

Termodinámica de la determinación de oro por la técnica de ensayo al fuego, una revisión.

Thermodynamics of gold determination by fire assay technique, a review.

Betsy Maley Salazar-Banda¹, Francisco Raúl Carrillo-Pedroza¹, Felipe de Jesús López-Saucedo², Ma. De Jesús Soria-Aguilar¹, Juan Antonio González-Anaya³

¹Facultad de Metalurgia, Universidad Autónoma de Coahuila, carretera 57 km 5
C.P. 25710, Monclova, Coahuila, México.

²Escuela Superior de Ingeniería “Lic. Adolfo López Mateos”. Boulevard Adolfo
López Mateos S/N, Independencia, 26830 Nueva Rosita, Coahuila.

³Universidad Autónoma de Zacatecas – Unidad Académica de Ciencias de la Tierra.
Avenida Universidad 108, Progreso, 98050 Zacatecas, Zacatecas.

Autor de correspondencia: betssy_salazar@uadec.edu.mx

Resumen

En el presente trabajo se realizó una revisión teórica sobre la termodinámica del proceso de ensayo al fuego, especialmente para la determinación de oro, esta técnica es esencial para evaluar de forma cuantitativa los procesos mineros y su eficacia en cuanto a producción. En este sentido se analizan y describen los temas generales abordados en el tema, de los cuales destacan las generalidades y fenómenos termodinámicos que dan lugar a la fusión y copelación de minerales ricos en metales preciosos.

Palabras clave: Oro, ensayo al fuego, termodinámica.

Abstrac

In this work, a theoretical review was made on the thermodynamics of the fire assay process, especially for the determination of gold, this technique is essential to evaluate in a quantitative way the mining processes and their efficiency in terms of production. In this sense, the general topics addressed in the subject are analyzed and described of which the generalities and thermodynamic phenomena that give rise to the melting and copelation of minerals rich in precious metals stand out.

Keywords: Gold, fire assay, thermodynamics.

Introducción

La minería es uno de los principales motores económicos de México. Dentro de la industria minero - metalúrgica, la extracción de metales de alto valor, como el oro y plata han tenido gran importancia por la creciente demanda en el mercado nacional e internacional, generando empleos, divisas, y un importante desarrollo cultural. El país se encuentra entre los diez primeros lugares del mundo en inversión para la exploración de yacimientos minerales, así como el comercio que se genera (Azamar, 2018). Por esta razón define la vocación productiva de algunas entidades federativas como Zacatecas, Guanajuato, Coahuila y Sonora (Gaytán y Benita, 2014).

Los métodos de extracción (piro e hidrometalurgia) dependen de la mena a tratar, pero generalmente las concentraciones de los metales nobles son del orden g/ton (Concha, 2016). Por lo tanto, para la determinación cuantitativa del contenido de oro en muestras de mineral es utilizada por su gran certeza y confiabilidad la técnica de ensaye al fuego, la cual consiste en producir una fusión, empleando los fundentes adecuados, con el objetivo de obtener dos fases: la primera, se compone de una fase escoria, la cual es constituida principalmente por silicatos complejos, y la segunda se encontrará de forma metálica y estará constituida por el colector (plomo), con la finalidad de recolectar los metales preciosos como el oro y la plata (López, 2011).

Los fenómenos termodinámicos permiten comprender y estudiar las reacciones que ocurren dentro de la fundición y copelación, brindando la información necesaria en forma de diagramas de fase para determinar temperaturas de fusión, concentración de los metales preciosos y sus aleaciones.

El oro

El oro es el metal precioso considerado de excelencia por la humanidad, su nombre deriva del latín Aurum, a esto se debe su símbolo químico Au (López, 2011).

La presencia del oro en la naturaleza se puede encontrar en diferentes formas, entre ellas: trozos, de forma nativa en lajas o escamas, y también en depósitos sedimentarios; es considerado que proviene de las emisiones hidrotermales desde las profundidades de la tierra, estos yacimientos posteriormente pueden ser explorados por metodologías mineras de explotación. (Falen y Ruidias, 2020).

Entre sus características, este metal destaca por su elevada densidad, esta, solo es sobrepasada por elementos como el osmio, iridio y platino, su color se deduce a un amarillo brillante porque refleja toda la gama de colores. En cuanto a agentes corrosivos, el oro, no suele ser atacado por ácidos fuertes ni aún en temperaturas altas, sin embargo, es posible la solubilidad en agua regia o en soluciones con contenido de cloro (López, 2011).

En cuanto a sus aplicaciones, el oro se utiliza en la joyería, por otro lado, en la industria electrónica y de telecomunicaciones forma parte importante de los componentes de computadoras, teléfonos, calculadoras, equipos de televisión, etc. El oro es un excelente conductor de la electricidad, y un agente importante para evitar el peligro de la corrosión (López, 2011). La demanda de oro se ha elevado, ya que, en los años del 2008 al 2018 (Figura 1), el uso del oro como un representante activo de inversión, aumento de un 26% al 40% del consumo global. De esta manera se contrarrestó su menor uso en joyería, que cayó en 9% en dicho período (SNMPE, 2018).



Figura 1. Demanda mundial de consumo de oro, 2018 (SNMPE, 2018).

En México, se estima que el sector minero-metalúrgico, contribuye con el 2.3 por ciento del Producto Interno Bruto Nacional, posicionándose en el 1er lugar en la producción de plata a nivel mundial y el séptimo en producción de oro. Por otro lado, a nivel estado se encuentra el estado de Sonora ocupando el primer lugar como productor de Oro, seguido de Chihuahua, Guerrero y Zacatecas (SGM, 2021).

Ensayo al fuego

La técnica de ensayo al fuego es reconocida como la más utilizada y antigua para la determinación del oro, brindando precisión y exactitud al 99% (Wang y col., 2016). Permite analizar elementos preciosos como el oro, la plata y los elementos del grupo platino presentes en menas y concentrados de minerales, se emplea a altas temperaturas y utiliza reactivos fundentes los cuales cumplen con distintas funciones necesarias para la liberación y colección del metal de interés. Se pueden utilizar muestras desde 10 a 50g para obtener un campo más representativo y de mayor precisión en análisis (Rodríguez y col., 2019).

Dos son las fases en las que se desarrolla este proceso pirometalúrgico. En el método tradicional, la primera, consiste en separar los metales preciosos de otros constituyentes o impurezas presentes en la muestra con ayuda de un metal colector, este proceso sucede en el proceso de fundición (Ghosh y col., 2011), la fase metálica es lograda a partir de un óxido metálico, gracias a condiciones termodinámicas, que, al fundirse, ayuda a que éste se reduzca. La segunda fase de la técnica también llamada fase metálica (Toapanta, 2012), se basa en la separación de los metales, oro y plata, del metal colector, generalmente por medio de la copelación, la cual emplea copelas de ceniza de hueso permite que el óxido de plomo sea absorbido por la copela dejando completamente liberado el botón o dore oro-plata (Ghosh y col., 011).

Fundición

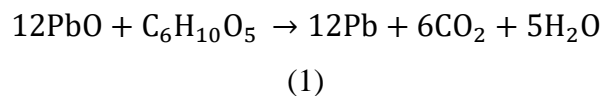
Se considera la fundición como una operación metalúrgica mediante la cual una muestra de mezcla con diferentes especies metálicas como: óxidos, sulfuros, sulfatos y silicatos se lleven a su estado líquido, haciendo uso de la alta temperatura en un horno eléctrico, tomando en cuenta las condiciones termodinámicas para que se formen las fases insolubles entre ellas, de manera que los productos puedan ser separables (Toapanta, 2012).

El proceso de fundición es fundamental, pues el control se realiza de manera perfecta en cuanto a la reacción de oxidación, no solamente se oxidan impurezas metálicas, sino, también eliminan todas las impurezas volátiles, por ejemplo, el azufre, arsénico, antimonio,

entre otros. Consiste en introducir la mezcla de fundentes y muestra de mineral previamente pulverizado en caso de que lo requiera al horno precalentado a una temperatura entre 950 - 1000°C aproximadamente, durante 45 minutos en el horno eléctrico (García, 2012).

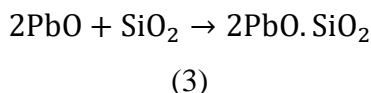
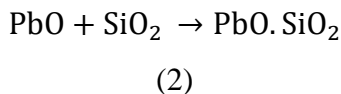
Los fundentes o reactivos que se utilizan para el ensayo al fuego tienen una gran relevancia ya que cumplen con la formación de escoria de la muestra y la colección de los metales preciosos. De forma común, este colector es un metal, óxido metálico que se adiciona en conjunto con los fundentes. Se debe considerar que este metal cuenta con la capacidad de fundir los metales preciosos y coleccionarlos de manera eficaz, logrando el objetivo de formar la fase metálica, para posteriormente separarlos por medio de otros procesos. El óxido de plomo (PbO) también conocido como litargirio, es destacado por ser el colector más utilizado para el análisis por ensayo al fuego, pues, muestra que cuenta con gran eficacia en la colección del oro y plata, para lograr el proceso de metalización de PbO a Pb requiere de un agente reductor. La adición de un fundente como el carbonato de sodio (Na₂CO₃) reduce la temperatura de la fusión de la muestra y el bórax (Na₂B₄O₇·10H₂O) el cual favorece la formación de escoria, como agente reductor y fuente de carbón es empleada comúnmente harina o azúcar (Santos y col., 2019).

Dentro de este procedimiento la reacción que ocurre en primer lugar durante el ensayo al fuego es la reducción del litargirio (PbO) con harina (Salazar, 2020):

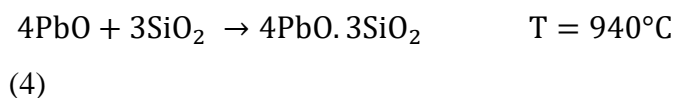


El exceso de litargirio durante la fusión trae como consecuencias perdidas de partículas de mineral que son arrastradas durante la reacción. Sin embargo, de 40 — 60 gr. de PbO en exceso si beneficia la operación de fusión.

A 726°C el litargirio reacciona con el cuarzo (SiO₂) formando una escoria muy viscosa dando las fórmulas. PbO.SiO₂ (bisilicato de plomo), 2PbO.SiO₂ (monosilicato de plomo).



Cuando se tiene la siguiente reacción:

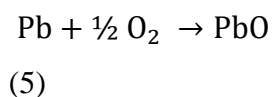


Se considera que la fluidez de la escoria es excelente, favoreciendo la liberación del oro y plata en forma de régulo de plomo (Bugbee, 2018).

Copelación

El proceso de copelación tiene como objetivo liberar los metales nobles del régulo de plomo, eliminando el plomo como óxido de plomo, mediante la absorción del óxido fundido en la "copela", la cual está constituida por ceniza de hueso, cemento y magnesia (Salazar, 2020). El régulo de forma cúbica obtenido del proceso de fundición es colocado sobre una copela precalentada durante aproximadamente 20 minutos hasta una temperatura de 950°C , luego se introduce al horno eléctrico. El proceso de copelación tiene una duración entre 45 – 50 minutos de los cuales 10 minutos previos a retirar las copelas son utilizados para la absorción del Pb el cual ocurre en un 98.5% y el %1.5 restante es volatizado, quedando finalmente el oro y la plata (botón o doré), en la copela, (Bugbee, 2018; Wiyantoko, 2018).

La reacción química que ocurre dentro de este proceso es la siguiente:



Obteniéndose como resultado de la reacción oxidación – reducción, óxido de plomo.

Los metales nobles se mantienen en la superficie gracias a la tensión superficial, el óxido de plomo o litargirio penetra la copela, y por capilaridad los metales son separados (Bugbee, 2018).

Incuartación

La incuartación se lleva a cabo envolviendo el doré (oro + plata) con 6 a 10 veces su peso de plata en 4 o 5 gramos de hoja de plomo y se copela. La Tabla 1 indica las proporciones de plata para la incuartación según el peso del oro:

Tabla 1. Proporciones de plata para la incuartación de oro (Bugbee, 2018).

Peso del oro	Relación de la plata al oro
Menos de 0.1 miligramos	20 ó 30 a 1
Más o menos 0.2 miligramos	10 a 1
Más o menos 1.0 miligramos	6 a 1
Más o menos 10 miligramos	4 a 1
Más de 50 miligramos	2 $\frac{1}{4}$ a 1

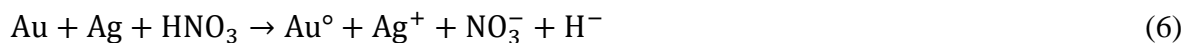
Las aleaciones de oro y plata no logran una relación adecuada de separación ácida (nítrica o sulfúrica) la cual debe estar dada por una relación mayor a 1:3 respectivamente (Espilco de la Cruz, 2013). La plata protege al oro, es decir entre mayor cantidad de plata menos oro se pierde (Bugbee, 2018). Si se emplea una relación menor se evitaría la separación de los metales preciosos, sin embargo, el agregado de exceso de plata se puede dar tanto en el fundente como en el regulo de plomo al comenzar la copelación (Espilco de la Cruz, 2013).

Cuanto mayor sea la proporción de plata en el doré, el ataque será aún más veloz, pero, las altas proporciones, causarán el desmenuzamiento del doré. Si, el contenido de plata es hasta dos veces que el de oro, entonces, no se ataca el doré, aun encontrándose en ácido concentrado y se necesitan mayores concentraciones de plata para un ataque rápido con ácido diluido. Para impedir la ruptura del doré debe realizarse el ataque a la temperatura

más baja posible: Una proporción adecuada de, Ag a Au es de 4 a 1 ó 5 a 1, el equivalente a una cantidad aproximada de 20% de oro (Salazar, 2020).

Apartado (Separación oro – plata) por gravimetría.

Es un proceso químico para ensayos de determinación de metales valiosos como oro, plata, y grupo del platino. Para ensayos de oro se usa exclusivamente el ácido nítrico a una temperatura de entre los 80° - 110° (Bugbee, 2018). El botón de doré se coloca en un crisol de porcelana y se agrega un volumen correcto de ácido nítrico, diluido a la temperatura mencionada anteriormente, 25-35 minutos. Continuamente se realiza una decantación y se retira la solución de nitrato de plata con una pipeta. En esta etapa ocurre la siguiente reacción, (Espilco de la Cruz, 2013):



Es importante evitar sobrepasar proporciones mayores de 8 a 10 veces más que el oro ya que causa la disgregación del oro (Bugbee, 2018).

Por último, las hojuelas resultantes de oro después de ser secadas y calcinadas se dejan enfriar para finalmente pesarlo (Espilco de la Cruz, 2013).

Termodinámica y diagramas de fase en el ensayo al fuego.

Estos diagramas pueden ser empleados para asegurar que se seleccionan los fundentes adecuados para las condiciones en el horno eléctrico. El objetivo es que el fundente reaccione con el mineral o concentrado para formar una escoria líquida y suministrar las condiciones reductoras para la formación del plomo líquido, creando la viscosidad adecuada de la escoria y que de esta manera el plomo efectivamente distribuido y asentado recolecte el oro, además el fundente debe lograr obtener una escoria ácida y por tanto, no corroerá excesivamente el crisol, que normalmente es un material ácido, por ejemplo, de arcilla refractaria de aluminosilicatos (Twidwell, 2016).

Los siguientes son ejemplos de fundentes efectivos para variedad de minerales auríferos para la fundición de minerales auríferos:

- Na₂O (flujo básico)
- PbO (flujo básico)
- B₂O₃ (flujo anfótero, generalmente ácido pero básico para silicatos)

En la Figura 2, se logra observar el momento exacto en el que los fundentes se funden logrando formar Na₂O.2SiO en estado líquido y coexistir de forma homogénea en el sistema. El diagrama nos indica que la primera formación del metal líquido ocurre a los 780°C y una completa fusión a los 850°C, relacionando de esta manera ambos puntos de fusión de los fundentes. Es importante mencionar que la temperatura, para una correcta fusión dentro de la mezcla en el crisol, debe ser más baja que la temperatura del horno eléctrico.

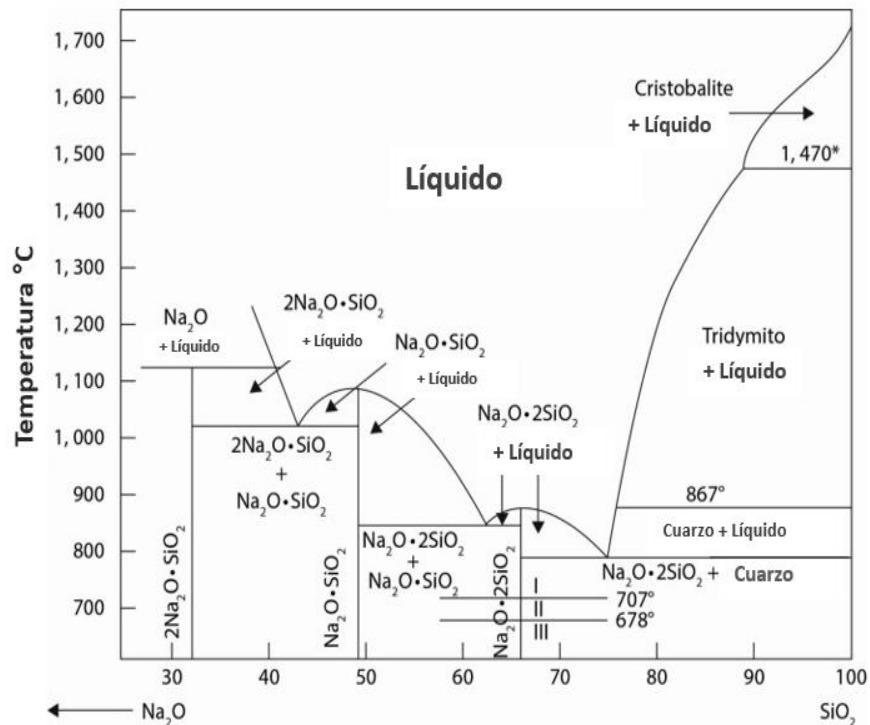


Figura 2. Diagrama de fases Na₂O - SiO₂ (Vadász, 2019).

Con la representación gráfica del diagrama de fases plata – plomo de la Figura 3 se puede deducir que, el plomo funde a 327.5 °C y a 900 °C puede disolver la plata a ensayar. A 888°C el $2Pb_{líquido} + O_2$ y $2PbO_{sólido}$ funden convirtiéndose a óxido de plomo sólido y óxido de plomo líquido.

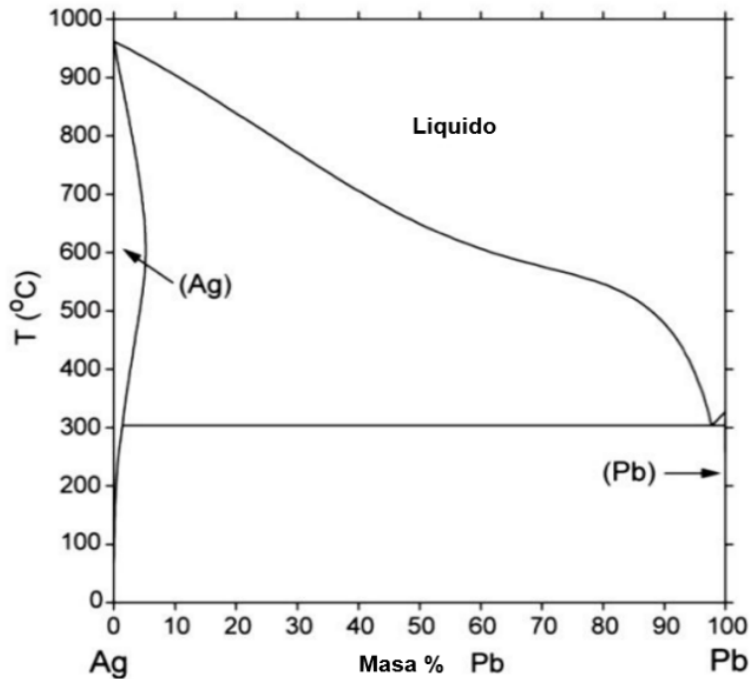


Figura 3. Diagrama de fases de Ag-Pb (Ulseth, 2015).

Las impurezas dependen de cada muestra a ensayar, Ulseth (2015) explica en su trabajo de investigación que estas impurezas se disolverán en el plomo fundido. Cuando el horno se encuentra a 900 °C, las impurezas de la aleación a ensayar se disuelven en óxido de plomo líquido o en plomo líquido que se oxida gradualmente. Una pequeña parte de la plata (1-2%) también se disuelve en el óxido de plomo líquido.

A medida que el óxido de plomo líquido es absorbido por la pared de la copela y se oxida cada vez más plomo, el resto del plomo líquido se vuelve más rico en plata. La plata sólida

(alrededor del 98 % de Ag) se forma cuando la concentración de plata en el plomo líquido alcanza la línea de líquido (aproximadamente 90% Ag y 10% Pb) (Ulseth, 2015).

A continuación, en las Figuras 4 y 5 muestran porqué, el plomo es usado como colector de los metales preciosos, pues cumple con la función de bajar el punto de fusión de estos metales dentro del plomo líquido. Por otro lado, la copelación, al aumentar la cantidad en concentración líquida, gracias al efecto de la oxidación del plomo, se forma de manera sólida y metálica el botón de doré Au – Ag. (Salazar, 2020).

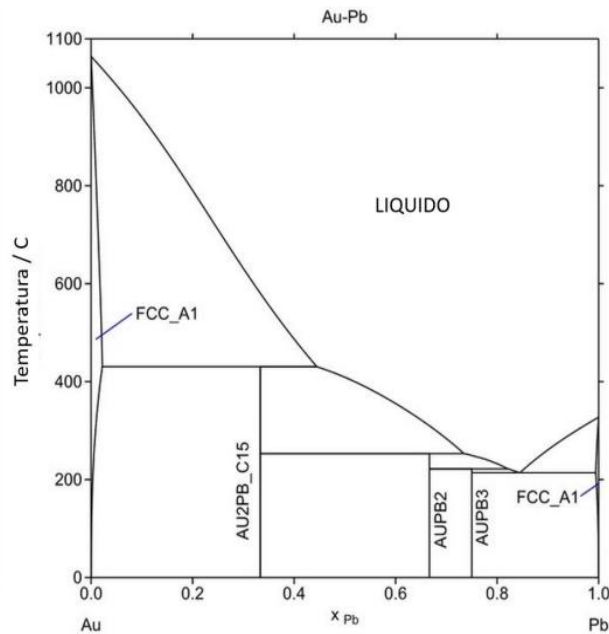


Figura 4. Diagrama de fases Au – Pb, (Salazar, 2020)

El diagrama oro – plata (Figura 5), permite conocer la temperatura en la cual se logra obtener la forma líquida de cada metal precioso, de esta manera se podrá analizar que fundentes son los adecuados para garantizar un correcto proceso de fundición.

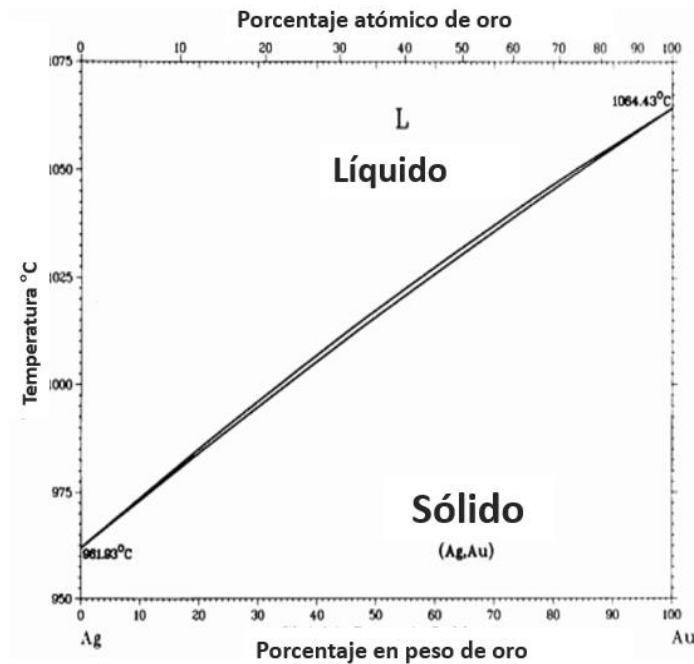


Figura 5. Diagrama de fases Au – Ag (Burr, 2016).

Conclusiones

La técnica de ensaye al fuego es la manera más eficaz para obtener resultados confiables en cuanto a medir el contenido de oro. Con muestras de 10 a 50g de mineral o concentrado, es posible cumplir con los objetivos empleando los fundentes adecuados.

Es importante conocer las reacciones termodinámicas para determinar la cantidad y dosificación correcta de fundentes para realizar el proceso de fundición.

Los diagramas de fases demuestran que el plomo es un excelente colector de metales preciosos, pues cumple con la función de bajar el punto de fusión de estos metales dentro del plomo líquido al momento de ocurrir la fusión.

Referencias

- Azamar, A. (2018). *Minería en América Latina y México: problemas y consecuencias*. Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Xochimilco, DCSH/UAM-X. [En línea]. Disponible en: https://mx.boell.org/sites/default/files/2022/06/Asi_Se_Ve_La_Mineria_En_Mexico_LOW.pdf . Fecha de consulta: 28 de noviembre de 2022.
- Bugbee, E. E. (2018). *A Text-Book of Fire Assaying*. Estados Unidos de América: Ed. Franklin Classics Trade Press. 270 Pp.
- Burr, L. (2016). *Ion-track technology based synthesis and characterization of gold and gold alloys nanowires and nanocones*. Technische Universität Darmstadt. C 2: 45. <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.3768.7286>
- Concha, H. I. (2016). *Estudio de la concentración gravimétrica de minerales auríferos en un jig de laboratorio. Thesis*. Instituto Colombiano de Geología y Minería.
- Espilco de la Cruz, A. (2013). Control de calidad en análisis de oro y plata realizados por ensayos al fuego en minerales. [Informe profesional]. En *Universidad Nacional del Callao*. <https://renati.sunedu.gob.pe/handle/sunedu/2891275>
- García Madrid, R. (2012). *Evaluación por modelación CFD del proceso de flotación en una celda de agitación mecánica y del efecto de la granulometría en la recuperación de mineral*. [En línea]. Disponible en <https://repositorio.uchile.cl/handle/2250/110946>

- Gaytán, E., & Benita, F. (2014). La industria minera en México: patrones de desempeño y determinantes de eficiencia. *Lecturas de Economía*. 80: 103-131.
- Ghosh, P., Mandal, H., Sirisha, B., Sen, U., Goswami, S. & Kiran, N. V. R. (2019). A Modified Acid Digestion Method for Analysis of Gold in Geological Samples: A Comparative Study. *MAPAN*, 34(4): 551-558. <https://doi.org/10.1007/s12647-019-00326-8>
- Lopez, A. (2011). Metales preciosos: El oro. En *Real Academia de Córdoba de Ciencias, Bellas Letras y Nobles Artes*.
- Falen, J. y Ruidias, P. (2020). Análisis del sector minero peruano enfocado en metales preciosos: oro y plata (Trabajo de investigación de Máster en Dirección de Empresas). Universidad de Piura. PAD-Escuela de Dirección. Programa Máster para Ejecutivos MEDEX. Lima, Perú. 1: 13.
- Rodríguez - Rodríguez, Y., Rivera, O. M., García, J. M., Basilio, J., Valentín, I. & Pino, L. (2018). Determination of gold in geological samples combining the fire assay and ultraviolet visible spectrophotometry techniques. *Academia Journal of Scientific Research*, pp: 027-033. DOI: 10.15413/ajsr.2017.0112
- Salazar, A. (2020). Evaluación técnica del método de determinación de oro por ensayo al fuego. *Universidad Autónoma de Coahuila*.
- Santos-Munguía, P., Nava-Alonso, F., Rodríguez-Chávez, V. & Alonso-González, O. (2019). Hidden gold in fire assay of gold telluride ores. *Minerals Engineering*, 141, 105844. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.105844>
- Servicio Geológico Mexicano. (2021). *Anuario estadístico de la minería mexicana*. Gobierno de México. [En línea] Disponible en: https://www.sgm.gob.mx/productos/pdf/Anuario_2020_Edicion_2021.pdf

- Sociedad Nacional de Minería petróleo y energía, (2018) “El Oro,” Lima, Perú. [En línea]
Disponible en: <https://www.snmpe.org.pe/mineria/publicaciones-del-sector-minero/los-minerales/242-el-oro.html>
- Toapanta, G. R. (2013). Analisis de oro y plata de concentrados gravimétricos auríferos mediante ensayo al fuego utilizando cobre como colector. *Thesis*. Quito: USFQ, *Cartagena*.
- Twidwell, L. (2016). Application of binary and ternary phase diagrams to fire assaying. <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.5064.9364>
- Ulseth, Pål & Lohne, Otto & Risvaag, Jon Anders & Lohne, Jardar & Ervik, T. (2015). Late Medieval bone-ash cupels from the Archbishop's mint in Trondheim. 110: 267-279.
- Vadász, P., Plešingerová, B., Briančin, J. (2019) Interactions in Two-Phase Systems of MgO(s)-(Na₂O-SiO₂)(l). *Interceram. - Int. Ceram. Rev.* 68: 32–39
<https://doi.org/10.1007/s42411-019-0001-3>
- Wang, Y., Baker, L. A., & Brindle, I. D. (2016). Determination of gold and silver in geological samples by focused infrared digestion: A re-investigation of aqua regia digestion. *Talanta*, 148: 419 – 426. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.11.019>.
- Wiyantoko*a, B. (2018). Quantitative analysis of gold concentrate using fire assay by gravimetry and spectrophotometry method. *International Journal of Pure and Applied Mathematics* [En línea]. Disponible en: <http://www.acadpubl.eu/hub/> Fecha de consulta: 29 de Noviembre de 2022.