

**DESARROLLO DE UN PROTOCOLO PARA LA DETERMINACIÓN DE ORO Y
PLATA EN MINERALES DE ACUERDO A SU NATURALEZA MEDIANTE EL
MÉTODO DE ENSAYO AL FUEGO COMO PRIMERA ETAPA DE VALIDACIÓN
DEL MÉTODO**

DEIMER LUIS ROMERO POSADA

JHON FREDY SÁNCHEZ VERA

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS

ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES

BUCARAMANGA

2014

**DESARROLLO DE UN PROTOCOLO PARA LA DETERMINACIÓN DE ORO Y
PLATA EN MINERALES DE ACUERDO A SU NATURALEZA MEDIANTE EL
MÉTODO DE ENSAYO AL FUEGO COMO PRIMERA ETAPA DE VALIDACIÓN
DEL MÉTODO**

DEIMER LUIS ROMERO POSADA

JHON FREDY SÁNCHEZ VERA

**Trabajo de Grado para optar al título de
Ingeniero Metalúrgico**

Directora:

Dra. ELCY MARÍA CÓRDOBA TUTA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2014

DEDICATORIA

*A Dios por el destello de su gracia, sus múltiples bendiciones, su protección y
compañía en mi caminar.*

A mi padre, por su apoyo incondicional, su humildad indeleble y oportuno consejo.

*A mi madre, por su cátedra de dedicación, esfuerzo y justicia, su comprensión,
ayuda y afecto permanente.*

*A mi hermana, por su cariño especial, incontestable franqueza, su notable
sencillez y cooperación desmedida.*

A toda mi familia por quererme, motivarme y apoyarme permanentemente.

A la Fundación San Isidro por su generoso apoyo y acompañamiento.

A ResidUIS por convertirse en un hogar para mí.

*A mis compañeros y profesores de carrera por su compañía, simpatía, tolerancia,
saberes y enseñanzas.*

Deimer Luis Romero

DEDICATORIA

Dedico este trabajo a Dios por darme las herramientas para culminar esta etapa de la vida.

A mis padres por el cariño y apoyo incondicional.

A los maestros por transmitirme sus conocimientos.

A la Universidad Industrial de Santander por permitirme ser un miembro más de la institución.

A mi novia por compartir mis tristezas y alegrías.

Jhon Fredy Sánchez

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos al Grupo de Investigaciones en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente (GIMBA) por la financiación de este trabajo de investigación.

A la Dra. Elcy María Córdoba Tuta, profesora de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Directora del GIMBA, por su dirección y orientación durante la realización de este proyecto.

A la Tecnóloga Yury López, miembro del GIMBA, por su ayuda y orientación en las técnicas y pruebas de laboratorio.

Al Ingeniero Jesús Delgado y los Técnicos de soporte académico de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica: Ambrosio Carrillo y Javier Gaitán, por la colaboración, sugerencias e indicaciones otorgadas en la obtención y procesamiento de los minerales.

A los Químicos John Bonilla y José Pinto, del laboratorio de rayos X de la Universidad Industrial de Santander, por su ayuda y colaboración en la caracterización de las muestras minerales.

A Luis Garrido, Técnico de soporte académico de la Escuela de Geología, por su colaboración y contribución en la preparación de muestras en la etapa de determinación de pérdidas.

Al Laboratorio de Microscopía de la Universidad Industrial de Santander – Parque Tecnológico de Guatiguará y su personal, por el servicio de microscopía suministrado para la adquisición de datos.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN.....	20
1. OBJETIVOS.....	22
1.1 OBJETIVO GENERAL	22
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	22
2. MARCO TEÓRICO	23
2.1 MINERALES AUROARGENTÍFEROS EN COLOMBIA	23
2.2 ANTECEDENTES DEL ENSAYO AL FUEGO.....	23
2.3 ENSAYO AL FUEGO	23
2.3.1 Definición.	23
2.3.2 Fundamentos.	24
2.4 ETAPAS DEL ENSAYO AL FUEGO	24
2.4.1 Muestreo.	24
2.4.2 Fusión.....	24
2.4.3 Copelación.....	28
2.4.4 Separación.....	29
2.5 VALIDACIÓN EN ANÁLISIS QUÍMICO	29
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	30
3.1 OBTENCIÓN, PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MINERALES	31
3.1.1 Obtención de minerales.	31
3.1.2 Conminución de minerales.	31
3.1.3 Caracterización de minerales.	31
3.1.4 Fabricación de copelas.....	31
3.1.5 Clasificación de minerales por reacción de escorificación.	32

3.2 CREACIÓN DE HOJA DE CÁLCULO PARA DETERMINAR LAS CARGAS FUNDENTES	32
3.3 VALIDACIÓN EXPERIMENTAL	32
3.3.1 Pruebas preliminares.	32
3.3.2 Ensayo al fuego de minerales con deficiente poder reductor (P.R.).....	34
3.3.3 Ensayo al fuego de minerales con exceso de poder reductor (P.R.).	35
3.3.4 Determinación de pérdidas en el ensayo al fuego.	36
3.3.5 Elaboración del protocolo para el análisis de oro y plata en minerales colombianos.	36
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS	37
4.1 OBTENCIÓN, PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MINERALES	37
4.1.1 Caracterización de minerales.	37
4.1.2 Clasificación de minerales por reacción de escorificación.	39
4.2 HOJA DE CÁLCULO PARA DETERMINAR LAS CARGAS FUNDENTES	40
4.3 VALIDACIÓN EXPERIMENTAL	42
4.3.1 Pruebas preliminares.	42
4.3.2 Ensayo al fuego de minerales con deficiente poder reductor (P.R.).....	44
4.3.3 Ensayo al fuego de minerales con exceso de poder reductor (P.R.).	57
4.3.4 Determinación de pérdidas en el ensayo al fuego.	61
4.3.5 Protocolo para el análisis de oro y plata en minerales colombianos.	65
5. CONCLUSIONES	68
6. RECOMENDACIONES.....	69
BIBLIOGRAFÍA	70
ANEXOS.....	74

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Carga de fusión recomendada a emplear en la prueba preliminar para la determinación del P.R. del agente reductor y corrección de Ag en PbO.....	33
Tabla 2. Carga de fusión recomendada a emplear en la prueba preliminar para la determinación del P.R. de minerales.	34
Tabla 3. Diseño experimental de ensayos al fuego de minerales con deficiente P.R.	35
Tabla 4. Diseño experimental de ensayos al fuego de minerales con exceso de P.R.	36
Tabla 5. Resultados de análisis químico de muestras minerales (ME, MA y MR).	37
Tabla 6. Fases mineralógicas presentes en las muestras ME, MA y MR (X: significa que la fase está presente en esa muestra).	38
Tabla 7. Clasificación de los componentes minerales (óxidos) tenidos en cuenta para el equilibrio de componentes básicos y ácidos de cada una de las muestras (X: significa que el componente se tuvo en cuenta en esa muestra).	39
Tabla 8. Resultados de clasificación de muestras de acuerdo a la reacción de escorificación.....	40
Tabla 9. P.R. del agente reductor (harina de trigo).	42

Tabla 10. Resultados de tenor de plata (Ag) y oro (Au) en litargirio (PbO).....	43
Tabla 11. P.R. de las muestras minerales (ME, MA y MR).	43
Tabla 12. P.O. del nitro (KNO ₃).	44
Tabla 13. Cargas fundentes básicas para ME, MA y MR.	45
Tabla 14. Carga fundente sin exceso de litargirio para ME, MA y MR.	47
Tabla 15. Carga fundente con exceso de litargirio para ME, MA y MR.	49
Tabla 16. Carga fundente tradicional.....	51
Tabla 17. Cargas fundentes empleadas en el método de fusión directa en el ensayo al fuego de muestras ME y MA.	53
Tabla 18. Parámetros evaluados durante la fusión de las cargas fundentes empleadas en el método de fusión directa.	54
Tabla 19. Tenores de oro y plata de la muestra ME obtenidos mediante los métodos de tostación y de fusión directa.	56
Tabla 20. Tenores de oro y plata de la muestra MA obtenidos mediante los métodos de tostación y de fusión directa.	57
Tabla 21. Carga fundente empleada en la fusión con el método litargirio-nitro.	58
Tabla 22. Carga fundente empleada en la fusión con el método soda-hierro.	59

Tabla 23. Tenores de oro y plata de la muestra MR obtenidos mediante los métodos de tostación, litargirio-nitro y soda-hierro.....	61
Tabla 24. Resultados de pérdidas de Au y Ag durante fusión y copelación de las muestras ME, MA y MR.....	62
Tabla 25. Resultados de pérdidas teóricas de plata obtenidos de la Curva de Sharwood para ME, MA y MR, con el método de tostación y carga con exceso de PbO.....	64
Tabla 26. Resultados de EDS de pérdidas en ME (a), MA (b) y MR (c).	65

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Metodología experimental: etapas, parámetros y análisis realizados. ...	30
Figura 2. Procedimiento de determinación de carga fundente con el método de tostación y carga con exceso de PbO, durante el ingreso de datos.....	41
Figura 3. Resultados obtenidos de la ejecución del procedimiento de determinación de carga fundente con el método de tostación y carga con exceso de PbO.	41
Figura 4. Escoria de ME (a), MA (b) y MR (c) del ensayo con carga fundente básica, después de la colada y antes de la separación de fases.	46
Figura 5. Escoria de ME (a), MA (b) y MR (c) del ensayo con carga fundente básica, durante la separación de fases.	46
Figura 6. Escoria de ME (a), MA (b) y MR (c) del ensayo con carga fundente sin exceso de litargirio, después de la colada y antes de la separación de fases.....	48
Figura 7. Escoria de ME (a), MA (b) y MR (c) del ensayo con carga fundente sin exceso de litargirio, durante la separación de fases.	48
Figura 8. Escoria de ME (a), MA (b) y MR (c) del ensayo con carga fundente con exceso de litargirio, después de la colada y antes de la separación de fases.	50
Figura 9. Escoria de ME (a), MA (b) y MR (c) del ensayo con carga fundente con exceso de litargirio, durante la separación de fases.	50

Figura 10. Escoria de ME (a), MA (b) y MR (c) del ensayo con carga fundente tradicional, después de la colada y antes de la separación de fases.....	52
Figura 11. Escoria de ME (a), MA (b) y MR (c) del ensayo con carga fundente tradicional, durante la separación de fases.....	52
Figura 12. Escoria del método de ensayo al fuego de fusión directa obtenida con la carga básica (a), la carga sin exceso de litargirio (b) y la carga con exceso de litargirio (c), después de la colada y antes de la separación de fases.	55
Figura 13. Escoria evidenciando formación de matte (flecha roja) después de la separación de fases (a) y botones agrietados después de la conformación con martillo (b), resultantes del método de ensayo al fuego de fusión directa.....	55
Figura 14. Escoria de MR obtenida del ensayo con el método de litargirio-nitro, después de la colada y antes de la separación de fases.	58
Figura 15. Escoria de MR obtenida del ensayo con el método de soda-hierro después de la colada: antes de la separación de fases (a) y después de la separación de fases (b). Las flechas rojas señalan los botones conformados.....	60
Figura 16. Curva experimental paralela a la curva de Sharwood de ME, MA y MR con el método de tostación y carga con exceso de litargirio.....	63
Figura 17. Micrografías de SEM de pérdidas metálicas en ME (a), MA (b) y MR (c).	64
Figura 18. Protocolo para el análisis de oro y plata en minerales colombianos mediante el método de ensayo al fuego.....	65

LISTA DE ANEXOS

	pág.
ANEXO A. REACTIVOS Y EQUIPOS UTILIZADOS	74
ANEXO B. EQUILIBRIO DE COMPONENTES BÁSICOS Y ÁCIDOS	76
ANEXO C. PROCEDIMIENTOS DE FUSIÓN, COPELACIÓN Y SEPARACIÓN ..	77
ANEXO D. CÁLCULO DE TENORES DE Au Y Ag POR ABSORCIÓN ATÓMICA	79
ANEXO E. FACTORES DE ESCORIA	80
ANEXO F. PROCEDIMIENTOS DE CÁLCULO DE CARGAS FUNDENTES	81

RESUMEN

TÍTULO: DESARROLLO DE UN PROTOCOLO PARA LA DETERMINACIÓN DE ORO Y PLATA EN MINERALES DE ACUERDO A SU NATURALEZA MEDIANTE EL MÉTODO DE ENSAYO AL FUEGO COMO PRIMERA ETAPA DE VALIDACIÓN DEL MÉTODO*.

AUTORES: ROMERO POSADA, Deimer Luis; SÁNCHEZ VERA, Jhon Fredy**.

PALABRAS CLAVE: Ensayo al fuego, Minerales auroargentíferos colombianos, Tenores de Au y Ag, Métodos de ensayo al fuego, Cargas fundentes.

DESCRIPCIÓN: A pesar de que el ensayo al fuego es una técnica antigua que comenzó a utilizarse durante la primera mitad del tercer milenio A.C., sigue siendo el método más preciso para la determinación de oro y plata en minerales. Algunos laboratorios consideran al ensayo al fuego un simple manejo de materiales debido a su fácil adaptación y trascendencia histórica, lo cual ocasiona la implementación de procedimientos inadecuados. Por esta razón, cuando se desean obtener resultados satisfactorios se deben comprender los fundamentos físico-químicos y pirometalúrgicos que rigen la técnica. En el presente trabajo se evaluaron diferentes métodos de ensayo al fuego. Se evaluaron los siguientes métodos: litargirio-nitro, soda-hierro y tostación en mineral con exceso de P.R. (poder reductor). Se evaluaron los siguientes métodos: tostación y fusión directa en mineral con deficiente P.R. Además, se evaluaron diferentes cargas fundentes en los métodos de tostación y fusión directa: básica, sin exceso de litargirio, con exceso de litargirio y una carga tradicionalmente empleada. Los parámetros evaluados para seleccionar la mejor carga fueron: el comportamiento en la fusión (colada, separación de fases, formación del botón de plomo y pérdidas metálicas visibles), los tenores de Au y Ag y el porcentaje de pérdidas de Au y Ag en escorias y copelas. El método de tostación demostró ser el mejor para el ensayo de minerales con deficiente P.R. ya que el método de fusión directa produjo matte, botones frágiles y una fusión menos adecuada. Por otro lado, el método de tostación y el método de soda-hierro manifestaron ser convenientes en el ensayo de minerales con exceso de P.R. presentando un buen comportamiento en la fusión y pérdidas mínimas. Finalmente, la carga fundente de mejores resultados (comportamiento en fusión, tenores de oro y plata y menores pérdidas) fue la carga fundente con exceso de PbO.

* Trabajo de grado.

** Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y ciencia de materiales. Directora: Dra. Elcy María Córdoba Tuta.

ABSTRACT

TITLE: DEVELOPMENT OF A PROTOCOL FOR THE DETERMINATION OF GOLD AND SILVER IN ORES ACCORDING TO THEIR NATURE BY FIRE ASSAY AS A FIRST STAGE OF METHOD VALIDATION*.

AUTHORS: ROMERO POSADA, Deimer Luis; SÁNCHEZ VERA, Jhon Fredy**.

KEY WORDS: Fire assay, Colombian gold ores, Gold and silver grades, Fire assay methods, Flux charges.

DESCRIPTION: Although the fire assay is an ancient technique that began to be used during the first half of the third millennium BC, it remains the most accurate method for the determination of gold and silver in ores. Some laboratories consider the fire assay as a simple material handling due its easy adaptation and historical significance, resulting in the implementation of inadequate procedures. For this reason, when it is desired to obtain satisfactory results it is necessary to understand the physicochemical fundamentals and pyrometallurgical principles governing the fire assay method. In the present work, different methods of fire assay were evaluated. The following methods were evaluated for ores with excess R.P.: litharge-nitro, soda-iron and roasting. The following methods were evaluated for ores with deficient R.P.: roasting and direct smelting. Furthermore, different flux charges were evaluated with the roasting method and direct smelting method: basic, without excess litharge, with excess litharge and a traditional charge. Parameters evaluated to select the best charge were: melting behavior (pouring, phase separation, lead button formation and visible metal losses), Au and Ag grades and percentage losses of Au and Ag in slag and cupels. The roasting method proved to be the best for testing ores with deficient R.P. because the method of direct smelting produced fragile buttons, matte and a less suitable fusion. On the other hand, the roasting method and the method of soda-iron claimed to be suitable in the fire assay of ores with excess R.P. since they showed a good performance in the melting and minimal losses. Finally, the best performing flux charge was the flux charge with excess litharge.

* Project of degree.

** Physicochemical Engineering Faculty. School of Metallurgical Engineering and Material Science.
Director: Ph.D. Elcy María Córdoba Tuta.

INTRODUCCIÓN

El ensayo al fuego es un método antiguo de determinación de oro, plata y de los denominados metales del grupo del platino “PGM” (paladio, rodio, rutenio, osmio, platino e iridio), el cual tiene su origen con el paralelo desarrollo de la humanidad, estableciéndose que nace en Asia menor durante la primera mitad del tercer milenio A.C. poco después del descubrimiento de la manufactura del plomo a partir de la galena [6, 17].

El ensayo al fuego sigue siendo el método más preciso para la determinación de oro y plata en los minerales, así como el de mayor aplicación, a pesar de que es una técnica antigua y de que en la última década se hayan investigado y desarrollado métodos con el empleo de alta tecnología en análisis químico como espectroscopía de absorción atómica, análisis de activación de neutrones, espectrometría de masa de emisión y extracción por solventes [8]. La popularidad, antigüedad y herencia de la técnica de ensayo al fuego de generación en generación, ha permitido que en algunos laboratorios y oficinas de ensayo la consideren como un procedimiento de manejo de materiales simple (una receta) y empleen procedimientos inadecuados de análisis, los cuales producen errores significativos en las aplicaciones del ensayo al fuego [1]. Tales errores deben ser minimizados y esto es logrado con un estudio de los fundamentos físico-químicos, de fundición y pirometalúrgicos que rigen la técnica.

Algunas ventajas del ensayo al fuego además de su precisión son: la historia de éxito del método, la adaptación fácil, el costo y la rapidez moderada del proceso. No obstante, el método está propenso a numerosos errores: la confusión entre muestras, las interferencias presentes, el empleo de una carga fundente incorrecta, procedimientos inapropiados y las pérdidas a través de las etapas [18].

Teniendo en cuenta lo anterior, el grupo de Investigaciones en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente (GIMBA) ha establecido dentro de su plan de

desarrollo la acreditación de diferentes pruebas de interés para el sector minero nacional, entre las que se destaca la determinación de Au y Ag por ensayo al fuego. En este sentido, el alcance del presente proyecto es el desarrollo de un protocolo para la determinación de Au y Ag en minerales de acuerdo a su naturaleza mediante el método de ensayo al fuego, con el fin de que en un futuro cercano el grupo GIMBA pueda validar y acreditar dicha prueba y así ofrecer este servicio a las distintas empresas mineras del país.

En el trabajo se estudiaron dos tipos de minerales: dos muestras con deficiente poder reductor y una muestra con exceso de poder reductor, tomando como muestra de prueba una cantidad de 30 gramos al tratarse de minerales de bajo grado. Los minerales con deficiente poder reductor se ensayaron con los métodos de tostación y de fusión directa, evaluando la necesidad de someter al proceso de tostación estos minerales. El mineral con exceso de poder reductor se ensayó con los siguientes métodos: tostación, litargirio-nitro y soda-hierro. Todos los minerales se clasificaron como minerales ácidos (reacción de escorificación), ya que los minerales auroargentíferos colombianos poseen una ganga compuesta principalmente de cuarzo (SiO_2).

Las cargas fundentes evaluadas en los métodos de tostación y fusión directa (excepto la carga tradicional) fueron cuatro: 1) carga básica, asumiendo un mineral 100% ácido, 2) carga sin exceso de litargirio, 3) carga con exceso de litargirio y 4) carga tradicional. Todas las cargas fundentes con excepción de la tradicional fueron calculadas a partir de la composición química de los minerales haciendo uso de los procedimientos propuestos por Orson Cutler Shepard y Waldemar Dietrich en su libro de ensayo al fuego [13]. Todas las cargas se determinaron haciendo uso de una hoja de cálculo programada en el Editor de Visual Basic de Microsoft Excel. Los parámetros evaluados para seleccionar la mejor carga fueron: el comportamiento en la fusión (colada, separación de fases, formación del botón de plomo y pérdidas metálicas visibles), el porcentaje de pérdidas (ASTM E2295 y curva de Sharwood) y tenores de Au y Ag.

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

Establecer un protocolo para la determinación de Au y Ag en minerales de acuerdo a su naturaleza mediante el método de ensayo al fuego para su futura validación en el laboratorio del grupo GIMBA.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ❖ Desarrollar una metodología apropiada para la determinación de Au y Ag en minerales por medio de ensayo al fuego, mediante un estudio teórico acerca de los principios y fundamentos involucrados en el ensayo.
- ❖ Evaluar preliminarmente la validez de la metodología desarrollada para el análisis de metales preciosos en minerales por ensayo al fuego a partir de experimentación.
- ❖ Elaborar una hoja de cálculo para determinar las cargas de fusión de los minerales en el ensayo al fuego, dependiendo de su naturaleza.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 MINERALES AUROARGENTÍFEROS EN COLOMBIA

El oro es un metal que está presente en rocas de diferentes ambientes y edades geológicas, en los depósitos se encuentra asociado principalmente con Ag, As, Sb, Hg, Se, y Te, así como en algunos depósitos de sulfuros con Fe, Zn y Cu. Entre los depósitos de oro más productivos se encuentran los conglomerados de cuarzo. En Colombia los elementos químicos, generalmente enriquecidos en la mayoría de los depósitos epigenéticos de oro son (en orden de importancia): Si (SiO_2 , cuarzo), S (FeS_2 , piritita), Ag, As, Sb, Te, B, Bi, Hg, Mo, W, Cu, Zn, Pb, Cd, Tl, Ba, Sr, Mn, Se, F, Cl, U y Th [20].

2.2 ANTECEDENTES DEL ENSAYO AL FUEGO

Tras los hallazgos encontrados en Troya II (2600 A.C.) y las tabletas de Capadocia (2250 – 1950 A.C.) se ha establecido que el ensayo al fuego nace en Asia Menor (Anatolia) durante la primera mitad del tercer milenio A.C. poco después del descubrimiento de la manufactura del plomo a partir de la galena. Además se dispone de las referencias bíblicas del tiempo de Moisés (1300 A.C.) y de David (1000 A.C.) sobre el uso de la técnica de ensayo al fuego [17]. Los primeros autores en realizar escritos sobre ensayo al fuego (herramientas, equipos, etapas e instrucciones) fueron Biringuccio en su obra “De la pirotechnia” publicada en 1590 [6] y Agrícola en 1556 “De Re Metálica” [17]. Posteriormente en el siglo XIX y XX, surgieron múltiples publicaciones sobre ensayo al fuego.

2.3 ENSAYO AL FUEGO

2.3.1 Definición. El ensayo al fuego es una rama del análisis químico cuantitativo en el cual un metal o metales son separados de sus impurezas y determinados mediante un proceso de fusión con el uso de reactivos secos. El ensayo al fuego

se ha adaptado a la determinación de los metales nobles: oro, plata y elementos del grupo del platino (Pd, Os, Ru, Rh, Pt e Ir) en muestras de minerales o productos metalúrgicos [16].

2.3.2 Fundamentos. Las ventajas del ensayo al fuego están basadas en su costo y eliminación de “todos” los componentes minerales asociados, lo cual es logrado gracias a los siguientes factores: 1) el grado de solubilidad de los metales preciosos (Au y Ag) en plomo metálico fundido y el grado de insolubilidad de estos en la escoria, 2) la diferencia marcada de gravedad específica entre las dos fases (escoria y plomo fundido), 3) la remoción del Pb de los metales preciosos a partir de una cuidadosa fusión oxidante conocida como “copelación” y 4) la solubilidad completa de plata y la insolubilidad de oro en ácido nítrico diluido, o la solubilidad de ambos metales en agua regia [15].

2.4 ETAPAS DEL ENSAYO AL FUEGO

2.4.1 Muestreo. Las muestras tomadas se someten a una serie de etapas de preparación que involucran operaciones de reducción de tamaño, homogeneización y cuarteo, hasta obtener una muestra final con la cantidad y granulometría adecuada para el ensayo (~30 g y -100 Ty) [19]. El muestreo se realiza manualmente o con máquina. Los métodos manuales más comunes son el muestreo de pala, cono y cuarteo, y muestreo de tubo. Las máquinas de muestreo mecánico son estacionarias (Jones) o en movimiento (Vezin o Brunton) [13].

2.4.2 Fusión. Por medio de la fusión reductora se logra la recuperación de los metales preciosos que están íntimamente diseminados en el mineral a través de un medio colector, tradicionalmente plomo obtenido por reducción de litargirio (PbO). El plomo se alea fácilmente con los metales preciosos. Para lograr bajas temperaturas de fusión de ensayo (1000 °C) cuando se analizan sustancias con altos puntos de fusión se adicionan fundentes adecuados. En el proceso de fusión pueden llegarse a producir diferentes fases: sales alcalinas, escoria, matte, speiss

y metal (botón de plomo). Las sales alcalinas (sulfatos o cloruros de los metales alcalinos) son raramente formadas y se encuentran en la parte superior de la fusión. La escoria es generalmente un silicato o borosilicato de los óxidos presentes en el mineral y de los fundentes agregados a la carga. El speiss y el matte son fases indeseables ya que pueden arrastrar algunas cantidades de metales preciosos. El speiss posee una mayor densidad que el matte, pero menor que la fase metálica y está constituido por arseniuros y antimoniuros de metales pesados. El matte está compuesto de sulfuros artificiales generalmente de hierro y cobre. La fase de metal está constituida de una aleación de plomo con los metales preciosos (Au y Ag), que al poseer la mayor densidad se deposita en la parte inferior.

2.4.2.1 Clasificación de minerales. Un importante resultado de fusión es el tamaño del botón de plomo, el cual es controlado por la cantidad de agente reductor y la cantidad de agente oxidante agregado a la carga. Botones de plomo más pequeños que 10 gramos usualmente fallan al recolectar todos los metales preciosos, así que 15 gramos son considerados una cantidad mínima segura de plomo y el peso máximo está definido por el peso de la copela; sin embargo tras experimentación se ha recomendado obtener un botón de plomo de 25 gramos o de hasta 32 gramos. Los minerales a ensayar se clasifican de acuerdo con su carácter reductor como minerales con deficiente poder reductor (P.R.) y minerales con exceso de poder reductor (P.R.). Un mineral con poder reductor en exceso es aquel que produce un botón de plomo mayor al deseado y un mineral con deficiente poder reductor es aquel que produce un botón de plomo menor o igual al deseado. Los minerales con deficiente poder reductor son ricos en sílice, óxidos, carbonatos y pocas cantidades de sulfuros o agentes reductores. Los minerales con exceso de poder reductor contienen suficientes sulfuros, arseniuros, antimoniuros, telururos y materia carbonácea como para llegar a reducir una cantidad mayor a la deseada de plomo desde el litargirio [10, 13]. En este sentido, la clasificación de un mineral según su carácter reductor también depende de la

cantidad de mineral a ensayar, ya que el P.R. de un mineral tiende a estar en exceso a medida que la cantidad de mineral a ensayar incrementa. La cantidad de mineral a ensayar depende del tenor de oro en el mineral. Para materiales que son de bajo grado al menos 30 gramos deberán ser tomados para el ensayo, mientras que el peso de muestra usual para colas de bajo grado es de 60 gramos. Para concentrados y minerales de alto grado 15 gramos son comúnmente empleados como muestras de ensayo [13].

2.4.2.2 Reactivos y fundentes. Los reactivos empleados en el ensayo al fuego son principalmente fundentes, agentes de reducción o de oxidación y agentes desulfurantes. En el ensayo al fuego se suelen emplear fundentes ácidos y básicos. Los reactivos comúnmente empleados son:

- *Sílice* [SiO_2]: reactivo ácido que se combina con los óxidos metálicos para formar silicatos y se usa únicamente cuando el mineral es deficiente en SiO_2 .
- *Bórax* [$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$]: fundente ácido fácilmente fusible, el cual se usa a menudo como cubierta para prevenir pérdidas mecánicas de minerales finos y que puede ser reemplazado por vidrio de bórax [$Na_2B_4O_7$] cuando se quiere evitar la eliminación del agua a través de la carga.
- *Carbonato de sodio* [Na_2CO_3]: fundente básico que actúa como un agente desulfurante y oxidante.
- *Litargirio* [PbO]: fundente básico que actúa como un agente desulfurante y oxidante; no obstante se agrega como la fuente de suministro del colector (Pb), al ser reducido.
- *Hierro* [Fe]: agente reductor y desulfurante el cual descompone todos los silicatos de plomo fusibles y es agregado en forma de clavos o limaduras en el método de soda-hierro para el ensayo de minerales con exceso de poder reductor.
- *Nitrato de potasio* [KNO_3]: conocido como nitro, es un poderoso agente oxidante que se usa en el ensayo de minerales con poder reductor para oxidar los sulfuros, arseniuros y antimoniuros.

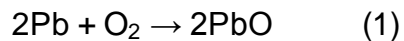
- *Fluoruro de calcio* [CaF_2]: o espato flúor es un fundente neutro muy fluido que se adiciona en minerales con alto punto de fusión como alúmina, fosfato de calcio y compuestos de bario.
- *Harina* [$\sim 70\% \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$]: agente reductor fuerte que reduce el litargirio a plomo. El poder reductor de una harina de trigo típica varía de 10 a 12 dependiendo de la acidez de la escoria [15].

2.4.2.3 Métodos de ensayo al fuego. La operación de ensayo al fuego puede desarrollarse en una sola etapa cuando solamente se realiza la preparación de la carga y la posterior fusión, o en dos etapas cuando antes de realizar la fusión el mineral es sometido a un tratamiento para la eliminación de algunas impurezas. Los minerales con deficiente P.R. se ensayan en una sola etapa con un ajuste específico de la carga. El método de tostación es aplicado a cualquier tipo de mineral. Existen diferentes métodos para el análisis de minerales con exceso de poder reductor:

- *Litargirio-Nitro*: es un método de una sola etapa que incluye la fusión con fundentes comunes y la adición de nitro [KNO_3] en la carga como un agente oxidante el cual previene la producción de un botón de plomo demasiado grande.
- *Soda-Hierro*: es un método de una sola etapa donde el PbO es limitado al requerido por el botón, ya que se utiliza un efecto de reducción en exceso, el cual es aportado por hierro metálico en forma de clavos o limaduras, actuando como un agente reductor y desulfurante y es por esto que la soda es el único fundente básico disponible para la formación de la escoria.
- *Tostación*: es un método de dos etapas cuya primera etapa es calentar previamente a la fusión una cantidad del mineral en un disco de arcilla refractaria en la presencia de aire, con el fin de oxidar los metales presentes y eliminar ciertas impurezas (C, S, As, Sb y Te). Posteriormente en la segunda etapa el producto tostado es sometido a la fusión en crisol [13].

2.4.3 Copelación. La etapa de copelación debe ser llevada a cabo de manera rigurosa puesto que se pueden presentar pérdidas importantes, relacionadas con la duración del proceso.

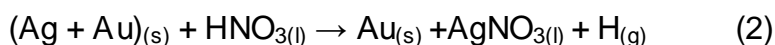
2.4.3.1 Principios. La copelación es una fusión oxidante del botón de plomo resultante de la fusión en el ensayo al fuego, llevada a cabo en un recipiente absorbente denominado copela. Por medio de la copelación el plomo se oxida a litargirio, el cual es principalmente absorbido por la copela (~98.5%) y el resto volatilizado, resultando al final una perla de oro, plata y algunos metales del grupo del platino, los cuales permanecen sobre la superficie de la copela debido a su mayor tensión superficial. Una copela es un cilindro poroso de material refractario (ceniza de hueso, cemento o magnesia) con una depresión en forma de copa en el extremo superior que alberga el botón de plomo [13]. La reacción química que gobierna la copelación es la reacción 1.



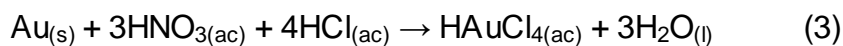
2.4.3.2 Proceso. El proceso de copelación incluye las siguientes etapas:

- 1) *Pre calentamiento de las copelas:* se realiza a una temperatura entre 850 y 900 °C durante 10 minutos, con el fin de eliminar humedad, materia orgánica y otros constituyentes volátiles.
- 2) *Cargue de botones:* se cargan los botones en las copelas pre calentadas.
- 3) *Apertura de botones:* se forma una costra de litargirio sobre el plomo la cual funde y es absorbida por la copela.
- 4) *Absorción de plomo:* se presenta una oxidación rápida de plomo, a través de control de aire
- 5) *Final de copelación:* se presenta cuando se ha absorbido todo el plomo y se obtiene la perla de aleación de metales preciosos conocida como doré.
- 6) *Remoción de la mufla:* las copelas se remueven de la mufla inmediatamente después de secado el plomo [13].

2.4.4 Separación. Esta etapa es realizada cuando al final del ensayo al fuego se determinan los valores de metales preciosos por gravimetría. La operación de separación consiste en un tratamiento ácido (ácido nítrico) de la perla obtenida en la etapa de copelación (doré: aleación de oro y plata), con el fin de disolver el contenido de plata y obtener un residuo de oro. El oro resultante es posteriormente lavado, secado, recocido y pesado [19]. La reacción que ocurre es la reacción 2.



Cuando los valores de oro y plata son determinados mediante la técnica de espectroscopía de absorción atómica, la perla es digerida en agua regia con el fin de también disolver el oro mediante la reacción 3.



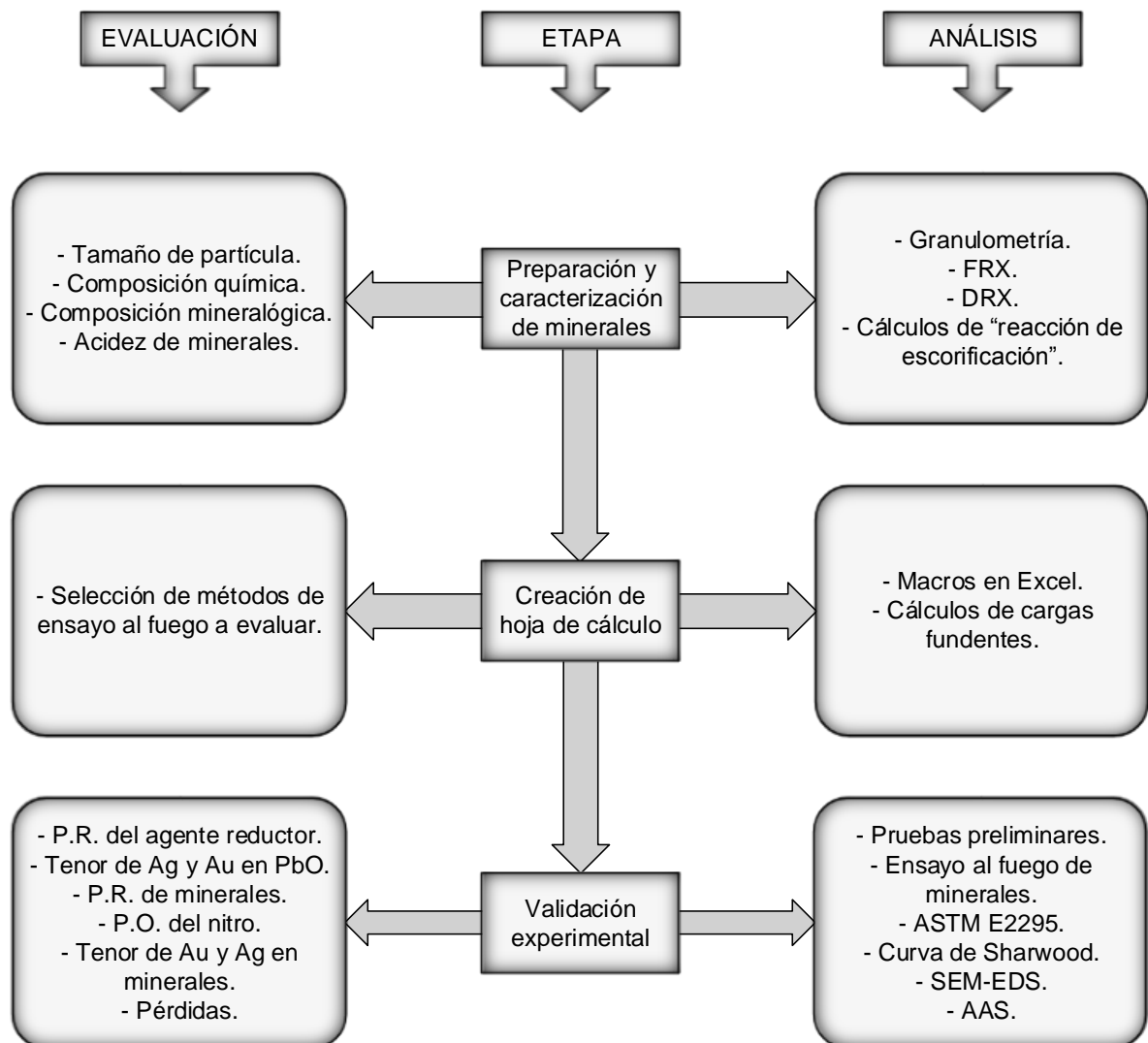
2.5 VALIDACIÓN EN ANÁLISIS QUÍMICO

La validación de un método de ensayo es un requisito primordial cuando se desean obtener resultados técnicamente precisos, exactos y confiables. La norma ISO 9000:2000 define la validación como “la confirmación mediante el suministro de evidencia objetiva del cumplimiento de los requisitos para una utilización o aplicación específica prevista”. Antes de llegar al proceso de validación se deben cumplir ciertos requisitos que establece la norma ISO 17025:2000, los cuales garantizan que el laboratorio analice y tenga bajo control los factores que inciden en la confiabilidad y la exactitud de los resultados, destacándose los siguientes: 1) llevar un registro cuidadoso de resultados obtenidos, 2) rango y exactitud de los valores que se obtienen, 3) la validación debe ser tan extensiva como el propio método de ensayo lo requiera, 4) debe aplicarse la calibración mediante patrones de referencia y 5) el proceso debe incluir la especificación de los requisitos, la determinación de las características de los métodos y una declaración sobre la validez.

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La metodología experimental se desarrolló en tres etapas, en la secuencia mostrada en la Figura 1.

Figura 1. Metodología experimental: etapas, parámetros y análisis realizados.



En el Anexo A se enlistan los reactivos y equipos utilizados en la metodología experimental.

3.1 OBTENCIÓN, PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MINERALES

3.1.1 Obtención de minerales. Para el desarrollo de esta investigación se emplearon tres minerales: un mineral proveniente del municipio de Vetas (Santander), identificado como ME y dos minerales provenientes del departamento del Cauca identificados como MA y MR, los cuales fueron seleccionados teniendo en cuenta su clasificación de acuerdo con el poder reductor (P.R.): dos minerales con deficiente P.R. (ME y MA) y un mineral con exceso de P.R. (MR).

3.1.2 Conminución de minerales. Las muestras minerales fueron sometidas a una trituración primaria en una trituradora de quijadas, seleccionándose una muestra de 14 kg por cono y cuarteo. La muestra resultante fue posteriormente sometida a un pulverizado en molino de disco obteniéndose una muestra de 5 kg con el uso de un cuarteador de Jones. Luego, esta muestra de 5 kg fue pulverizada en un molino de bolas a un tamaño de partícula -100 ASTM, convirtiéndose en la muestra final a ser utilizada en este proyecto.

3.1.3 Caracterización de minerales. Los minerales fueron caracterizados química y mineralógicamente. La caracterización química se realizó mediante la técnica de Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X (FRX) empleando un espectrómetro secuencial de Fluorescencia de Rayos-X de longitud de onda dispersiva de 4KW marca BRUKER modelo S8 TIGER. La caracterización mineralógica se realizó a través de la técnica de Difracción de Rayos X utilizando un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con Geometría DaVinci.

3.1.4 Fabricación de copelas. El tipo de copelas seleccionada para el desarrollo de esta investigación debido a la disposición de materiales, fue copelas de cemento y ceniza de hueso, las cuales fueron fabricadas en una copeladora tipo palanca, empleando una relación en peso de ceniza de hueso a cemento de 1:3 y agregando para el mezclado 15% de agua en peso respecto a los materiales sólidos.

3.1.5 Clasificación de minerales por reacción de escorificación. La clasificación de los minerales de acuerdo a la reacción de escorificación (formación de silicatos y boratos) se realizó a partir de los resultados obtenidos de la caracterización química (FRX), clasificando los componentes óxidos como ácidos y básicos (formación de escorias) y empleando el método de equilibrio de componentes básicos y ácidos del mineral que se resume en el Anexo B [15].

3.2 CREACIÓN DE HOJA DE CÁLCULO PARA DETERMINAR LAS CARGAS FUNDENTES

La hoja de cálculo para la determinación de las cargas fundentes dependiendo del método a utilizar fue creada con macros programadas en el Editor de Visual Basic de Microsoft Excel empleando “formularios” y funciones como “InputBox” y “MsgBox” para el ingreso y salida de datos e información y utilizando estructuras de programación condicionales y de ciclo para realizar cálculos reiterativos, selección de resultados y verificaciones.

3.3 VALIDACIÓN EXPERIMENTAL

3.3.1 Pruebas preliminares. Estas pruebas preliminares se realizaron con el fin de determinar parámetros necesarios para la ejecución apropiada del ensayo al fuego y la determinación de una carga de fusión adecuada.

3.3.1.1 Poder reductor (P.R.) del agente reductor y corrección de Ag y Au en PbO. Esta es una prueba preliminar que permitió determinar el poder reductor (P.R.) del agente reductor, en nuestro caso la harina de trigo, la cual fue seleccionada debido a su costo y facilidad de adquisición. Determinar el P.R. del agente reductor es fundamental puesto que este parámetro controla el tamaño del botón de plomo resultante de la fusión. El término poder reductor (P.R.) de un componente significa la cantidad de plomo reducida desde el litargirio por una unidad de dicho componente. Con esta misma prueba se determinó el contenido de plata y oro en litargirio, puesto que estos metales preciosos están asociados en

la naturaleza a este reactivo [10]. El procedimiento empleado de esta prueba fue el siguiente: 1) se preparó la carga de fusión recomendada que se muestra en la Tabla 1 y se recubrió con bórax, 2) se sometió la carga a fusión (Ver Anexo C), 3) se determinó el peso del botón de plomo y 4) se copeló (Ver Anexo C). El P.R. se calculó dividiendo el peso del botón de plomo entre la cantidad de harina adicionada a la carga fundente y el contenido de Ag en PbO se determinó mediante espectroscopía de absorción atómica (Ver Anexo D).

Tabla 1. Carga de fusión recomendada a emplear en la prueba preliminar para la determinación del P.R. del agente reductor y corrección de Ag en PbO.

COMPONENTES	CANTIDAD [g]
Carbonato de sodio [Na ₂ CO ₃]	5
Litargirio [PbO]	60
Sílice [SiO ₂]	5
Agente reductor [C - Harina]	2.5

3.3.1.2 Poder reductor (P.R.) de minerales. El poder reductor de los minerales se determinó ya que es un parámetro que controla el tamaño del botón de plomo cuando se emplean los métodos de ensayo al fuego de fusión directa y de litargirio-nitro. El procedimiento empleado en esta prueba fue el siguiente: 1) se preparó la carga de fusión mostrada en la Tabla 2, 2) se sometió a fusión la carga con el procedimiento regular de fusión (Ver Anexo C) y 3) se determinó el peso del botón de plomo. El P.R. del mineral se calculó dividiendo el peso del botón de plomo entre la cantidad de mineral adicionado a la carga fundente [13].

3.3.1.3 Poder oxidante (P.O.) del nitro [KNO₃]. La determinación del poder oxidante del nitro se realizó ya que es un parámetro fundamental cuando se emplea el método de ensayo al fuego de litargirio-nitro. El poder oxidante (P.O.) de un componente es la cantidad de plomo que es oxidado a litargirio por una cantidad unitaria de dicho componente. El procedimiento empleado en esta prueba

fue el siguiente: se realizó un ensayo al fuego inicial obteniendo un botón de plomo mayor a 20 gramos y registrando su peso, 2) se adicionaron a la misma carga empleada en la fusión inicial 4 gramos de nitro (KNO_3), 3) la carga con nitro se sometió a fusión 4) se determinó el peso del botón de plomo. El P.O. del nitro se calculó dividiendo el resultado de restar el peso del botón de plomo obtenido en el ensayo al fuego inicial menos el peso del botón de plomo obtenido en la determinación del P.O. del nitro, entre la cantidad de nitro agregada [13].

Tabla 2. Carga de fusión recomendada a emplear en la prueba preliminar para la determinación del P.R. de minerales.

COMPONENTES	CANTIDAD [g]
Mineral	3
Carbonato de sodio [Na_2CO_3]	10
Litargirio [PbO]	45
Sílice [SiO_2]	3
Vidrio de bórax [$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$]	1

3.3.2 Ensayo al fuego de minerales con deficiente poder reductor (P.R.). Los minerales con deficiente P.R. se ensayaron con los métodos de fusión directa y con el método de tostación. Las cargas fundentes evaluadas en el método de tostación fueron cuatro: 1) carga básica, asumiendo una naturaleza del mineral 100% ácida, 2) carga sin exceso de litargirio, 3) carga con exceso de litargirio y 4) carga tradicional. Los parámetros observados en la etapa de fusión para cada una de las cargas fueron: colada, separación de fases, formación del botón de plomo y pérdidas metálicas visibles en la escoria. Con el método de fusión directa se evaluaron las cargas anteriores excepto la carga tradicional. La carga básica y la carga con exceso de litargirio se determinaron a partir de la composición química de los minerales haciendo uso de los procedimientos propuestos por Orson Cutler Shepard y Waldemar Dietrich (ver Anexos E y F) [13]. La carga sin exceso de litargirio se determinó como una variante de la carga con exceso de litargirio, con una adición mínima de PbO en la escoria (ver Anexo F). La carga tradicional, la

cual es la recomendada y utilizada por el laboratorio de pirometalurgia de la UIS, se evaluó con el fin de comparar los resultados y no fue calculada de acuerdo con la composición del mineral. La Tabla 3 resume el diseño experimental desarrollado para el ensayo de minerales con deficiente P.R. La muestra MR no se ensayó por el método de fusión directa debido a que resultó ser un mineral con exceso de P.R.

Tabla 3. Diseño experimental de ensayos al fuego de minerales con deficiente P.R.

MÉTODO	CARGA FUNDENTE	MINERALES A ENSAYAR	ENSAYOS POR MINERAL	TOTAL ENSAYOS
TOSTACIÓN	Básica	MA-ME-MR	4	12
	Sin exceso de PbO	MA-ME-MR	4	12
	Con exceso de PbO	MA-ME-MR	4	12
	Tradicional	MA-ME-MR	4	12
FUSIÓN DIRECTA	Básica	MA-ME	4	8
	Sin exceso de PbO	MA-ME	4	8
	Con exceso de PbO	MA-ME	4	8
TOTAL DE ENSAYOS				72

3.3.3 Ensayo al fuego de minerales con exceso de poder reductor (P.R.). Los minerales con exceso de P.R. se ensayaron con los métodos: litargirio-nitro y soda-hierro. Las cargas fundentes para ambos métodos (litargirio-nitro y soda-hierro) se determinaron a partir de la composición química de los minerales con los procedimientos propuestos por Orson Cutler Shepard y Waldemar Dietrich (ver Anexos E y F) [13]. En la Tabla 4 se resume el diseño experimental desarrollado para el ensayo de minerales con exceso de P.R.

Tabla 4. Diseño experimental de ensayos al fuego de minerales con exceso de P.R.

MÉTODO	CARGA FUNDENTE	MINERALES A ENSAYAR	ENSAYOS POR MINERAL	TOTAL ENSAYOS
LITARGIRIO-NITRO	Calculada	MR	4	4
SODA-HIERRO	Calculada	MR	4	4
TOTAL DE ENSAYOS				8

3.3.4 Determinación de pérdidas en el ensayo al fuego. Para la determinación de pérdidas de oro y plata en el ensayo al fuego se siguió la norma ASTM E2295-13: “Práctica estándar para correcciones de plata de ensayo al fuego en análisis de minerales metalíferos, concentrados y materiales metalúrgicos relacionados, por determinación de plata en escorias y copelas” [2]. Debido a que se observaron pérdidas metálicas en la escoria estas fueron recuperadas por tamizaje y el material restante fue muestreado. Además, se determinaron las pérdidas teóricas de plata durante la etapa de copelación a partir de la curva de Sharwood ($1/10 * x^{2/3}$), preparando una muestra patrón (100 mg de Ag analítica envuelta en 25 mg de Pb) y sometiéndola al proceso de copelación. Con la pérdida del ensayo patrón se corrigió la curva y con los tamaños de las perlas de los ensayos iniciales sobre la curva corregida se determinaron las pérdidas teóricas de Ag [13, 15]. Además, las pérdidas visibles durante la fusión fueron caracterizadas por microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS), empleando el microscopio marca QUANTA FEG 650.

3.3.5 Elaboración del protocolo para el análisis de oro y plata en minerales colombianos. El protocolo para el análisis de oro y plata en minerales colombianos se realizó especificando las etapas del método de ensayo al fuego en su orden de ejecución y determinando los métodos y cargas fundentes de mejores resultados en esta experimentación.

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

4.1 OBTENCIÓN, PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MINERALES

4.1.1 Caracterización de minerales. En la Tabla 5 se muestran los resultados de análisis químico de óxidos, obtenidos por FRX para cada una de las muestras minerales (ME, MA y MR).

Tabla 5. Resultados de análisis químico de muestras minerales (ME, MA y MR).

ÓXIDO	CONCENTRACIÓN [%]		
	ME	MA	MR
SiO ₂	63.17	62.65	47.38
Al ₂ O ₃	14.90	15.77	15.20
Fe ₂ O ₃	7.13	6.25	17.82
K ₂ O	4.51	3.17	2.24
CaO	0.49	1.82	1.95
SO ₃	0.29	1.41	2.29
MgO	0.92	0.95	2.03
Na ₂ O	0.39	0.51	1.12
TiO ₂	0.59	0.39	0.81
ZnO	0.08	0.29	0.19
MnO	0.07	0.21	0.22
P ₂ O ₅	0.16	0.19	0.08
PbO	0.02	0.13	0.02
CuO	0.03	0.05	0.48
As ₂ O ₃	0.04	0.05	0.02
L.O.I*	7	6	8

*L.O.I = Loss On Ignition (pérdidas por ignición)

En la Tabla 5 se observa que las muestras ME y MA tienen una composición química similar. La predominante concentración de SiO₂ y Al₂O₃ indica que todas

las muestras minerales son silíceas (ácidas) y altas en alúmina (Al_2O_3). En cuanto al azufre (S), el cual es el elemento formador de la fase indeseable “matte”, se puede decir que se encuentra en baja concentración elemental: 0.12% en ME, 0.56% en MA y 0.92% en MR. La probabilidad de formación de la fase indeseable “speiss” en las tres muestras es muy baja ya que el antimonio (Sb) no se alcanzó a cuantificar y la concentración elemental de arsénico (As) es muy baja en las tres muestras: 0.03% en ME, 0.04% en MA y 0.02% en MR. La Tabla 6 resume las fases mineralógicas identificadas en cada una de las muestras.

Tabla 6. Fases mineralógicas presentes en las muestras ME, MA y MR (X: significa que la fase está presente en esa muestra).

FASE	FÓRMULA	MUESTRAS		
		ME	MA	MR
Calcita	CaCO_3			X
Alunita	$\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	X		
Caolinita	$\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$	X	X	X
Moscovita	$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$	X	X	X
Clinopiroxeno	$\text{Ca}_{0.5}(\text{Ca}_{0.3}\text{Mg}_{0.2})(\text{Mg}_{0.83}\text{Al}_{0.17})(\text{Al}_{0.15}\text{Si}_{1.85}\text{O}_6)$	X		
Albita	$\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$	X	X	X
Ortoclasa	$\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$	X	X	
Silicato Magnesio Calcio	$(\text{Ca}_{0.15}\text{Mg}_{0.85})\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$		X	
Clinocloro	$(\text{Mg}, \text{Fe})_6(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$			X
Pirita	FeS_2	X	X	X
Cuarzo	SiO_2	X	X	X

La caracterización mineralógica se hizo cualitativamente y se puede observar que existe presencia de un gran número de minerales del grupo de los silicatos con contenidos de aluminio (Al) y metales básicos principales como potasio (K), calcio (Ca), magnesio (Mg), hierro (Fe) y sodio (Na). El silicio (Si) está presente en las

numerosas fases de silicatos y en el cuarzo. Los minerales diferentes a los silicatos son pocos en número: la calcita (carbonato) en la muestra MR, la alunita (sulfato) presente en la muestra ME y la pirita que es el único mineral del grupo de los sulfuros presente en las tres muestras.

4.1.2 Clasificación de minerales por reacción de escorificación. La clasificación de los componentes tenidos en cuenta para el cálculo se resume en la Tabla 7.

Tabla 7. Clasificación de los componentes minerales (óxidos) tenidos en cuenta para el equilibrio de componentes básicos y ácidos de cada una de las muestras (X: significa que el componente se tuvo en cuenta en esa muestra).

COMPONENTE	CLASIFICACIÓN	MUESTRA		
		ME	MA	MR
SiO ₂	Ácido	X	X	X
Al ₂ O ₃	Básico	X	X	X
Fe ₂ O ₃	Básico	X	X	X
K ₂ O	Básico	X	X	X
CaO	Básico	X	X	X
MgO	Básico	X	X	X
Na ₂ O	Básico	X	X	X
TiO ₂	Ácido	X	X	X
ZnO	Básico	X	X	X
MnO	Básico		X	X
P ₂ O ₅	Ácido	X	X	
PbO	Básico		X	
CuO	Básico			X

Dentro de los componentes tenidos en cuenta para determinar la naturaleza del mineral se encuentran la alúmina (Al₂O₃), el óxido de zinc (ZnO) y el litargirio

(PbO), tres óxidos que según la formación de escorias son anfóteros, [15]. Teniendo en cuenta que el contenido de sílice (SiO₂) es alto en todas las muestras minerales, los componentes anfóteros se clasificaron como básicos. Componentes ácidos como el CO₂ y el SO₃ no se tuvieron en cuenta para la clasificación puesto que solamente los ácidos anhídridos no volátiles o difícilmente volátiles son de importancia en la química al fuego [15]. La Tabla 8 muestra los resultados de aplicar el método de equilibrio de componentes básicos y ácidos (ver Anexo B). Se observa que de acuerdo con la reacción de escorificación, todas las muestras minerales (ME, MA y MR) se clasificaron como ácidas, es decir que si operacionalmente las muestras se pudieran fundir: ME formaría un “trisilicato”, MA también un “trisilicato” y MR un “sesqui-bisilicato”.

Tabla 8. Resultados de clasificación de muestras de acuerdo a la reacción de escorificación.

Muestra	Relación Base a Ácido	Clase de silicato
ME	1:3.2	Trisilicato
MA	1:3.1	Trisilicato
MR	1:1.7	Sesqui-bisilicato

4.2 HOJA DE CÁLCULO PARA DETERMINAR LAS CARGAS FUNDENTES

Las figuras 2 y 3 se muestran como evidencia de la ejecución del procedimiento de la hoja de cálculo del método de tostación y carga fundente con exceso de PbO, durante el ingreso de datos y la forma de presentación de los resultados. Los datos que se requieren introducir al ejecutar un procedimiento son: la cantidad de mineral a ensayar, el porcentaje de sílice del mineral, la fórmula química y el porcentaje de los componentes básicos del mineral, el factor de escoria del componente básico (ver Anexo E) y el P.R. del mineral y del agente reductor (ver Figura 2). Con la cantidad de mineral a ensayar y los porcentajes de cada componente el programa calcula la cantidad en gramos de componentes básicos y

de sílice, luego determina la cantidad de sílice requerida para escorificar los componentes básicos tal como se indica en el Anexo E y F. Con base en lo anterior, se tiene como resultado de la hoja de cálculo las cantidades necesarias de carbonato de sodio, litargirio, sílice, harina, bórax y cal para la fusión del mineral, tal como se muestra en la Figura 3.

Figura 2. Procedimiento de determinación de carga fundente con el método de tostación y carga con exceso de PbO, durante el ingreso de datos.

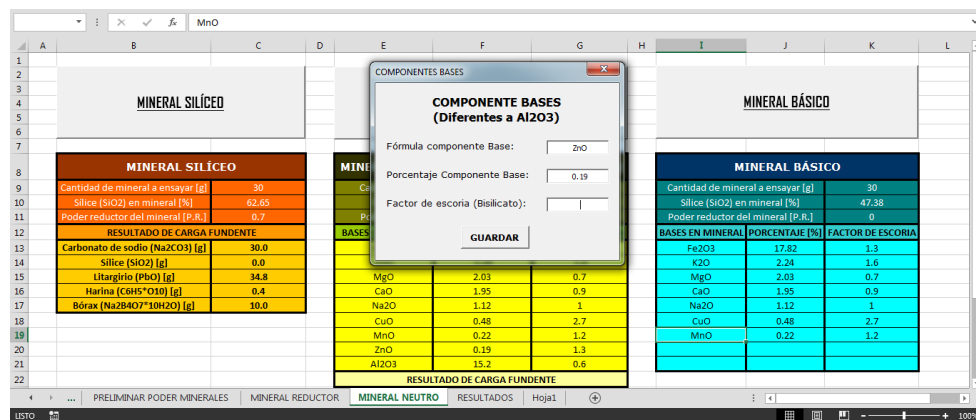


Figura 3. Resultados obtenidos de la ejecución del procedimiento de determinación de carga fundente con el método de tostación y carga con exceso de PbO.

MINERAL BÁSICO		
Cantidad de mineral a ensayar [g]	30	
Sílice (SiO ₂) en mineral [%]	47.38	
Poder reductor del mineral [P.R.]	0	
BASES EN MINERAL	PORCENTAJE [%]	FACTOR DE ESCORIA
Fe ₂ O ₃	17.82	1.3
K ₂ O	2.24	1.6
MgO	2.03	0.7
CaO	1.95	0.9
Na ₂ O	1.12	1
CuO	0.48	2.7
MnO	0.22	1.2
ZnO	0.19	1.3
Al ₂ O ₃	15.2	0.6
RESULTADO DE CARGA FUNDENTE		
Carbonato de sodio (Na ₂ CO ₃) [g]	30.0	
Litargirio (PbO) [g]	56.9	
Sílice (SiO ₂) [g]	16.5	
Harina (C ₆ H ₅ *O ₁₀) [g]	2.0	
Bórax (Na ₂ B ₄ O ₇ *10H ₂ O) [g]	14.0	
Cal (CaO) [g]	4.6	

4.3 VALIDACIÓN EXPERIMENTAL

4.3.1 Pruebas preliminares. Las pruebas preliminares fueron: P.R. del agente reductor, corrección de Ag en PbO, P.R. de minerales y P.O. del nitro.

4.3.1.1 Poder reductor (P.R.) del agente reductor y corrección de Ag y Au en PbO. El agente reductor evaluado como se mencionó anteriormente fue la harina de trigo. En la Tabla 9 se muestran los resultados de esta prueba preliminar.

Tabla 9. P.R. del agente reductor (harina de trigo).

ENSAYO N°	PESO BOTÓN [g]	P.R.
1	27.9132	11.2
2	28.8461	11.5
3	27.8803	11.2
4	28.5675	11.4
Promedio	28.3018	11.3
Error Porcentual [%]		0.851
Intervalo de Confianza [+ -]		0.193

En la Tabla 9 se puede observar que el resultado del P.R. de la harina de trigo comercial empleada en los ensayos al fuego es de 11.3, encontrándose dentro del rango teórico [13]. Los resultados de tenor de plata (Ag) y de oro (Au) en litargirio (PbO) se muestran en la Tabla 10. Este parámetro se determinó con el fin de obtener resultados precisos de tenor de plata y de oro de minerales realizando una corrección.

4.3.1.2 Poder reductor (P.R.) de minerales. Los resultados del P.R. de las muestras minerales se muestran en la Tabla 11. En esta prueba preliminar se tomó una muestra de 6 gramos para ME y MA, ya que su P.R. fue muy bajo, incrementándose la carga fundente en 1/3, tal como lo recomienda la literatura [15]. La muestra MR resultó con un P.R. igual a 1.6, el cual es mayor que los P.R. de las muestras ME y MA equivalentes a 0.8 y 0.7 respectivamente. El mayor P.R.

de MR se atribuye a la mayor concentración de azufre y también al mayor L.O.I., dado que tanto el azufre como el carbono actúan como agentes reductores. Con base en la cantidad de mineral a ensayar (30 gramos) ME y MA se clasifican como minerales con deficiente P.R., ya que el efecto reductor de ME es 24 y el efecto reductor de MA es 21. Por otro lado, al ensayar 30 gramos de MR, en caso de que hubiese suficiente litargirio, se produciría un botón de plomo de 48 gramos, el cual sería demasiado grande, debido a ello MR se clasifica como mineral con exceso de P.R.

Tabla 10. Resultados de tenor de plata (Ag) y oro (Au) en litargirio (PbO).

ENSAYO N°	Ag [ppm]	Au [ppm]	g[Ag]/ton	g[Au]/ton
1	2.8450	0.0700	1.19	0.03
2	2.7025	0.0449	1.13	0.02
3	2.7275	0.0778	1.14	0.03
Promedio	2.7583	0.0642	1.15	0.03
Error Porcentual [%]			1.593	15.452
Intervalo de Confianza [+ -]			0.037	0.008

Tabla 11. P.R. de las muestras minerales (ME, MA y MR).

ENSAYO N°	BOTÓN ME [g]	BOTÓN MA [g]	BOTÓN MR [g]	P.R. ME	P.R. MA	P.R. MR
1	4.8471	4.2226	9.6322	0.8	0.7	1.6
2	4.9247	3.5386	9.8670	0.8	0.6	1.6
3	4.8209	3.8221	9.6654	0.8	0.6	1.6
4	4.9485	4.0626	9.6271	0.8	0.7	1.6
Promedio	4.8853	3.9115	9.6979	0.8	0.7	1.6
Error Porcentual [%]				0.000	3.811	0.000
Intervalo de Confianza [+ -]				0.000	0.050	0.000

4.3.1.3 Poder oxidante (P.O.) del nitro [KNO₃]. En la Tabla 12 se presentan los resultados de esta prueba preliminar necesaria para la ejecución del método litargirio-nitro. El poder oxidante (P.O.) del nitro (KNO₃) obtenido es de 4.4, es decir que un gramo de nitro oxida 4.4 gramos de plomo a litargirio. El resultado obtenido no dista del valor teórico reportado de 4.1 [13].

Tabla 12. P.O. del nitro (KNO₃).

ENSAYO N°	BOTÓN EN P.O. [g]	P.O. NITRO
1	5.8060	4.3
2	5.0019	4.5
3	6.3900	4.2
4	5.4548	4.4
Promedio	5.6632	4.4
Error Porcentual [%]		1.682
Intervalo de Confianza [+ -]		0.146

4.3.2 Ensayo al fuego de minerales con deficiente poder reductor (P.R.). Se empleó el método de tostación para todas las muestras (ME, MA y MR) y el método de fusión directa para las muestras ME y MA. En el cálculo de las cargas fundentes de los minerales con deficiente P.R. se buscó la formación de un bisilicato, ya que es una escoria que no ataca los crisoles y debido a que los bisilicatos de sodio y de plomo son rápidamente fusibles y suficientemente fluidos [15].

4.3.2.1 Método de tostación. Las cargas fundentes evaluadas con este método fueron: 1) carga básica, 2) carga sin exceso de litargirio, 3) carga con exceso de litargirio y 4) carga tradicional.

❖ **Carga básica.** Debido a que todos los minerales se clasificaron como minerales predominantemente ácidos, el cálculo de esta carga se realizó sin tener

en cuenta sus componentes básicos. La carga básica para cada una de las muestras minerales se reporta en la Tabla 13. La Tabla 13 destaca que en la muestra ME y MA no fue necesaria la adición de sílice a la carga fundente, esto debido al alto porcentaje de SiO₂ en la muestra, la cual estando en exceso requiere la adición de 8.5 gramos de PbO en ME y 7.9 gramos de PbO en MA para su escorificación, además de los 26.9 gramos de PbO teóricos requeridos para la formación del botón de plomo en ambas muestras. Los 10 gramos de bórax y los 30 gramos de carbonato de sodio son cantidades constantes para cualquier muestra que son agregadas para fluidificar la escoria. Por otro lado, MR requiere de 2.5 gramos de SiO₂ para escorificar la cantidad de carbonato de sodio que no se alcanza a escorificar con la sílice de la muestra.

Tabla 13. Cargas fundentes básicas para ME, MA y MR.

REACTIVO	CANTIDAD [g]		
	ME	MA	MR
Carbonato de sodio (Na ₂ CO ₃)	30	30	30
Sílice (SiO ₂)	0	0	2.5
Litargirio (PbO)	35.4	34.8	26.9
Harina (~70% C ₆ H ₁₀ O ₅)	2	2	2
Bórax (Na ₂ B ₄ O ₇ *10H ₂ O)	10	10	10

➤ **Comportamiento durante la fusión.** Se obtuvo una escoria de color negro verdoso en las muestras ME y MA, lo cual puede ser atribuido a la formación de silicatos ferrosos [15]. La escoria de MR fue de color negro con tono marrón, atribuido a la mayor concentración de hierro. Todas las muestras ensayadas (ME, MA y MR) tuvieron el mismo comportamiento. La colada fue regular debido a que la escoria fue ligeramente viscosa con la formación de un pequeño hilo al final. La escoria a medida que se enfriaba se fragmentaba cerca de la parte superior (ver Figura 4), más no la cercana a la interfase

metal-escoria puesto que se adhirió al botón de plomo. Debido a que la escoria estuvo fuertemente adherida al botón de plomo, la separación de las fases metal-escoria no fue simple, lo cual puede atribuirse a la presencia de alúmina y anhídrido bórico que en escorias ácidas y sin la adición de un fundente adecuado para la alúmina (cal o fluoruro de calcio) causa que la escoria se adhiera al botón de plomo [15]. La forma del botón de plomo fue completamente cónica, lo que indica una escoria de viscosidad adecuada. Se observaron pérdidas metálicas en la escoria especialmente en la interfase metal-escoria, producto de la adherencia de la escoria al metal (ver Figura 5).

Figura 4. Escoria de ME (a), MA (b) y MR (c) del ensayo con carga fundente básica, después de la colada y antes de la separación de fases.

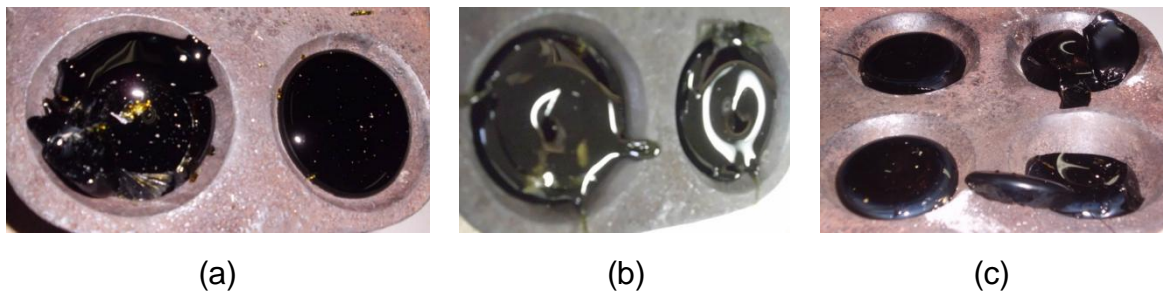
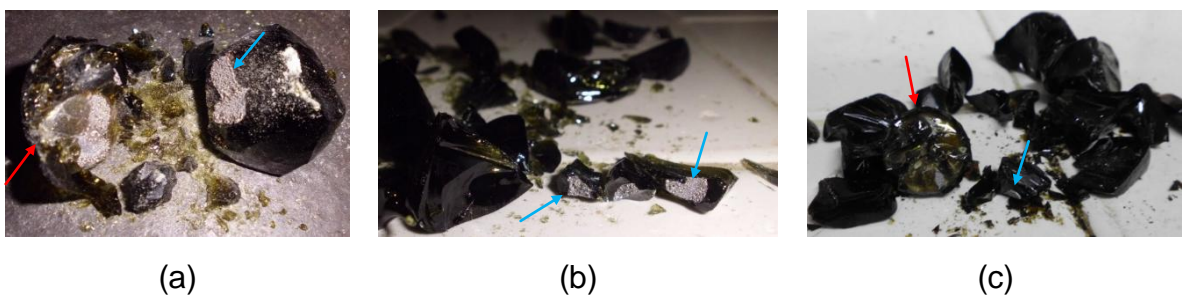


Figura 5. Escoria de ME (a), MA (b) y MR (c) del ensayo con carga fundente básica, durante la separación de fases. Las flechas rojas señalan el botón de plomo y las flechas azules indican las pérdidas metálicas por separación.



➤ **Carga sin exceso de litargirio.** En esta carga se tuvieron en cuenta los componentes básicos de las muestras. La carga sin exceso de litargirio para cada una de las muestras minerales se reporta en la Tabla 14. La determinación de las cantidades de carbonato de sodio, litargirio, harina y bórax se realizó de manera similar a la carga básica. La diferencia entre la carga sin exceso de litargirio y la carga básica, es que en la carga sin exceso de litargirio se agrega cal como fundente de la alúmina y también se adiciona sílice para la escorificación de los componentes básicos de mayor concentración. Todos los componentes, a excepción del bórax, se equilibraron para la formación de un bisilicato. La Tabla 14 destaca que en la muestra ME y MA la adición de sílice es menor que en MR, esto debido al porcentaje de sílice mayor en estas muestras y a la menor concentración de bases. Puesto que la cantidad de alúmina en las tres muestras fue similar, la cantidad de cal adicionada a cada muestra fue casi la misma.

Tabla 14. Carga fundente sin exceso de litargirio para ME, MA y MR.

REACTIVO	CANTIDAD [g]		
	ME	MA	MR
Carbonato de sodio (Na_2CO_3)	30	30	30
Sílice (SiO_2)	10.6	11.2	16.6
Litargirio (PbO)	35.4	34.8	26.9
Harina (~70% $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$)	2	2	2
Bórax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)	10	10	10
Cal (CaO)	4.5	4.7	4.6

➤ **Comportamiento durante la fusión.** Se obtuvo una escoria en cuanto al color similar a la obtenida con la carga básica. Una escoria de color negro verdoso en las muestras ME y MA, y una escoria de color negro con tono marrón en MR. Todas las muestras ensayadas (ME, MA y MR) tuvieron el mismo comportamiento. La colada fue regular debido a que la escoria obtenida fue bastante viscosa con la formación de un hilo al final (ver Figura

6). La mayor viscosidad de la escoria puede deberse a no considerar el bórax en el equilibrio de componentes, obteniéndose una escoria más ácida que un bisilicato [13]. Se obtuvo un botón completamente deforme, producto de la viscosidad de la escoria, es decir, la viscosidad de la escoria evitó que la fase metálica se depositara adecuadamente. Gracias a la adición de cal, el metal se adhirió poco a la escoria durante la separación de fases; sin embargo se obtuvo una interfase irregular debido a la deformidad del botón. Se observaron pérdidas metálicas en la escoria, las cuales se vieron favorecidas por una incorrecta deposición del metal, (ver Figura 7).

Figura 6. Escoria de ME (a), MA (b) y MR (c) del ensayo con carga fundente sin exceso de litargirio, después de la colada y antes de la separación de fases.

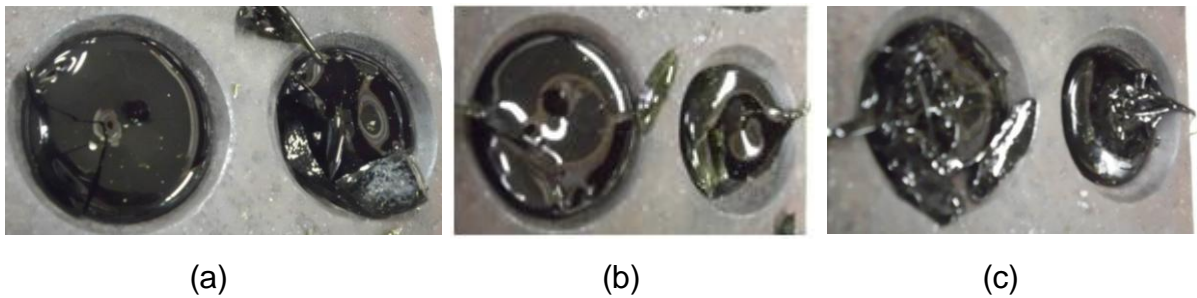
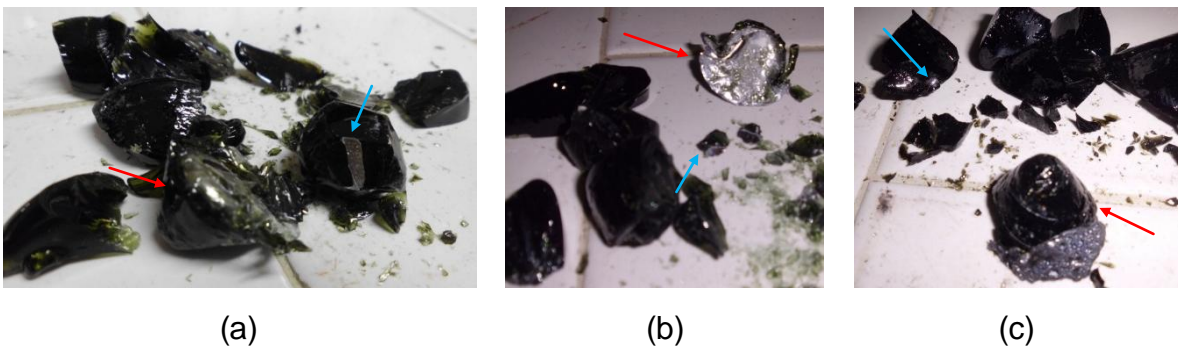


Figura 7. Escoria de ME (a), MA (b) y MR (c) del ensayo con carga fundente sin exceso de litargirio, durante la separación de fases. Las flechas rojas señalan el botón de plomo y las flechas azules indican las pérdidas metálicas por separación.



❖ **Carga con exceso de litargirio.** El cálculo de esta carga se realizó de manera similar a la carga sin exceso de litargirio, teniendo en cuenta los componentes básicos de las muestras. La carga con exceso de litargirio para cada una de las muestras minerales se reporta en la Tabla 15. La diferencia entre la carga sin exceso de litargirio y la carga con exceso de litargirio, es que en la carga con exceso de litargirio se agregan 30 gramos de litargirio para la escoria. Todos los componentes, incluido el bórax, se equilibran para la formación de un bisilicato. La Tabla 15 permite inferir que los fundentes básicos diferentes a la cal, es decir, carbonato de sodio y litargirio, son agregados a las muestras como cantidades constantes a partir de los cuales y de los componentes básicos de las muestras minerales, son calculadas las cantidades requeridas de fundentes ácidos (sílice y bórax). 26.9 gramos de litargirio se destinan a producir el botón metálico y los restantes 30 gramos se destinan a la escorificación.

Tabla 15. Carga fundente con exceso de litargirio para ME, MA y MR.

REACTIVO	CANTIDAD [g]		
	ME	MA	MR
Carbonato de sodio (Na ₂ CO ₃)	30	30	30
Sílice (SiO ₂)	11	11.5	16.5
Litargirio (PbO)	56.9	56.9	56.9
Harina (~70% C ₆ H ₁₀ O ₅)	2	2	2
Bórax (Na ₂ B ₄ O ₇ *10H ₂ O)	9.3	9.7	14
Cal (CaO)	4.5	4.7	4.6

➤ **Comportamiento durante la fusión.** Se obtuvo una escoria en cuanto al color similar a las obtenidas anteriormente, con una tonalidad un poco más clara. Una escoria de color negro verdoso en las muestras ME y MA, y una escoria de color negro con tono marrón en MR. La colada fue buena debido a que la escoria obtenida fue bastante fluida con la formación de un pequeño hilo de escoria al final (ver Figura 8). La escoria fue frágil, fragmentándose

fácilmente. La separación de fases fue fácil y mejor que con las cargas anteriores y la interfase metal-escoria fue definida. Se obtuvo un botón completamente cónico y bien formado lo que evidencia una buena fluidez de la escoria como para permitir que la fase metálica se depositara adecuadamente. Las buenas características de la escoria se deben a la formación del silicato de plomo que es más fusible que el silicato de sodio [13, 15]. No se presentaron pérdidas metálicas observables durante la separación de fases, debido a que la escoria opuso poca resistencia a la fragmentación y no se adhirió fuertemente a la fase metálica (ver Figura 9).

Figura 8. Escoria de ME (a), MA (b) y MR (c) del ensayo con carga fundente con exceso de litargirio, después de la colada y antes de la separación de fases.

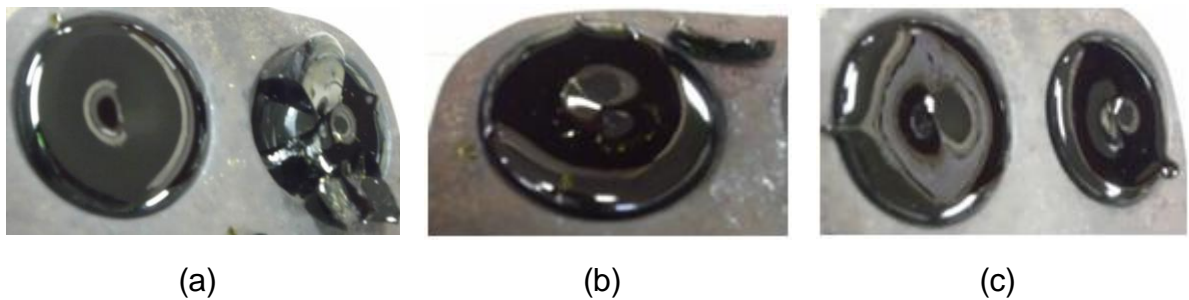
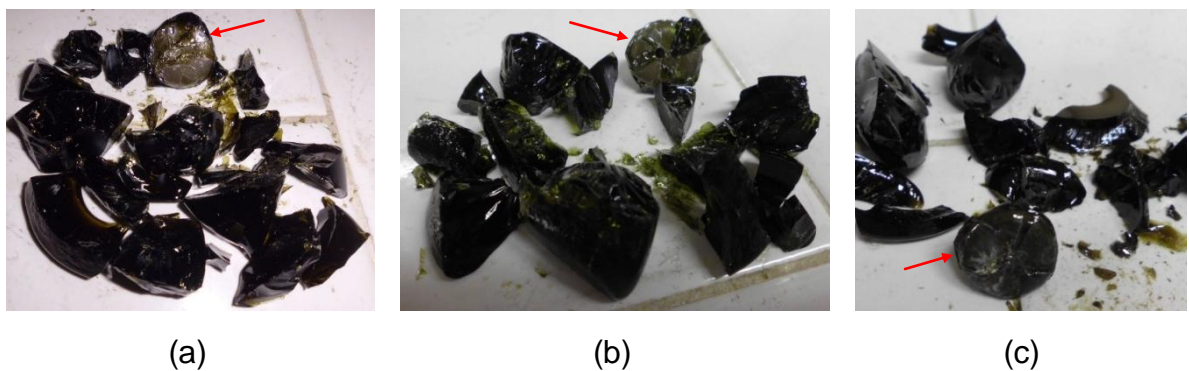


Figura 9. Escoria de ME (a), MA (b) y MR (c) del ensayo con carga fundente con exceso de litargirio, durante la separación de fases. Las flechas rojas señalan el botón de plomo.



➤ **Carga tradicional.** Corresponde a la carga tradicionalmente empleada en el laboratorio de pirometalurgia de la UIS para cualquier tipo de mineral. La carga tradicional se muestra en la Tabla 16. Se destaca que la sílice agregada es baja (1 gramo), lo que permite inferir que el silicato formado es más básico que un bisilicato. 26.9 gramos de litargirio se destinan a producir el botón de plomo y 18.1 gramos se agregan para la formación de la escoria. El gran aporte ácido en la carga fundente lo hace el bórax con los 10 gramos adicionados.

Tabla 16. Carga fundente tradicional.

REACTIVO	CANTIDAD [g]		
	ME	MA	MR
Carbonato de sodio (Na_2CO_3)	35		
Sílice (SiO_2)	1		
Litargirio (PbO)	45		
Harina (~70% $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$)	2		
Bórax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)	10		

➤ **Comportamiento durante la fusión.** Todas las muestras ensayadas (ME, MA y MR) tuvieron el mismo comportamiento. La colada fue buena debido a que la escoria presentó una buena fluidez con la formación de un pequeño hilo de escoria al final (ver Figura 10). La escoria se fragmentó muy poco durante el enfriamiento y se adhirió fuertemente al botón de plomo, lo cual es atribuido a la no adición de un fundente para la alúmina y a la deficiente cantidad de sílice en la carga fundente [15]. Debido a que la escoria estuvo fuertemente adherida al botón de plomo, la separación de las fases metal-escoria no fue simple y las pérdidas metálicas fueron considerables. La forma del botón de plomo fue completamente cónica, lo cual evidenció una buena fluidez de la escoria permitiendo que la fase metálica se depositara adecuadamente (ver Figura 11).

Figura 10. Escoria de ME (a), MA (b) y MR (c) del ensayo con carga fundente tradicional, después de la colada y antes de la separación de fases.

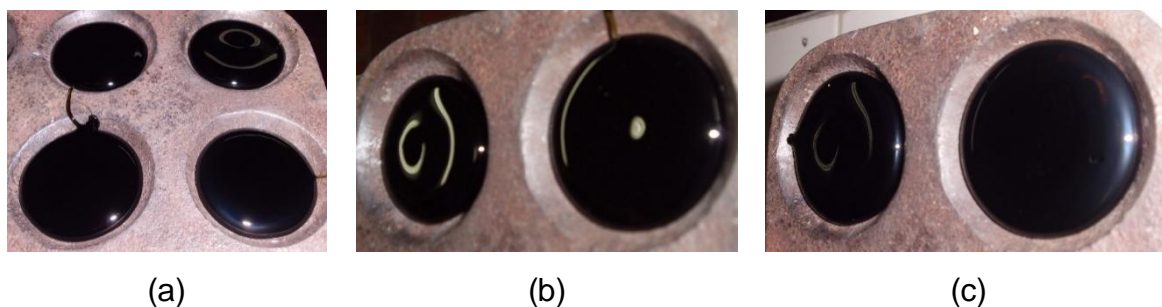
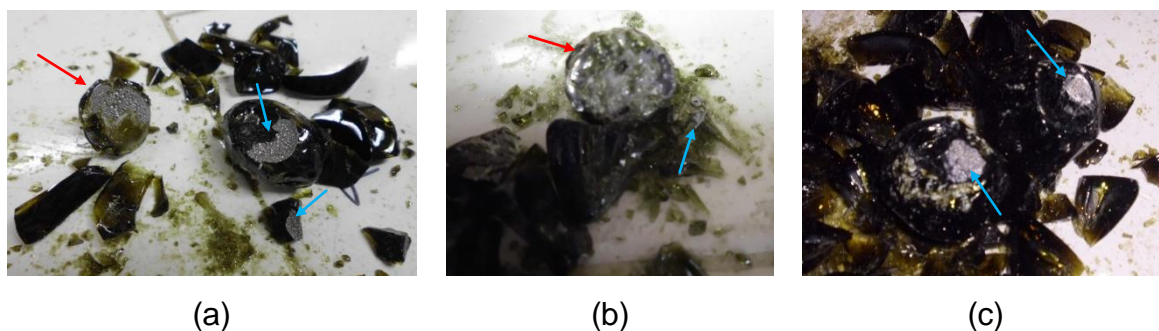


Figura 11. Escoria de ME (a), MA (b) y MR (c) del ensayo con carga fundente tradicional, durante la separación de fases. Las flechas rojas señalan el botón de plomo y las flechas azules indican las pérdidas metálicas por separación.



4.3.2.2 Método de fusión directa. Las cargas fundentes empleadas con este método fueron: 1) carga básica, 2) carga sin exceso de litargirio y 3) carga con exceso de litargirio. Para la ejecución del método de fusión directa se ensayaron muestras de 30 gramos de ME y MA. Dada la similitud en cuanto a la composición química, las muestras ME y MA tuvieron un comportamiento de fusión idéntico.

❖ **Cargas fundentes.** Los fundentes del método de fusión directa se adicionaron en cantidades idénticas a las adicionadas en el método de tostación para una misma carga. El único reactivo dentro de la carga fundente que varió su cantidad fue el agente reductor (harina), la cual disminuyó, puesto que en el método de fusión directa se tuvo en cuenta el P.R. de las muestras. En la Tabla 17

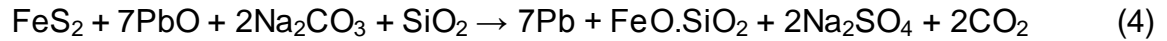
se resumen las cargas fundentes empleadas en el método de fusión directa. La cantidad de harina adicionada fue mayor en las cargas de MA que en las cargas de ME, ya que el P.R. de MA (0.7) fue menor que el de ME (0.8).

Tabla 17. Cargas fundentes empleadas en el método de fusión directa en el ensayo al fuego de muestras ME y MA.

REACTIVO	CARGA BÁSICA		CARGA SIN EXCESO DE PbO		CARGA CON EXCESO DE PbO	
	Cantidad [g]		Cantidad [g]		Cantidad [g]	
	ME	MA	ME	MA	ME	MA
Carbonato de sodio (Na ₂ CO ₃)	30	30	30	30	30	30
Sílice (SiO ₂)	0	0	10.6	11.2	11	11.5
Litargirio (PbO)	35.4	34.8	35.4	34.8	56.9	56.9
Harina (~70% C ₆ H ₁₀ O ₅)	0.1	0.4	0.1	0.4	0.1	0.4
Bórax (Na ₂ B ₄ O ₇ *10H ₂ O)	10	10	10	10	9.3	9.7
Cal (CaO)	0	0	4.5	4.7	4.5	4.7

❖ **Comportamiento durante la fusión.** Al igual que en las fusiones del método de tostación se obtuvo una escoria de color negro verdoso en las muestras ME y MA. Las tres cargas fundentes (básica, sin exceso de PbO y con exceso de PbO) tuvieron un comportamiento durante la fusión muy parecido a sus equivalentes con el método de tostación. Seguidamente en la Tabla 18 se analizan los parámetros evaluados. En todas las cargas del método de fusión directa se formó además de la fase de escoria y la fase metálica, una fase salina que se depositó encima de la escoria. La formación de esta fase se debe a la presencia de azufre (S) en las muestras, que al entrar en contacto con el carbonato de sodio

reacciona produciendo sulfato de sodio, el cual es muy poco soluble en la escoria de silicatos, tal como se muestra en la reacción 4 [13]:



La colada en el método de fusión directa fue más deficiente que en el método de tostación ya que se formó un hilo de escoria que dificultó el final del derrame de la carga fundida en el molde y que produjo una escoria superficial no homogénea. Esta colada más deficiente se debe a una mayor viscosidad de la escoria producida por una escoria más ácida que es obtenida cuando parte del sodio que debería entrar a la escoria formando los bisilicatos, reacciona formando el sulfato (ver Figura 12) [13].

Tabla 18. Parámetros evaluados durante la fusión de las cargas fundentes empleadas en el método de fusión directa.

PARÁMETRO	CARGAS FUNDENTES		
	Básica	Sin exceso de PbO	Con exceso de PbO
Colada	Regular	Muy Regular	Buena
Separación de fases	Muy difícil debido a la adherencia de la escoria al metal	Mejor que con carga básica.	Buena y mejor que con carga sin exceso de PbO
Formación del botón	Buena	Deforme	Buena
Pérdidas visibles en la escoria	En la interfase durante la separación	En la interfase por escoria muy viscosa.	En la escoria, más que en la interfase

Durante la separación de fases, entre la fase de escoria y la fase de metal se evidenció, tras la no eliminación del azufre, la presencia de matte como una pequeña capa ligeramente delgada y quebradiza adherida más al botón que a la escoria (ver Figura 13 (a)). Además, el botón de plomo durante el conformado, al llevarlo a una forma plana (moneda) para su posterior copelación, se tornó

quebradizo, fragmentándose fácilmente y agrietándose en la superficie, tal como se muestra en la Figura 13 (b). La fragilidad de los botones de plomo obtenidos se debe a la presencia de azufre en la fase metálica y la posible formación de matte (FeS y/o PbS), el cual tiene ligera solubilidad en la fase metálica formando una aleación de plomo – sulfuro de plomo [13].

Figura 12. Escoria del método de ensayo al fuego de fusión directa obtenida con la carga básica (a), la carga sin exceso de litargirio (b) y la carga con exceso de litargirio (c), después de la colada y antes de la separación de fases.



Figura 13. Escoria evidenciando formación de matte (flecha roja) después de la separación de fases (a) y botones agrietados después de la conformación con martillo (b), resultantes del método de ensayo al fuego de fusión directa.



4.3.2.3 Tenores de Au y Ag de ME y MA. La Tabla 19 y 20 resume los resultados de tenores de oro y plata de ME y MA, corregidos con tenores en litargirio y

obtenidos mediante la técnica de espectroscopía de absorción atómica (ver Anexo D).

Tabla 19. Tenores de oro y plata de la muestra ME obtenidos mediante los métodos de tostación y de fusión directa.

MÉTODO	CARGA	Au [g/Ton]	Ag [g/Ton]	ERROR Au [%]	ERROR Ag [%]	BOTÓN [g]
Tostación	Básica	5.01	10.11	12.81	0.22	18.54
	Sin exceso de PbO	4.86	11.49	2.89	2.55	19.19
	Con exceso de PbO	6.11	13.94	2.56	8.08	17.70
	Tradicional	3.78	14.88	3.47	8.24	18.66
Fusión directa	Básica	4.78	8.36	7.54	4.12	19.84
	Sin exceso de PbO	5.45	13.90	13.24	5.43	15.49
	Con exceso de PbO	5.08	14.23	14.58	2.38	25.51

Para seleccionar la mejor carga a partir de los tenores, se tuvo en cuenta principalmente el tenor de Au, puesto que el método de ensayo al fuego es más selectivo para Au que para Ag. En la Tabla 19 y 20 se observa que los métodos-cargas de mejor y peor tenor de oro en ME y MA fueron los mismos. El mayor tenor de oro de ME y MA se obtuvo con el método de tostación y carga con exceso de litargirio y el menor tenor de oro se obtuvo con el método de tostación y carga tradicional, resultados que concuerdan con el comportamiento de fusión de esas cargas y las pérdidas observadas. Los resultados de fusión con las diferentes cargas mostraron que los tamaños de los botones de plomo fueron más pequeños que los esperados, alrededor de 5 gramos, ya que la escoria obtenida en los ensayos preliminares de P.R. de la harina y de P.R. de los minerales fue menos

ácida que la escoria de los ensayos de las muestras [13]; sin embargo los resultados estuvieron por encima del límite mínimo permisible de 15 gramos.

Tabla 20. Tenores de oro y plata de la muestra MA obtenidos mediante los métodos de tostación y de fusión directa.

MÉTODO	CARGA	Au [g/Ton]	Ag [g/Ton]	ERROR Au [%]	ERROR Ag [%]	BOTÓN [g]
Tostación	Básica	1.24	17.79	7.36	6.61	20.33
	Sin exceso de PbO	1.20	16.69	4.07	3.86	22.35
	Con exceso de PbO	2.01	15.49	0.43	2.09	26.32
	Tradicional	1.18	15.09	1.13	2.49	38.17
Fusión directa	Básica	1.32	19.10	6.04	1.13	22.46
	Sin exceso de PbO	1.30	17.54	8.44	2.84	20.45
	Con exceso de PbO	1.30	21.62	3.15	2.41	30.14

4.3.3 Ensayo al fuego de minerales con exceso de poder reductor (P.R.). MR fue la única muestra con exceso de P.R. El ensayo al fuego de minerales con exceso de poder reductor (P.R.) se realizó empleando los siguientes métodos: 1) Litargirio-Nitro y 2) Soda-Hierro.

4.3.3.1 Método de Litargirio-Nitro. Este es un método que se desarrolla en una sola etapa (fusión).

❖ **Carga fundente.** El método litargirio-nitro emplea una carga fundente para minerales relativamente libres de cobre, níquel o telurio (monosilicato) y otra carga fundente para minerales altos en estos elementos (subsilicato) [13]. MR se clasificó como un mineral “relativamente libre de cobre, níquel o telurio”. En la Tabla 21 se muestra la carga fundente utilizada en la fusión con el método litargirio-nitro.

❖ **Comportamiento durante la fusión.** Al igual que en las fusiones anteriores de MR con otros métodos, se obtuvo una escoria de color negro con una tonalidad marrón. Aparte de la fase metálica y de la fase de escoria, se formó una considerable fase salina que se situó encima de la escoria (ver Figura 14). La formación de la fase salina, al igual que en el método de fusión directa, se debe a la presencia de azufre (S), el cual reacciona con el carbonato de sodio produciendo sulfato de sodio y con el óxido de potasio (K₂O) produciendo sulfato de potasio (ver reacción 5) [13].

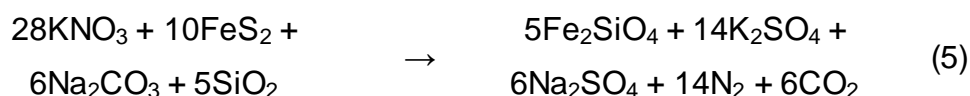


Tabla 21. Carga fundente empleada en la fusión con el método litargirio-nitro.

REACTIVO	CANTIDAD [g]
	MR
Carbonato de sodio (Na ₂ CO ₃)	31.3
Sílice (SiO ₂)	6.5
Litargirio (PbO)	86.9
Nitro (KNO ₃)	5.2
Bórax (Na ₂ B ₄ O ₇ *10H ₂ O)	7.9

Figura 14. Escoria de MR obtenida del ensayo con el método de litargirio-nitro, después de la colada y antes de la separación de fases.



La colada fue buena debido a que la escoria presentó una buena fluidez, lo que permitió un derrame continuo de la masa fundida sin la formación de un hilo al final (ver Figura 14). Se obtuvo una escoria frágil, que no se adhirió fuertemente al botón de plomo y que permitió una separación de fases metal-escoria simple, atribuyéndose esto al exceso de litargirio en la carga. La forma del botón de plomo fue completamente cónica, lo que indica que la viscosidad de la escoria fue adecuada, permitiendo una buena deposición del metal. No se observaron pérdidas metálicas en la escoria. La fluidez de la escoria fue un factor que favoreció la poca evidencia visual de pérdidas metálicas.

4.3.3.2 Método de Soda-Hierro. Igual que el método “Litargirio-Nitro”, el método “Soda-Hierro” es un método que se desarrolla en una sola etapa (fusión).

❖ **Carga fundente.** En este método la cantidad de muestra mineral ensayada (MR) fue de 15 gramos, ya que si se usan cantidades mayores se requieren cantidades excesivas de reactivos fundentes. En esta investigación el exceso de P.R. fue aportado por clavos de hierro. En la Tabla 22 se muestra la carga fundente resultante para la fusión con el método soda-hierro.

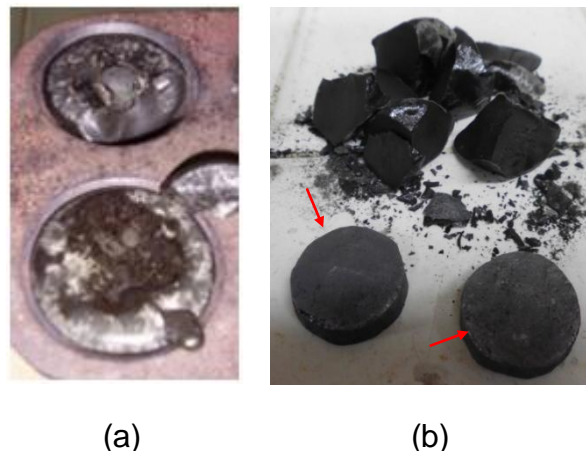
Tabla 22. Carga fundente empleada en la fusión con el método soda-hierro.

REACTIVO	CANTIDAD [g]
	MR
Carbonato de sodio (Na_2CO_3)	45
Sílice (SiO_2)	2.3
Litargirio (PbO)	33
Clavos de hierro (Fe)	3.9
Bórax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)	11.3

❖ **Comportamiento durante la fusión.** Como era de esperarse la escoria obtenida por este método fue muy diferente a las anteriores. La escoria tuvo un

color negro, resultante de la alta concentración de hierro y de la disolución del sulfuro ferroso en la escoria. La colada fue buena ya que la escoria presentó una buena fluidez, lo que permitió un derrame continuo de la masa fundida sin la formación de un hilo al final (ver Figura 15.a). Se obtuvo una escoria que no se adhirió fuertemente al botón de plomo, facilitando la separación de las fases metal-escoria. La forma del botón de plomo fue completamente cónica, lo que indica que la viscosidad de la escoria fue adecuada. No se observaron pérdidas metálicas en la escoria; sin embargo, al estar la escoria compuesta de sulfuro ferroso es muy probable la existencia de pérdidas no visibles de los metales preciosos.

Figura 15. Escoria de MR obtenida del ensayo con el método de soda-hierro después de la colada: antes de la separación de fases (a) y después de la separación de fases (b). Las flechas rojas señalan los botones conformados.



4.3.3.3 Tenores de Au y Ag de MR. La Tabla 23 resume los tenores de oro y plata de MR, corregidos con tenores en litargirio y obtenidos con los diferentes métodos de ensayo al fuego evaluados. En la Tabla 23 se observa que el mayor tenor de oro en MR se obtuvo con el método de tostación y carga con exceso de litargirio y que el menor tenor de oro se obtuvo con el método de soda-hierro, resultado esperado para el método de tostación y carga con exceso de PbO, pero

no esperado para el método de soda-hierro ya que en ambos métodos no se observaron pérdidas considerables durante la fusión.

Tabla 23. Tenores de oro y plata de la muestra MR obtenidos mediante los métodos de tostación, litargirio-nitro y soda-hierro.

MÉTODO	CARGA	Au [g/Ton]	Ag [g/Ton]	ERROR Au [%]	ERROR Ag [%]	BOTÓN [g]
Tostación	Básica	8.61	16.07	6.36	0.71	18.7821
	Sin exceso de PbO	9.36	15.90	9.87	1.59	16.1869
	Con exceso de PbO	9.58	21.09	3.44	6.68	25.9914
	Tradicional	8.22	22.12	2.21	4.92	25.7251
Litargirio-Nitro	Calculada	8.59	19.51	2.14	4.31	32.733
Soda-Hierro	Calculada	8.16	20.62	1.99	2.23	27.1692

4.3.4 Determinación de pérdidas en el ensayo al fuego. Las pérdidas primeramente se evaluaron en conjunto (fusión + copelación) y posteriormente se evaluaron las pérdidas teóricas de plata.

4.3.4.1 Pérdidas durante fusión y copelación. Para evaluar las pérdidas en ME se seleccionaron las siguientes cargas del método de tostación: 1) carga con exceso de PbO y 2) carga tradicional, las cuales arrojaron el tenor más alto y más bajo de Au de la muestra ME. Para evaluar las pérdidas de MA se seleccionaron los siguientes métodos y cargas: 1) método de tostación y carga con exceso de PbO, 2) método de fusión directa y carga básica, 3) método de fusión directa sin exceso de PbO, y 4) método de fusión directa y carga con exceso de PbO, los cuales arrojaron los tenores de oro más altos de la muestra MA. Finalmente, para evaluar las pérdidas en MR se seleccionaron los siguientes métodos y cargas: 1) método de tostación y carga con exceso de PbO y 2) método de soda-hierro, los

cuales tuvieron el mejor comportamiento durante la fusión de MR. En la Tabla 24 se muestran los resultados de las pérdidas de Au y Ag de las muestras ME, MA y MR de cada uno de los métodos y cargas considerados.

Tabla 24. Resultados de pérdidas de Au y Ag durante fusión y copelación de las muestras ME, MA y MR.

MUESTRA	MÉTODO	CARGA	Au [g/Ton]	Ag [g/Ton]	Pérdidas Au [%]	Pérdidas Ag [%]
ME	Tostación	Con exceso de PbO	6.11	13.94	3.63	28.49
		Tradicional	3.78	14.88	3.82	25.47
MA	Tostación	Con exceso de PbO	2.01	15.49	0.44	23.93
	Fusión directa	Básica	1.32	19.10	11.48	20.66
		Sin exceso de PbO	1.30	17.54	16.68	25.70
		Con exceso de PbO	1.30	21.62	1.56	21.53
MR	Tostación	Con exceso de PbO	9.58	21.09	3.43	17.11
	Soda-Hierro	Calculada	8.16	20.62	1.09	20.97

En la Tabla 24 se observa que para ME el menor porcentajes de pérdidas de Au se obtuvo con el método de tostación y carga con exceso de PbO, el cual tuvo el mejor comportamiento de fusión; no obstante la pérdida de Au con el método de tostación y carga tradicional fue ligeramente mayor. La menor pérdida de Au en MA se produjo también con el método de tostación y carga con exceso de PbO, mientras que la pérdida de Au con el método de fusión directa y carga con exceso de PbO fue un poco mayor. Ambos métodos lograron una fusión de buen comportamiento, y esta es la razón por la cual se obtuvieron las menores pérdidas de Au. Finalmente, para MR la pérdida de Au fue baja en ambos métodos evaluados (método de tostación y carga con exceso de litargirio y método de soda-

hierro), siendo menor en el método de soda-hierro. Teniendo en cuenta además que ambos métodos tuvieron un buen comportamiento de fusión, se puede deducir que estos son adecuados para el ensayo al fuego de minerales con exceso de P.R.

4.3.4.2 Pérdidas teóricas de Ag en copelación. Las pérdidas teóricas de Ag en copelación se determinaron únicamente para el método de tostación y carga con exceso de litargirio, dado que fue la carga de mejor comportamiento en la fusión. En la Figura 16 se muestra la curva experimental paralela a la curva de Sharwood mediante la cual se calculan las pérdidas teóricas de Ag y en la Tabla 25 se recopilan los resultados. A partir de la tabla 25 se concluye que las pérdidas en la fusión fueron menores en todas las muestras en comparación con las pérdidas en la etapa de copelación. Las pérdidas metálicas de fusión seleccionadas para su caracterización composicional fueron las generadas en los siguientes métodos-cargas (entre paréntesis se indica la muestra): tostación y carga básica (ME), tostación y carga tradicional (MA) y tostación y carga con exceso de litargirio (MR).

Figura 16. Curva experimental paralela a la curva de Sharwood de ME, MA y MR con el método de tostación y carga con exceso de litargirio.

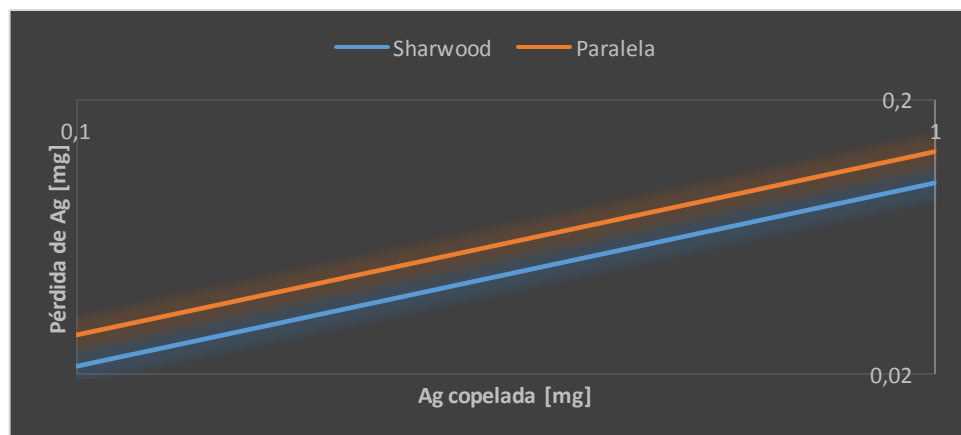
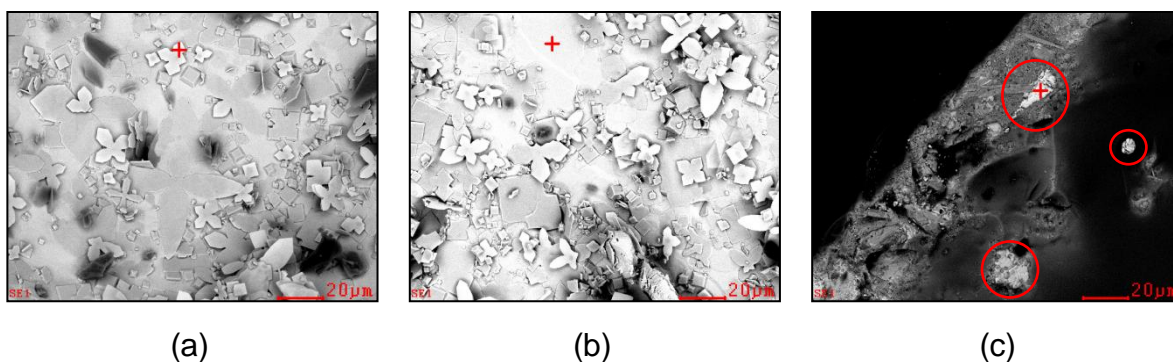


Tabla 25. Resultados de pérdidas teóricas de plata obtenidos de la Curva de Sharwood para ME, MA y MR, con el método de tostación y carga con exceso de PbO.

MUESTRA	PERLA DE Ag [mg]	PÉRDIDA DE Ag EN COPELACIÓN [mg]	PÉRDIDA DE Ag EN COPELACIÓN [%]	PÉRDIDA DE PLATA EN FUSIÓN [%]
ME	0.4182	0.073	14.806	13.68
MA	0.4647	0.078	14.368	9.56
MR	0.6327	0.096	13.148	3.96

En la Figura 17 se presentan las micrografías de SEM, a 2000 aumentos, de las pérdidas de fusión seleccionadas. En las Figuras 17 (a) y 17 (b) se observa sólo una fase metálica (Pb + impurezas), mientras que en la Figura 17 (c) se observa una menor cantidad de fase metálica (círculos rojos) dentro de una matriz de escoria. Vale aclarar que la fase metálica era visible macroscópicamente en ME y MA, pero no en MR, la cual solamente se hizo visible a altos aumentos. El signo más en rojo indica los puntos del análisis EDS, cuyos resultados se resumen en la Tabla 26. Los resultados de EDS no confirmaron la presencia de metales preciosos en las pérdidas metálicas, lo que puede deberse a una concentración demasiado baja de estos metales en la matriz de plomo.

Figura 17. Micrografías SEM de pérdidas metálicas en ME (a), MA (b) y MR (c).



Fuente: Microscopio electrónico de barrido QUANTA FEG 650.

Tabla 26. Resultados de EDS de pérdidas en ME (a), MA (b) y MR (c).

Elemento	ME	MA	MR
Pb	83.53	92.44	82.34
O	9.88	4.81	6.32
C	2.51	1.02	1.26
Na	2.15	0.95	3.09
Si	1.39	0.79	3.41

4.3.5 Protocolo para el análisis de oro y plata en minerales colombianos. En la Figura 18 se ilustra el protocolo diseñado para la determinación de Au y Ag en minerales colombianos de acuerdo a su naturaleza mediante el método de ensayo al fuego.

Figura 18. Protocolo para el análisis de oro y plata en minerales colombianos mediante el método de ensayo al fuego.

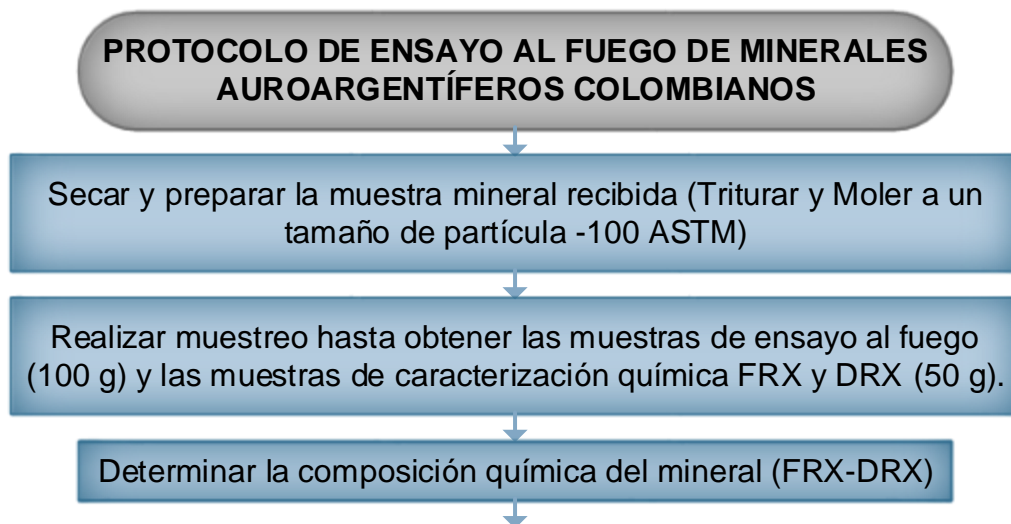
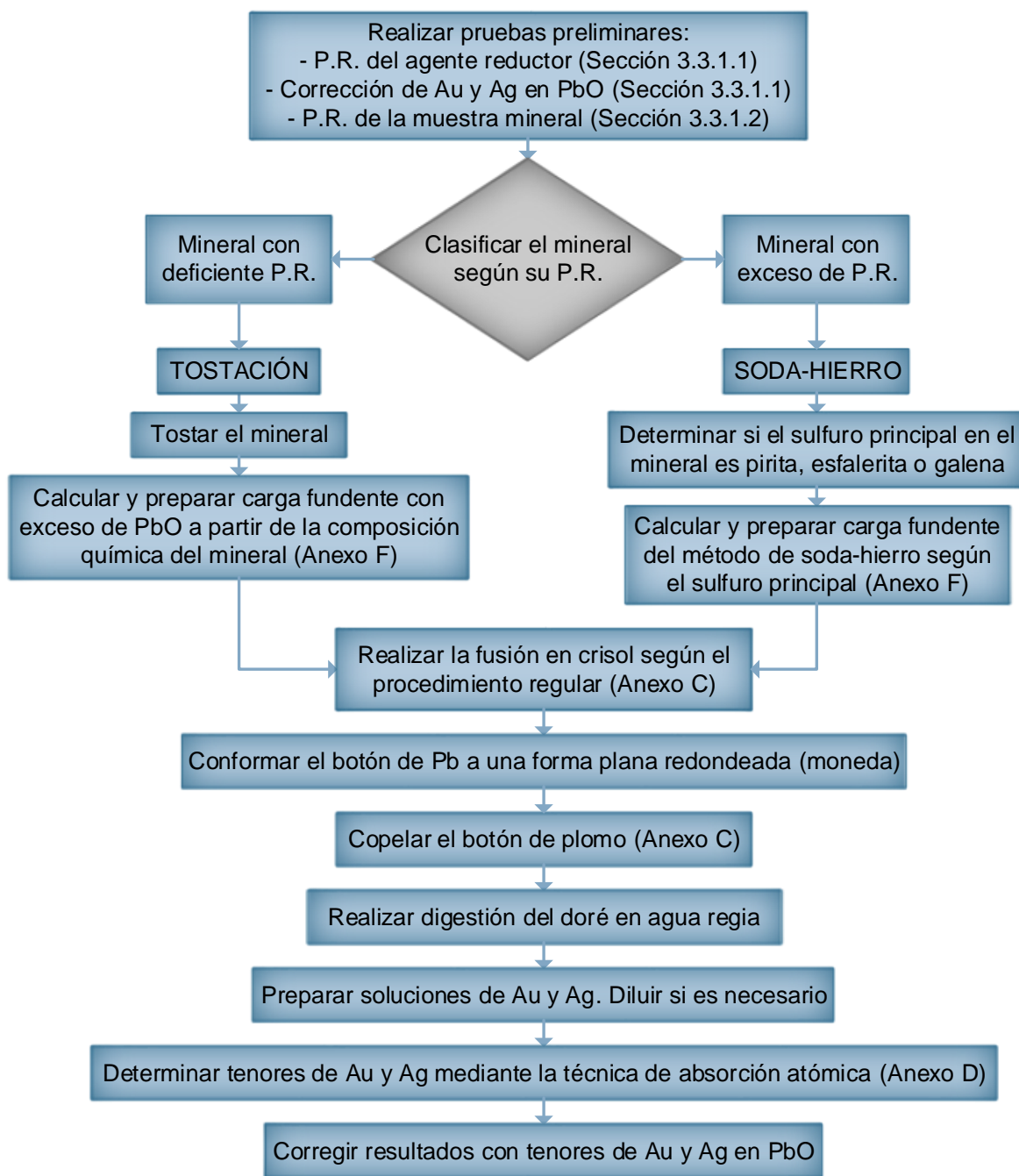


Figura 18. (Continuación).



El protocolo fue diseñado seleccionando los métodos de mejores resultados en la experimentación para cada tipo de mineral según su P.R. En caso de no conocerse la composición química y mineralógica de la muestra: en el método de tostación emplear la carga fundente del mineral con mayor contenido de SiO_2 en esta investigación, con el fin de obtener un silicato de menor acidez y en el método de soda-hierro emplear la carga fundente de MR. En caso de no disponer de la técnica de espectroscopía de absorción atómica, realizar el procedimiento de separación con ácido nítrico.

5. CONCLUSIONES

- ❖ La hoja de cálculo demostró ser una herramienta que agiliza y facilita la determinación de las cargas fundentes para el ensayo al fuego de los minerales colombianos.
- ❖ Se comprobó que no todos los métodos y cargas fundentes recomendados en la literatura para el desarrollo del ensayo al fuego son adecuados, ya que pueden producir escorias viscosas, fases indeseables, botones frágiles y mayores pérdidas.
- ❖ Teniendo en cuenta los parámetros evaluados, los métodos que mostraron mayor eficiencia fueron:
 - ✓ El método de tostación con exceso de PbO para el ensayo de minerales con deficiente poder reductor (P.R), debido a que presentó mejor comportamiento durante la fusión, pérdidas relativamente bajas y tenores de oro y plata mayores frente al método de fusión directa.
 - ✓ El método de soda-hierro para el ensayo de minerales con exceso de P.R., puesto que arrojó pérdidas más bajas en comparación al método litargirio-nitro y además no requiere pretratamiento como el método de tostación y carga fundente con exceso de PbO, lo cual reduce tiempo y costos operativos.
- ❖ Se evidenció que el método de fusión directa no es adecuado para el ensayo de minerales con deficiente P.R., debido a la dificultad de la separación de fases producida por la alta viscosidad en la colada, formación de capa salina y botones frágiles, a pesar de que los sulfuros y arseniuros se encontraron en concentraciones mínimas.

6. RECOMENDACIONES

- ❖ Realizar un estudio de minerales de bajo o nulo contenido de alúmina que se encuentren en el país, así como del efecto de este componente durante la etapa de fusión.
- ❖ Estudiar el efecto que causa el alto contenido de litargirio en la carga fundente respecto a las pérdidas de plata durante la etapa de fusión.
- ❖ Estudiar el efecto de los distintos métodos de muestreo sobre la repetibilidad de los resultados de tenores de Au y Ag obtenidos mediante ensayo al fuego.

BIBLIOGRAFÍA

[1] ALS MINERALS. Technical note: Fire assaying [en línea]. <www.alsglobal.com>

[2] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard practice for fire assay corrections in analysis of metal bearing ores, concentrates, and related metallurgical materials by silver determination in slags and cupels. West Conshohocken: ASTM, 2013. 3 p. (ASTM E2295-13).

[3] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard practice for proof silver corrections in metal bearing ores, concentrates, and related materials by fire assay gravimetry. West Conshohocken: ASTM, 2003. 2 p. (ASTM E2294-03).

[4] BALCERZAK, Maria. Sample digestion methods for the determination of traces of precious metals by spectrometric techniques. Poland, Department of Analytical Chemistry, Warsaw University of Technology, 2002, available online at www.quimlab.com.br

[5] BATALHA, F., DE FREITAS, C., CORREA, E., YOSHIDA, M., GOUVEA, C. Rendering wastes obtained from gold analysis by the lead-fusion fire-assay method non-hazardous. En: Journal of Environmental Management [Base de datos en línea]. Vol. 110 (2012); p. 110-115 [citado en 13 de noviembre de 2013] Disponible en ScienceDirect

[6] BATTAINI, P., BEMPORAD, E., DE FELICIS, D. The fire assay reloaded. En: Gold Bulletin [Base de datos en línea] (2013); [citado en 13 de noviembre de 2013] Disponible en SpringerLink

[7] BEAMISH, F. A critical review of methods of isolating and separating the noble metals: chromatography, precipitation and fire assay. En: Talanta [Base de datos

en línea]. Vol. 14, No. 10 (1967); p. 1133-1149 [citado en 13 de noviembre de 2013] Disponible en ScienceDirect

[8] BEAMISH, F., VAN LOON, J. LEWIS, C. Analysis of noble metals: Overview and selected methods. New York: Academic Press, INC, 1977. 327 p.

[9] BLYTH, K., PHILLIPS, D., VAN BRONSWIJK, W. Analysis of gold ores by fire assay. En: Journal of Chemical Education. No 81 (Dic., 2004); p. 1780-1782.

[10] BUGBEE, Edward. A textbook of fire assaying. 1 edition. New York: John Wiley & Sons, 1922. 254 p.

[11] CAPORALI, S., BELLANDI, S., INNOCENTI, M., LOPILATO, O., ROMUALDI, L., PEZZATINI, G. Determination of gold in alloys via potentiometric titration; an alternative to the fire assay. En: Gold Bulletin [Base de datos en línea]. Vol. 43, No. 2 (2010); p. 122-130 [citado en 13 de noviembre de 2013] Disponible en EBSCO HOST Research Databases.

[12] CASSAGNE, P., LOHRI, P., TULLER, Y. Optimization of the fire assay analytical conditions for gold determination in industrial environment. En: LBMA assaying & refining seminar (4: 2011: London). Memorias del IV LBMA assaying & refining seminar. London: LBMA, 2011. p. 1-12.

[13] CUTLER, O., DIETRICH, F. Fire Assaying. New York: McGraw-Hill, 1940. 277 p.

[14] DE LA CRUZ, Carlos. Consideraciones prácticas y estadísticas relacionadas a la evaluación de un sistema de muestreo y separación de muestras para minerales auríferos en volcán CIA Minera SAC U.E.A de Pasco [en línea]. <<http:// analisisdeoro.blogspot.com>> [citado en 20 de enero de 2014]

[15] DURÁN, Antonio. Conferencias sobre ensayo al fuego. Medellín: UNAL, 1958.

- [16] EVERETT, G., MATTHEY, J. Fire assay. En: WORSFOLD, Paul *et al.* Encyclopedia of Analytical Science. 2 edition. San Diego: Elsevier Academic, 2005. p. 17-24.
- [17] HAFFTY, J., RILEY, L., GOSS, W. A manual on fire assaying and determination of the noble metals in geological materials. En: Geological Survey. Bulletin 1445 (1977); 58 p.
- [18] HOFFMAN, E., CLARK, J., YEAGER, J. Gold analysis: Fire assaying and alternative methods. Canada, Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, 1999, available online at analyticalchem.community.uaf.edu
- [19] LÓPEZ, María. Determinación de oro y plata. Bucaramanga: GIMBA, 1998.
- [20] LOZANO, H., PULIDO, O. Recursos minerales de Colombia: Oro. En: Ingeominas. Pub. Geol. Esp. No. 1. Bogotá: 1987. p. 3-25.
- [21] MCINTOSH, K., AUER, D., KOCH, K., EKSTEEN, J. Integrating pyrometallurgy and robotic systems engineering: fully automated fire assay laboratory for rapid PGE analysis. En: Minerals Engineering [Base de datos en línea]. Vol. 19 (2006); p. 219-231 [citado en 13 de noviembre de 2013] Disponible en ScienceDirect
- [22] PETROVIC, N., BUDELAN, D., COKIC, S., NESIC, B. The Determination of the content of gold and silver in geological samples. Yugoslavia, Copper institute, 2000.
- [23] SINGH, Nahar. A rugged, precise and accurate new gravimetry method for the determination of gold: an alternative to fire assay method. En: SpringerPlus. Vol. 1 (Ago., 2012) <www.springerplus.com/content/1/1/14> [citado en 13 de noviembre de 2013]

[24] SHVETSOV, V., PAKHOMOVA, V., ADEL'SHINA, N., BELAVINA, O. Improvement of the operational control of internal precision of fire assay results for geological samples of gold-bearing ores. En: Inorganic Materials [Base de datos en línea]. Vol. 46, No. 15 (2010); p. 1712-1714 [citado en 13 de noviembre de 2013] Disponible en EBSCO HOST Research Databases.

[25] SOTO, Agustín. Estudio estadístico para la validación del muestreo geoquímico en perforaciones de producción, mina aurífera Arenal, Minas de Corrales, Rivera, Uruguay. Montevideo, 2009, 64 p. Trabajo de grado (Licenciado en Geología). Universidad de la Republica. Facultad de Ciencias. Licenciatura en Geología.

[26] SUNDER, P. V. Comparison of different extraction methods to determine gold in geological samples. India, National Geophysical Research Institute, 2005, available online at nopr.niscair.res.in

[27] TURAN, A., YUCEL, O. The effect of iron and oxidizing flux addition on the fire assay of low grade pyritic refractory gold ores. En: Journal of Mining and Metallurgy [Base de datos en línea]. Vol. 47, No. 2 (2011); p. 219-227 [citado en 13 de noviembre de 2013] Disponible en EBSCO HOST Research Databases.

[28] WALL, S., CHOW, A. The determination of losses in the fire assay of gold. Part I: cupellation and parting losses. En: Analytica Chimica Acta [Base de datos en línea]. Vol. 69 (1974); p. 439-450 [citado en 13 de noviembre de 2013] Disponible en ScienceDirect

[29] WALL, S., CHOW, A. The determination of losses in the fire assay of gold. Part II: losses in the complete assay and application of optimal procedures. En: Analytica Chimica Acta [Base de datos en línea]. Vol. 70 (1974); p. 425-438 [citado en 13 de noviembre de 2013] Disponible en ScienceDirect

ANEXOS

ANEXO A. REACTIVOS Y EQUIPOS UTILIZADOS

❖ Equipos y materiales

EQUIPO/MATERIAL	APLICACIÓN
Balanza analítica Mettler Toledo AB204	Pesaje de reactivos y muestras minerales
Horno mufla	Tostación, fundición y copelación
Extractor de gases marca IFV Industrias	Extracción de gases de tostación, ensayo al fuego y ataque químico
Estufa eléctrica marca Hebrus	Secado de muestras minerales y copelas
Plancha de calentamiento marca AREC	Ataque químico
Clasificador Ro-Tap	Tamizaje de minerales
Espectrofotómetro de absorción atómica Buck Scientific modelo 210 VGP	Análisis de Au y Ag
Destilador de agua	Obtención de agua destilada
Molino de bolas Denver Joy	Pulverización de minerales
Serie de tamices ASTM	Tamizaje de minerales
Molino de anillos NAEF modelo R/70-3	Pulverización de minerales
Molino de disco	Pulverización de minerales
Trituradora de quijada	Trituración de minerales
Crisoles de arcilla	Fusión de minerales
Lingotera	Colada de ensayo al fuego
Micropipeta marca Thermo	Dilución de soluciones
Discos de arcilla	Tostación de minerales
Copeladora	Fabricación de copelas
Pinzas de ensayo al fuego	Manipulación de crisoles, copelas y discos de arcilla
Implementos de seguridad en ensayo al fuego	Protección personal en ensayo al fuego
Material de cristal de laboratorio	Análisis químico de Au y Ag por absorción atómica

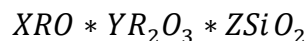
❖ **Reactivos empleados**

REACTIVO	FÓRMULA QUÍMICA	ESPECIFICACIONES
Litargirio	PbO	SUQUÍN-99.95%
Carbonato de sodio	Na ₂ CO ₃	SUQUÍN- grado comercial
Sílice	SiO ₂	Lab. Fundición UIS
Harina de trigo	~70% C ₆ H ₁₀ O ₅	Haz de oros
Bórax	Na ₂ B ₄ O ₇ *10H ₂ O	20Mule-Team
Cal viva	CaO	Grado comercial
Nitrato de potasio	KNO ₃	Panreac
Clavos de hierro	Fe	Grado comercial
Ácido clorhídrico	HCl	Emsure 37%
Ácido Nítrico	HNO ₃	Panreac 65%
Cemento	60-67% CaO	Grado comercial
Ceniza de hueso	67-85% Ca ₃ (PO ₄) ₂	Grado comercial
Plata analítica	Ag	Pureza: 99.99%
Plomo analítico	Pb	Pureza: 99.99%

ANEXO B. EQUILIBRIO DE COMPONENTES BÁSICOS Y ÁCIDOS

❖ **Equilibrio de componentes básicos y ácidos:** Se requiere conocer la composición química del mineral. El procedimiento es el siguiente:

- 1) Determinar el número de moléculas de cada componente en 100 partes de mineral, dividiendo el porcentaje del componente por su peso molecular correspondiente.
- 2) Hacer el número de moléculas menor, igual a la unidad, aplicando una regla de tres, con el fin de trabajar con enteros y/o evitar números muy pequeños.
- 3) Determinar el número de moléculas de óxidos básicos de metales monovalentes y divalentes [RO] o [R₂O], el número de moléculas de óxidos básicos trivalentes [R₂O₃] y el número de moléculas de SiO₂.
- 4) Escribir la fórmula racional del mineral como sigue:



- 5) Determinar el tipo de mineral según el número de oxígenos presentes en la parte básica y en la parte ácida:

Clasificación de mineral	Relación
Básico	$M_b > M_a$
Neutro	$M_b = M_a$
Ácido	$M_b < M_a$

Donde:

M_b = Número de oxígenos en la parte básica.

M_a = Número de oxígenos en la parte ácida.

También es posible clasificar el mineral según la clasificación de silicatos.

Fuente: DURÁN, Antonio. Conferencias sobre ensayo al fuego. 1958.

ANEXO C. PROCEDIMIENTOS DE FUSIÓN, COPELACIÓN Y SEPARACIÓN

❖ Procedimiento de fusión de ensayo al fuego.

- 1) Calcular los fundentes según el tipo de mineral y método de ensayo al fuego a emplear.
- 2) Definir el tipo de crisol que debe usarse en relación con el volumen y el peso de la carga calculada.
- 3) Pesar los reactivos fundentes y mezclar bien, adicionando el agente reductor. Agregar la carga en el crisol.
- 4) Cargar los crisoles al horno a una temperatura inicial no mayor que 1050 °C (en el método de soda-hierro la temperatura inicial deberá ser 650 °C). Al ingresar los crisoles y carga la temperatura disminuye.
- 5) Incrementar la temperatura hasta 1000 °C y mantener hasta verificar que la fusión ha ocurrido (aproximadamente 25 – 30 minutos).
- 6) Colar en lingotera, previamente removiendo el crisol y ligeramente golpeándolo hacia abajo contra una superficie sólida.
- 7) Separar el botón de plomo de la escoria.
- 8) Registrar datos u observaciones características de la etapa: apariencia de las escorias, separación de fases metal-escoria y apariencia del botón. Pesar el botón resultante.

❖ Procedimiento de copelación.

- 1) Calentar la mufla a 900 °C.
- 2) Introducir las copelas a la mufla y mantener por 10 minutos (precalentamiento).
- 3) Ubicar los botones en las copelas y cerrar la mufla.
- 4) Mantener a una temperatura de 900 °C, hasta que se observe que la copela ha secado.
- 5) Retirar la copela de la mufla y pesar la perla resultante (doré).

❖ **Procedimiento de separación.**

- 1) Introducir el botón laminado en el recipiente de separación.
- 2) Agregar entre 30 a 60 ml de HNO_3 ($\rho = 1.06$) preparado a partir de la relación en volumen de HNO_3 : H_2O destilada = 1:7.
- 3) Ubicar el recipiente sobre una plancha de calentamiento, calentar y mantener hasta que no se desprendan vapores rojos, teniendo en cuenta que en ningún momento la solución debe dejarse hervir.
- 4) Decantar la solución, verificando que ninguna partícula de oro salga.
- 5) Agregar al recipiente entre 30 a 60 ml de HNO_3 ($\rho = 1.26$), preparado a partir de una relación en volumen de HNO_3 : H_2O destilada = 1:1.
- 6) Calentar nuevamente igual que en el paso 3.
- 7) Decantar la solución con los mismos cuidados del paso 4.
- 8) Agregar agua destilada al recipiente y decantar nuevamente.
- 9) Repetir el lavado con agua destilada hasta que la solución de lavado no contenga plata.
- 10) Ubicar el oro a una estufa y secar.
- 11) Recocer el oro, a una temperatura de $500\text{ }^\circ\text{C}$ y verificar que al final el residuo obtenga el color amarillo característico del oro.
- 12) Pesar el oro.

ANEXO D. CÁLCULO DE TENORES DE Au Y Ag POR ABSORCIÓN ATÓMICA

La perla obtenida del procedimiento de copelación se disuelve con agua regia aplicando el siguiente procedimiento:

- 1) Ubicar la perla doré en un vaso de precipitados o crisol de porcelana.
- 2) Agregar 10 ml de agua regia (relación en volumen de HCl:HNO₃ igual a 3:1) y tapar con vidrio reloj.
- 3) Calentar a 105 °C, hasta disolución total del doré, sin dejar evaporar toda la solución. Volver a adicionar agua regia en caso de que sea necesario.
- 4) Dejar enfriar.

La preparación de las muestras a ser leídas se realiza en un balón aforando con agua destilada hasta un volumen donde las concentraciones de los metales preciosos estén dentro de las concentraciones de los patrones de medición. Se realiza la lectura de las concentraciones de las muestras preparadas en el espectrofotómetro de absorción atómica. La ecuación para el cálculo de tenores de Au y Ag a partir de las concentraciones leídas es la siguiente:

$$M = \frac{C * V * 10^6}{1000 * W}$$

Donde:

M = tenor de Au o Ag en g/ton de mineral.

C = concentración de Au o Ag en ppm.

V = volumen de afore en litros [L].

W = gramos de la muestra de mineral sometida a ensayo al fuego.

ANEXO E. FACTORES DE ESCORIA

Compuesto	Fórmula	Factor por unidad de SiO ₂			
		Grado de silicato			
		Sub	Mono	Bi	Tri
Vidrio de bórax	Na ₂ B ₄ O ₇	1.2	1.3	1.5	1.7
Bórax	Na ₂ B ₄ O ₇ *10H ₂ O	2.2	2.4	2.8	3.1
Litargirio	PbO	14.9	7.4	4.9	3.7
Carbonato de sodio	Na ₂ CO ₃	7.1	3.5	2.4	1.8
Carbonato de potasio	K ₂ CO ₃	9.2	4.6	3.1	2.3
Óxido de Potasio	K ₂ O	6.3	3.1	2.1	1.6
Trióxido de antimonio	Sb ₂ O ₃	6.5	3.2	2.2	1.6
Sulfuro de antimonio	Sb ₂ S ₃	7.5	3.8	2.5	1.9
Cal	CaO	3.7	1.9	1.2	0.9
Calcita	CaCO ₃	6.7	3.3	2.2	1.7
Óxido cuproso	Cu ₂ O	9.5	4.8	3.2	2.4
Calcosina	Cu ₂ S	10.6	5.3	3.5	2.7
Calcopirita	CuFeS ₂	6.1	3.1	2.0	1.5
Óxido ferroso	FeO	4.8	2.4	1.6	1.2
Hematita	Fe ₂ O ₃	5.3	2.7	1.8	1.3
Pirita	FeS ₂	8.0	4.0	2.7	2.0
Óxido de magnesio	MgO	2.7	1.3	0.9	0.7
Óxido manganeso	MnO	4.7	2.4	1.6	1.2
Óxido de zinc	ZnO	5.4	2.7	1.8	1.3
Esfalerita	ZnS	6.5	3.2	2.2	1.6
Alúmina	Al ₂ O ₃	2.3	1.1	0.8	0.6
Óxido de sodio	Na ₂ O	4.1	2.1	1.4	1.0
Óxido de titanio	TiO ₂	2.7	1.3	0.9	0.7
Galena	PbS	15.9	8.0	5.3	4.0

Fuente: CUTLER, O., DIETRICH, F. Fire Assaying. 1940.

ANEXO F. PROCEDIMIENTOS DE CÁLCULO DE CARGAS FUNDENTES

❖ **Cálculo de carga básica.**

- 1) Agregar carbonato de sodio igual al peso del mineral.
- 2) Calcular sílice equivalente al carbonato de sodio para la formación de un bisilicato, dividiendo la cantidad de carbonato de sodio entre el factor de escoria de un bisilicato.
- 3) Determinar sílice remanente del paso 2 restando la cantidad de sílice presente en el mineral de la necesaria para escorificar el carbonato de sodio.
- 4) Calcular litargirio necesario para escorificar la sílice remanente del paso 3, multiplicando el factor de escoria del litargirio para la formación de un bisilicato por la cantidad de sílice remanente.
- 5) Agregar litargirio para la formación del botón de plomo (26.9 g).
- 6) Adicionar una cantidad de agente reductor (harina) para la formación de un botón de plomo de 25 gramos.
- 7) Agregar 8 gramos de bórax a la carga y 2 gramos como cubierta.

❖ **Cálculo de carga sin exceso de litargirio.**

- 1) Agregar carbonato de sodio igual al peso del mineral.
- 2) Calcular sílice equivalente al carbonato de sodio para la formación de un bisilicato, dividiendo la cantidad de carbonato de sodio entre el factor de escoria de un bisilicato.
- 3) Determinar sílice remanente del paso 2 restando la cantidad de sílice presente en el mineral de la necesaria para escorificar el carbonato de sodio.
- 4) Calcular litargirio necesario para escorificar la sílice remanente del paso 3, multiplicando el factor de escoria del litargirio para la formación de un bisilicato por la cantidad de sílice remanente.

- 5) Agregar litargirio para la formación del botón de plomo (26.9 g).
- 6) Determinar las bases en el mineral y sus cantidades en la muestra.
- 7) Calcular la sílice equivalente para la formación de bisilicatos de las bases del paso 6 a partir de los factores de escoria de cada base.
- 8) Determinar la cantidad de alúmina en la muestra de mineral y agregar una cantidad igual de CaO.
- 9) Agregar una cantidad de agente reductor (harina) para la formación de un botón de plomo de 25 gramos.
- 10) Adicionar 8 gramos de bórax a la carga y 2 gramos como cubierta.

❖ **Cálculo de carga con exceso de litargirio.**

- 1) Agregar carbonato de sodio igual al peso del mineral.
- 2) Adicionar litargirio igual al peso del mineral.
- 3) Determinar las bases en el mineral y sus cantidades en la muestra.
- 4) Establecer la cantidad de sílice presente en el mineral.
- 5) Calcular sílice equivalente para la formación de bisilicatos de las bases del paso 1, 2 y 3 a partir de los factores de escoria de cada base, restando la sílice calculada en el paso 4 y reemplazando un tercio de ésta por vidrio de bórax. Dejar 2 gramos de bórax como cubierta el restante mezclarlo con la carga.
- 6) Agregar litargirio para la formación del botón de plomo (26.9 g).
- 7) Calcular la cantidad de alúmina en la muestra de mineral y agregar una cantidad igual de CaO.
- 8) Adicionar una cantidad de agente reductor (harina) para la formación de un botón de plomo de 25 gramos.

❖ **Cálculo de carga del método Litargirio-Nitro.** Aplicado a minerales relativamente libres de cobre, níquel y telurio (caso de MR):

- 1) Agregar carbonato de sodio igual al peso del mineral.

- 2) Adicionar litargirio igual a dos veces el peso del mineral.
- 3) Determinar las bases en el mineral y sus cantidades en la muestra.
- 4) Establecer la cantidad de sílice presente en el mineral.
- 5) Calcular sílice equivalente para la formación de monosilicatos de las bases del paso 1, 2 y 3 a partir de los factores de escoria de cada, restando la sílice calculada en el paso 4 y reemplazando un tercio de esta por vidrio de bórax. Dejar 2 gramos de bórax como cubierta y el restante mezclarlo con la carga.
- 6) Agregar litargirio para la formación del botón de plomo (26.9 g).
- 7) Adicionar la cantidad de nitro resultante de dividir el resultado de restar el efecto reductor del mineral menos el peso del botón deseado, entre el P.O. del nitro.
- 9) Adicionar carbonato de sodio para la capa de sulfato igual a un cuarto del peso del nitro.

❖ **Cálculo de carga del método Soda-Hierro.**

- 1) Agregar carbonato de sodio igual a tres veces el peso del mineral si el sulfuro principal es pirita o esfalerita o dos veces el peso del mineral si el sulfuro principal es galena.
- 2) Adicionar vidrio de bórax igual a un cuarto del peso del carbonato de sodio.
- 3) Agregar sílice igual a un quinto del peso del vidrio de bórax.
- 4) Agregar 33 gramos de litargirio.
- 5) Mezclar carga en el crisol e insertar 8 clavos de hierro de 0.5 pulgadas.

Fuente: CUTLER, O., DIETRICH, F. Fire Assaying. 1940.