



ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL

Facultad de Ingeniería en Ciencias de la Tierra

**“ESTUDIO COMPARATIVO DE RECUPERACIÓN DE ORO, MEDIANTE
DOS PROCESOS DE LIXIVIACIÓN: CIANURACIÓN Y PRETRATAMIENTO
CON NaCl”**

PROYECTO DE GRADO

Previo a la obtención del Título de:

INGENIERO EN MINAS

Presentado por:

GISSELA ELIZABETH RAMÍREZ TORRES

VANESSA MARÍA VILLEGAS FAJARDO

**GUAYAQUIL-ECUADOR
2018**

DEDICATORIA

A mis padres Janet y Didio por su inmenso amor, confianza y apoyo constante durante este largo camino.

A mi ñaña Mary, por su gran ejemplo de lucha y perseverancia. A mi ñaño Cristhian, por su amor, una de las principales razones para seguir luchando. A mis abuelitos por su apoyo incondicional, a mi familia, por creer en mí y brindarme fortaleza en todo momento.

A Cris por su paciencia e inmenso amor durante mi carrera y en cada momento de mi vida.

Gissela Elizabeth Ramírez Torres

DEDICATORIA

A Dios por permitirme vivir este logro junto a mis amados padres José Manuel y Elsa María, quienes son mis ejemplos de fortaleza, bondad, compasión, integridad y trabajo duro. Quedo eternamente agradecida con ellos por ser el motor de mi vida y mi razón para salir adelante.

Al Dr.Recalde por todo el apoyo académico y moral que me brindó a lo largo de este camino. A Mía, Nicole, Vanessa, Andrea y Luisfer por llenarme de amor, por enseñarme a ser valiente y a luchar siempre por mis sueños.

Vanessa María Villegas Fajardo

TRIBUNAL DEL PROYECTO

Ph.D. Eduardo Luis Recalde Chiluiza
TUTOR DE MATERIA INTEGRADORA

M.Sc. Samantha Tamara Jiménez Oyola
CO-TUTOR DE MATERIA INTEGRADORA

Ph.D. Silvia Catalina Loaiza Ambuludi
MIEMBRO EVALUADOR

DECLARACIÓN EXPRESA

“La responsabilidad del contenido de este Proyecto de Grado, nos corresponde exclusivamente; y el patrimonio intelectual de la misma, a la Escuela Superior Politécnica del Litoral”

(Reglamento de Exámenes y Títulos Profesionales de la Espol)

Gissela Elizabeth Ramírez Torres

Vanessa María Villegas Fajardo

RESUMEN

La hidrometalurgia del oro es un desafío continuo para la industria minera específicamente en el tratamiento de minerales refractarios. Por varios años la lixiviación por cianuración ha sido el método convencional para la obtención de oro desde un mineral, sin embargo, sus desventajas técnicas y ambientales han provocado el estudio e implementación de nuevas alternativas de recuperación. En este trabajo se estudia la recuperación de oro de un mineral, aplicando como alternativa el protocolo test EMELA[®] (Extracción Máxima de Especies por Lixiviación Agresiva), el cual consiste de un pretratamiento químico del mineral con NaCl y H₂SO₄, cuya relación estequiométrica da lugar a la formación de HCl in situ, la presencia del ion cloruro obtenido genera cambios en la morfología de la partícula, haciéndola más porosa y por ende facilita la difusión de los reactivos hacia su interior, para posteriormente realizar una lixiviación clorurada en medio ácido y lograr la formación de complejos estables con el agente ligante Cl⁻ para la liberación del oro en medio acuoso a ciertas condiciones de pH y Eh.

En la etapa de pretratamiento se evaluaron dos variables: tiempo de reposo y CEA, mientras que en el proceso de lixiviación clorurada (20 g L⁻¹ NaCl, pH 1.5) se estudió la cinética de recuperación de oro durante 2 horas de

agitación, además se realizaron pruebas de cianuración a 0.1% y 0.05% de CN^- , con el fin de contrastar los valores de recuperación obtenidos en cada proceso. Con base en los resultados se pudo verificar que los mayores valores de recuperación de oro, se los obtiene aplicando el proceso convencional estudiado en esta investigación.

Palabras clave: agente ligante, TEST EMELA[®], pretratamiento, HCl in situ cianuración.

ÍNDICE GENERAL

| | |
|--------------------------------------|--------------------------------------|
| DEDICATORIA | I |
| AGRADECIMIENTO | ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO. |
| TRIBUNAL DEL PROYECTO | V |
| DECLARACIÓN EXPRESA..... | VI |
| RESUMEN..... | VII |
| ÍNDICE GENERAL..... | IX |
| ABREVIATURAS | XIII |
| SIMBOLOGÍA | XIV |
| ÍNDICE DE FIGURAS..... | XVI |
| ÍNDICE DE TABLAS | XIX |
| CAPÍTULO 1..... | 20 |
| INTRODUCCIÓN | 20 |
| 1.1 Antecedentes..... | 21 |
| 1.2 Planteamiento del problema | 25 |
| 1.3 Justificación del problema | 27 |
| 1.4 Alcance del proyecto | 28 |
| 1.5 Objetivos..... | 28 |

| | | |
|--------------------------------------|---|-----------|
| 1.5.1 | Objetivo General..... | 28 |
| 1.5.2 | Objetivos Específicos | 29 |
| 1.6 | Hipótesis..... | 29 |
| CAPÍTULO 2..... | | 30 |
| MARCO TEÓRICO | | 30 |
| 2.1 | Características generales del oro y sus minerales | 31 |
| 2.2 | Pretratamiento de mineral | 32 |
| 2.2.1 | Conminución del mineral..... | 32 |
| 2.2.2 | Influencia del ácido sulfúrico y sales oxidantes | 32 |
| 2.3 | Termodinámica de las reacciones | 34 |
| 2.3.1 | Diagrama de Marcel Pourbaix..... | 34 |
| 2.3.2 | Química del oro en medio acuoso..... | 38 |
| 2.4 | Cinética de reacción de la lixiviación de minerales de oro..... | 41 |
| 2.4.1 | Modelo del núcleo recesivo | 41 |
| 2.5 | Hidrometalurgia de oro | 47 |
| 2.5.1 | Lixiviación de oro en medio alcalino por cianuración..... | 47 |
| 2.5.2 | Lixiviación de oro en medio ácido con la adición de sales de cloruro | 58 |
| CAPÍTULO 3..... | | 63 |
| METODOLOGÍA EXPERIMENTAL..... | | 63 |
| 3.1 | Metodología para la lixiviación del mineral de oro | 64 |

| | | |
|--|---|------------|
| 3.1.1 | Compilación de información | 65 |
| 3.1.2 | Ensayos..... | 65 |
| 3.1.3 | Equipos y reactivos empleados en los ensayos de laboratorio | 84 |
| 3.2 | Diseño experimental..... | 85 |
| CAPÍTULO 4..... | | 88 |
| ANÁLISIS DE RESULTADOS..... | | 88 |
| 4.1 | Preparación del mineral..... | 89 |
| 4.1.1 | Granulometría del material de cabeza..... | 89 |
| 4.1.2 | Molienda..... | 90 |
| 4.2 | Caracterización de la muestra | 91 |
| 4.2.1 | Caracterización mineralógica | 91 |
| 4.2.2 | Caracterización geoquímica | 93 |
| 4.2.3 | Caracterización fisicoquímica | 93 |
| 4.3 | Lixiviación de oro | 95 |
| 4.3.1 | Cianuración | 95 |
| 4.3.2 | Pretratamiento de mineral | 103 |
| 4.3.3 | Lixiviación con cloruro de sodio..... | 108 |
| CAPÍTULO 5..... | | 113 |
| CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES..... | | 113 |
| CONCLUSIONES | | 114 |
| RECOMENDACIONES..... | | 117 |

ANEXOS

BIBLIOGRAFÍA

ABREVIATURAS

| | |
|--------|--|
| ASTM | American Society of Testing Materials |
| DIMM | Departamento de Ingeniería de Metalurgia y Materiales |
| EAA | Espectrometría de absorción atómica |
| EMELA | Test de Extracción Máxima de especies por lixiviación agresiva |
| MEDUSA | Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms |
| RPM | Revoluciones por minuto |
| UTFSM | Universidad Técnica Federico Santa María |

SIMBOLOGÍA

| | |
|--------------------------------|-------------------------------|
| % | Porcentaje |
| °C | Grados centígrados |
| Ag | Plata |
| AgCl | Cloruro de plata |
| AgNO ₃ | Nitrato de plata |
| Al | Aluminio |
| Au | Oro |
| Au ⁺ | Ion auroso |
| Au ³⁺ | Ion áurico |
| AuCl | Cloruro de oro |
| Cl ⁻ | Ion cloruro |
| CN ⁻ | Ion cianuro |
| Eh | Potencial |
| ENH | Electrodo normal de hidrógeno |
| gKg ⁻¹ | Gramos por kilogramo |
| gton ⁻¹ | Gramos por tonelada |
| h | horas |
| H ⁺ | Ion Hidrógeno |
| H ₂ O | Agua |
| H ₂ SO ₄ | Ácido sulfúrico |

| | |
|---------------------------------|-----------------------------------|
| HCl | Ácido clorhídrico |
| HCN | Ácido cianhídrico |
| Hz | Hertz |
| KCl | Cloruro de potasio |
| Kg | Kilogramos |
| Kgton ⁻¹ | Kilogramos por tonelada |
| Lmin ⁻¹ | Litros por minuto |
| M | Molaridad |
| min | Minutos |
| mL | Mililitros |
| MolL ⁻¹ | Moles por litro |
| mV | Mili voltios |
| Na ₂ SO ₄ | Sulfato de sodio |
| NaCl | Cloruro de sodio |
| NaCN | Cianuro de sodio |
| NaOH | Hidróxido de sodio |
| OH ⁻ | hidroxilo |
| pH | Coeficiente de acidez o basicidad |
| ppm | Partes por millón |
| V | Voltios |
| Zn | Zinc |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1.1 Coeficiente de actividad del HCl | 22 |
| Figura 1.2 Relación existente entre la acidez libre y el pH en función de la concentración de Cl- | 24 |
| Figura 2.1 Diagrama Eh-pH Metal/Agua | 36 |
| Figura 2.2 Diagrama Eh-pH Au/H ₂ O, 25 °C, | 38 |
| Figura 2.3 Esquema de las etapas del modelo de núcleo recesivo | 43 |
| Figura 2.4 Etapas del modelo de núcleo recesivo..... | 44 |
| Figura 2.5 Gráfica de disociación del entre | 50 |
| Figura 2.6 Diagrama de equilibrio potencial-pH para el sistema Au-CN-H ₂ O para [Au]=10 ⁻⁴ M y [CN]=10 ⁻¹ M..... | 51 |
| Figura 2.7 Diagrama de Pourbaix para el sistema Au-Cl-H ₂ O a 25°C para Au ³⁺ =10 ⁻⁴ M y Cl ⁻ = 20g L ⁻¹ =0.6M..... | 60 |
| Figura 3.1 Esquema metodológico de la investigación | 65 |
| Figura 3.2 Proceso de secado del mineral..... | 66 |
| Figura 3.3 Homogenización y cuarteo del mineral de cabeza..... | 67 |
| Figura 3.4 Análisis granulométrico del | 68 |
| Figura 3.5 Reducción del tamaño de partículas del mineral recibido empleando el molino de bolas. | 69 |

| | |
|---|-----|
| Figura 3.6 Análisis granulométrico del | 70 |
| Figura 3.7 Ensayo de humedad natural | 71 |
| Figura 3.8 Ensayo de humedad de impregnación..... | 72 |
| Figura 3.9 Ensayo de densidad aparente | 73 |
| Figura 3.10 Ensayo de densidad absoluta | 74 |
| Figura 3.11 Ensayo de consumo estándar de ácido | 75 |
| Figura 3.12 Proceso de lixiviación cianurada | 78 |
| Figura 3.13 Determinación de CN^- libre | 79 |
| Figura 3.14 Proceso de pretratamiento de la | 82 |
| Figura 3.15 Proceso de lixiviación con..... | 84 |
| Figura 4.1 Representación gráfica de la distribución de tamaño de partículas del mineral de cabeza..... | 89 |
| Figura 4.2 Representación gráfica de la distribución de tamaño de partículas del mineral post molienda..... | 91 |
| Figura 4.3 Cinética de lixiviación cianurada CN^- 0.1%..... | 96 |
| Figura 4.4 Cinética de lixiviación cianurada CN^- 0.05%..... | 97 |
| Figura 4.5 Cinética de lixiviación cianurada CN^- 0.05% vs CN^- 0.1%, para elemento Au..... | 99 |
| Figura 4.6 Cinética de lixiviación cianurada CN^- 0.05% vs CN^- 0.1%, para elemento Ag..... | 100 |
| Figura 4.7 Cinética de consumo de cianuro | 101 |
| Figura 4.8 Rangos de pH en la lixiviación cianurada | 102 |

| | |
|---|-----|
| Figura 4.9 Rangos de Eh en la lixiviación cianurada..... | 103 |
| Figura 4.10 Porcentaje de extracción de oro en el pretratamiento..... | 106 |
| Figura 4.11 Porcentaje de extracción de plata en el pretratamiento | 106 |
| Figura 4.12 Cinética de lixiviación de oro en la etapa de lixiviación con NaCl 20 g L ⁻¹ | 109 |
| Figura 4.13 Cinética de lixiviación de plata en la etapa de lixiviación con NaCl 20 g L ⁻¹ | 110 |
| Figura 4.14 Rangos de pH en la lixiviación clorurada | 111 |
| Figura 4.15 Rangos de Eh en la lixiviación clorurada | 112 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | |
|--|-----|
| Tabla I. Forma y portadores de oro | 31 |
| Tabla II. Constantes de estabilidad para complejos de Au^+ y Au^{3+} a 25°C... 48 | 48 |
| Tabla III. Parámetros y variables experimentales..... | 87 |
| Tabla IV. Especies mineralógicas presentes en el mineral de cabeza | 92 |
| Tabla V. Propiedades fisicoquímicas del material de estudio..... | 93 |
| Tabla VI. Consumo estándar de ácido | 94 |
| Tabla VII. Clasificación según grado de lixiviabilidad de minerales..... | 95 |
| Tabla VIII. Dosificación de reactivos para la etapa de pretratamiento..... | 104 |
| Tabla IX. Variación másica de las muestras en el pretratamiento | 104 |

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes

La hidrometalurgia de cloruros, especialmente el tratamiento de minerales y concentrados de sulfuros metálicos complejos, ha sido un área importante de investigación, (Hiskey & Metals, 1986). En los últimos años, con el aumento de la naturaleza refractaria de los minerales y el aumento del precio del oro, existe un resurgimiento en el desarrollo de procesos de lixiviación de oro basados en haluros, (Adams, 2016). La aplicación de lixiviados distintos al cianuro para la lixiviación de metales preciosos depende de la capacidad de estos otros ligandos para formar complejos estables con oro y plata, (Hiskey & Atluri, 1988).

La ventaja de usar medios clorurados en minerales sulfurados de cobre, es que, en soluciones con concentraciones de cloruro, el Cu^+ es termodinámicamente estable y el Cu^{2+} se puede usar como agente oxidante. La velocidad de disolución de metales como el cobre, se incrementa con la concentración de cloruro hasta 1 M, pero se vuelve independiente de ese parámetro a concentraciones más altas, (Velásquez, 2009); la ventaja del cloruro en la lixiviación de minerales, se puede explicar a través de cambios en las propiedades físico-químicas de la solución; así, soluciones con concentraciones de cloruro, se observa una rápida cinética de lixiviación en condiciones

atmosféricas, debido al aumento de la actividad de los protones y al efecto de los iones cloruros, que promueven la formación de iones complejos cloro-metal, más estables, es decir, aumentado el campo de estabilidad termodinámico de las especies solubles.

En la figura 1.1, se puede observar una mayor cinética de lixiviación en un sistema de cloruro, puede ser causada por el aumento de la actividad de los protones, (Senanayake, 2007), debido al aumento de la concentración de H^+ y la disminución de la actividad del agua. Una pequeña cantidad de ácido, se puede utilizar para mantener el pH bajo, en una solución de cloruro y obtener una alta disolución de metales contenidos en el mineral, (Velásquez, 2009).

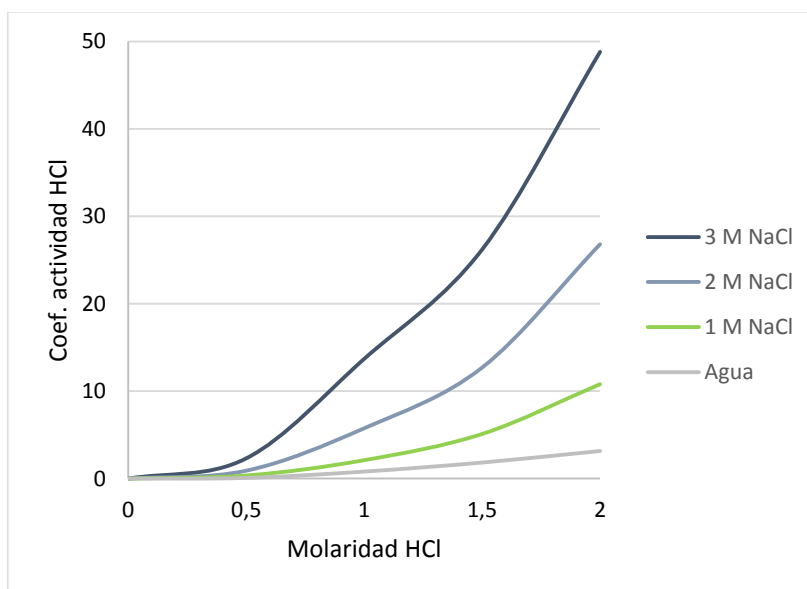


Figura 1.1 Coeficiente de actividad del HCl en soluciones de NaCl

Fuente: (Majima & Awajura, 1981)

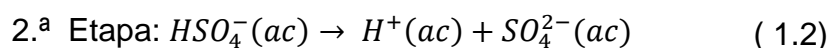
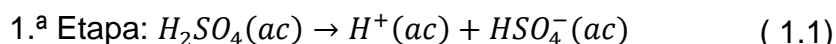
Existe una tendencia reciente en el uso del agua de mar, los iones cloruros son uno de sus principales componentes, cuyo contenido es de aproximadamente 20 gL^{-1} , (Moreno et al., 2011) y, debido a la escasez de agua en el norte de Chile, las empresas mineras se están planteando la posibilidad de utilizar agua de mar en su proceso, (Ibáñez & Velásquez, 2013).

Actualmente este proceso alternativo, aún no se ha logrado llevar a escala industrial, debido a que los parámetros involucrados en el proceso requieren de investigaciones profundas que se vienen desarrollando actualmente.

Recientemente, se ha indicado que conforme aumenta la concentración del ion cloruro en la solución se incrementa significativamente la acidez libre del medio, (Del Río, 2016). El pH de las soluciones acuosas se ajusta añadiendo H_2SO_4 concentrado hasta alcanzar el valor deseado.

Este se controla utilizando un pH-meter. La cantidad de ácido requerido para alcanzar un mismo valor de pH difiere de acuerdo a la composición de cada solución. La acidez libre se determina mediante titulación con una base hasta alcanzar pH igual a 7.0. Por lo que, a diferencia de otros

ácidos fuertes (HCl, HNO₃, etc.), para el ácido sulfúrico (que es un ácido diprótico), en un medio acuoso cada molécula dona dos protones de hidrogeno H⁺ en dos etapas, la acidez libre es igual a:



A partir de la figura 1.2, se determina que para un mismo pH, la acidez libre disminuye con el aumento de la concentración de Cl⁻. Dicho de otra forma, para una misma acidez libre (proveniente de LX) el pH de la solución PLS es menor a medida que existe una mayor concentración de Cl⁻.

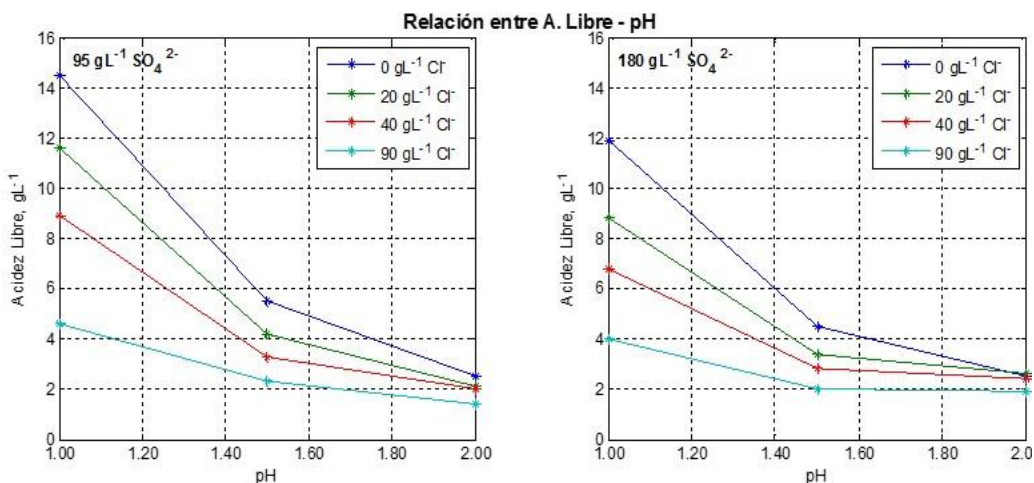


Figura 1.2 Relación existente entre la acidez libre y el pH en función de la concentración de Cl⁻

Fuente: (Del Río, 2016)

En esta investigación se aplicará el test EMELA[®], el cual se define como: Test de Extracción Máxima de Especies por Lixiviación Agresiva

(EMELA). Fue desarrollado por el Departamento de Ingeniería de Metalurgia y Materiales (DIMM), UTFSM. El protocolo abarca los procesos de: pretratamiento de mineral con sal y ácido sulfúrico, seguida de una lixiviación con cloruro. Este test permite conocer la dosis óptima de ácido/sal necesaria para cada tipo de mineral, con el objetivo de maximizar la extracción del elemento metálico de valor.

En el proceso se favorece la formación de especies solubles, debido a la acción degradadora del agente HCl, formado en el contacto entre el cloruro de sodio sólido y ácido sulfúrico concentrado. Sobre la superficie del mineral de estudio, se forma una capa porosa no compacta, la cual permite el paso del reactivo, lo que contribuye al ataque de las partículas de oro, a través de las grietas formadas en la roca de caja o ganga, por la agresividad de la reacción exotérmica de formación del HCl.

1.2 Planteamiento del problema

La hidrometalurgia del oro con el paso del tiempo ha desarrollado nuevas tecnologías de recuperación, superando problemas como la refractariedad ocasionada por diversos elementos tales como los sulfuros y óxidos, presentes en la ganga que rodea al mineral de interés, y la generación de desechos químicos nocivos al medio ambiente.

Durante muchas décadas, la cianuración ha sido el proceso de elección para la extracción de oro. Sin embargo, en los últimos años, su aplicación industrial ha sido desafiada debido a las preocupaciones ambientales percibidas, y el uso de cianuro incluso ha sido prohibido en algunas partes del mundo, (Ferron & Fleming, 2003).

El problema de estudio se enfoca desarrollar innovaciones para alcanzar mejores recuperaciones en el procesamiento de mineral. Por lo tanto, se requiere identificar las condiciones de trabajo necesarias para obtener los mayores porcentajes posibles de extracción de oro. Particularmente, este mineral posee leyes significativas de oro y ausencia de otros elementos como el cobre, por lo que en la investigación será posible estudiar la conducta aislada de especies de oro en dos medios lixiviantes (NaCN y NaCl) en medio alcalino y ácido, respectivamente.

Bajo este previo análisis del panorama de estudio, se plantea las siguientes preguntas de investigación:

¿Bajo qué condiciones de concentraciones del lixivante y tiempos de pretratamiento y/o lixiviación, se obtendrán los mejores porcentajes de recuperación de oro?

¿Cuál de los dos procesos metalúrgicos ya sea el método convencional de lixiviación por cianuración o la lixiviación por cloración en medio ácido, logrará obtener los mejores valores de recuperación de oro?

1.3 Justificación del problema

Para la determinación de las mejores condiciones de lixiviación en la mena aurífera, se analizan los resultados de dos procesos de lixiviación, siendo uno de ellos el proceso convencional de cianuración que permitirá contrastar sus resultados respecto a la nueva técnica propuesta. La búsqueda de procesos alternativos al convencional, ha provocado muchas publicaciones científicas. En esta investigación se evalúan los resultados de trabajar con lixiviación de minerales pretratados con cloruro de sodio, ya que ha sido definida como una de las mejores alternativas, por tratarse de un proceso apto para la recirculación de la solución lixiviante, (Lemieux, Drouin, Lalancette, & Chouinard, 2017), económicamente viable y de cinética de reacción más rápida que otros procesos, (Lalancette et al., 2011). Este trabajo proporciona datos base para el escalamiento a planta piloto en futuros trabajos de investigación.

1.4 Alcance del proyecto

La investigación se centra en evaluar la mejor alternativa para la lixiviación de un mineral de oro, que genere la optimización de los procesos de recuperación mineral, contrastando los resultados obtenidos por cianuración y pretratamiento con NaCl sólido seguido de una lixiviación ácida clorurada.

El enfoque de la investigación no incluye:

- Proceso de recuperación y/o concentración, posterior a las etapas de lixiviación.
- Efectos de la recirculación de la solución clorurada y su incremento en concentración de este ion y otros provenientes de la ganga.

1.5 Objetivos

1.5.1 Objetivo General

Evaluar la cinética de recuperación de oro desde su mineral, contrastando dos alternativas de procesos metalúrgicos de lixiviación: cianuración en medio alcalino y pretratamiento-lixiviación en medio cloruro ácido, con la finalidad de obtener las condiciones óptimas de lixiviación a nivel de laboratorio.

1.5.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar química y mineralógicamente el mineral recibido, identificando especies de valor y consumidores de reactivo, así como su grado de liberación.
- Cuantificar el consumo requerido de reactivos que intervienen en los procesos metalúrgicos propuestos, contrastándolo con la caracterización mineralógica, ensayos físicos y químicos siguiendo los protocolos definidos.
- Determinar el efecto del tiempo de pretratamiento y de agitación, además de las concentraciones de los agentes que participan en los procesos de lixiviación, sobre el grado de recuperación del Au.

1.6 Hipótesis

Existe un cambio en la cinética de lixiviación del oro desde una mena, si se usa un pretratamiento ácido y posterior lixiviación clorurada ácida contrastable con la lixiviación convencional en medio alcalino cianurado.

CAPÍTULO 2

MARCO TEÓRICO

2.1 Características generales del oro y sus minerales

El oro es un metal amarillo pálido, considerado de la más alta ductilidad y maleabilidad que cualquier otro metal, tiene altas conductividades térmicas y eléctricas. Pocos ácidos son capaces de disolver al oro con facilidad, el ácido clorhídrico en presencia de oxidantes como el ácido nítrico, oxígeno, iones cúpricos o férricos y dióxido de manganeso son capaces de disolver dicho metal, (Yannopoulos, 1991).

El oro se encuentra en la naturaleza en forma de oro microscópico (oro visible), oro submicroscópico (oro diseminado) u oro ligado a la superficie (oro absorbido), cuyos minerales pertenecientes a cada grupo se muestra en la tabla I, (Zhou & Yingsheng, 2016).

Tabla I. Forma y portadores de oro

| Oro microscópico (oro visible) | Oro submicroscópico (oro diseminado) | Oro ligado a la superficie (oro absorbido) |
|---|--|---|
| <ul style="list-style-type: none"> • Aleación de oro (Oro nativo, Electrum) • Teluros de oro (Calaverita) • Antimonioruros de oro • Bismoturos de oro | Oro en solución sólida y oro coloidal <ul style="list-style-type: none"> • Arsenopirita • Pirita • Marcasita • FeOx • Calcopirita • Enargita • Minerales de arcilla | Oro metálico y complejos de oro <ul style="list-style-type: none"> • FeOx • Materia carbonácea • Grafito • Arsenopirita • Pirita • Minerales de arcilla |

Fuente: (Zhou & Yingsheng, 2016)

Generalmente el oro se encuentra en la naturaleza asociado principalmente a menas de minerales de oro nativo, oro asociado a minerales sulfurados, telurios de oro y oro asociado a otros minerales, (House, Marsden, & Lain, 2006).

2.2 Pretratamiento de mineral

2.2.1 Conminución del mineral

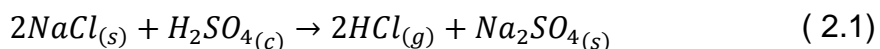
Se requiere una molienda fina del mineral para liberar las partículas de oro, maximizar la velocidad de reacción y mejorar la cinética de reacción de la lixiviación agitada mecánicamente, (Yannopoulos J. , 1991).

La molienda busca el tamaño óptimo para la liberación del mineral, esto cambia cuando los minerales sulfurados a medida que liberan el oro crean una capa pasivante, así, que el grado de liberación óptimo debe ser estudiado mediante experimentos de laboratorio.

2.2.2 Influencia del ácido sulfúrico y sales oxidantes

Se requiere de la combinación de cloruro de sodio y una fracción estequiométrica de ácido sulfúrico para generar ácido clorhídrico in situ para que el pretratamiento químico genere un ataque

agresivo al mineral logrando que se disuelvan las matrices que encierran las especies mineralógicas de interés, (Ruiz, Castillo, Ipinza, Vera, & Elgueta, 2013)



E

El ion cloruro obtenido mediante la reacción química (2.1) mejora el proceso de extracción de oro debido a la formación de cloro-complejos los cuales modifican la morfología de la superficie del mineral provocando en ella un aumento en su porosidad, (Sonnleitner, 2017).

La mayor cinética de lixiviación agitada, observada a nivel experimental e industrial, depende de las condiciones adecuadas para generar ácido clorhídrico in situ. La fuerza de un ácido se puede corroborar en base a sus valores de constantes de disociación ($pK = -\log K$), mientras menor sea su constante de disociación mayor será la fuerza del ácido. Entre las especies HCl, H_2SO_4 y HSO_4^- , siendo sus constantes de disociación -9.00, -6.62 y 1.99 respectivamente, se corrobora que el HCl es el ácido más fuerte y por dicha razón este elemento contribuye en la obtención de mejores valores de extracción durante el proceso de lixiviación agitada, (Ipinza, 2014).

2.3 Termodinámica de las reacciones

2.3.1 Diagrama de Marcel Pourbaix

Marcel Pourbaix, en 1951, realiza una importante contribución a la ciencia al estudiar los procesos de corrosión acuosa y su derivación del potencial-pH, (Delahay, Pourbaix, & Rysselberghe, 1951). Los diagramas Eh-pH, son representaciones gráficas de la estabilidad de un metal y sus productos de corrosión en función del potencial y el pH (acidez o alcalinidad) de la solución acuosa.

Se construyen a partir de cálculos termodinámicos basados en la ecuación de Nernst y los datos de solubilidad de diversos compuestos metálicos, en los cuales se identifican tres zonas bien definidas: *zona de inmunidad*, donde el metal permanece en forma metálica; *zona de corrosión*, donde el metal pasa a una forma iónica; y *zona pasiva*, donde el metal forma capas de productos con el oxígeno y el hidrógeno, que podrían inhibir o pasivar el proceso corrosivo.

Sin embargo, es importante enfatizar las limitaciones en el uso de estos diagramas, ya que estos representan solo condiciones de equilibrio; por lo tanto, no predicen la velocidad de una reacción, para ello se estudia la cinética de reacción en base a los modelos

propuestos. Por otra parte, el supuesto tácito de que los productos de corrosión (óxidos, hidróxidos, etc.) pueden conducir a la pasividad, no siempre es cierto; además, la posibilidad de precipitación de otros iones como cloruros, sulfatos y fosfatos, ha sido apartado, (Hernández, 2012).

Los también denominados diagramas de Pourbaix, proporcionan la química de un metal en un sistema acuoso. En la figura 2.1, se ilustran las condiciones bajo las cuales se producen las reacciones redox y reacciones ácido-base en el mencionado sistema, y muestra los probables productos de reacción según la zona de estabilidad. Para el sistema metal/agua generalizado se tiene que:

- M^{2+} se oxida a pH 1 para formar M^{3+} , mientras que a pH 7, el óxido metálico sólido, M_2O_3 , se forma como un precipitado en solución.
- M_2O_3 solo se disuelve en condiciones muy ácidas y en potenciales elevados (por ejemplo, en soluciones bien oxigenadas) para formar M^{3+} , mientras que, en condiciones reductoras, se disuelve como M^{2+} , con valores de pH de hasta 8.

En un proceso práctico este factor podría conducir a un consumo reducido de ácido, (House et al., 2006).

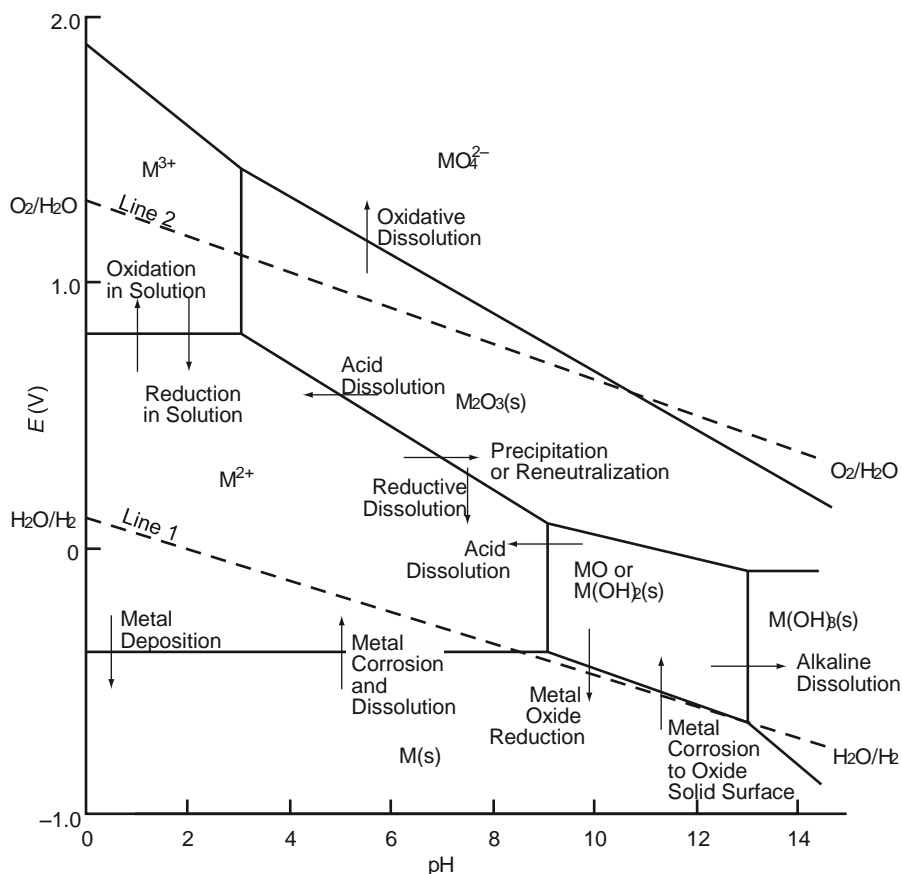


Figura 2.1 Diagrama Eh-pH Metal/Agua
Fuente: (House, Marsden, & Lain, 2006)

En el caso del oro, el área de estabilidad del metal se extiende por encima de la línea de reducción de oxígeno, y es evidente que el oro es estable en agua pura en ausencia de complejantes. Sin embargo, existen algunas limitaciones asociadas con el uso de estos diagramas en sistemas minerales prácticos, (House et al., 2006):

- Solo se muestran las especies predominantes (> 50% de concentración relativa), y las especies potencialmente importantes no se muestran, por ejemplo, incluso a una concentración relativa del 40%.
- No se consideran las cinéticas de reacción y, a menudo, las reacciones en los sistemas minerales no alcanzan el equilibrio dentro del tiempo de residencia del proceso disponible.
- La composición química y las concentraciones de especies sólidas y de solución pueden ser inciertas, lo que hace imposible la derivación del diagrama apropiado.
- La formación de capas intermedias de producto, por ejemplo, azufre o hidróxidos, puede restringir la reacción adicional.

En la figura 2.2, las relaciones Eh-pH para el sistema Au-H₂O ilustran la naturaleza extremadamente noble del oro en ausencia de ligandos. Las líneas discontinuas delimitan los límites de estabilidad del agua. Una gran área de predominancia presenta el oro metálico, incluido todo el dominio de la estabilidad del agua.

Por otro lado, el ion auroso, Au⁺, no aparece en el diagrama porque se desproporciona espontáneamente de acuerdo con la reacción para los iones acuoso. El ion áurico, Au³⁺, y otras formas

de oro oxidadas solo tienen un potencial por encima del límite superior de estabilidad del agua. Sin embargo, en estos potenciales, el agua se descompondrá (se oxidará) en oxígeno y las diversas especies de oro oxidado se reducirán simultáneamente al estado metálico. Por lo tanto, el oro no se puede oxidar en ácidos fuertes o álcalis fuertes en ausencia de ligandos complejantes, (Hiskey & Atluri, 1988).

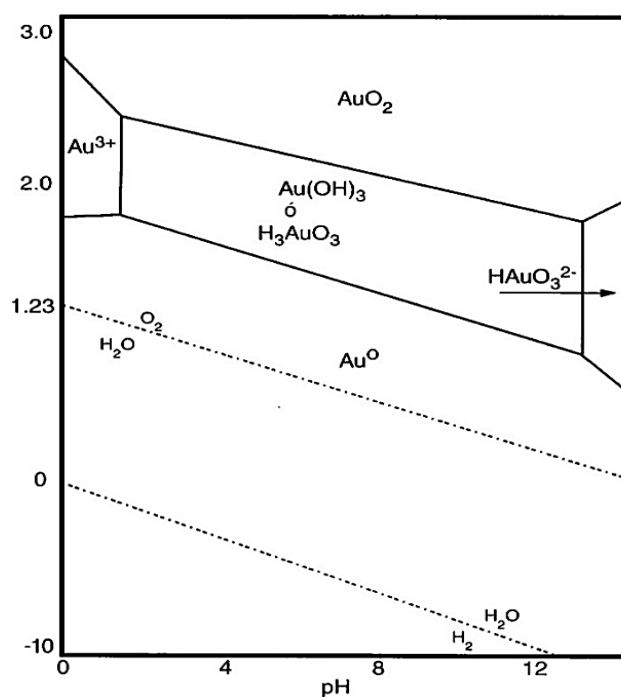
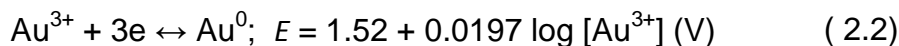


Figura 2.2 Diagrama Eh-pH Au/H₂O, 25 °C, 1 atm y concentración de especies 1M.
Fuente: (Domic, 2001)

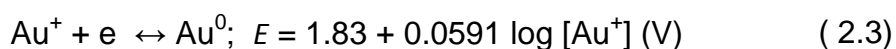
2.3.2 Química del oro en medio acuoso

El oro no es reactivo en agua pura y en un rango de pH muy amplio. A pH <1 y en condiciones muy oxidantes (potenciales de

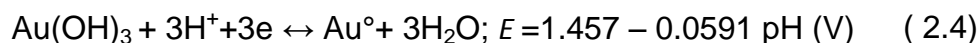
solución $> 1,4$ V/ENH¹), los iones Au³⁺ pueden formarse en solución, como se representa por la semireacción:



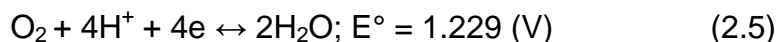
Au⁺ es inestable en agua en todas las condiciones de potencial-pH, como lo indica la semireacción:



Esta reacción tiene un valor de potencial estándar mayor que la reducción de Au³⁺ y, por consiguiente, el oro se oxida rápidamente a Au³⁺ sin que Au⁺ se forme en grado significativo. Entre aproximadamente pH 1 y 13, y a potenciales muy altos, se puede formar hidróxido de Au³⁺ insoluble:



A pH > 13 y superior a 0,6 V/ENH, se forma la especie de hidroaurato soluble, HAuO₃⁻² o Au(OH)₅⁻². Las reacciones (2.2) a (2.4) ocurren a potenciales mayores que los requeridos para la reducción de oxígeno:



Esto explica la estabilidad del oro en solución acuosa. Otros agentes oxidantes como los ácidos nítrico, sulfúrico y perclórico

también son ineficaces para disolver el oro en ausencia de ligandos complejantes.

La estabilidad del oro se reduce en presencia de ciertos ligandos complejantes, tales como cianuro, cloruro, tiourea, tiocianato e iones tiosulfato, mediante la formación de complejos estables. Como resultado, el oro se puede disolver en soluciones oxidantes relativamente débiles, por ejemplo, soluciones de cianuro acuosas y aireadas.

En este caso, la oxidación del oro va acompañada de la reducción del oxígeno disuelto. Aunque el oro forma complejos estables con iones de cloruro, el ácido clorhídrico (HCl) solo, no es fuertemente oxidante para disolver el oro. Mezclas de ácido clorhídrico y ácido nítrico (agua regia) o ácido clorhídrico y cloro, para proporcionar componentes fuertemente oxidantes y complejantes, (House et al., 2006).

Otros oxidantes alternativos como el peróxido de hidrógeno y el ozono se han utilizado en el procesamiento de la refinación del oro, (Maliarik & Ludvigsson, 2015). Varios autores han estudiado la aplicación de ozono como oxidante, y han publicado sobre un

proceso de lixiviación de ozono en ácido clorhídrico diluido (Metalozon®) para reciclar oro desde materiales de chatarra (circuitos integrados, entre otros), (Viñal et al., 2006). En medio ácido el poder oxidante del ozono es superado únicamente por el flúor, el ion perxenato, el oxígeno atómico, el radical OH y otras especies.

En las últimas décadas, el ozono se ha convertido en un agente oxidante alternativo en el procesamiento hidrometalúrgico. Las ventajas se derivan del hecho de que su producción es relativamente fácil, se puede agregar a la solución acuosa por inyección directa, (Torres & Lapidus, 2016), también tiene un alto poder oxidante (2.07 V/ENH¹) y el potencial de solución se controla modificando el flujo de ozono a la solución. Sin embargo, la desventaja es su baja solubilidad en soluciones acuosas (14 mmol L⁻¹, a 20°C), (Eriksson, 2005).

2.4 Cinética de reacción de la lixiviación de minerales de oro

2.4.1 Modelo del núcleo recesivo

Empleando los supuestos del modelo de núcleo sin reaccionar o núcleo recesivo se realiza el tratamiento de los datos, para su posterior análisis de las cinéticas de lixiviación para partículas

esféricas de tamaño constante en reacciones sólido-gas, (Levenspiel, 2004).

Este modelo describe que la reacción se genera inicialmente en la superficie exterior de la partícula, trasladándose luego al interior del sólido, dejando tras de sí un material completamente convertido y sólido inerte denominado ceniza. Por lo tanto, en cualquier instante existe un núcleo de material sin reaccionar que se reduce o disminuye durante la reacción, (Levenspiel, 2004).

En base a la representación del modelo de núcleo recesivo, la reacción se produce en un frente estrecho que se mueve hacia el interior de la partícula sólida. El reactivo se convierte completamente a medida que el frente de reacción se va desplazando este modelo se esquematiza en la figura 2.3.

La lixiviación de un mineral consiste en un conjunto de reacciones heterogéneas, las cuales ocurren en la interface sólido-líquido presentándose las siguientes etapas:

- 1) Transporte por convección y/o difusión de los reactantes desde una fase fluida hacia la superficie (interface de reacción) del sólido.

- 2) Adsorción (penetración y difusión) de los reactantes a través de la capa de ceniza hasta la superficie del núcleo no reaccionado (superficie de reacción).
- 3) Reacción de los reactantes con el sólido sobre la superficie de reacción.
- 4) Liberación (difusión) de los productos acuosos formados a través de la capa de ceniza hasta la superficie exterior del sólido.
- 5) Transporte de los productos acuosos de reacción por convección y/o difusión hacia el seno del fluido a través de la capa acuosa.

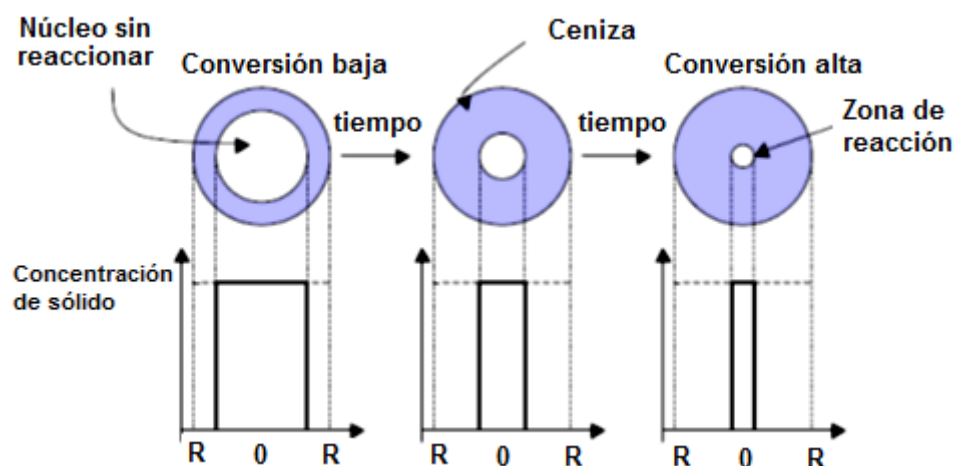


Figura 2.3 Esquema de las etapas del modelo de núcleo recesivo

Fuente: (Levenspiel, 2004)

Las resistencias de las distintas etapas generalmente varían en gran medida entre sí. En tales casos, puede considerarse que la etapa que presente la mayor resistencia será la controlante de la velocidad, (Levenspiel, 2004), los mecanismos de reacción se aprecian en la siguiente figura.

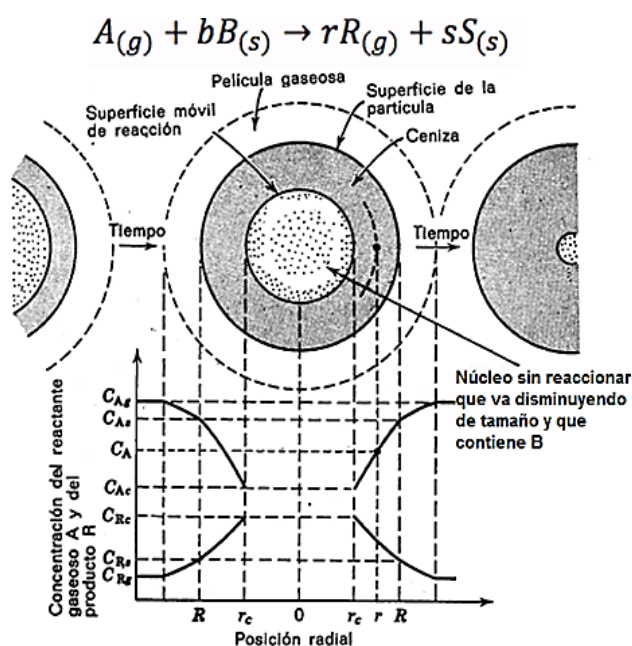


Figura 2.4 Etapas del modelo de núcleo recesivo
Fuente: (Levenspiel, 2004)

Para el desarrollo del modelo y obtención de ecuaciones simplificadas se plantean como supuestos que la partícula mineral es una esfera sólida, la matriz de la partícula mineral es inerte a los reactivos y a los productos formados, la especie sólida reactante se encuentra distribuida uniformemente y en forma homogénea en la partícula, no se consideran los cambios

producidos por las reacciones químicas en la estructura del mineral al igual que las variaciones en la temperatura del sistema.

Considerando que no se forman productos gaseosos que contribuyan directamente a la resistencia a la reacción se plantean tres etapas durante la reacción, (Levenspiel, 2004). Se utilizan las ecuaciones 2.6 y 2.10 para determinar la preponderancia de cada tipo de control ya sea de tipo difusional o químico a un determinado porcentaje de extracción, las cuales se describen a continuación:

- **Etapla 1. Difusión externa:** Se define como la difusión del reactivo acuoso B , a través de la película acuosa que rodea a la partícula hasta la superficie de ésta. Donde la ecuación simplificada se muestra a continuación:

$$\frac{t}{\tau} = X_B \quad (2.6)$$

- **Etapla 2. Difusión en la capa de cenizas o productos:** En esta etapa ocurre penetración y difusión de B , a través de la capa de ceniza hasta la superficie del núcleo que no ha reaccionado. Donde la ecuación simplificada se muestra a continuación:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - x_B)^{2/3} - \frac{2}{3}x_B \quad (2.7)$$

$$\tau = \frac{\rho_B \cdot R^2}{6 b \cdot D_e \cdot C_A} \quad (2.8)$$

• **Etapa 3. Reacción química en la superficie del material:**

Ocurre cuando el transcurso de la reacción es independiente de la presencia de cualquier capa de ceniza y la cantidad de sustancia reactante es proporcional a la superficie disponible del núcleo sin reaccionar. Se modela por las siguientes ecuaciones cuando la concentración del reactivo permanece constante en el tiempo. Esta etapa corresponde a la reacción del reactivo acuoso B , con el sólido en esta superficie de reacción. Donde la ecuación simplificada se muestra a continuación:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{\frac{1}{3}} \quad (2.9)$$

$$\tau = \frac{\rho_B \cdot R}{b \cdot k^r \cdot C_A} \quad (2.10)$$

Siendo:

t :Tiempo transcurrido para un determinado porcentaje de conversión. (min.)

τ_D : Tiempo necesario para que una partícula presente un 100% de conversión. (min.)

X_B : Fracción de conversión lograda por la partícula.

C_A : Concentración del reactivo acuoso (M).

ρ_B : Densidad del mineral.

D_e : Coeficiente de difusión efectiva del reactivo acuoso en la capa de ceniza.

k'' : Coeficiente cinética de primer orden para la reacción superficial.

r_c : Radio de núcleo sin reaccionar.

R : Radio inicial de partícula.

2.5 Hidrometalurgia de oro

El oro se disuelve fácilmente en presencia de un ligando complejante y un agente oxidante, siendo ambas condiciones necesarias para que tenga lugar la reacción, (Hiskey & Atluri, 1988).

2.5.1 Lixiviación de oro en medio alcalino por cianuración

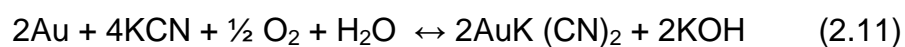
El cianuro es uno de los complejos que presenta una mayor estabilidad con respecto a otros ligandos involucrados en la investigación de la lixiviación de oro, como se aprecia en la tabla II.

Tabla II. Constantes de estabilidad para complejos de Au⁺ y Au³⁺ a 25°C

| Ligando | Au ⁺ | Au ³⁺ |
|------------------|----------------------|--------------------|
| CN ⁻ | 2x10 ³⁸ | 10 ⁵⁶ |
| SCN ⁻ | 1.3x10 ¹⁷ | 10 ⁴² |
| Cl ⁻ | 10 ⁹ | 10 ²⁶ |
| Br ⁻ | 10 ¹² | 10 ³² |
| I ⁻ | 4x10 ¹⁹ | 5x10 ⁴⁷ |

Fuente: (Domic, 2001)

La disolución del oro en soluciones aireadas de cianuro y la importancia del papel del oxígeno en este mecanismo fueron investigados por Elsner en 1846, quién propuso la siguiente reacción:



El oxígeno disuelto juega un rol fundamental en esta reacción, para que el proceso de lixiviación del oro tenga éxito. Económicamente la lixiviación por cianuración ha tenido gran acogida debido a su simplicidad y bajo costo operativo.

Química del cianuro en medio acuoso

Las sales simples de cianuro, como el cianuro de sodio, potasio y calcio, se disuelven e ionizan en agua para formar sus respectivos cationes metálicos e iones de cianuro libres, de la siguiente manera:



Los iones de cianuro se hidrolizan en agua para formar iones de cianuro de hidrógeno molecular (HCN) e hidroxilo (OH^-), con un aumento correspondiente en el pH:



El cianuro de hidrógeno es un ácido débil, que se disocia de forma incompleta en el agua de la siguiente manera:



Es importante analizar además el grado de disociación de esta reacción en equilibrio en función del pH. La figura 2.5 nos indica los porcentajes de generación de HCN y CN^- en función de la variación del pH en el proceso de cianuración, (House et al., 2006).

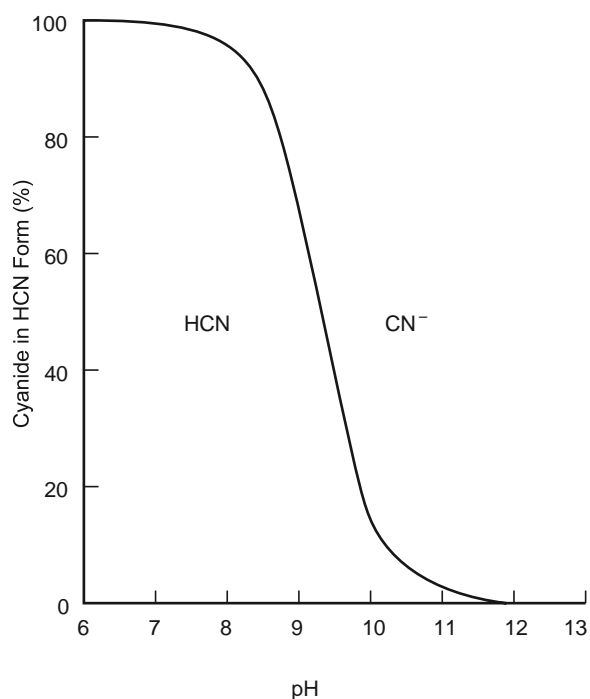


Figura 2.5 Gráfica de disociación del entre el HCN y CN⁻ libre, en función del pH
Fuente: (House, Marsden, & Lain, 2006)

A pH aproximadamente 9.3, el 50% del cianuro total existe como ácido cianhídrico (HCN) y el otro 50% como iones de cianuro libres. A pH 10.2, más del 90% del cianuro total está presente como cianuro libre (CN⁻), mientras que a pH 8.4, más del 90% existe como ácido cianhídrico.

Esto es fundamental porque el cianuro de hidrógeno tiene una presión de vapor relativamente alta y por ende este se volatiliza fácilmente bajo condiciones ambientales, causando una pérdida de cianuro de la solución y siendo una fuente contaminante en el

ambiente. Los parámetros operativos industriales de pH se encuentran en un rango de 9.5 a 11, se debe tener en cuenta que efectos adversos pueden ser causados por un pH excesivamente alto. Tanto el cianuro de hidrógeno como el cianuro libre pueden oxidarse a cianato en presencia de oxígeno y bajo condiciones oxidantes adecuadas.

Para un mejor análisis se va a estudiar el diagrama Eh-pH para el sistema Au-CN-H₂O, mismo que se muestra en la figura 2.6.

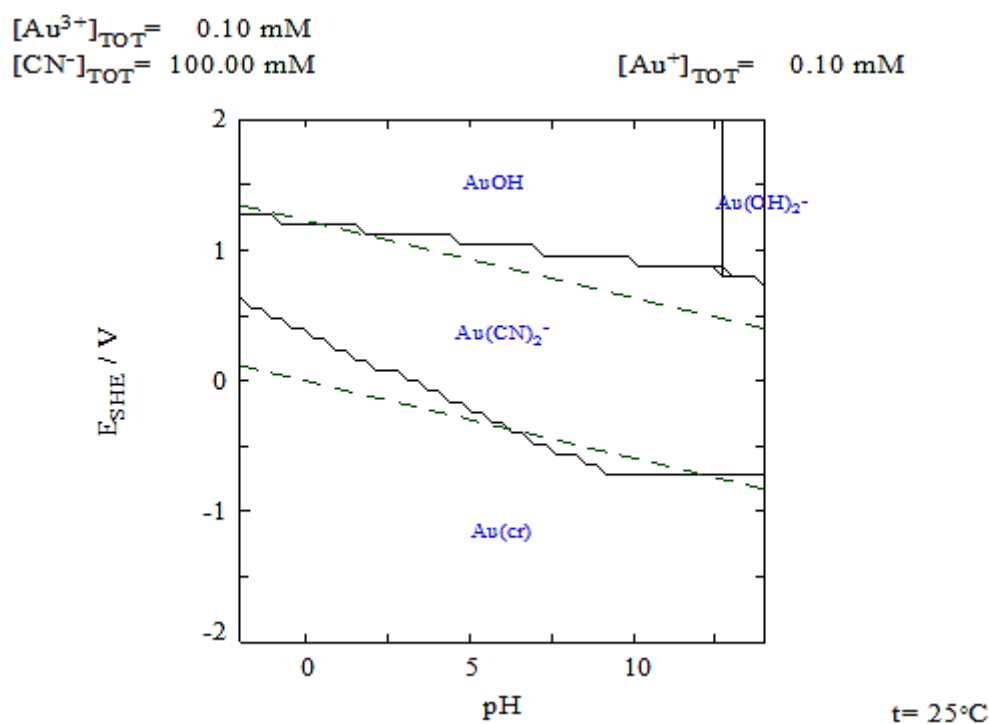


Figura 2.6 Diagrama de equilibrio potencial-pH para el sistema Au-CN-H₂O para $[\text{Au}] = 10^{-4} \text{ M}$ y $[\text{CN}] = 10^{-1} \text{ M}$.

Fuente: Ramírez G., Villegas V., 2017

Mecanismo de disolución del oro

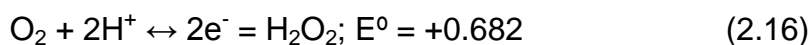
Reacción Anódica

En la solución de cianuro alcalino, el oro se oxida y se disuelve para formar el complejo de cianuro de Au^+ , $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ como se muestra en el diagrama Eh-pH. El complejo de cianuro áurico (Au^{3+}), $\text{Au}(\text{CN})_4^-$, también se forma, pero el complejo auroso (Au^+), es más estable que la especie áurica en 0.5V. A efectos prácticos, se puede suponer que la estequiometría de la reacción de disolución es:

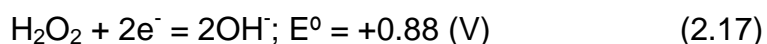


Reacción Catódica

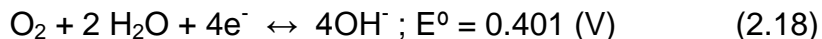
En soluciones aireadas, de cianuro alcalino, la reacción de disolución anódica que se muestra en la ecuación (2.15) está acompañada por la reducción catódica de oxígeno, siendo la principal reacción la siguiente:



El peróxido de hidrógeno formado es un fuerte agente oxidante, que puede tomar parte en otras reacciones de oxidación:



Finalmente, el oxígeno puede reducirse directamente a iones hidróxido, en lugar de a H_2O_2 , como sigue:



Esta reacción requiere un gran sobrepotencial y es muy lenta, pero ocurre en paralelo con (2.16) en una medida limitada.

En el tratamiento de minerales y concentrados con soluciones alcalinas de cianuro, la pasivación del oro raramente se produce, incluso a bajas concentraciones de cianuro, probablemente debido a la presencia de bajas concentraciones de iones de metales pesados (por ejemplo, plomo y mercurio), disueltos del alimento material o introducido con reactivos, que interrumpen la formación de dicha capa de pasivación.

Influencia de los minerales de ganga en el proceso de cianuración

El oro es un componente menor del mineral o del concentrado en comparación con otros elementos. Existen varios elementos comunes presentes en una mena: Ag, Cu, Fe, Ni, Co, Zn, Hg, Pb, As, y Sb. Algunos de estos elementos forman cianocomplejos estables, los cuales son consumidores de cianuro o también

conocidos como cianicidas. Los cianocomplejos de Hg^{+2} , Fe^{+2} y Co^{+2} tienen constantes de estabilidad más altas que el cianocomplejo de oro $[\text{Au}(\text{CN})_2^-]$, (Hilton & Haddad, 1986), lo que hace que el cianuro tienda a asociarse primero con estos elementos, que con el oro y plata.

Estos elementos formarían sus respectivos cianocomplejos, lo que conduciría a un mayor consumo de cianuro y oxígeno, causando dificultades operativas del proceso. (Haque, 1992), menciona cuales son los efectos que estos elementos podrían causar en el sistema:

Cobre

El cobre es uno de los principales consumidores de cianuro porque forma varios cianocomplejos, la mayoría de los minerales de cobre son altamente solubles en solución de cianuro, excepto la calcopirita, que tiene una solubilidad limitada. Los sulfuros de cobre cuando reaccionan con cianuro forman cianocomplejos de cobre y sulfuro soluble. El ion sulfuro se oxida y forma sulfato, además, reacciona con cianuro en presencia de oxígeno y forma tiocianato, puede formar un revestimiento protector en la

superficie de la partícula de oro y así retardar el proceso de cianuración (pasivación).

Hierro

El hierro en forma de óxidos y sulfuros está comúnmente presente en el mineral de oro. El cianuro reacciona fácilmente con hierro y con diversos minerales de hierro; por ejemplo, marcasita: FeS_2 , pirrotina: Fe_5S_6 . La pirita (FeS_2) es el mineral de sulfuro de hierro más común que se produce en el mineral de oro, pero rara vez interfiere con la cianuración del oro. La marcasita y pirrotina reaccionan fácilmente con cianuro y forman cianocomplejos de hierro y sulfuro soluble. El sulfuro soluble sufre oxidación y forma diversos productos de oxidación. Los sulfuros de hierro reactivos, como los sulfuros de cobre reactivos, son consumidores de cianuro y oxígeno.

Mercurio

Los minerales de oro que contienen mercurio no son comunes, pero el mercurio es moderadamente reactivo con el cianuro. El mercurio es un consumidor neto de cianuro porque forma un complejo ciano estable $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{-2}$, por lo general, el mercurio

disuelto pasa a través de la absorción de carbono y los procesos de extracción con oro.

Zinc

La mayoría de los minerales de zinc son moderadamente solubles en la lixiviación por cianuro. La esfalerita (ZnS) está comúnmente presente en el mineral de oro o concentrados, esta reacciona con el cianuro y forma un cianocomplejo de zinc soluble en agua $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$, e ion sulfuro (S^{2-}). El cianocomplejo de zinc tiene una constante de estabilidad mucho menor que el cianocomplejo de oro, en consecuencia, puede servir como fuente de cianuro (CN^-) para la cianuración de oro.

Plomo

Entre los diversos minerales de plomo, la galena (PbS) es el más común encontrado en el mineral de oro, no es tan reactiva al cianuro, pero a menudo la oxidación superficial tiene lugar formando sulfato de plomo (PbSO_4). Los minerales que contienen anglesita (PbSO_4) deben ser cianurados a baja alcalinidad para minimizar la formación de plomo soluble.

Telururos

La calaverita, la krennerita, la silvanita y el hessite son telururos típicos que llevan oro. En general, los telururos no causan ningún problema en la cianuración del oro, sin embargo, en caso de bajas recuperaciones, un pretratamiento oxidativo leve es suficiente para la cianuración eficiente del oro.

Arsénico y Antimonio

El arsénico y el antimonio se encuentran en el mineral de oro o en el concentrado de arsenopirita (FeAsS), rejalgar (As_2S_2), oropimente (As_2S_3), y estibinita (Sb_2S_3). La arsenopirita es uno de los minerales más comunes para el oro. Generalmente la arsenopirita no interfiere con la cianuración del oro a menos que el oro esté finamente diseminado o físicamente encerrado en este mineral. Químicamente, el rejalgar y el oropimente son más reactivos que la arsenopirita especialmente por encima de pH 10, cuando se forman varios productos de oxidación. Algunos de los productos de oxidación tales como tioarsenita (AsS_3^{-3}), tioantimonito (SbS_3^{-3}), y tioantimonato (SbS_4^{-3}), pueden formar una película pasivante sobre el oro y también son consumidores fuertes de oxígeno. Como resultado, la tasa de cianuración del oro disminuye considerablemente o incluso se detiene.

2.5.2 Lixiviación de oro en medio ácido con la adición de sales de cloruro

Los haluros son extremadamente estables en soluciones acuosas y son en cierta medida solubles en agua, a la vez pueden servir como oxidantes para el oro, (Hiskey & Atluri, 1988).

La lixiviación por cloración tiene como principio la utilización de gas cloro que al entrar en contacto con agua, reacciona y forma ácido clorhídrico y ácido hipocloroso; esta metodología era de alto costo por lo que surgió la necesidad de encontrar otro método formador de ácido clorhídrico in situ y de este modo lograr mantener los aportes de iones de cloruro, los cuales son fuertes agentes oxidantes que se acomplejan con el oro disuelto generando mayor actividad anódica en el medio y cambios en la morfología de la superficie y de los productos de formación, haciendo que estos sean más cristalinos o porosos, (Sonnleitner, 2017).

A pesar que el complejo de tetracloruro de oro es significativamente menos estable que el complejo de oro cianuro, la velocidad de disolución es significativamente más rápida, a su vez el anion de cloruro más electropositivo se recupera fácilmente

mediante diferentes técnicas. El diagrama de Eh-pH para el sistema Au-Cl, realizado con el software Medusa® (Puigdomenech, 2004): Ignasi Puigdomenech. "Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms (MEDUSA), Inorganic Chemistry". Royal Institute of Technology. Sweden: 2004, se muestra en la figura 2.7.

La disolución de oro en los sistemas de cloruro es más activa en soluciones ácidas de alto contenido de cloruro. (Tran, Lee, & Fernando, 2001). Además se destaca que la velocidad de disolución del oro por cloración es alrededor de dos ordenes de magnitud mayor a comparación de la cianuración, (Nicol, Fleming, & R.L, 1992).

La disolución del oro ocurre en dos fases, durante la primera fase se evidencia la formación del cloruro de Au^+ intermedio en la superficie del oro, mientras que en la segunda fase se manifiesta la formación de AuCl_2^- como un intermediario secundario, el cual es oxidado posteriormente en Au^{3+} .

El oro se disuelve en soluciones acuosas en presencia de cloruro formando iones Au^+ y Au^{3+} , donde el complejo de Au^{3+} es más

estable que las especies de Au^{3+} por 0,12 volts aproximadamente, las reacciones anódicas a continuación:

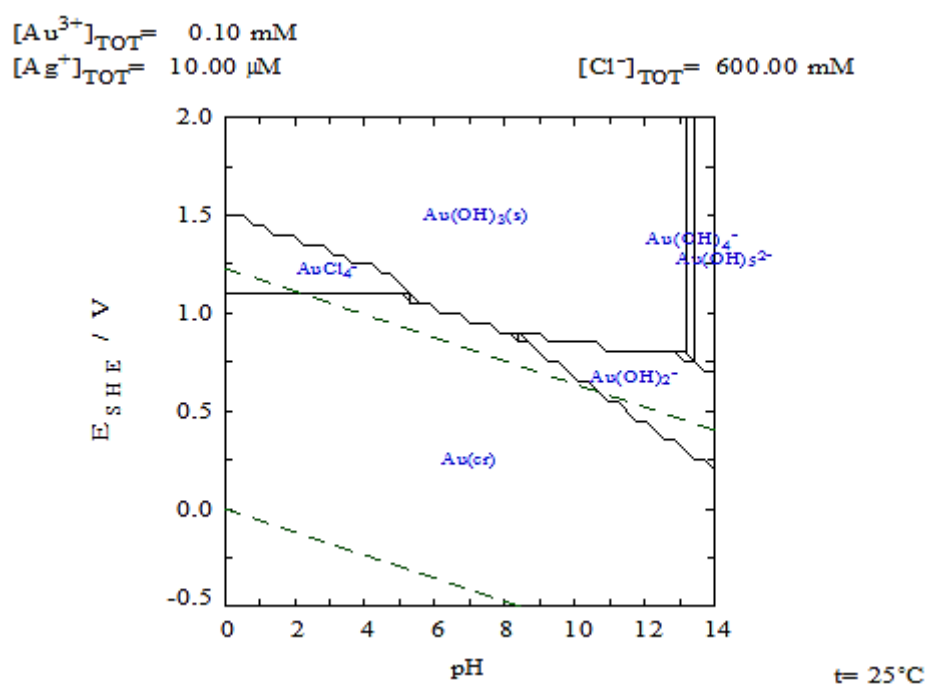
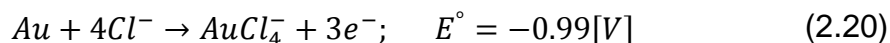
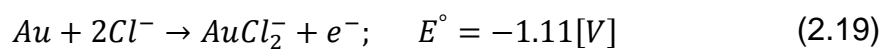


Figura 2.7 Diagrama de Pourbaix para el sistema Au-Cl- H_2O a 25°C para $[\text{Au}^{3+}] = 10^{-4} \text{ M}$ y $[\text{Cl}^-] = 20 \text{ g L}^{-1} = 0.6 \text{ M}$

Fuente: Ramírez G., Villegas V., 2017

Influencia de los minerales de ganga en el proceso de cloración

Se conoce que varios componentes asociados al mineral pueden generar interferencias durante el proceso de lixiviación por cloración, tal es el caso de los sulfuros primarios como la bornita (Cu_5FeS_4), calcopirita (CuFeS_2) y enargita (Cu_3AsS_4) que forman una capa de azufre elemental o polisulfuros como productos de reacción en la superficie del mineral, provocando que la cinética de lixiviación sea excesivamente lenta o simplemente se detenga debido a la pasivación de la superficie del mineral calcopirítico, (Ibáñez & Velásquez, 2013).

Otros elementos de ganga que influyen en el proceso de cloración son los compuestos carbonatados como la calcita (CaCO_3) que se presentan principalmente dentro de especies mineralógicas oxidadas, los cuales consumen elevadas cantidades de ácido sulfúrico, (Hinojosa Octavio, 2002).

La cloración no es un método económico para el tratamiento de sulfuros por el excesivo consumo del cloro. Tal es el caso de una mena que contiene 1% de azufre (en una mena de piritita por ejemplo) consumirá 82 kg t^{-1} para oxidarse completamente, la

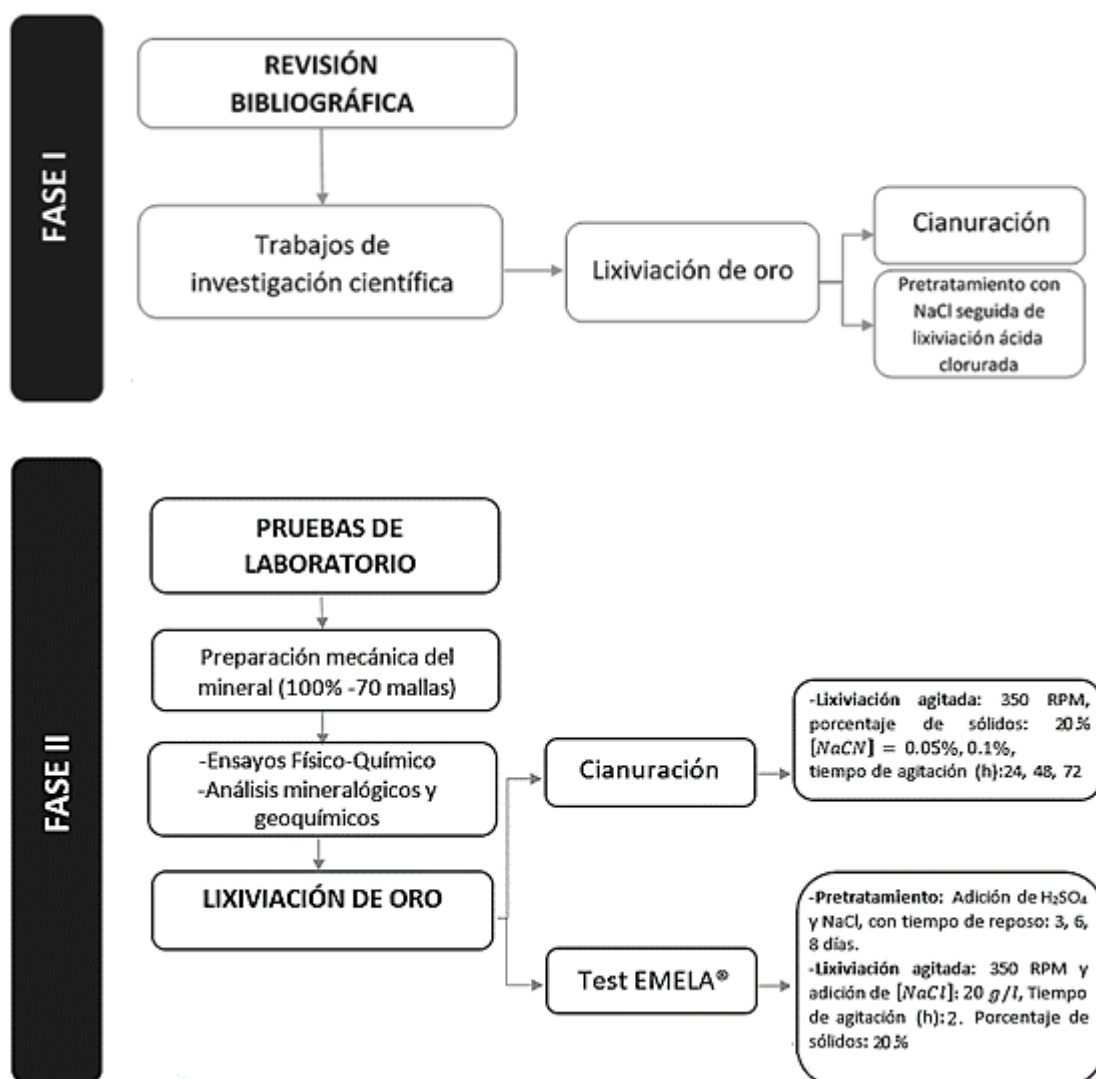
misma cantidad de azufre en pirrotina consumirá $100 \text{ kg Cl}_2 \text{ t}^{-1}$. Por esta razón, la cloración se restringe al tratamiento de minerales con bajos contenidos de azufre menores a 0.5%; minerales con contenidos mayores deben recurrir a otros procesos de oxidación como la pre aireación, oxidación a presión o tostación, (Beattie, J., & Ismay, 1990).

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1 Metodología para la lixiviación del mineral de oro

La metodología general utilizada para llevar a cabo la línea de investigación, se divide en tres fases, las cuales se presentan resumidas en el siguiente diagrama: figura 3.1.



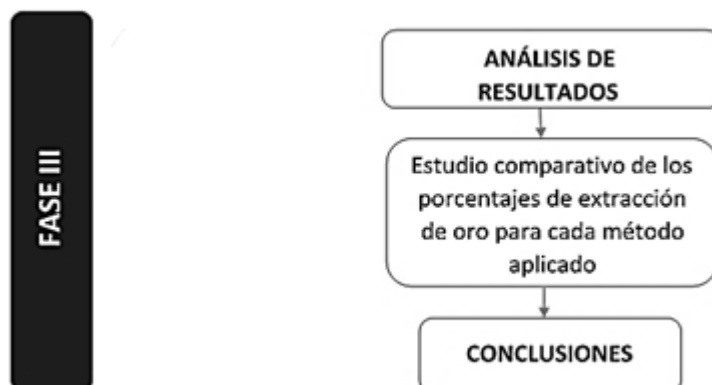


Figura 3.1 Esquema metodológico de la investigación
Fuente: Ramírez G., Villegas V., 2017

3.1.1 Compilación de información

Los insumos base empleados para la presente investigación, comprenden información recopilada de trabajos de investigación científica, referente a la lixiviación de oro por cianuración y pretratamiento con cloruro de sodio, seguida de una lixiviación ácida clorurada. Se ha enfatizado en investigaciones recientes, ya que en los últimos años se ha dado gran importancia a la investigación de métodos alternativos para la cianuración.

3.1.2 Ensayos

En esta fase se llevan a cabo los procesos experimentales a escala laboratorio, correspondientes a los procesos involucrados en el protocolo Test EMELA[®], como en la lixiviación con cianuro de sodio.

3.1.2.1 Preparación de muestras

La muestra de mineral facilitado fue de 40 kg, producto de un proceso de trituración terciaria.

Secado de muestra

Inicialmente la muestra fue sometida a un proceso de eliminación de humedad en la estufa eléctrica a 70°C, controlando la variación másica a partir de dos muestras representativas, durante 24 horas.

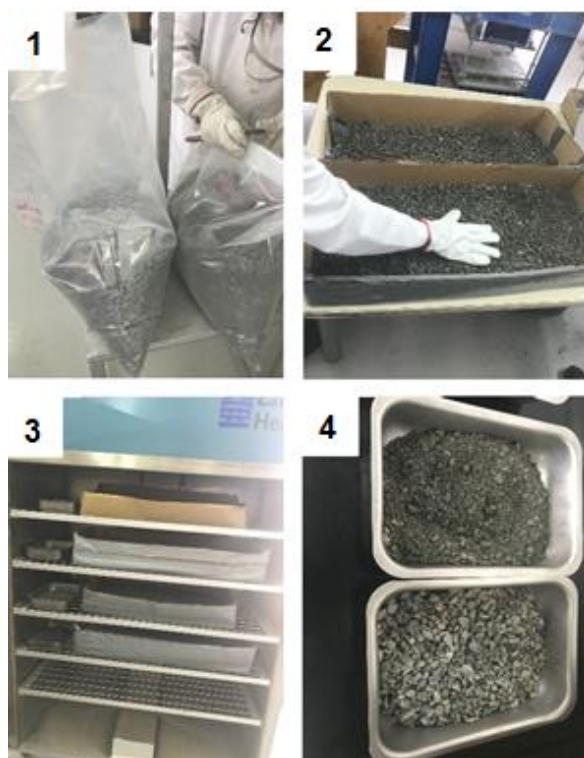


Figura 3.2 Proceso de secado del mineral
Fuente: Ramírez G., Villegas V., 2017

Homogenización y cuarteo

Para obtener muestras representativas tanto en la caracterización del material, como para las pruebas de lixiviación, se realiza la homogenización del mineral utilizando la técnica de roleo en paño. Luego se cuartea, usando el partidor de rifles y la técnica de las 4 esquinas, hasta obtener la reducción de la muestra al tamaño deseado.

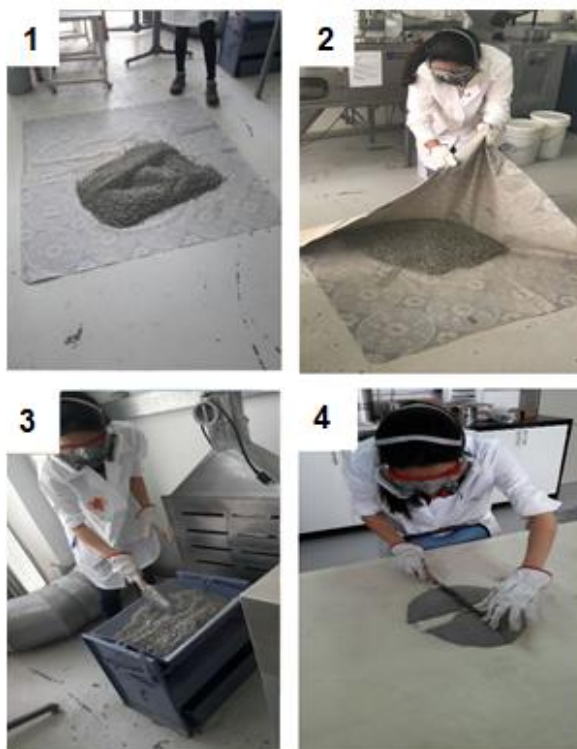


Figura 3.3 Homogenización y cuarteo del mineral de cabeza

Fuente: Ramírez G., Villegas V., 2017

Análisis granulométrico material recibido

Para obtener una clasificación por tamaños del mineral recibido, primero se pasa el material por el harnero, y luego por una columna de tamices normalizados, dispuestos en orden decreciente. Como resultado, se obtiene una curva de distribución por tamaños de partículas, donde se determina el D_{80} del material recibido.

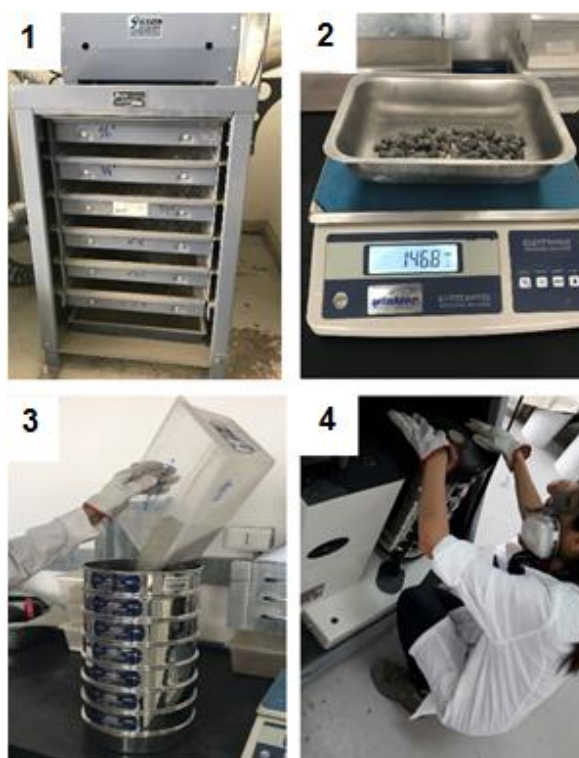


Figura 3.4 Análisis granulométrico del mineral de cabeza

Fuente: Ramírez G., Villegas V., 2017

Molienda

Para llevar el mineral a la granulometría de trabajo 100% - #70 (ASTM), se realizó un proceso de molienda en seco, durante 20 minutos, a 35 Hz. Cuya granulometría de entrada fue 100% - #10 (ASTM), la misma que fue obtenida previamente al pasar por el harnero. La velocidad de rotación del molino es de 70 RMP, mientras que la velocidad crítica calculada es de 101 RPM, se debe trabajar por debajo de ese valor para que las partículas de mineral y las bolas del molino no alcancen la velocidad centrífuga, ya que se quedarían adheridas a las paredes, provocando una molienda ineficiente.



Figura 3.5 Reducción del tamaño de partículas del mineral recibido empleando el molino de bolas.

Fuente: Ramírez G., Villegas V., 2017

Análisis granulométrico material molido

Posterior a la molienda se realiza un análisis granulométrico para definir la distribución de tamaño de partícula con la que se realizarán los ensayos, considerando el material - #70 (ASTM).

Mallas: #70, #100, #140, #200 (ASTM).

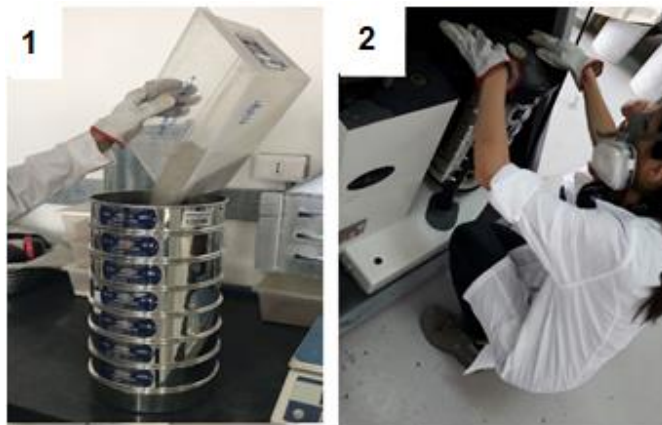


Figura 3.6 Análisis granulométrico del mineral molido

Fuente: Ramírez G., Villegas V., 2017

3.1.2.2 Caracterización de la muestra

Las muestras de mineral de oro fueron sometidas a ensayos físicos y químicos para determinar sus propiedades y caracterización mineralógica, los cuales son de gran importancia, debido a que, se puede predecir como tendencia general el consumo de soluciones que mejoren y/o posibiliten la cinética del proceso, entre otros.

Ensayos físicos

Los ensayos físicos a los que fue sometido el material de estudio son:

- **Humedad natural**

La humedad natural se refiere a la proporción en peso de agua que presenta un material respecto al peso del sólido seco. El procedimiento y fórmulas necesarias para la determinación de esta propiedad se encuentran descritos en el **ANEXO A**.

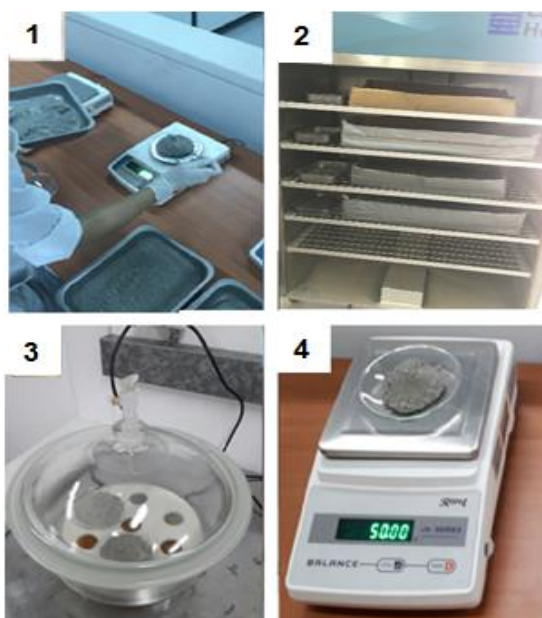


Figura 3.7 Ensayo de humedad natural
Fuente: Ramírez G., Villegas V., 2017

- **Humedad de impregnación**

La humedad de impregnación tiene relación con el líquido que retendrá un material posterior a un riego y filtrado. Este es un valor de referencia para no generar la formación de un barro al momento de realizar la homogenización de los

reactivos en el pretratamiento con NaCl. El procedimiento y fórmulas requeridas para la determinación de la humedad de impregnación se describen en el **ANEXO B**.

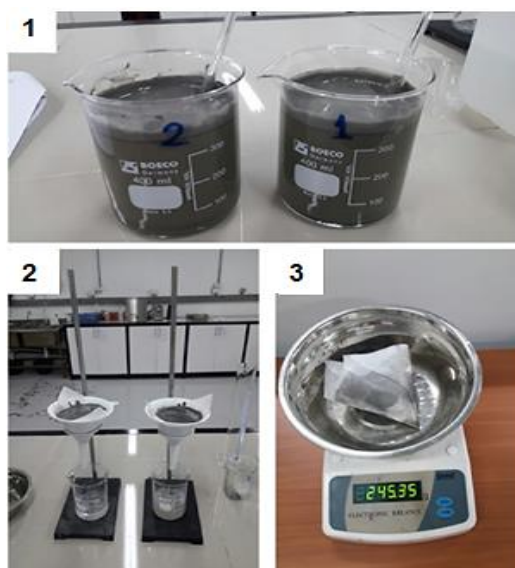


Figura 3.8 Ensayo de humedad de impregnación

Fuente: Ramírez G., Villegas V., 2017

- **Densidad aparente**

La densidad aparente se define como el peso de una unidad de volumen de muestra de mineral que incluye su espacio poroso, esta refleja el contenido total de porosidad en un mineral. El procedimiento y fórmulas a emplear para la determinación de la densidad aparente se describen en el **ANEXO C**.



Figura 3.9 Ensayo de densidad aparente
Fuente: Ramírez G., Villegas V., 2017

- **Densidad absoluta**

La densidad absoluta se define como la relación entre la unidad de peso y la unidad de volumen de la fase sólida de un mineral. El procedimiento y fórmulas a emplear para la determinación de la densidad absoluta se describen en el **ANEXO D.**

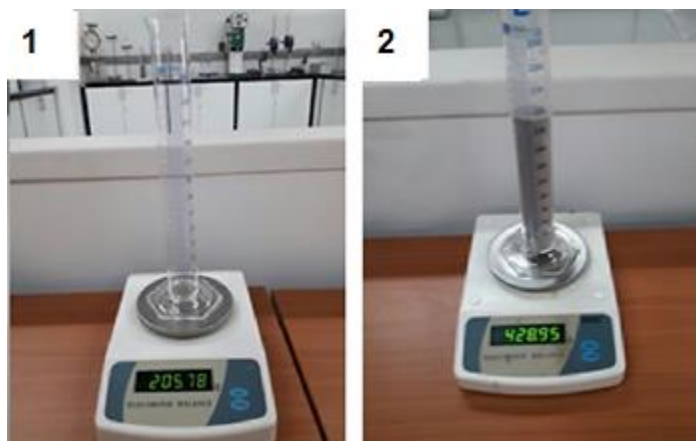


Figura 3.10 Ensayo de densidad absoluta
Fuente: Ramírez G., Villegas V., 2017

- **Consumo estándar de ácido**

El consumo estándar de ácido se define como los kilogramos de ácido empleados por cada tonelada de mineral. Cabe recalcar que este ensayo es relevante, ya que se determina la influencia de las especies de ganga altamente reactivas en el consumo del ácido en el pretratamiento. A menor consumo de ácido por parte de los minerales de ganga, el ácido se consume menos en su camino hacia llegar al interior de la partícula, aprovechando completamente su capacidad de reacción en un menor tiempo. El valor del consumo estándar de ácido, se realiza y calcula mediante el protocolo descrito en el **ANEXO E**.



Figura 3.11 Ensayo de consumo estándar de ácido

Fuente: Ramírez G., Villegas V., 2017

Ensayos químicos

Se requiere caracterizar las especies mineralógicas presentes en la muestra del mineral de cabeza antes, durante y después de ser tratada por el protocolo test EMELA[®] y cianuración, para de este modo poder corroborar la influencia de cada uno de los procesos metalúrgicos, para aquello se realiza el ensayo de espectroscopia de absorción atómica (EAA).

- **Caracterización mineralógica**

Las especies mineralógicas presentes en la muestra, son determinadas mediante observación microscópica.

3.1.2.3 Lixiviación de oro

CIANURACIÓN

Condiciones

Los tiempos de lixiviación son muy importantes en la agitación, ya que mayores consumos de energía se traducen en costos elevados. Los valores de las variables consideradas para las pruebas se indican en el procedimiento.

Procedimiento

- 1) Agregar 600 mL de agua destilada en un vaso precipitado de 1000 mL.
- 2) Agregar 150 g de mineral en cada vaso de precipitado, para mantener un porcentaje de sólidos del 20%. Se realiza una lixiviación en serie contando con 7 vasos etiquetados para cada tiempo de lixiviación establecido, con el fin de detener la agitación y evitar pérdidas por toma de muestras.
- 3) Iniciar el tiempo de acondicionamiento de la pulpa: Agitar la mezcla durante 15 min, para luego determinar el pH de la solución. Si es necesario, agregar una cantidad de NaOH para mantener un pH de 11 durante la lixiviación.
- 4) A los 20 min de agitación, agregar la dosis inicial de NaCN para mantener la concentración de CN^- , fijada para cada prueba.

- 5) Agitar mecánicamente a 350 rpm cada frasco, de acuerdo a los tiempos de lixiviación: 30, 60, 90, 120 min y 24, 48, 72 h.
- 6) A los 30 min de agitación, en el frasco 1, medir el pH de la solución, si es necesario agregar una dosis de NaOH para mantener el pH en 11, realizar el mismo proceso en los vasos restantes.
- 7) Tomar una alícuota de 10 mL para determinación de cianuro libre y 50 mL aproximadamente para análisis de EAA, con la finalidad de determinar la cantidad de Au en solución.
- 8) Determinar la cantidad de NaCN consumido y reponer si es necesario en los vasos restantes.
- 9) Repetir el procedimiento del punto 6, 7 y 8, a los 60, 90, 120 min respectivamente y a las 24, 48 y 72 h en los frascos correspondientes a cada tiempo.
- 10) Finalizada la lixiviación, filtrar el sólido para posterior análisis de Au por ensayo al fuego.

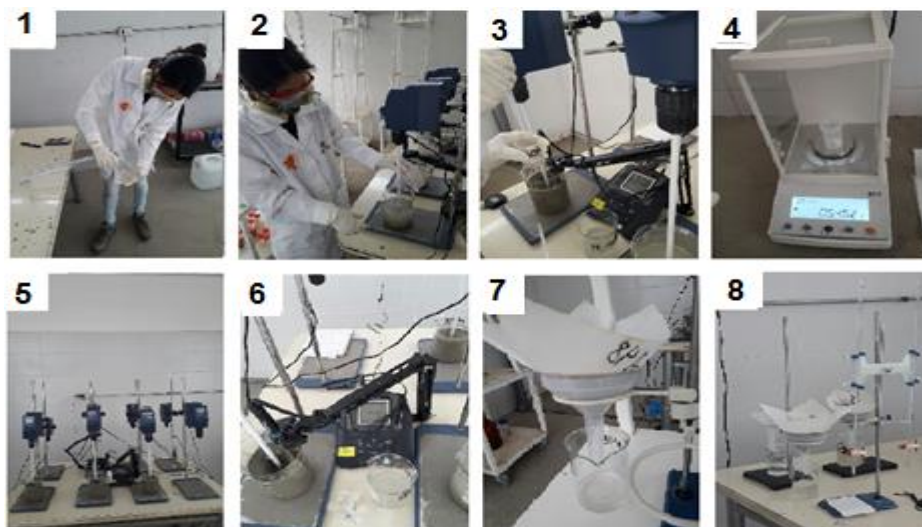


Figura 3.12 Proceso de lixiviación cianurada
Fuente: Ramírez G., Villegas V., 2017

Determinación del cianuro libre en solución

- 1) Para determinar el cianuro libre se lleva los 10 mL de la muestra filtrada por gravedad a la titulación, la cual se debe ingresar al matraz volumétrico de 25 mL y agregar 2 gotas de yoduro de potasio como indicador.
- 2) Titular la solución con AgNO_3 , para determinar la concentración de cianuro libre (el punto de viraje de la solución es de coloración amarillo verdoso, pálido).
- 3) Registrar el volumen consumido de AgNO_3 .
- 4) Realizar los cálculos pertinentes para determinar la cantidad de cianuro de sodio a reponer para mantener la concentración inicial.

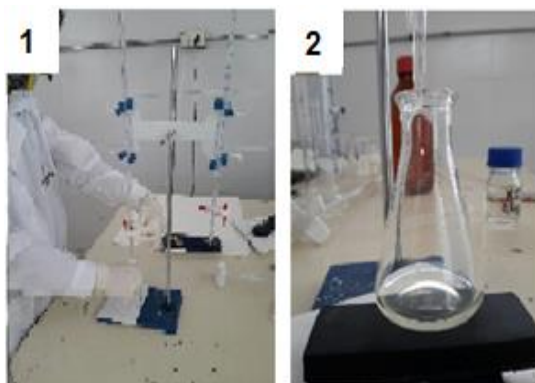


Figura 3.13 Determinación de CN^- libre
Fuente: Ramírez G., Villegas V., 2017

Test EMELA

El material es sometido a varias pruebas siguiendo lo establecido en el protocolo Test de Extracción Máxima de Especies por Lixiviación Agresiva (EMELA).

Posterior al pretratamiento, se lixivia el material en un medio ácido con la adición de NaCl a concentración 20 gL^{-1} , manteniendo las condiciones de acidez (pH 1.5). La lixiviación se lleva a cabo durante un periodo de 2 h a 350 rpm. A continuación, se detalla los procedimientos de cada una de las etapas que comprenden el test EMELA.

- **Pretratamiento de mineral**

Se plantea realizar un pretratamiento químico previo a la fase de lixiviación con sal, en donde se efectúa la adición de cloruro de sodio y ácido sulfúrico al mineral de cabeza.

Condiciones

Las concentraciones de cloruro corresponderán al 70% del estequiométrico en base al consumo estándar de ácido sulfúrico. El consumo estándar de ácido, será evaluado al 100%, 150% y 200% y los tiempos de pretratamiento a estudiar serán de 3, 6 y 8 días.

Procedimiento

Para realizar el pretratamiento establecido por el Test EMELA[®] se debe seguir los pasos mencionados a continuación:

- 1) Para cada experimento pesar 150 g de mineral y colocar en carpeta plástica para posterior roleo.
- 2) Adicionar la masa de sal definida para el experimento a realizar (si así se requiere). Rolear hasta lograr una completa homogenización.
- 3) Agregar la dosis de agua destilada necesaria para alcanzar un porcentaje de la humedad de impregnación, según la Ecuación 3.1. Este balance de agua incluye la humedad de

impregnación, la humedad natural del mineral y la adición de ácido sulfúrico concentrado.

$$H_{defecto (ml)} = x * H_{imp} * M_{min} - H * M_{min} - \frac{CEA}{1000} * M_{min} \quad (3. 1)$$

x; Porcentaje que se desea alcanzar del valor de la humedad de impregnación. Al agregar el agua destilada, el mineral no tenga aspecto de “pasta”.

- 4) Agregar gota a gota (o por aspersion) el volumen de ácido sulfúrico de acuerdo al porcentaje de CEA. Rolear cada 5 a 10 gotas de ácido agregadas al mineral, hasta alcanzar la homogenización. La reacción generada es exotérmica y con emisión de gases tóxicos y corrosivos. Se debe evitar la pérdida de estos gases mediante el roleo inmediato de los reactivos al contacto con el mineral.
- 5) Colocar el mineral en un recipiente de plástico, previamente rotulado.
- 6) Pesar el recipiente junto con el mineral, registrar valor y dejar reposar durante los días del experimento.
- 7) Humectar el mineral con agua acidulada a pH 1, cada 24 horas para mantener el peso registrado en el punto anterior y de este modo evitar las pérdidas de material durante el pretratamiento. El tiempo entre cada humectación depende

de la temperatura y la humedad del ambiente, si es necesario se debe humectar cada 12 u 8 horas.

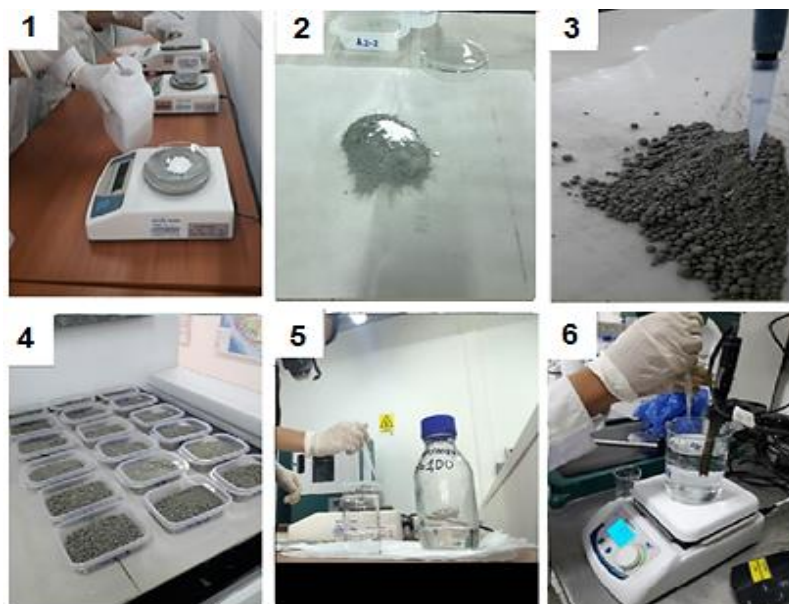


Figura 3.14 Proceso de pretratamiento de la muestra de mineral

Fuente: Ramírez G., Villegas V., 2017

Lixiviación con cloruro de sodio

Procedimiento

Al terminar la etapa de pretratamiento, el mineral es sometido a una etapa de lixiviación usando como agente lixivante el ion cloruro. A continuación se muestra la metodología:

- 1) Colocar 120 g de mineral pretratado en un vaso precipitado de 1000 mL, el cual contiene un volumen de agua acidulada a pH 1.5 y con una concentración de cloruro igual a 20 gL^{-1} necesarios para tener un régimen de trabajo de 20% de sólidos.

- 2) Se procede a iniciar el proceso de lixiviación por agitación mecánica, ajustando el pH de la solución a 1.5, mediante la adición de ácido sulfúrico concentrado para bajar el pH.
- 3) Agitar a 350 rpm durante 2 h. Se realiza una lixiviación en serie, deteniendo la lixiviación en cada vaso a los 15, 30, 60, 120 min respectivamente.
- 4) Durante la toma de muestras se debe controlar el pH y Eh, para la determinación de la zona de trabajo en el diagrama de Pourbaix.
- 5) Una vez terminada la etapa de agitación, se procede a filtrar la solución con el fin de separar el sólido que no ha reaccionado de la solución acuosa cargada con los iones de interés, dicha separación se lleva a cabo mediante un filtrado al vacío, los ripios (sólidos) son secados y guardados para un posterior análisis químico para determinar las cantidades de oro y plata remanente.
- 6) De la solución lixivante cargada, se tomará una muestra para un posterior análisis de cloruros presentes y otra para ser llevada a espectroscopia de absorción atómica y determinar el porcentaje de extracción de oro y plata alcanzada (las muestras tomadas durante el proceso de lixiviación para ser llevadas a espectroscopia de absorción

atómica (EAA), deben ser filtradas previamente, esto para eliminar la totalidad de sólidos).

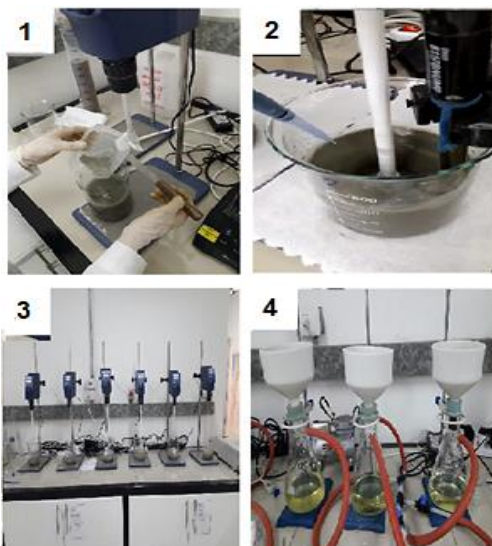


Figura 3.15 Proceso de lixiviación con NaCl en medio ácido

Fuente: Ramírez G., Villegas V., 2017

3.1.3 Equipos y reactivos empleados en los ensayos de laboratorio

A continuación, se enlistan los equipos empleados para la preparación mecánica de la muestra de mineral y para realizar los ensayos de lixiviación en ambos procesos metalúrgicos

EQUIPOS

- Trituradora de Mandíbulas
- Molino de bolas
- Harnero
- Agitador de tamices
- Cuarteador de rifles

- Medidor de pH y potencial
- Agitador mecánico

Las características técnicas de cada uno de los equipos se presentan en el **ANEXO G**.

REACTIVOS

- Nitrato de Plata (AgNO_3) 0.25 M
- Ácido Sulfúrico (H_2SO_4) 1 M
- Hidróxido de Sodio (NaOH) 0.5 M
- Cloruro de Sodio (NaCl)
- Yoduro de Potasio (KI) 0.5 M
- Cianuro de Sodio (NaCN)

3.2 Diseño experimental

El diseño experimental se compone de 11 parámetros, cuyos valores se mantendrán constantes durante todos los ensayos de laboratorio. Además, el diseño experimental posee un total de 4 variables correspondientes al estudio de lixiviación para cianuración y Test EMELA[®], las cuales serán modificadas, para de ese modo obtener resultados que puedan ser analizados y contrastados entre ellos.

Los parámetros considerados en el diseño experimental son: ley de oro, granulometría, temperatura, presión, porcentaje de sólidos, velocidad de

agitación, concentración de NaCl en lixiviación, grado de alcalinidad en la cianuración, grado de acidez en la lixiviación clorurada, concentración de oxígeno en la cianuración y tiempo de lixiviación agitada con NaCl.

Las variables del diseño experimental son: tiempo de reposo en pretratamiento, concentración de NaCN en lixiviación cianurada, consumo estándar de ácido para pretratamiento y tiempo de lixiviación agitada con NaCN. Se indican 4 variables principales para el diseño de los experimentos requeridos. Los valores predeterminados de los parámetros y variables de diseño se encuentran detallados en la Tabla III.

Tabla III. Parámetros y variables experimentales.

| Ítem | Unidad | Variable | Parámetro | Niveles | | | Observación |
|---|--------------------|----------|-----------|---------|----------|-------|----------------------|
| | | | | Bajo | Medio | Alto | |
| Ley de oro | g/t | | X | | | | 9.352 |
| Granulometría | % | | X | | | | 100% -70 mallas |
| Temperatura | °C | | X | | | | ambiente |
| Presión | Atm | | X | | | | 1 atm |
| Porcentaje de sólidos | % | | X | | | | 20% |
| Velocidad de agitación | rpm | | X | | | | 350 rpm |
| Concentración de NaCl en lixiviación | g L ⁻¹ | | X | | | | 20 g L ⁻¹ |
| Grado de alcalinidad en la cianuración | pH | | X | | | | 11 |
| Grado de acidez en la lixiviación clorurada | pH | | X | | | | 1 |
| Concentración de oxígeno en la cianuración | % | | X | | | | ambiente |
| Tiempo de lixiviación agitada con NaCl | H | | X | | | | 2 |
| Tiempo de reposo en pretratamiento | días | X | | 3 | 6 | 8 | |
| Concentración de CN en lixiviación cianurada | %/gL ⁻¹ | X | | - | 0,05/0.5 | 0,1/1 | |
| Consumo estándar de ácido para pretratamiento | % | X | | 100 | 150 | 200 | |
| Tiempo de lixiviación agitada con NaCN | H | X | | 24 | 48 | 72 | |

Fuente: (Ramírez G., Villegas V., 2017)

CAPÍTULO 4

ANÁLISIS DE RESULTADOS

En el presente capítulo se muestra los resultados obtenidos de los ensayos físicos y químicos realizados en base a lo descrito en la metodología experimental.

4.1 Preparación del mineral

4.1.1 Granulometría del material de cabeza

La distribución de tamaños de partícula obtenida para el mineral de cabeza se muestra según la curva granulométrica de la figura 4.1, se puede observar que el D_{80} de la muestra inicialmente es de 7.78mm, mientras que bajo la malla #70 (210 μm) (ASTM), que es la granulometría deseada para las pruebas de lixiviación y pretratamiento, se tiene únicamente el 6.21% del material pasante. Por lo que se debe someter a un proceso de molienda posterior.

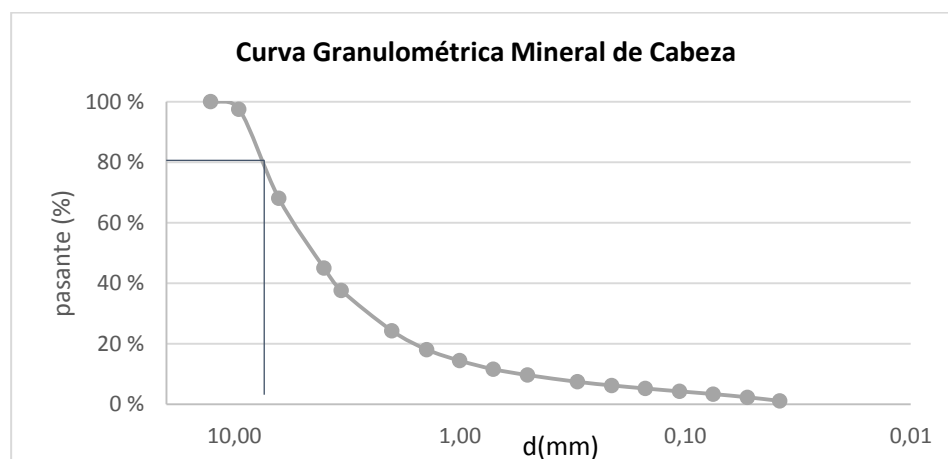


Figura 4.1 Representación gráfica de la distribución de tamaño de partículas del mineral de cabeza
Fuente: Ramírez G., Villegas V., 2017

4.1.2 Molienda

El cálculo de la velocidad crítica del molino utilizado fue de 101 RPM, y la velocidad de trabajo en este caso es de 70 RPM, cabe recalcar que se debe trabajar a una velocidad más baja que la crítica para evitar que partículas de mineral y las bolas del molino alcancen la velocidad centrífuga y se queden adheridas a las paredes del mismo, provocando que la molienda no sea efectiva. (Valladares, 2008).

La curva granulométrica obtenida después del proceso de molienda se muestra en la figura 4.2. Se aprecia que el D_{80} es de 105 μm , y el 99.9% del material está por debajo de la malla #70, por lo que las partículas producto de la molienda cumplen con las condiciones requeridas.

El 46.5% de las partículas están bajo la malla #200, es importante analizar los finos, ya que influyen en el grado de liberación de las partículas de mineral de oro.

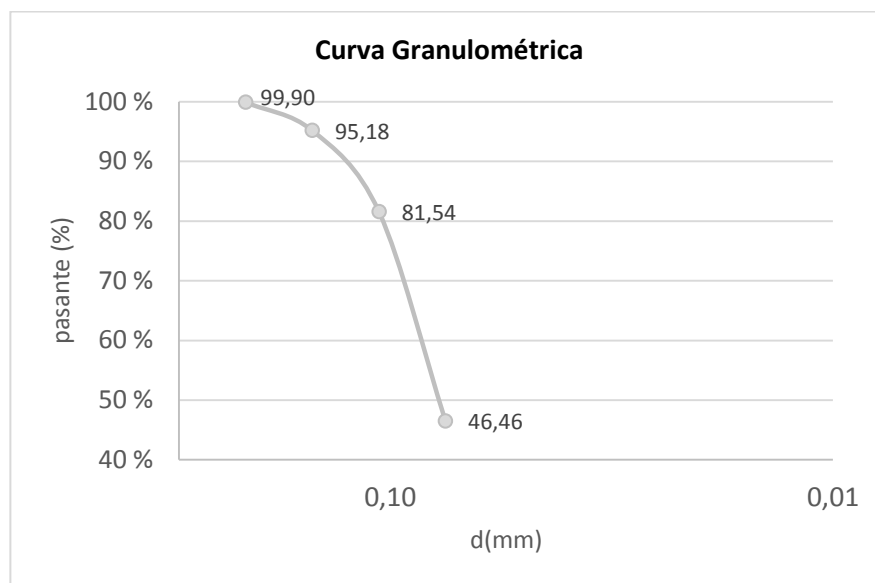


Figura 4.2 Representación gráfica de la distribución de tamaño de partículas del mineral post molienda
Fuente: Ramírez G., Villegas V., 2017

4.2 Caracterización de la muestra

4.2.1 Caracterización mineralógica

Con base a resultados obtenidos de difracción de rayos X, se identifica que las especies mineralógicas predominantes en el mineral de cabeza son aluminio y calcio.

La plata se encuentra en una aleación con clorato (3.14%), por el contrario, el oro se encuentra presente como aluminio de oro (9.90%) y como cloruro de oro (1.41%). En la siguiente tabla se

muestran las especies presentes con sus respectivas fórmulas químicas y porcentaje en peso.

Tabla IV. Especies mineralógicas presentes en el mineral de cabeza

| Mineral presente | Composición en peso (%) |
|--|--------------------------------|
| Cuarzo (SiO ₂) | 34.46 |
| Aluminio de Oro (Al ₃ Au ₈) | 9.90 |
| Silicato de Calcio Aluminio (Ca _{0.88} *0.12Al _{1.77} Si _{2.23} O ₈) | 8.34 |
| Silicato de Calcio Magnesio Aluminio (Ca-Mg-Al-Si-O) | 5.98 |
| Clorato de plata (AgClO ₃) | 3.14 |
| Sulfito de Calcio (CaSO ₃) | 7.26 |
| Alúmina (Al ₂ O ₃) | 3.03 |
| Silicato de Sodio Zinc (Na ₂ ZnSiO ₄) | 1.85 |
| Sulfuro de Zinc (ZnS) | 1.99 |
| Oxido de Cobre Hierro (Cu ₆ Fe ₅ O ₇) | 1.23 |
| Cloruro de Oro (Au ₄ Cl ₈) | 1.41 |
| Aluminosilicato de sodio (Na ₆ Al ₆ Si ₁₀ O ₃₂) | 0.72 |

Fuente: Ramírez G., Villegas V., 2017

4.2.2 Caracterización geoquímica

Mediante la técnica de ensayo al fuego se determinó los valores de leyes de los elementos de interés presentes en el mineral de cabeza, mostrándose los siguientes valores:

- Oro (Au): 9.352 gton⁻¹
- Plata(Ag): 30.00 gton⁻¹

4.2.3 Caracterización fisicoquímica

Para determinar las propiedades fisicoquímicas del mineral de estudio, se realizó una serie de ensayos, cuyos resultados se muestran en la tabla V.

Tabla V. Propiedades fisicoquímicas del material de estudio

| Propiedades Fisicoquímicas | |
|--|-------|
| Humedad natural (%) | 0.2 |
| Humedad de impregnación (%) | 25.97 |
| Densidad absoluta (g cm ⁻³) | 2.67 |
| Densidad aparente (g cm ⁻³) | 1.21 |
| Consumo estándar de ácido (kg ton ⁻¹) (100%) | 32.19 |

Fuente: Ramírez G., Villegas V., 2017

El valor obtenido en el ensayo de **humedad de impregnación** es fundamental para el pretratamiento con NaCl, al añadir el volumen de agua destilada y el ácido sulfúrico, la humedad de la muestra no debe sobrepasar la humedad de impregnación de modo que no se genere un barro al rolear la muestra. El consumo estándar de ácido fue calculado experimentalmente al 100%, los valores restantes se los obtiene por proporción directa.

El valor obtenido al 100% se encuentra en el rango de consumo de ácido para minerales oxidados. El consumo de ácido generado por los minerales de ganga, se da principalmente por la presencia de minerales reactivos o altamente reactivos como los carbonatos, para este caso, tomando como referencia la caracterización mineralógica del mineral, se determina que el consumo puede estar dado principalmente por los minerales de calcio y aluminio presentes en la mena.

Tabla VI. Consumo estándar de ácido

| CEA (kg ton⁻¹) | |
|----------------------------------|-------|
| 100% | 32.19 |
| 150% | 48.28 |
| 200% | 64.38 |

Fuente: Ramírez G., Villegas V., 2017

4.3 Lixiviación de oro

4.3.1 Cianuración

El análisis de la cinética de lixiviación cianurada, considerando el estudio del comportamiento del mineral a distintas concentraciones de NaCN (0.05%, 0.1%), se detalla a continuación.

El mineral de interés principal es el oro, sin embargo, también se evalúa la influencia de minerales como plata (Ag), ya que su presencia incide de manera positiva o negativa en la tendencia de recuperación del mineral de oro. En la lixiviación cianurada, el mineral puede ser clasificado por su grado de lixivabilidad, según la tabla VII.

Tabla VII. Clasificación según grado de lixivabilidad de minerales

| Porcentaje de disolución | Clasificación según grado de lixivabilidad |
|--------------------------|--|
| <65% | Difícilmente lixiviable |
| 65-85% | Medianamente lixiviable |
| >85% | Altamente lixiviable |

Fuente: (La Brooya, S. R., et al, 1994; Albert, T., 2000)

En la figura 4.3, se observa la cinética de lixiviación cianurada a una concentración de CN^- 0.1%, durante los intervalos de tiempo correspondientes a 30, 60, 90, 120 min y 24, 48, 72 h respectivamente, se aprecia que el mayor porcentaje de recuperación de Au alcanzado es de 63.3% a las 72 h de agitación.

Durante las primeras 24 h se aprecia que las recuperaciones incrementan en mayor grado alcanzando aproximadamente el 40%, no obstante, la cinética de lixiviación es lenta a partir de las 48 h en adelante. En base a lo analizado y lo presentado en la Tabla VII, el mineral se clasifica como “Medianamente Lixiviable”

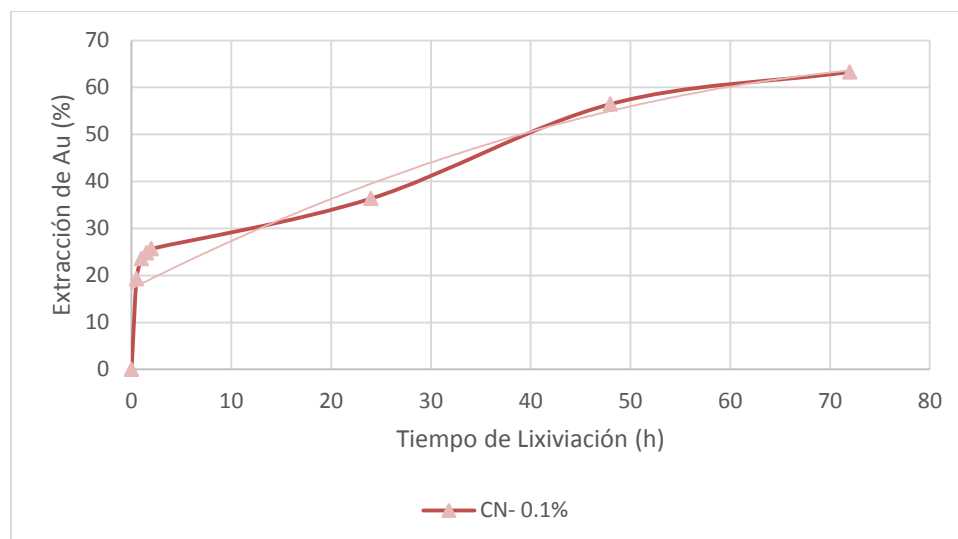


Figura 4.3 Cinética de lixiviación cianurada CN^- 0.1%
Fuente: Ramírez G., Villegas V., 2017

En la figura 4.4, se puede observar la cinética de lixiviación cianurada a una concentración de CN^- 0.05%, durante los intervalos de tiempo correspondientes a 30, 60, 90, 120 min y 24, 48, 72 h respectivamente, se aprecia que el mayor porcentaje de recuperación de Au obtenido es de 68.83% a las 72 h de agitación, con un crecimiento considerable entre las 24 h y 48 h de agitación.

Analizando el porcentaje de recuperación, a una concentración de CN^- 0.05%, el mineral se clasifica como “Medianamente Lixiviable”

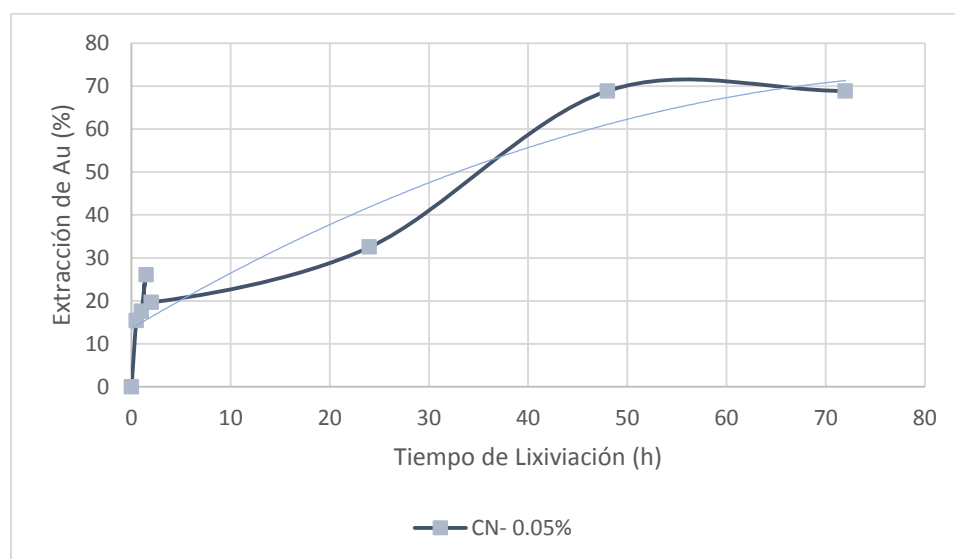


Figura 4.4 Cinética de lixiviación cianurada CN^- 0.05%
Fuente: Ramírez G., Villegas V., 2017

Haciendo un análisis comparativo de la recuperación de oro, alcanzada en función de las concentraciones utilizadas en los

ensayos CN^- 0.1% y 0.05%, en la figura 4.5, se aprecia que los valores de recuperación de oro durante las primeras dos horas, son similares para ambas concentraciones, sin embargo, a mayores tiempos de agitación, a partir de las 24 h, los valores de recuperación varían, manteniendo una misma tendencia, siendo los productos de la lixiviación a concentración CN^- 0.05% los que presentan mayores recuperaciones, con una variación aproximada de 6%.

Cabe destacar que durante las primeras 24 h, actúan tanto las reacciones de disolución del oro, como la formación de complejos con los metales cianicidas presentes en la mena, por lo que la recuperación del metal de interés puede verse afectada de manera significativa.

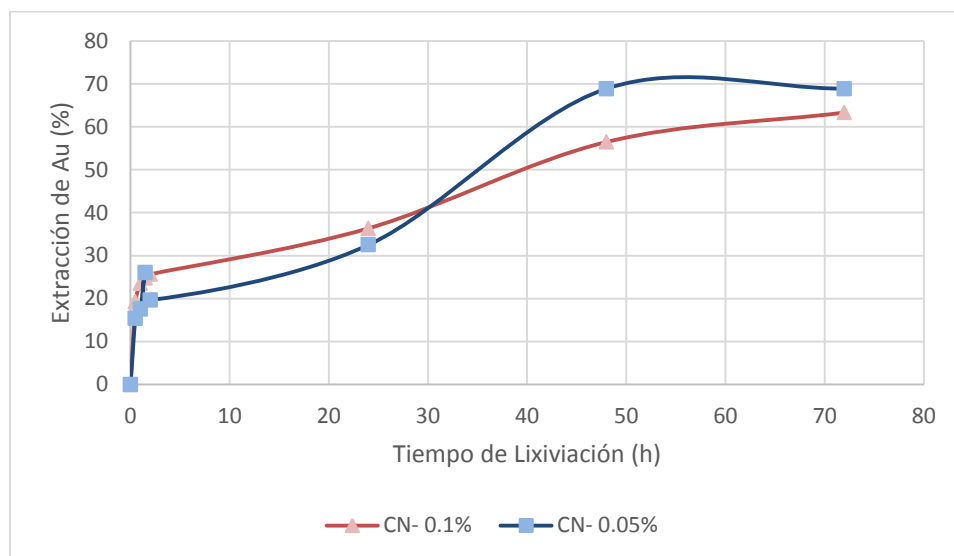


Figura 4.5 Cinética de lixiviación cianurada CN^- 0.05% vs CN^- 0.1%, para elemento Au

Fuente: Ramírez G., Villegas V., 2017

Otro de los elementos analizados es la plata (Ag), por estar generalmente asociado a las menas de oro. En la figura 4.6 se aprecian los valores de recuperación de plata, en función de las concentraciones empleadas en los ensayos de cianuración CN^- 0.1% y 0.05%.

Los valores de recuperación en ambos casos siguen una misma tendencia creciente, conservando una desviación mínima durante las primeras 2 h.

Mientras que a partir de las 48 h se evidencia una mayor recuperación con una concentración de CN^- del 0.05% alcanzado un valor máximo de 85%.

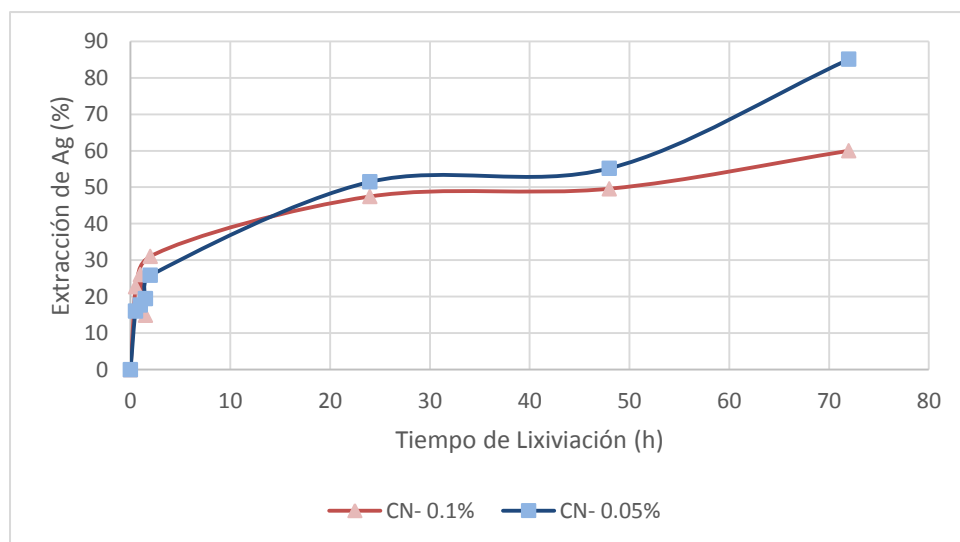


Figura 4.6 Cinética de lixiviación cianurada CN^- 0.05% vs CN^- 0.1%, para elemento Ag
Fuente: Ramírez G., Villegas V., 2017

La cinética del consumo de cianuro, como agente lixivante, se puede examinar según la figura 4.7, la cual señala que el mineral presenta mayores valores de consumo de cianuro al trabajar con la mayor concentración (CN^- 0.1%), además en ambos casos se observa que, superadas las 24 h de agitación, el consumo de cianuro disminuye, lo que se explica debido a la presencia de minerales cianicidas, los cuales principalmente en las primeras horas, pueden ser los causantes de la degradación del cianuro y

por ende su consumo más elevado, no obstante, a pesar de ser menor se sigue consumiendo cianuro, no necesariamente por la reacción de disolución con metales preciosos, sino por la presencia de cianicidas, determinados en la caracterización mineralógica del mineral de estudio. Para concentración de CN^- 0.1% el consumo en las primeras 24 horas es mayor debido a la mayor disponibilidad del reactivo en solución, a concentraciones menores de CN^- 0.05% se aprecia menores consumos de cianuro.

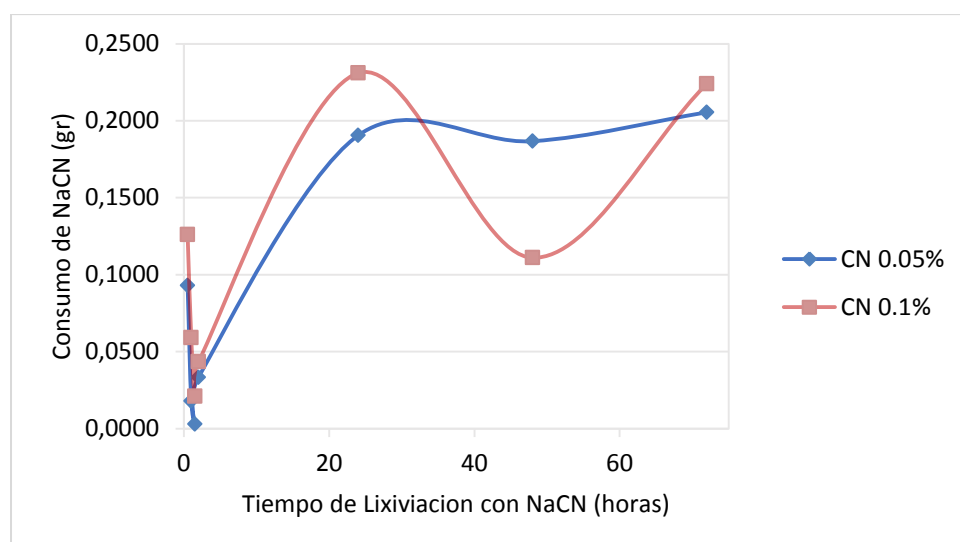


Figura 4.7 Cinética de consumo de cianuro

Fuente: Ramírez G., Villegas V., 2017

Cómo se mencionó en el marco teórico, el pH de la solución debe ser controlado, para evitar la volatilización del HCN al ambiente y el consumo innecesario del cianuro de sodio. En la figura 4.8 se puede observar la variación en los valores de pH para un periodo

de 72 h. El rango de pH que se mantuvo durante la lixiviación fue entre 10.70 y 11.30 como valor máximo. Es preciso mencionar que el pH de la solución incrementaba durante la reposición de cianuro, a pesar de ello, dichos valores se mantuvieron siempre dentro del rango establecido.

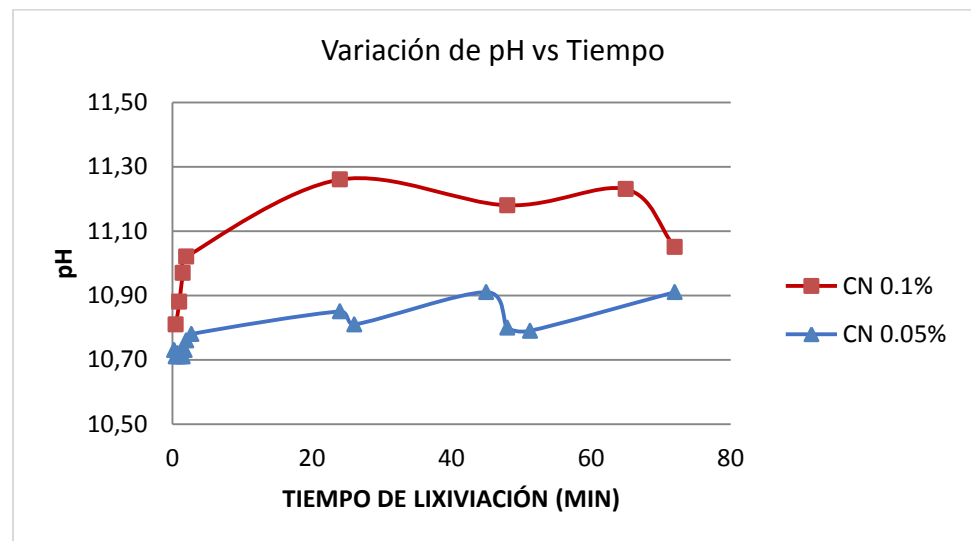


Figura 4.8 Rangos de pH en la lixiviación cianurada
Fuente: Ramírez G., Villegas V., 2017

Las variaciones de potencial van ligadas a los cambios de pH, en la figura 4.9 se observa que a menores valores de pH, el potencial disminuye.

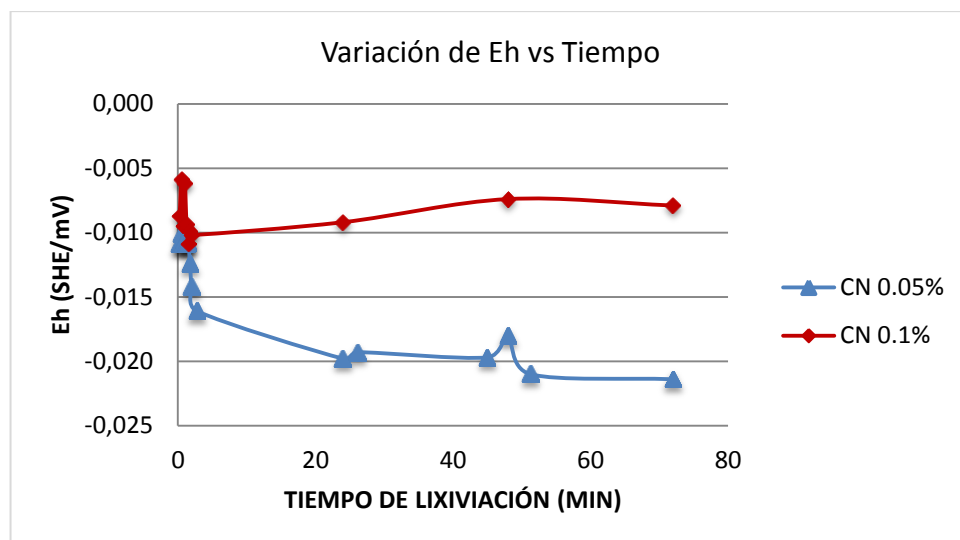


Figura 4.9 Rangos de Eh en la lixiviación cianurada
Fuente: Ramírez G., Villegas V., 2017

4.3.2 Pretratamiento de mineral

Se pretrataron un total de 18 muestras, cada una de 150 gramos de mineral, las cuáles fueron acondicionadas en base a la dosificación definida en la tabla VIII, dichos valores son resultado de la relación al 70% del estequiométrico entre el H_2SO_4 y el NaCl para un consumo estándar de ácido de 100%, los datos obtenidos para el 150% y 200% de CEA provienen de proporción directa.

Tabla VIII. Dosificación de reactivos para la etapa de pretratamiento

| CEA (%) | NaCl (g) | Agua destilada (mL) | H₂SO₄ (mL) |
|----------------|-----------------|----------------------------|---|
| 100 | 4.028 | 18.24 | 2.62 |
| 150 | 6.042 | 15.83 | 3.94 |
| 200 | 8.056 | 11 | 5.24 |

Fuente: Ramírez G., Villegas V., 2017

En el proceso del pretratamiento es necesario mantener el valor másico de cada muestra, de acuerdo a lo establecido con la mezcla de reactivos. Debido a los cambios en la temperatura ambiente y la naturaleza mineralógica del mineral, este pierde o gana humedad, en la tabla IX, se aprecian las variaciones másicas entre el primer y último día de exposición al pretratamiento.

Tabla IX. Variación másica de las muestras en el pretratamiento

| | | Reposo 3 días | | Reposo 6 días | | Reposo 8 días | |
|-----------------|------------------|----------------------|------------|----------------------|------------|----------------------|------------|
| | | (1) | (2) | (1) | (2) | (1) | (2) |
| 100%CEA | Masa inicial (g) | 196.89 | 192.87 | 197.72 | 199.53 | 192.64 | 191.00 |
| | Masa final (g) | 191.33 | 186.56 | 197.23 | 199.11 | 188.15 | 186.71 |
| 150% CEA | Masa inicial (g) | 200.74 | 199.84 | 194.09 | 200.87 | 194.10 | 200.22 |
| | Masa final (g) | 196.05 | 195.06 | 193.55 | 200.40 | 190.64 | 197.27 |
| 200% CEA | Masa inicial (g) | 201.83 | 199.72 | 201.97 | 193.56 | 193.70 | 194.60 |
| | Masa final (g) | 198.38 | 197.13 | 201.62 | 191.83 | 191.91 | 192.77 |

Fuente: Ramírez G., Villegas V., 2017

De acuerdo a la variación de valores máxicos presentados, podemos identificar que el mayor consumo de agua acidulada a pH 1 corresponde a las muestras pretratadas bajo el parámetro de 100% CEA, con un tiempo de reposo de 3 y 8 días. Los altos valores de consumo de agua fueron necesarios para conservar el índice de humedad por defecto predeterminada del 60% de la humedad de impregnación. Las muestras pretratadas con 200% CEA requieren de un menor valor de volumen de agua acidulada. Para todos los casos se presenta pérdida de humedad en las muestras, cabe recalcar que dicho valor varía en función de las condiciones de ambientales.

Al finalizar el periodo de reposo de las muestras pretratadas, bajo los valores predeterminados de porcentaje de CEA, se realizó un lavado con una solución a 20 g L^{-1} de NaCl a pH 1, durante 1 h y a una velocidad constante de agitación de 350 rpm. Con la solución resultante del posterior filtrado por gravedad se obtuvieron los porcentajes de recuperación de los elementos Au, Ag mediante la técnica de EAA, los cuales se detallan a continuación.

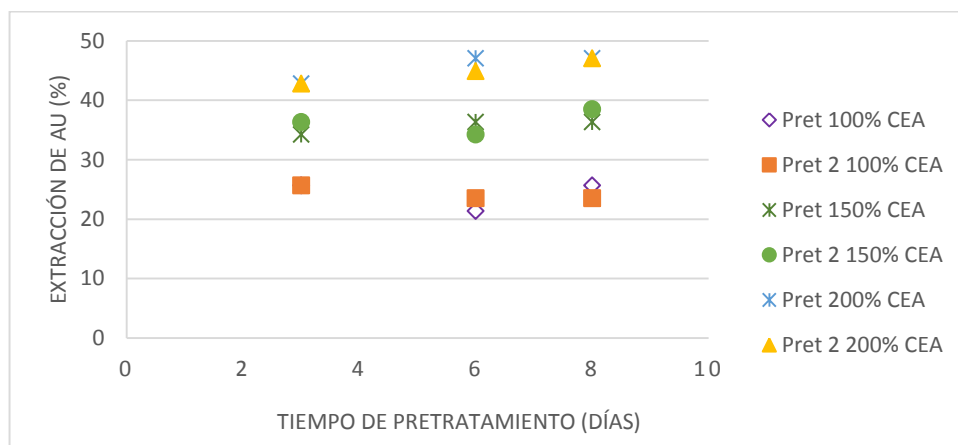


Figura 4.10 Porcentaje de extracción de oro en el pretratamiento
Fuente: Ramírez G., Villegas V., 2017

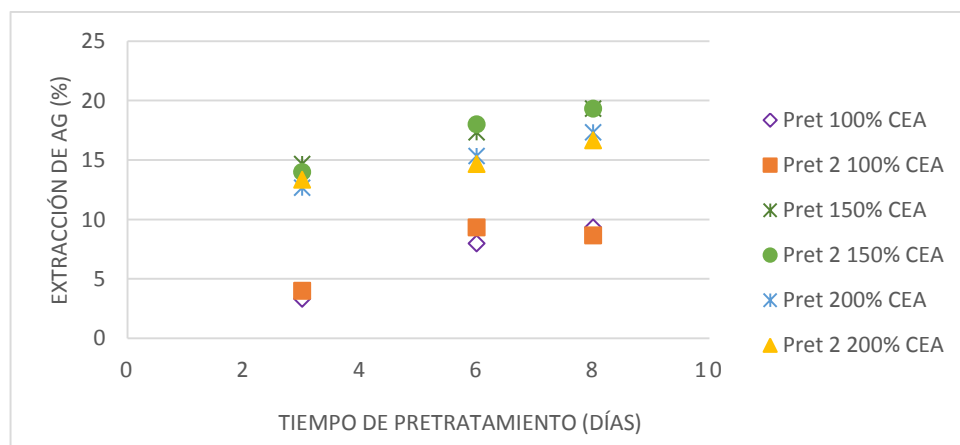


Figura 4.11 Porcentaje de extracción de plata en el pretratamiento
Fuente: Ramírez G., Villegas V., 2017

Efecto del tiempo de reposo en el proceso de pretratamiento

El tiempo de exposición de las muestras pretratadas con H_2SO_4 y NaCl es un factor de gran importancia dentro del proceso, debido que el ambiente ácido beneficia a la formación de complejos de oro. En la figura 4.10, se aprecia que para las muestras pretratadas a 100% de CEA el tiempo de reposo no incide en la

recuperación del mineral de Au, debido a que las dosis de reactivos agregada es baja, sin embargo, para condiciones de pretratamiento a 150% y 200% de CEA, se observa que a medida que aumenta el tiempo de exposición al pretratamiento los valores de extracción de oro incrementan. Por lo tanto, la mejor condición de tiempo de reposo en el pretratamiento para el caso del oro, son de 8 días.

Para el caso de la plata, según lo presentado en la figura 4.11, a condiciones de CEA a 100%, entre los 6 y 8 días de reposo no se evidencian aumentos significativos en los valores de extracción, lo cual pudo ser ocasionado debido a la posible de complejos insolubles como cloruros de plata. Para 150% y 200% de CEA, se aprecia una tendencia hacia el incremento, por lo que la mejor condición de tiempo de reposo en el pretratamiento para la plata donde se aprecia mayor porcentaje de extracción es de 8 días.

Efecto de la adición de H_2SO_4 en el pretratamiento

En la figura 4.10, podemos identificar que se obtienen los mayores valores de recuperación de oro, al trabajar con 150% y 200% de CEA y con un tiempo de reposo de 6 días y 8 días. La mayor

recuperación se presenta a 200% de CEA a 8 días de pretratamiento, alcanzando un 47%.

Por otro lado, en la figura 4.11 se evidencia que los mayores valores de recuperación de plata se obtienen al someter al mineral a un pretratamiento con 150% CEA y 8 días, observamos que no se necesitan grandes cantidades de H_2SO_4 para alcanzar mayores recuperaciones, sin embargo, el máximo valor de extracción de plata es de 19%.

4.3.3 Lixiviación con cloruro de sodio

Se estudia la cinética de lixiviación con NaCl a 2 horas de agitación y pH 1.5. Cabe recalcar que cinéticas de lixiviación a tiempos más largos ya han sido estudiados, presentando efectos casi nulos en el incremento de los porcentajes de recuperación. En este caso se evalúan las recuperaciones a intervalos cortos de 15 minutos cada uno, dichos valores se presentan en la figura 4.12, en la primera hora de agitación observamos una rápida cinética de lixiviación con incrementos considerables en los porcentajes de extracción de oro, sin embargo, en el intervalo de 1 a 2 horas el incremento no es significativo, se verifica la rápida cinética de lixiviación mencionada en el marco teórico. El máximo

valor de extracción de oro se lo obtiene a las 2 horas de agitación, a condiciones de 200% de CEA y 8 días de pretratamiento.

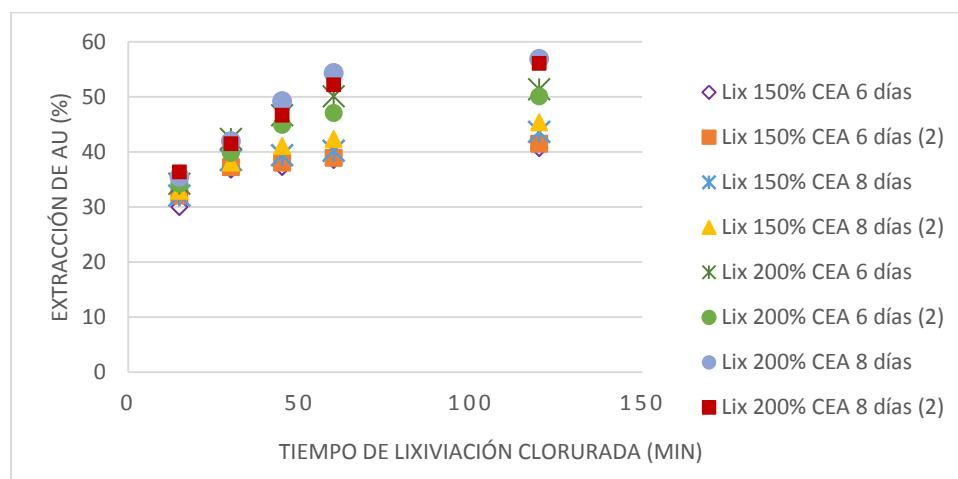


Figura 4.12 Cinética de lixiviación de oro en la etapa de lixiviación con $\text{NaCl } 20 \text{ g L}^{-1}$

Fuente: Ramírez G., Villegas V., 2017

En la figura 4.13, se observa la cinética de lixiviación clorurada a una concentración de 20 g L^{-1} , durante los intervalos de tiempo correspondientes a 15, 30, 45, 60 y 120 min, se puede apreciar que el mayor porcentaje de recuperación de Ag alcanzado es a los 120 min de agitación. Durante los primeros 60 min las recuperaciones presentan pequeños incrementos a diferencia de la cinética de lixiviación del oro, en la cual las variaciones son significativas, en el intervalo de 60 min a 120 min, las recuperaciones mantienen valores similares, siendo menos significativa. La mejor condición de recuperación se manifiesta al

lixiviar un mineral pretratado a 200% CEA, por un tiempo de reposo de 6 días.

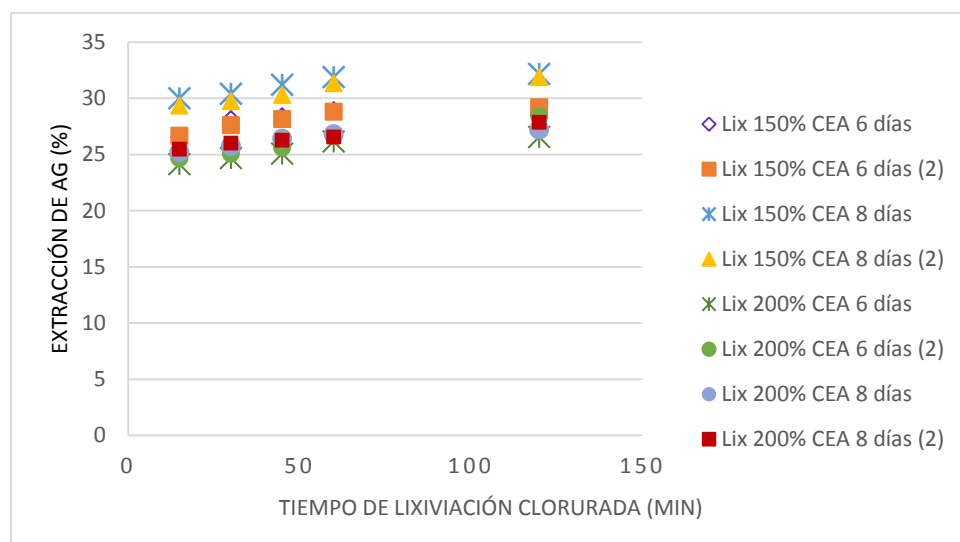


Figura 4.13 Cinética de lixiviación de plata en la etapa de lixiviación con NaCl 20 g L⁻¹

Fuente: Ramírez G., Villegas V., 2017

Influencia del pretratamiento en la lixiviación con NaCl

Analizando la tendencia de recuperación de oro, se puede observar la alta incidencia que tiene el pretratamiento en la etapa posterior de lixiviación, así mismo se determina que en el pretratamiento es donde se alcanzan los mayores porcentajes de extracción representando alrededor del 84% del total extraído para el Au y el 59% para la plata. El máximo incremento en los valores de extracción en la etapa de lixiviación es de 10% aproximadamente para el oro y de 14% para la plata.

Influencia del pH y potencial en la lixiviación con NaCl

En la figura 4.14 se puede observar la variación en los valores de pH durante un periodo de 2 h. El rango de pH se mantuvo entre 1.5 y 1.51 como valor máximo. Se evidencia el riguroso control del valor de pH de la solución mediante la adición de H_2SO_4 y NaOH, para evitar estar fuera del rango de la zona de estabilidad necesaria en la lixiviación.

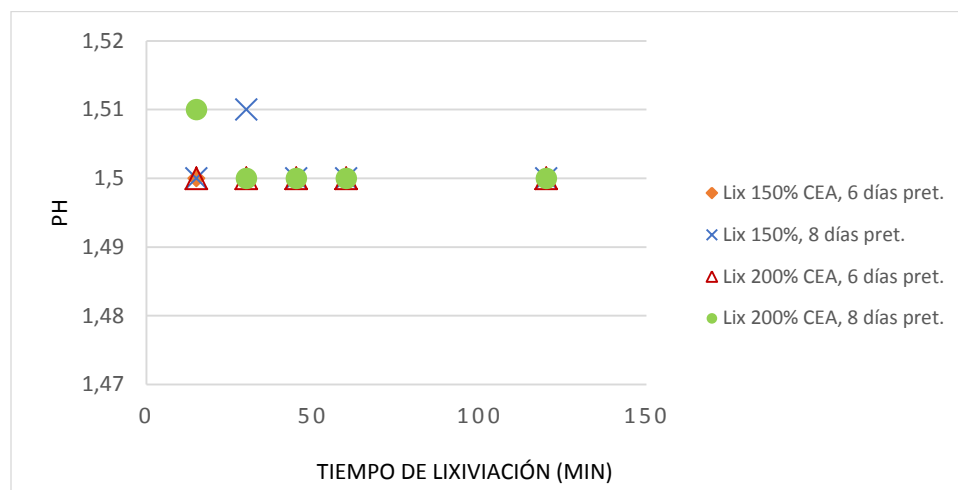


Figura 4.14 Rangos de pH en la lixiviación clorurada

Fuente: Ramírez G., Villegas V., 2017

En la figura 4.15 se presentan los potenciales alcanzados durante la lixiviación clorurada, los valores experimentalmente fluctuaron entre 526.5 y 529.1 mV, no alcanzando de esta manera las condiciones de la zona de estabilidad del complejo $AuCl_4$. Siendo

esta una de las principales razones para que los porcentajes de extracción de Au no presenten valores considerables en este proceso.

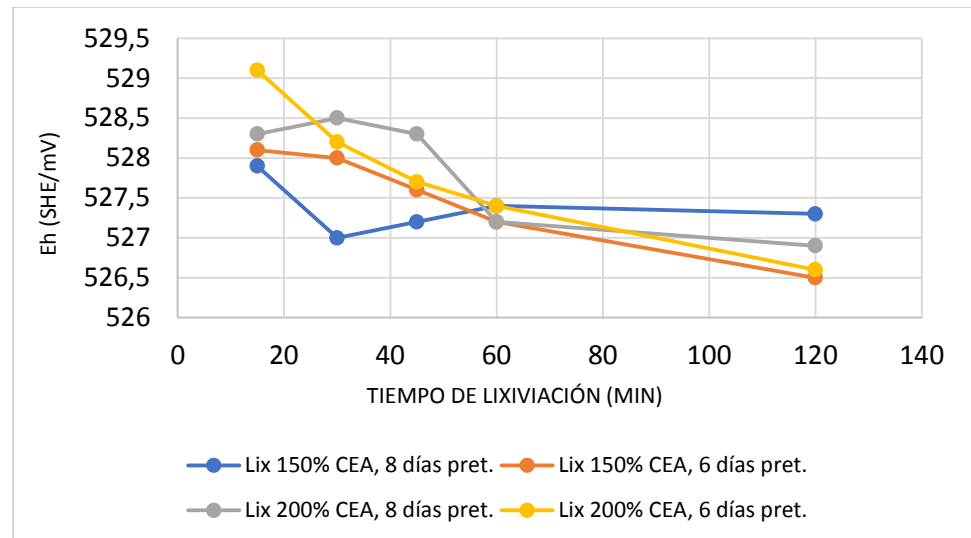


Figura 4.15 Rangos de Eh en la lixiviación clorurada
Fuente: Ramírez G., Villegas V., 2017

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

CONCLUSIONES

El mineral de cabeza, está formado principalmente por especies como aluminosilicatos, mientras que el elemento de interés (Au), se presenta como aluminio de oro (9.90%) y cloruro de oro (1.41%). Por el contrario, la plata se encuentra formada en aleación con clorato (3,14 %), además, se manifiestan elementos cianicidas tales como zinc, cobre y plomo, los cuales inciden en el grado de liberación de los minerales de interés durante lixiviación cianurada, obteniendo una extracción máxima de 68.83%, clasificando al mineral como medianamente lixiviable.

El valor del consumo de H_2SO_4 en el pretratamiento químico con NaCl, se debe a la presencia de minerales reactivos o altamente reactivos, como los minerales carbonatados presentes en los minerales de ganga asociados al mineral de interés; siendo el consumo estándar de ácido para la mena estudiada de 32,2 Kg/Ton, lo cual se encuentra dentro del rango de los minerales oxidados.

El pretratamiento químico tiene gran incidencia en el valor total de extracción de Au en el proceso de lixiviación en medio ácido, ya que el 84% de la extracción total se la obtiene en la etapa de pretratamiento, en cambio el porcentaje restante se consigue a través de la lixiviación a 20 g L^{-1} de NaCl.

El tiempo de reposo durante el pretratamiento químico en la recuperación de oro y plata incide positivamente, a medida que aumenta el tiempo de exposición al proceso para condiciones de 150% y 200% de CEA, los valores de extracción incrementan, siendo el tiempo más favorable de reposo de 8 días.

Los tiempos de lixiviación clorurada mayores a una hora no aportan significativamente en el proceso de recuperación de oro, dado que se obtienen valores similares de extracción del mineral en periodos de agitación menores a las dos horas.

Los mayores porcentajes de recuperación alcanzados en la lixiviación clorurada no sobrepasaron el 57% para el mineral de Au, puesto que no se logró alcanzar los valores de potencial requeridos en la zona de estabilidad para la formación del complejo AuCl_4 (1000mV/ENH), a causa de que los potenciales obtenidos en la experimentación fueron en promedio de 550mv.

El proceso de lixiviación con NaCl en medio ácido alcanzó una recuperación máxima de 56.9% para el mineral de oro, mientras que la lixiviación cianurada en medio alcalino obtuvo un valor de 68.9%. A pesar de presentar una pequeña variación en los resultados, la lixiviación cianurada a 0.05% CN^-

es el proceso más efectivo, sin embargo, el porcentaje de recuperación obtenido en la cianuración industrialmente no es rentable, ya que el mineral no se encuentra dentro del rango de los minerales altamente lixiviables.

RECOMENDACIONES

Utilizar la técnica un ICP (Espectrómetro de Plasma Inducido) al mineral de cabeza, con el propósito de determinar cualitativa y cuantitativa los elementos que constituyen el mineral de estudio. Además, realizar este análisis a la solución resultante de los procesos de: cianuración, pretratamiento químico y lixiviación clorurada, con la finalidad de identificar la formación de nuevas especies.

Realizar un análisis de granulometría láser, para determinar el contenido de finos presentes en la muestra de mineral de cabeza, bajo la malla 400 ASTM.

Estudiar la superficie del mineral, mediante microscopia electrónica de barrido (MEB), con el propósito de caracterizar el efecto de ambos procesos de lixiviación.

Realizar pruebas de pretratamiento químico aumentando el tiempo de reposo, para analizar si aún existen aumentos significativos de recuperación en esta etapa.

Para alcanzar el valor de potencial requerido para una la lixiviación con NaCl efectiva, se sugiere emplear agentes oxidantes tales como el ozono, Fe^{3+} , Cu^{+2} , entre otros.

Identificar mediante DRX o mineralógicamente la formación de compuestos después del ataque químico o transformaciones después del pretratamiento químico.

ANEXOS

ANEXO A. Procedimiento determinación humedad natural

Procedimiento

- 1) Pesar 100 g de mineral (realizar duplicado).
- 2) Secar el mineral en una estufa, durante 2 horas a 105°C.
- 3) Sacar y colocar en desecador durante 1 hora para dejar enfriar, luego pesar.
- 4) La humedad natural se obtiene de acuerdo a la siguiente ecuación.

$$H = \frac{M_{min} - M_s}{M_s} * 100$$

Siendo;

M_{min} : Masa mineral

M_s : Masa mineral seco

ANEXO B. Procedimiento determinación humedad de impregnación

Procedimiento

- 1) Pesar 100 g de mineral y mezclar manualmente con 300 mL de agua. Luego dejar reposar por 20 min.
- 2) El papel filtro a utilizar debe ser mojado, estilado y pesado.
- 3) Fijar embudo analítico con papel filtro a un soporte universal.
- 4) Filtrar el contenido.
- 5) Dejar reposar el mineral en el papel filtro por 2 horas. Asegurarse de que no caen gotas.
- 6) Pesar el mineral junto con el papel filtro.
- 7) La humedad de impregnación se obtiene de acuerdo a la siguiente ecuación.

$$H_{imp} = \frac{M_{imp} - M_{min}}{M_{min}} * 100$$

Siendo;

M_{min} : Masa mineral

M_{imp} : Masa mineral impregnada

ANEXO C. Procedimiento determinación densidad aparente

Procedimiento

- 1) Masar una probeta de 250 o 500 ml.
- 2) Colocar mineral hasta $\frac{3}{4}$ del volumen de la probeta procurando que en el extremo superior quede un ángulo de 45°.
- 3) Golpear la probeta con fuerza en la mesa de trabajo, esto para reordenar las partículas de mineral dentro de la probeta.
- 4) Medir el volumen que ocupa el mineral (volumen total).
- 5) Masar la probeta junto con el mineral.
- 6) La densidad aparente se obtiene de acuerdo a la siguiente ecuación.

$$\rho_{ap} = \frac{M_{min}}{V_{total}}$$

Siendo;

M_{min} : Masa mineral

V_{total} : Volumen total

ANEXO D. Procedimiento determinación densidad absoluta

Procedimiento

- 1) Pesar picnómetro limpio y seco.
- 2) Llenar el picnómetro con mineral hasta un tercio de su volumen y

pesar.

- 3) Agregar agua al picnómetro junto con el mineral hasta completar su volumen, procurando que no queden gotas adheridas al mineral. Pesar.
- 4) Lavar y secar el picnómetro.
- 5) Agregar agua al picnómetro hasta completar su volumen y pesar.
- 6) La densidad absoluta se obtiene de acuerdo a la siguiente ecuación.

$$\rho_{abs} = \frac{C - A}{(B + C - (A + D))} * \rho_{H_2O}$$

Siendo;

A: Masa del picnómetro limpio y seco

B: Masa del picnómetro con agua

C: Masa del picnómetro con el mineral

D: Masa del picnómetro con mineral y agua

ρ_{H_2O} : Densidad del agua

ANEXO F. Procedimiento determinación Consumo estándar de ácido sulfúrico (CEA)

Procedimiento

- 1) Pesar 50 g de mineral, colocar en un vaso precipitado y completar con agua destilada hasta 500 mL aproximadamente.
- 2) Agitar mecánicamente durante 10 min y medir pH.
- 3) Sin dejar de agitar, se agregan 0,3 ml de ácido sulfúrico (97,1%), medir pH.
- 4) Agitar durante 10 min, medir pH.
- 5) Repetir punto (3) y (4) hasta que no haya variación de pH.
- 6) El consumo estándar de ácido se obtiene de acuerdo a la siguiente

ecuación.

$$CEA = \frac{V_T * \rho_{\acute{a}c}}{M_{min.seco}} * 1000$$

Siendo;

V_T : Volumen total agregado de ácido (ml) (Donde $V_T = V_{ag} * C_a$)

V_{ag} : Volumen de ácido agregado (ml)

C_a : Concentración ácido (%)

CEA: Consumo estándar de ácido $\left[\frac{kg \text{ de ácido}}{ton \text{ de mineral}} \right]$

$\rho_{\acute{a}c}$: Densidad del ácido $\left[\frac{g}{ml} \right]$ (Donde $\rho_{H_2SO_4} = 1.84 \left[\frac{g}{ml} \right]$)

$M_{min.seco}$: Masa del mineral seco (g)

ANEXO G. Equipos empleados en los ensayos físico-químicos

- **Trituradora de Mandíbulas**

Para la realizar la preparación mecánica de la muestra de mineral de cabeza, se empleó la trituradora de mandíbulas modelo Labtech Hebro, tal como se observa en la figura G.1. Esta trituradora puede reducir una muestra con granulometría de hasta 4", obteniendo hasta un 85% bajo #10 (1,7mm), en una sola pasada.



Figura G.1 Trituradora de mandíbula Labtech Hebro.
Fuente: Catálogo de productos Labtech Hebro Ltda

- **Molino de bolas**

Para la disminución de tamaño de partícula en seco, se emplea un molino de bolas accionado por un sistema de rodillos, modelo Labtech-Hebro, Hebro 328X100.

Tabla 1. Especificaciones técnicas molino de bolas Labtech-Hebro

| CARACTERISTICAS GENERALES | |
|---|-------------|
| <i>Diámetro de bolas (mm)</i> | 26,1 – 26,5 |
| <i>Número de bolas</i> | 130 |
| <i>Altura efectiva (cm)</i> | 22,8 |
| <i>Diámetro interno (cm)</i> | 17,4 |
| <i>Altura que ocupa el mineral (cm)</i> | 13,5 |

Fuente: Ramírez G., Villegas V., 2017



Figura G.2 Molino de bolas Labtech-Hebro, Hebro 328X100
Fuente: Catálogo de productos Labtech Hebro Ltda

- **Harnero**

Para realizar el análisis granulométrico de la muestra se emplea el harnero modelo Gilson TS1F, cómo se observa en la figura G.3, el cual cuenta con 6 ranuras para bandejas, lo que permite clasificar hasta siete productos con distinta granulometría. Dicho harnero recibe hasta 0,028 m³ de muestra. Mallas: 1/2", 3/8", 1/4", #4, #6, #10 (ASTM)



Figura G.3 Harnero vibratorio Gilson TS-1F
Fuente: Manual del operador Gilson Testing Screens

- **Agitador de tamices**

Para la clasificación de tamaños de partículas menores a #10 ASTM se utiliza un agitador de tamices modelo DURA TAP Advantech DT 258, el cual puede soportar hasta 7 tamices de 2" de altura y 8" de diámetro. Los tamices proporcionados son Gilson 8".

Mallas: #10, #14, #18, #25, #50, #70 (ASTM)



Figura G.4 Dura Tap Advantech DT 258 y tamices Gilson de 8"
Fuente: Advantech Manufacturing

- **Cuartheador de rifles**

Para la reducción de la cantidad de muestra representativa se emplea el cuartheador tipo Rifle, modelo Gilson SP-2.



Figura G.5 Cuarteador tipo Rifle Gilson SP-2
Fuente: Manual del operador Gilson Universal Splitters

- **Medidor de pH y potencial**

Se emplea un pH-meter modelo Thermo Scientific Orion Star™ A211 para la medición de pH y potencial de las soluciones, este instrumento posee un electrodo de Ag/AgCl “8157B NUMD ROSS Ultra Triode epoxy-body pH/ATC”.



Figura G.6 PH-meter Thermo Scientific Orion Star™ A211
Fuente: Thermo Scientific Orion Star™ and Star Plus Meter User Guide

- **Agitador mecánico**

Para llevar a cabo las lixiviaciones agitadas con cianuro y con cloruro, se emplea un agitador mecánico modelo Dragon Lab OS20 Pro, cuya paleta de agitación se encuentra recubierta con teflón para evitar su corrosión.



Figura G.7 Agitador mecánico Dragon Lab OS20 Pro
Fuente: Folleto técnico Dragon Laboratory Instruments

Las características técnicas se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 2. Especificaciones técnicas del agitador mecánico modelo Dragon Lab OS20 Pro

| | |
|----------------------------|-------------|
| Máx. cantidad de agitación | 20 L |
| Rango de velocidad | 50-2200 rpm |
| Máx. torque | 40 Ncm |
| Máx. viscosidad | 1000 mPas |

Fuente: Manual técnico Dragon Laboratory Instruments

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

Adams, M. D. (2016). Gold Ore Processing (Segunda ed., Vol. 15). Fugue Pte Ltd, Singapore: Elsevier Science.

Barbosa, O., & Monhemius, A. (1988). Thermochemistry of Thiocyanate Systems for Leaching Gold and Silver Ores. The Minerals, Metals & Materials Society, 307-339.

Beattie, J., M., & Ismay, A. (1990). Applying The Redox Process to arsenical concentrates, Journal of Metals.

Compañía Explotadora de Minas SCM. (01 de 10 de 2017). CEMIN, Holding Minero. Obtenido de <http://www.cemin.com/que-hacemos/>

Del Río, C. (2016). Estudio del Equilibrio Químico de la Reacción de Extracción por Solventes en Soluciones Ácidas con Cloruro de Sodio. Memoria de Título de Ingeniero Civil Químico. Chile: Universidad Técnica Federico Santa María.

Delahay, Pourbaix, & Ryselberghe, V. (1951). Potential- pH Diagram of Lead and its Applications to the Study of Lead Corrosion and to the Lead Storage Battery. Journal of the Electrochemical Society, 98, 57-64.

Domic, E. (2001). Hidrometalurgia: fundamentos, procesos y aplicaciones.

Eriksson, M. (2005). Ozone chemistry in aqueous solution, ozone decomposition and stabilization. Dept. of chemistry. Royal Institute of Technoly.

Ferron, C. J., & Fleming, C. A. (2003). Chloride as an alternative to cyanide for the extraction of gold - going full circle ? SGS MINERALS SERVICES, 3.

Haque, K. (1992). The role of oxygen in cyanide leaching of gold ore. CANMET-EMR, Mineral Sciences Laboratories, 85(963).

Hernández, J. (Octubre de 2012). Diagramas de pourbaix: Herramienta termodinámica aplicada a los problemas de corrosión. REDIP. UNEXPO. VRB, 2(5), 298-305.

Hilton, D., & Haddad, P. (1986). Determination of metal cyanocomplexes by reverse-phase ion-interaction high performance liquid chromatography and its application to the analysis of precious metals in gold processing solution (Vol. 361). J. of Chromat.

Hinojosa Octavio. (2002). Oxidación de sulfuros Importante proceso de pretratamiento. Revista Metalúrgica UTO, 14.

Hinojosa, O. (2002). Oxidación de sulfuros: importante proceso de pretratamiento. *Revista Metalúrgica UTO*, 14.

Hiskey, J. B., & Atluri, V. P. (1988). Dissolution Chemistry of Gold and Silver in Different Lixiviants. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review: An International Journal*, 4(1-2), 95-134.

Hiskey, J. B., & Metals, J. (1986). 38(41).

House, Marsden, J. O., & Lain, C. (2006). *The chemistry of gold extraction*. Littleton, Colorado, USA: Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. (SME).

Ibáñez, T., & Velásquez, L. (2013). Lixiviación de la calcopirita en medios clorurados. *Revista de metalurgia*, 49 (2), 14.

Ipinza, J. (2014). *Termodinámica de Lixiviación de Cobre con Agua de Mar*. En *El Agua de Mar en la Minería: Fundamentos y Aplicaciones* (Luis Cisterna; Luis Moreno ed.). Santiago, Chile: RIL Editores.

Lalancette, J.-M., Dubreuil, B., Lemieux, D., & Chouinard, C. (2011). *Gold extraction with halogens*. Nichromet Extraction Inc.

Lemieux, D., Drouin, A., Lalancette, J.-M., & Chouinard, C. (2017). Demonstration campaign results on a cyanide-free process for gold extraction from a refractory pyrite concentrate. Dundee Sustainable Technologies Inc.

Levenspiel, O. (2004). En Ingeniería de las reacciones químicas (Tercera ed., págs. 569-582). Oregon: LIMUSA SA DE C.V.

Majima, H., & Awajura, A. (Marzo de 1981). Measurement of the Activity of electrolytes the application of activity to Hydrometallurgical Studies. Metallurgical transactions B, 12B.

Maliarik, M., & Ludvigsson, B. (2015). Outotec's gold refining technologies: process, equipment and design ALTA 2015. Gold-Precious Metals Proceedings, 23-30.

Mediana Minería. (2012). Minería Chilena, 205.

Minería Chilena. (2012). Mediana Minería. Minería Chilena, 205.

Moreno, P., Aral, H., Cuevas, J., Monardes, A., Adaro, M., Norgate, T., & Bruckard, W. (2011). Miner. Eng, 24 , 852-858.

Nicol, M., Fleming, C., & R.L, P. (1992). The chemistry of the extraction of gold. In: The extractive metallurgy of gold. SAIMM,. Johannesburg.

Rubilar, H. N. (1999). Apuntes de geología estructural. Antofagasta.

Rubilar, H. N. (1999). Apuntes de geología estructural. Antofagasta.

Ruiz, Castillo, Ipinza, Vera, & Elgueta. (2013). Lixiviación de sulfuros de cobre en medio ácido sulfúrico- NaCl. Santiago, Chile.

Senanayake, G. (Enero de 2007). Review of theory and practice of measuring proton activity and pH in concentrated chloride solutions and application to oxide leaching. Elsevier.

Sonnleitner, K. (2017). Acondicionamiento salino de sulfuros, óxidos y mixtos, para optimizar extracción de cobre. Santiago de Chile.

Torres, R., & Lapidus, G. T. (2016). Platinum, palladium and gold leaching from magnetite ore, with concentrated chloride solutions and ozone. Elsevier B.V.

Tran, T., Lee, K., & Fernando, K. (2001). Halide as an alternative lixiviant for gold processing. En The Metallurgical, Metal and Materials Society (págs. 289-302). Warrendale.

Velásquez, L. D. (2009). The kinetics of the dissolution of chalcopyrite in chloride media. Australia: Murdoch University.

Viñal, J., E, J., Ruiz, M., Ferrando, E., Cruells, M., Roca, A., & Casado, J. (2006). The metalozon process for the recovery and recycling of precious metals. Proceedings of Global symposium on recycling, waste treatment and clean technology, 2.

Yannopoulos, J. (1991). Chemical properties of gold. En The Extractive Metallurgy of Gold (pág. 12). Library of Congress Catalog .

Yannopoulos, J. (1991). The Extractive Metallurgy of Gold. New York: Van Nostrand Reinhold.

Zhou, J., & Yingsheng. (2016). Geometallurgical Characterization and Automated Mineralogy of Gold Ores. En M. Adams, Gold Ore Processing Project Development and Operations (pág. 100). Oxford, United Kingdom: Elsevier Science & Technology.