puede ser evaluado principalmente por técnicas de caracterización como difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía infrarroja (FTIR), entre otras. Santiago y col. [5] reportaron en base a análisis por DRX un mineral carbonáceo con una estructura desordenada, presenta un alto grado de absorción o mayor grado preg-robbing. Por su parte, Afenya [2] reportó la existencia de carbón amorfo y grafitico y que éste adquiriría diferentes estructuras de acuerdo al grado de maduración. Por espectroscopía infrarroja se puede detectar la presencia de grupos funcionales como $-CH_3$, $-CH_2$, $-C=C-$, $-C=O$, $-COOH$ y en algunos casos se identifican impurezas en el mineral a partir de enlaces Si-O relacionadas con el cuarzo [2]. Ofori y col. [6] reportaron la caracterización por infrarrojo mediante la comparación de espectros de una muestra antracítica con y sin tratamiento biológico buscando dis-



minuir el grado preg-robbing y analizaron la modificación superficial. Los principales cambios ocurrieron en la banda de 2929 cm^{-1} , que corresponde a los hidrocarburos alifáticos, y en las de 2856 cm^{-1} y 1715 cm^{-1} correspondientes a grupos carbonilos $C=O$. El aumento de esos grupos reduce el grado de aromaticidad y con ello la adsorción de complejos de $Au(CN)_2^-$.

De acuerdo a lo anterior, la caracterización este tipo de minerales es muy importante para la identificación del carbón orgánico responsable del efecto preg-robbing. Por lo cual, se realizaron análisis enfocados en el uso de técnicas como difracción de rayos X (DRX), espectroscopía infrarroja (FTIR) y microscopía electrónica de barrido (MEB) para la caracterización de un mineral carbonáceo. Adicionalmente, se realizaron experimentos de adsorción de $Au(CN)_2^-$ en el mineral para cuantificar el grado preg-robbing.



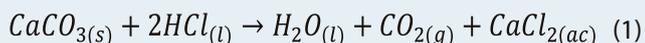


METODOLOGÍA

Caracterización el mineral carbonáceo

La caracterización de un mineral carbonáceo proveniente de la región de Querétaro, México, fue realizada con dos muestras identificadas como 100 y +100. El resultado fue comparado antes y después del tratamiento para la eliminación de carbonato de calcio presente en la muestra. La eliminación de carbonato de calcio es llevada a cabo por adición de HCl como se describe en los párrafos siguientes (ver reacción 1) y tiene como objetivo cuantificar el $C_{\text{inorgánico}}$ (debido al carbonato de calcio). Por medio de difracción de rayos X (DRX) se hizo la identificación de las fases cristalinas del mineral, buscando identificar la presencia de carbón en las muestras pulverizadas. El análisis se realizó con un equipo D8 Advanced Davinci (Bruker) con radiación Cu-K α en un rango de 10 a 90°, paso 0.02° y tiempo de 0.6 segundos. El análisis por microscopía electrónica de barrido (MEB) se realizó en un equipo JEOL JSM-6400 y se empleó para identificar la morfología en diferentes magnificaciones realizando un análisis elemental por espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS). Por medio de espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) se identificaron los grupos funcionales del mineral carbonáceo en un equipo Tensor 27 de Bruker. Para ello, las muestras fueron preparadas en pastillas con KBr obteniendo el espectro de 4000 a 400 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} .

La determinación de la fracción de $C_{\text{inorgánico}}$ (debida al carbonato de calcio) fue evaluada por neutralización con HCl concentrado (Q. Meyer, 37%) a una cantidad de muestra de 25 g, asegurando un exceso para su completa reacción acorde a la reacción 1.



Posteriormente, la solución fue filtrada y el HCl residual se tituló por retroceso con NaOH valorado 0.09 N agregando fenolftaleína como indicador. La diferencia entre la can-

tidad de HCl agregada inicialmente y la residual representa el consumo de HCl debida a la reacción con los carbonatos. La cuantificación de $C_{\text{inorgánico}}$ se realizó por triplicado para cada muestra (100 y +100).

Determinación del grado preg-robbing

Para determinar el grado preg-robbing del mineral carbonáceo, se realizaron experimentos de adsorción de $\text{Au}(\text{CN})_2^-$. Se preparó una disolución de $\text{KAu}(\text{CN})_2$ (Sigma Aldrich) de 10 mg/L en medio básico con NaOH (Q. Meyer) a pH de 11. Se tomaron diferentes masas de mineral carbonáceo (0.1, 1 y 6 g) y se pusieron en contacto con 50 mL de la solución de $\text{Au}(\text{CN})_2^-$. Las muestras fueron colocadas en un agitador orbital manteniendo 160 rpm durante 24 horas a 25°C. Finalizado el tiempo, la solución fue separada por filtración a vacío y se realizó la cuantificación de Au por espectroscopía de absorción atómica de flama (EAAF) en un equipo Perkin Elmer 3100. La capacidad de adsorción de Au en forma de $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ por el mineral carbonáceo (q_{Au}) fue evaluada con la siguiente ecuación:

$$q_{\text{Au}} = \frac{C_0 - C_f}{w} \quad (2)$$

Donde, C_0 y C_f son las concentraciones iniciales y finales de Au en forma de complejo $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ expresadas en mg/L y w es la masa en gramos del mineral carbonáceo empleada. Se determinó la capacidad de adsorción del mineral antes y después de la eliminación de carbonato de calcio presente en la muestra. A partir de los experimentos de adsorción es posible calcular el grado preg-robbing (%PR) con la siguiente ecuación:

$$\%PR = 100 (1 - [\text{Au}]_{\text{final}}/[\text{Au}]_{\text{inicial}}) \quad (3)$$

En donde %PR es el porcentaje de oro adsorbido en solución por el mineral carbonáceo, $[\text{Au}]_{\text{inicial}}$ y $[\text{Au}]_{\text{final}}$ corresponden a la concentración de Au en forma de complejo $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ antes y después de la adsorción en mg/L, respectivamente.





RESULTADOS

Caracterización del mineral

La Figura 1 muestra los patrones de difracción para las muestras 100 y +100 del mineral carbonáceo sin tratamiento para $C_{inorgánico}$. Se observa que se tienen dos fases principales, identificadas como cuarzo SiO_2 y calcita $CaCO_3$, sin tener señales de fases que relacionen un contenido orgánico. Este resultado muestra el elevado contenido de $CaCO_3$ en las muestras por lo que la cantidad de $C_{inorgánico}$ (debida a carbonato de calcio) fue cuantificada y la Tabla 1 resume este resultado. Se observa que más de la mitad del contenido de la muestra corresponde a carbonato de calcio (>55%) concordando con la descripción del mineral como piedra caliza carbonosa reportada por para la zona en el Panorama Minero del estado de Querétaro [7].

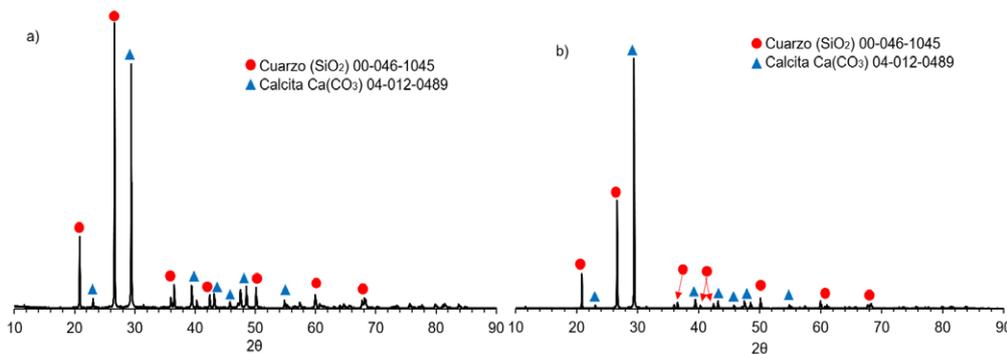


Figura 1. Patrones de difracción para las muestras a) 100 y b) +100.

Tabla 1. Porcentaje de carbonato de calcio en el mineral.

Muestra	$CaCO_3$ (%)	Promedio (%)	Desviación estándar
100	55.97	55.58	2.21
	53.20		
	57.56		
+100	57.31	57.69	0.87
	57.07		
	58.69		

La Figura 2 muestra los patrones de difracción de las muestras 100 y +100 después del tratamiento para la eliminación del carbonato de calcio. Cuando el mineral es tratado con HCl, el difractograma muestra señales atribuidas al cuarzo y ya no se indexan las señales de $CaCO_3$ como resultado del tratamiento. No obstante, es posible identificar señales de baja intensidad que corresponden a carbono indicando la presencia de materia carbonosa. Sin embargo, la técnica de DRX no revela el grado de desorden o amorficidad del carbono, ya que las señales del cuarzo cubren las otras señales de menor proporción como lo indica Santiago y col. [5].



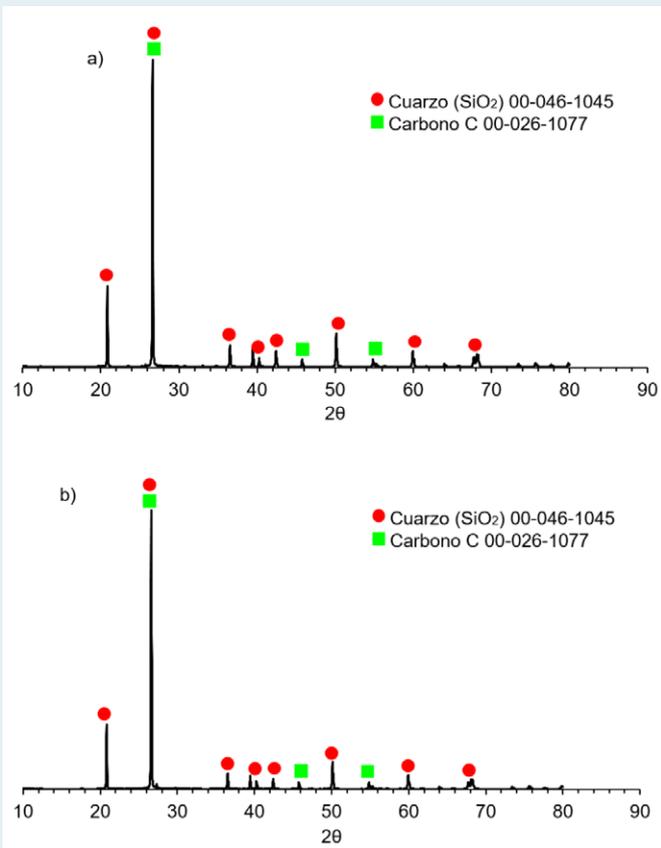


Figura 2. Patrones de difracción para las muestras a) 100 y b) +100, después de la eliminación de carbonato de calcio.

La Figura 3 muestra los espectros de infrarrojo de las muestras 100 y +100 haciendo una comparación antes y después del tratamiento para $C_{inorgánico}$. En los espectros de las muestras sin tratar (color azul) las bandas más representativas son las ubicadas en 1421.61 cm^{-1} y 875.27 cm^{-1} que corresponden a las vibraciones de estiramiento del enlace C-O en el compuesto carbonato de calcio, así como la banda en 797.49 cm^{-1} asignada al enlace Ca-O. Esta asignación fue realizada en base a lo reportado por Lachehab y col. [8] quienes compararon los espectros de infrarrojo de un carbonato de calcio comercial y uno sintético.



Por otro lado cuando las muestras son tratadas para carbón inorgánico (color rojo), los espectros cambian significativamente y las bandas que predominan son las asignadas a los enlaces Si-O. Adicionalmente, una banda de baja intensidad aparece en 1608.58 cm^{-1} que corresponde a enlaces C=C en compuestos aromáticos indicando la presencia de materia orgánica carbonosa [9]. Para esta asignación, se tomó en consideración que la materia carbonácea en minerales se analiza en base al grado de maduración [4, 5] y se ha comparado con carbones activados y sus derivados debido a su comportamiento de adsorción [10]. También se identificó la banda de absorción en 3427.91 cm^{-1} que se relaciona con las vibraciones del enlace O-H que pertenecen a las moléculas de agua. Esta asignación concuerda con lo reportado por varios autores [8, 11].

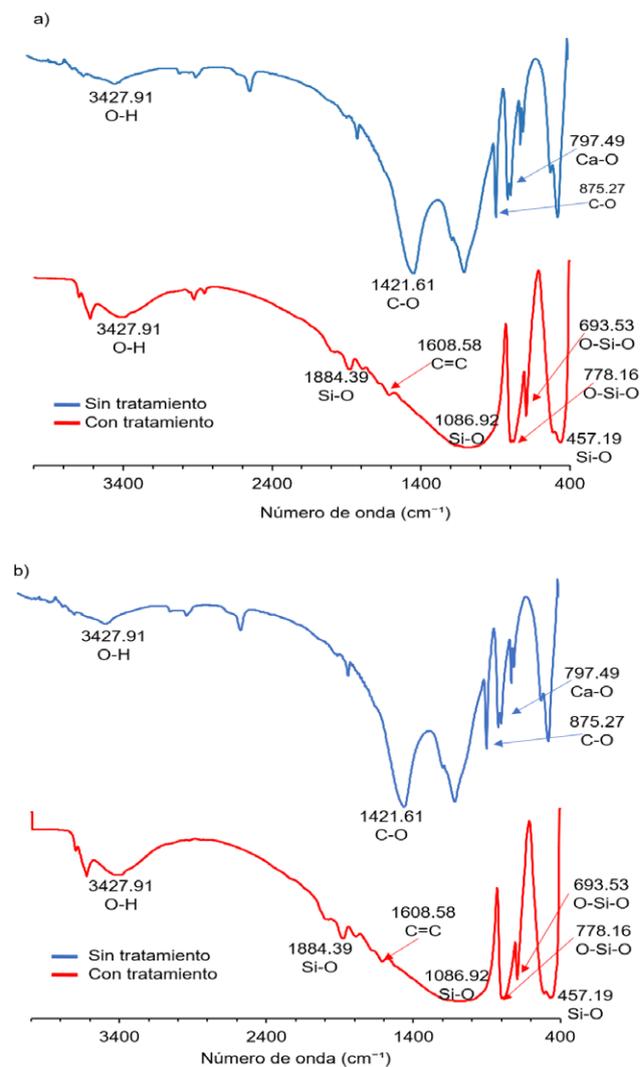


Figura 3. Espectros infrarrojos de la muestra a) 100 y b) +100, antes (azul) y después del tratamiento (rojo) para eliminar el carbonato de calcio.

Las Figuras 4 y 5 muestran las micrografías, análisis y distribución elemental en las muestras 100 y +100 antes y después del tratamiento para $C_{inorgánico}$. Para el caso de la muestra 100, se observan partículas con formas y tamaños variados (Figura 4a). Los resultados del análisis elemental para la muestra sin tratar indica la presencia de calcio y silicio consistente con el resultado de DRX. Por otro lado, la muestra con tratamiento (Figura 4b) ya no muestra la presencia de calcio, lo que indica que fue eliminado con el tratamiento para carbón inorgánico. Para el caso de la muestra +100 (Figura 5a), las micrografías presentan el mismo comportamiento observado en la figura anterior, sin embargo es más evidente la desaparición de una tonalidad o capa blanca cuando se realiza el tratamiento para carbón inorgánico, indicando que esa capa podría estar relacionada con el carbonato de calcio.

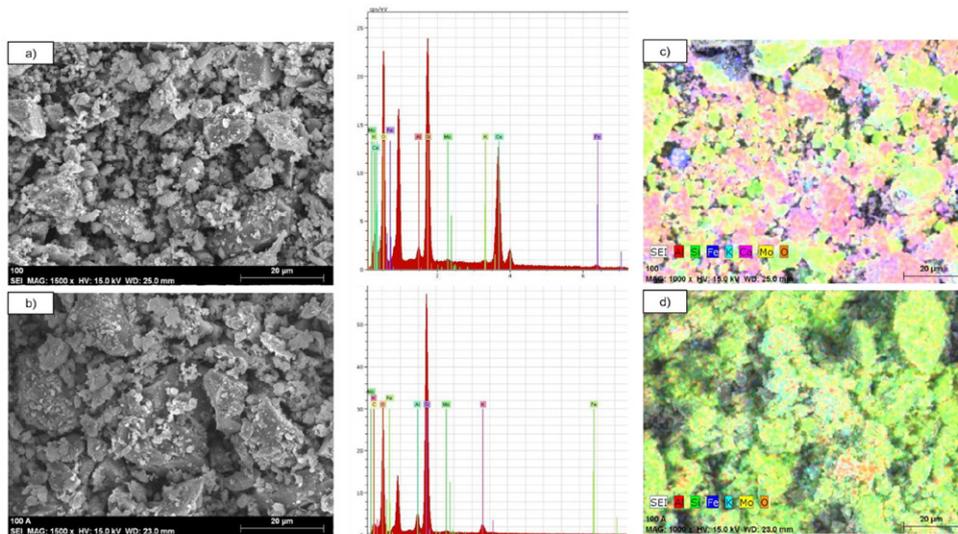


Figura 4. Análisis de la muestra 100 por MEB: a) Micrografía y EDS antes del tratamiento, b) Micrografía y EDS después del tratamiento, c) mapeo antes del tratamiento y d) mapeo después del tratamiento.

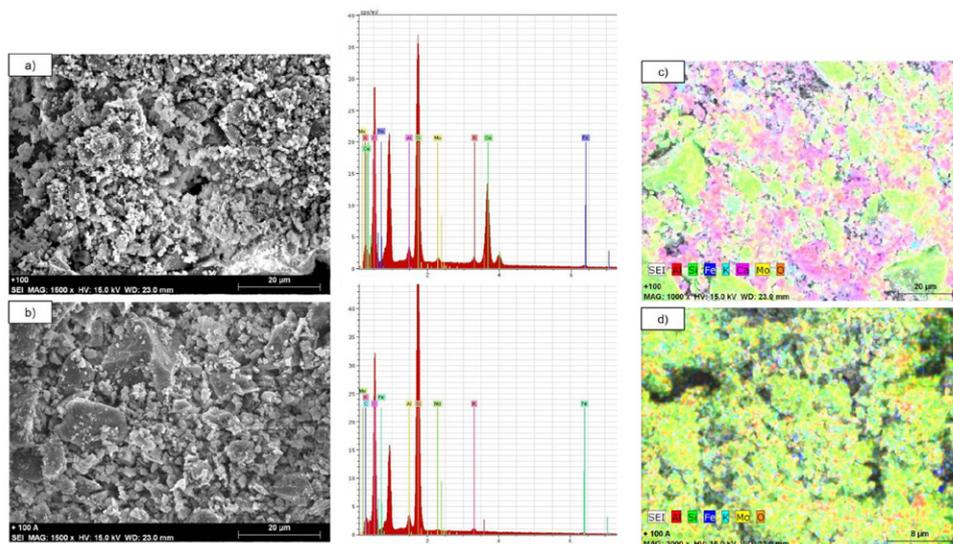
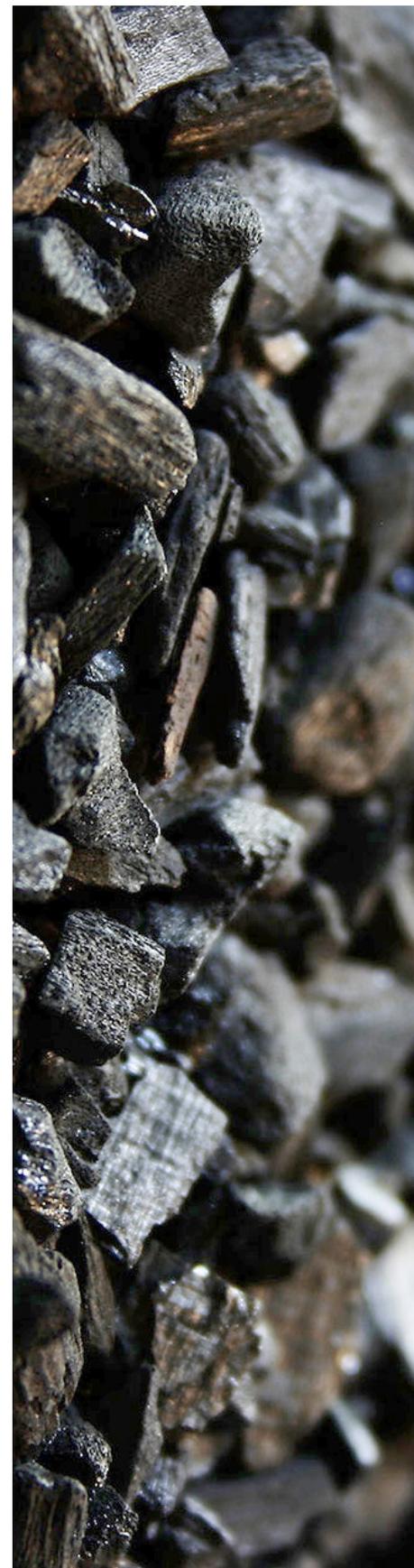


Figura 5. Análisis de la muestra +100 por MEB: a) Micrografía y EDS antes del tratamiento, b) Micrografía y EDS después del tratamiento, c) mapeo antes del tratamiento y d) mapeo después del tratamiento.





La distribución elemental observada es heterogénea y los elementos que más resaltan son el silicio con un color verde y calcio en color rosa (Figura 4c y 5c). El hierro (color azul) sobresale en algunas zonas de la muestra. Por otro lado, en las muestras tratadas (Figura 4d y 5d) se observa que el elemento de mayor proporción es el silicio (color verde) y en algunas zonas se nota un poco de aluminio.

Grado Preg-robbing en el mineral

La Figura 6 muestra los resultados de la capacidad de adsorción reportados como %PR de las muestras 100 y +100 con y sin tratamiento. Este valor indica el porcentaje de oro en forma de $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ que fue adsorbida por el mineral [4], y se calculó por la ecuación 3 para diferentes masas del mineral. En ambas gráficas se observa la misma tendencia, al aumentar la cantidad de mineral aumenta el %PR, indicando que la adsorción está relacionada con la presencia del mineral. Para el caso de las muestras sin tratamiento, el mayor %PR fue de 33.7% (6 g mineral) para la muestra 100. Mientras que para las muestras con tratamiento el porcentaje más alto fue de 69.7% (1 g mineral) para la misma muestra. Estos resultados indican que cuando hay presencia de carbonatos, la adsorción se da en menor proporción que cuando la fase predominante es SiO_2 . Esto puede estar relacionado con dos fenómenos, el primero debido al tamaño de partícula, ya que el mineral es de menor tamaño después del tratamiento. Así, las partículas adquieren mayor área superficial, favoreciendo el contacto con la solución y por lo tanto la adsorción aumenta. El segundo se debe a que la cantidad de C orgánico presente en las muestras con tratamiento es mayor que la de que tendría en la muestra sin tratamiento, lo que también favorece a la adsorción. Para poder demostrar esto, se requieren realizar estudios posteriores para la cuantificación de $\text{C}_{\text{orgánico}}$ en las muestras y relacionar el resultado obtenido.

La Tabla 2 muestra los valores de la capacidad de adsorción para ambas muestras con y sin tratamiento. Se observa que la capacidad de adsorción se incrementa con la

masa de mineral de forma similar a la observada en el grado preg-robbing. Por otro lado, la capacidad de adsorción es mucho mayor cuando el mineral tiene tratamiento (sin carbonatos). De acuerdo a lo reportado por Dunne y col. [12], la capacidad de adsorción permite clasificar el nivel de grado preg-robbing del mineral. Así, para una capacidad de adsorción <0.001 mg Au/g de mineral, el mineral corresponde a levemente preg-robbing y cuando la capacidad de adsorción es >0.5 mg de Au/g de mineral, es un mineral fuertemente preg-robbing [10, 12]. De acuerdo a la capacidad de adsorción y al %PR, el resultado obtenido para el mineral evaluado, permite sugerir un comportamiento preg-robbing moderado.

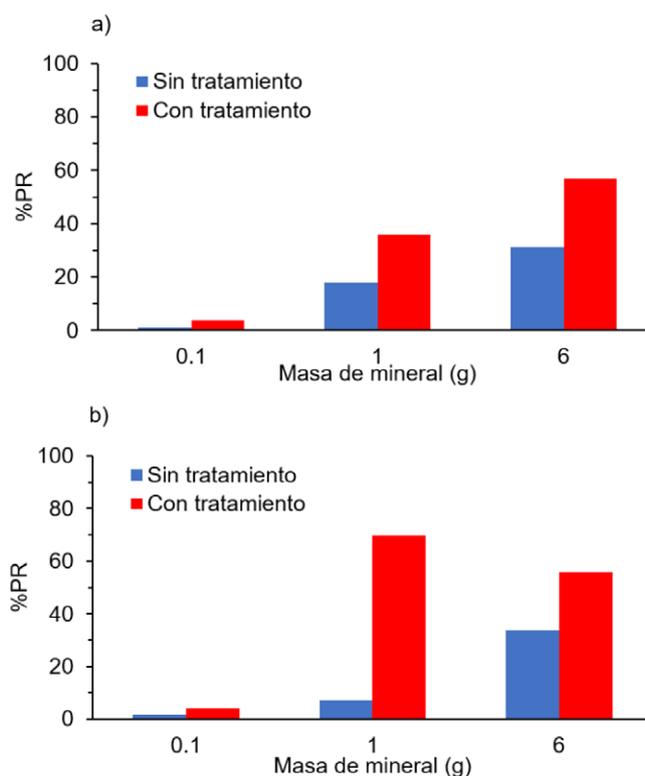


Figura 6. Gráfica del grado preg-robbing (%PR) en función de la masa de mineral para la muestra, a) 100 sin y con tratamiento para carbón inorgánico y b) +100 sin y con tratamiento para carbón inorgánico.





Tabla 2. Capacidad de adsorción (q_{Au}) para ambas muestras con y sin tratamiento para carbón inorgánico.

Muestra	Masa mineral (g)	q_{Au} (mg Au(CN) ₂ /g mineral)	Masa mineral (g)	q_{Au} (mg Au(CN) ₂ /g mineral)
100 +	0.158	0.041	0.103	0.188
100 +	1.009	0.096	1.006	0.198
100 +	6.061	0.028	6.089	0.052
100	0.170	0.057	0.119	0.190
100	1.006	0.038	1.017	0.379
100	6.072	0.030	6.078	0.051

CONCLUSIONES

La caracterización de mineral carbonáceo por DRX reveló que predominan dos fases principales: la calcita (CaCO₃) que contribuye con más del 50% de la muestra, y el cuarzo (SiO₂) con el resto. Al eliminar el contenido de calcio en forma de carbonatos, las señales indican la presencia de cuarzo y pudo ser identificado además carbono. Este último se relacionó con la existencia de materia orgánica a partir de espectros de FTIR donde se identificaron bandas asociadas al enlace C=C en compuesto aromáticos especialmente en las muestras sin carbonatos. Derivado de los experimentos de adsorción se demostró que el mineral es el responsable de la adsorción del complejo Au(CN)₂⁻ y es dependiente de la masa de mineral, por lo anterior y de acuerdo al %PR, se concluye la presencia de un comportamiento preg-robbing moderado.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] M. Helm, J. Vaughan, W. Staunton, and J. Avraamides, "An investigation of the carbonaceous component of preg-robbing gold ores," in *World gold conference*, 2009, pp. 139-144.
- [2] P. Afenya, "Treatment of carbonaceous refractory gold ores," *Minerals Engineering*, vol. 4, no. 7-11, pp. 1043-1055, 1991. 10.116/0892-6875(91)90082-7.

- [3] O. P. Karthikeyan, A. Rajasekar, and R. Balasubramanian, "Bio-oxidation and biocyanidation of refractory mineral ores for gold extraction: a review," *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, vol. 45, no. 15, pp. 1611-1643, 2015. 10.1080/10643389.2014.966423.
- [4] W. S. Ng, Q. Wang, and M. Chen, "A review of Preg-robbing and the impact of chloride ions in the pressure oxidation of double refractory ores," *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, pp. 1-28, 2020. 10.1080/08827508.2020.1793142.
- [5] R. Santiago and A. Ladeira, "Reduction of preg-robbing activity of carbonaceous gold ores with the utilization of surface blinding additives," *Minerals Engineering*, vol. 131, pp. 313-320, 2019. 10.1016/j.mineng.2018.11.029.
- [6] G. Ofori-Sarpong, R. Amankwah, and K. Osseo-Asare, "Reduction of preg-robbing by biomodified carbonaceous matter—A proposed mechanism," *Minerals engineering*, vol. 42, pp. 29-35, 2013. 10.1016/j.mineng.2012.11.014.
- [7] (2019). *Panorama minero del estado de Querétaro*
- [8] A. Lachehab, O. Mertah, A. Kherbeche, and H. Hassoune, "Utilization of phosphogypsum in CO₂ mineral sequestration by producing potassium sulphate and calcium carbonate," *Materials Science for Energy Technologies*, vol. 3, pp. 611-625, 2020. 10.1016/j.mset.2020.06.005.
- [9] T. Cui, W. Fan, Z. Dai, Q. Guo, G. Yu, and F. Wang, "Variation of the coal chemical structure and determination of the char molecular size at the early stage of rapid pyrolysis," *Applied Energy*, vol. 179, pp. 650-659, 2016. 10.1016/j.apenergy.2016.06.143.
- [10] J. Miller, R.-Y. Wan, and X. Diaz, "Preg-robbing gold ores," in *Gold Ore Processing*: Elsevier, 2016, pp. 885-907.
- [11] L. Zhang *et al.*, "Coconut-based activated carbon fibers for efficient adsorption of various organic dyes," *RSC advances*, vol. 8, no. 74, pp. 42280-42291, 2018. 10.1039/C8RA08990F.
- [12] R. Dunne, K. Buda, M. Hill, W. Staunton, G. Wardell-Johnson, and V. Tjandrawan, "Assessment of options for economic processing of preg-robbing gold ores," *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, vol. 121, no. 4, pp. 217-223, 2012. 10.1179/1743285512Y.0000000019.

Cómo citar este artículo:

Gómez Santiago, M., Cholico-González, D., Ortiz Lara, N., & Escudero García, R. (2022). CARACTERIZACIÓN DE UN MINERAL CARBONÁCEO E IDENTIFICACIÓN DEL EFECTO PREG-ROBBING. *EPISTEMUS*, 16(32). <https://doi.org/10.36790/epistemus.v16i32.205>