



ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL

Facultad de Ingeniería en Ciencias de la Tierra

RECUPERACIÓN DE ORO MEDIANTE CLORACIÓN DE UN
CONCENTRADO DE FLOTACIÓN CON ALTO ÍNDICE DE *PREG-ROBBING*

PROYECTO DE GRADO

Previo a la obtención del Título de:

INGENIERO EN MINAS

Presentado por:

ALEJANDRO DANIEL MARTÍNEZ FEIJÓO

**GUAYAQUIL – ECUADOR
2018**

DEDICATORIA

El presente proyecto va dedicado a mis padres, a mis hermanos y a toda mi familia, que a lo largo de mi trayectoria académica siempre estuvieron apoyándome y siendo el soporte para cada una de mis objetivos a cumplir.

Alejandro Daniel Martínez Feijóo

AGRADECIMIENTO

Mis más sinceros agradecimientos a la empresa Legemesa S.A, y a su gerente general, Ing. Jorge Rengel, por haberme permitido desarrollar este proyecto ocupando sus instalaciones e instrumentos, en especial a todo el personal que estuvieron siempre apoyándome y guiándome para que se desarrolle de la mejor manera.

Al Dr. Eduardo Recalde por el soporte y guía que fueron fundamentales para el desarrollo de este proyecto.

Al Ing. Paulo Valdivieso, por su colaboración para poder realizar las pruebas y mediciones necesarias para el proyecto.

A todos mis profesores quienes fueron el pilar fundamental en mi formación académica.

De manera especial a Dios y a mis padres que sin su ayuda y guía no hubiese podido cumplir con mis estudios.

A mis compañeros y colegas que siempre de la manera más comedida supieron apoyarme durante mi formación.

Alejandro Daniel Martínez Feijóo

TRIBUNAL DEL PROYECTO

**Eduardo Luis Recalde Chiluza, PhD.
TUTOR DE MATERIA INTEGRADORA**

**Samantha Tamara Jiménez Oyola, Msc.
CO-TUTOR DE MATERIA INTEGRADORA**

**Silvia Catalina Loaiza Ambuludi, PhD.
MIEMBRO EVALUADOR**

DECLARACIÓN EXPRESA

"La responsabilidad y la autoría del contenido de este Trabajo de Titulación, me/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)

Alejandro Daniel Martínez Feijóo

RESUMEN

Este proyecto trata sobre el tratamiento hidrometalúrgico de recuperación de oro, de un concentrado de flotación con matriz pirítica que contiene carbón, el mismo que genera un fenómeno denominado **preg-robbing**, que causa una disminución en las recuperaciones de Au tras cianuración con carbón activado, es por esto que se ha incursionado en investigar otros métodos de lixiviación que puedan eliminar o disminuir la afectación del carbón en las recuperaciones, por esto se ha planteado tratar el concentrado mediante la cloración con NaCl como lixivante y O₃ como oxidante.

En primera instancia se realizó una caracterización granulométrica del concentrado para poder determinar el D₈₀ y así establecer si era necesario incluir un proceso de conminución previo a las lixivaciones, dando como resultado un D₈₀ igual a 31.5 micras, posteriormente un análisis mineralógico mediante láminas pulidas y una difracción de rayos X.

Con la cinética de CN⁻ se logró observar el comportamiento del mineral frente a este método de lixiviación obteniendo una media en la recuperación del 80%, en donde el otro 20% restante es pasívado el **preg-robbing** reflejando una media de un 16.35%.

Los resultados en la cloración fueron bajos, obteniendo una mayor recuperación para tres concentraciones diferentes de Cl (1 M, 3 M y 5 M), en la quinta hora de lixiviación, con una mayor extracción de 4.44% de Au en 5 M, posteriormente en la cementación, se obtuvo una eficiencia del 2.43% quedando alrededor de un 97% de mineral en los relaves.

PALABRAS CLAVE: Pirita – Preg-robbing – Cianuración – Pasivación – Lixiviación oxidante – Cinética de disolución – Cementación.

ÍNDICE GENERAL

DEDICATORIA	I
AGRADECIMIENTO	II
TRIBUNAL DEL PROYECTO	IV
DECLARACIÓN EXPRESA	V
RESUMEN	VI
ÍNDICE GENERAL.....	VIII
ABREVIATURAS	XIII
SIMBOLOGÍA	XIV
ÍNDICE DE FIGURAS.....	XVII
ÍNDICE DE TABLAS	XX
CAPITULO 1.....	21
INTRODUCCIÓN	21
1.1 Generalidades	22
1.1.1 Antecedentes	22

1.1.2	Justificación	24
1.2	Planteamiento del problema.....	25
1.3	Objetivos	25
1.3.1	Objetivo general.....	25
1.3.2	Objetivos específicos.....	26
1.4	Hipótesis de investigación	26
1.5	Limitaciones de la investigación	26
CAPITULO 2.....		28
MARCO TEORICO		28
2.1	Introducción.....	29
2.1.1	Preg-robbing	30
2.2	Efectos en la lixiviación de menas con material carbonoso.....	33
2.3	Alternativas al cianuro para tratar material carbonoso	34
2.4	Lixiviación por cloración	35
2.5	Metodología experimental	40
2.5.1	Metodología de investigación	40

2.6	Preparación y análisis de las muestras	42
2.6.1	Pulverizado	42
2.6.2	Ensayos de granulometría	43
2.7	Caracterización del material	44
2.7.1	Láminas pulidas	44
2.7.2	Difracción de rayos-X (DRX).....	46
2.7.3	Determinación del índice del preg-robbing	48
2.7.4	Cinética de cianuración.....	50
2.7.5	Ensayo al fuego	51
2.8	Equipos y reactivos.	52
2.8.1	Cinética de cianuración.....	52
2.8.2	Cloración.....	53
2.8.3	Proceso de lixiviación con cloro	53
2.8.4	Cementación con aluminio.....	57
2.8.5	Determinación de la concentración de iones en solución	59
2.8.6	Tratamiento de ripsos de lixiviación	59

2.8.7 Cálculo realizado para las distintas concentraciones de cloro utilizadas	60
2.8.8 Equipos de análisis, control y preparación de muestras	61
CAPITULO 3.....	70
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	70
3.1 Caracterización del material	71
3.1.1 Granulometría	71
3.1.2 Especies minerales en láminas pulidas	74
3.1.3 Análisis por (DRX) del concentrado de flotación.....	78
3.2 Cinética de cianuración	80
3.3 Cálculo del preg-robbing de muestra de cabeza	86
3.4 Resultados de cloración	87
3.5 Resultados de cementación	93
CAPITULO 4.....	96
CONCLUSIONES Y RECOMEDACIONES	96
CONCLUSIONES	97

RECOMENDACIONES..... 99

ANEXOS

BIBLIOGRAFÍA

ABREVIATURAS

DRX	Difracción de rayos X
PR%	Porcentaje de preg-robbing
RPM	Revoluciones por minuto
AA	Espectrometría de absorción atómica
Py	Pirita
Cpy	Calcopirita
Apy	Arsenopirita
ICP	Espectrometría de plasma inducido

SIMBOLOGÍA

Au	Oro
Ag	Plata
°C	Grados centígrados
°K	Grados kelvin
Cl-	Ion cloruro
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
ENH	Electrodo normal de hidrógeno
g/ton	G por tonelada
Kg/ton	Kilog por tonelada
g/Kg	G por kilogramo
Kg	Kilog
mL	MiliLs
NaCN	Cianuro de sodio
Al	Aluminio
Zn	Zinc

CN ⁻	Ion cianuro
OH ⁻	Hidroxilo
AuCl	Cloruro de oro
AgCl	Cloruro de plata
L/min	Ls por minuto
mg/min	Milig por minuto
M	Molaridad
Mol/L	Moles por L
%	Porcentaje
mV	Milivoltios
AgNO ₃	Nitrato de plata
CaO	Cal
NaF	Fluoruro de sodio
HClO ₃	Ácido clorhídrico
SiO ₂	Cuarzo
Eh	Potencial

KCl	Cloruro de potasio
min	Minutos
pH	Coeficiente de acidez o basicidad

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 2.1 Diagrama de Potencial vs pH para el sistema Au-Cl-H ₂ O a 298 °K.	37
Fig. 2.2 Diagrama de Potencial vs pH para el sistema Ag-Cl-H ₂ O a 298 °K.	37
Fig. 2.3 Mapa conceptual de la metodología a seguir.	40
Fig. 2.4 Pulverizador planetario marca Fritsch utilizado en la fase de preparación.....	43
Fig. 2.5 Pulidora marca Metkon FORCIPOL utilizada en la fabricación de las láminas pulidas	45
Fig. 2.6 Microscopio de opacos utilizado para examinar las láminas pulidas.	46
Fig. 2.7 Equipo utilizado para la difracción de rayos-X.....	48
Fig. 2.8 Sistema de cloración.	57
Fig. 2.9 Sistema de cementación de Au con Al y NaF.	58
Fig. 2.10 Equipo de absorcion atómica.	61
Fig. 2.11 Balanza a analítica utilizada en el pesado.....	62
Fig. 2.12 Equipo para realizar medidas de pH y potencial.	63
Fig. 2.13 Tamizador en húmedo.....	63
Fig. 2.14 Tamizador en seco de gruesos.	64
Fig. 2.15 Equipo de análisis granulométrico láser.....	65

Fig. 2.16 Horno de secado de muestras.	65
Fig. 2.17 Agitador orbital.	66
Fig. 2.18 Agitadores mecánicos para lixiviación.....	67
Fig. 2.19 Filtrador de muestras con aire comprimido.	67
Fig. 2.20 Generador de Ozono.....	68
Fig. 2.21 Agitador magnético.	69
Fig. 3.1 Curva granulométrica de acuerdo al porcentaje del pasante y la apertura de los tamices.	73
Fig. 3.2 Partículas de oro (Au) en el microscopio de opacos en una lámina pulida.	75
Fig. 3.3 Partículas de pirita (Py) en el microscopio de opacos en una lámina pulida.	75
Fig. 3.4 Partículas de calcopirita (Cpy) en el microscopio de opacos en una lámina pulida.....	76
Fig. 3.5 Partículas de arsenopirita (Apy) en el microscopio de opacos en una lámina pulida.....	76
Fig. 3.6 Lámina pulida del concentrado de flotación.	78
Fig. 3.7 Gráfico de frecuencias por DRX, del concentrado de flotación con los elementos en cada uno de los picos presentes.	79
Fig. 3.8 Gráfica de consumo de CN a lo largo del tiempo.	82
Fig. 3.9 Gráfica de concentración de oro en el tiempo de lixiviación.....	83
Fig. 3.10 Gráfico de extracción de Au.	85

Fig. 3.11 Gráfica de extracción de Au por lixiviación, con 1 M, 3 M y 5 M de cloro.....	89
Fig. 3.12 Gráfica de pH vs potencial durante la cloración a 5 M.	92
Fig. 3.13 Balance de masa en el proceso de cloración.	93

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla I Ley de cabeza del concentrado.....	52
Tabla II Reactivos utilizados en la lixiviación.....	52
Tabla III Reactivos a utilizar en la cloración	53
Tabla IV Resultados de ensayo de granulometría en tamizador en húmedo.	72
Tabla V Resultados de análisis granulométrico láser.....	73
Tabla VI Especies minerales encontradas en el DRX.	79
Tabla VII Resultados de cianuración.....	81
Tabla VIII Resultados de preg-robbing de la muestra de cabeza.....	86

CAPITULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Generalidades

1.1.1 Antecedentes

La mineralogía de los yacimientos auríferos explotados en un sector minero “El Vapor”, ubicado al norte de Colombia, en el departamento de Antioquia, contiene una cantidad considerable de sulfuros con oro refractario, diseminados en una matriz de material carbonoso. El yacimiento forma parte del prolífico cinturón de oro de Segovia ubicado en la parte sur. (Valdiviezo, 2017), este material se somete a un proceso hidrometalúrgico de flotación dando como resultado un concentrado pirítico con gran cantidad de material carbonoso.

La presencia de material carbonoso genera disminuciones en las recuperaciones de minerales lixiviados de oro y plata, debido a que los complejos formados con el lixivante son absorbidos por las partículas carboníferas presentes en la solución, las mismas que compiten con el carbón activado agregado, a este fenómeno se lo conoce como Preg-robbing.

Existen diversos métodos para poder reducir o eliminar el carbón presente en el mineral de interés como por ejemplo tostación a

altas temperaturas, bio-oxidación, oxidación química, adsorción competitiva, barrera de inhibición y tostación con microondas (Yang, Liu, Song, & Dong, 2013), sin embargo, esta investigación se basa en la utilización de cloro como agente lixivante de oro, debido a esta es una alternativa al cianuro que no utiliza carbón activado para recuperar el mineral en solución y además que la empresa cuenta con la facilidad de modificar sus instalaciones para trabajar bajo los medios en los cuales se aplica la cloración.

El cloro es una alternativa de interés por parte de los investigadores, debido a que este lixivante podía atacar menas de oro sulfuradas refractarias o semi-refractarias, además que posee la ventaja frente a los complejos oro-cianuro de reducirse a oro metal de una manera mucho más simple.

La velocidad de disolución del oro en las disoluciones acuosas de **cloruro es** mucho mayor que la que se alcanza en las disoluciones acuosas de cianuro. La razón de esta mayor velocidad es la alta solubilidad del cloro en agua comparada con la del oxígeno, que es el oxidante usado en la cianuración. (Martinez, 1996)

1.1.2 Justificación

Uno de los métodos más utilizados hoy en día para el tratamiento y recuperación de Au y Ag en concentrados de flotación, es la cianuración, sin embargo, muchas de las veces este no es el mejor proceso hidrometalúrgico para determinadas menas que poseen carbón, debido a que existen unas bajas recuperaciones debido al preg-robbing.

Es por esto que una mina ubicada en Colombia supone una oportunidad para desarrollar métodos alternativos para la recuperación de oro en concentrados de flotación distintos al cianuro, además, la minería siempre está en un constante desarrollo y evolución por lo que las grandes empresas se interesan en estudios hidrometalúrgicos para tratar este tipo de problemas, es por eso que el país se debe de interesar en impulsar estos proyectos.

Al momento de identificar una alternativa para poder eliminar esta limitante conocida como preg-robbing, se estaría dando paso a una mayor recuperación del mineral de interés y por ende a un mayor beneficio económico para la empresa. Además, esta investigación serviría como base para nuevos estudios con la

finalidad de solucionar problemas relacionados a la refractariedad de materiales que poseen una matriz carbonosa.

1.2 Planteamiento del problema

El alto contenido de sulfuros piríticos con una elevada cantidad de carbón en el concentrado de flotación proveniente de la mena de una mina ubicada en Colombia, genera un gran inconveniente al momento realizar la lixiviación con cianuro, ya que los complejos ciano-auríferos son atrapados por el carbón existente en la muestra, lo que genera un encapsulamiento del mineral que no permite una recuperación por el carbón activado, por lo que se desea utilizar una alternativa al cianuro, que genere una mayor recuperación de oro, a pesar de la existencia del alto índice de preg-robbing.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo general

- Diseñar un proceso hidrometalúrgico mediante el método cloración para la recuperación de oro en concentrados de flotación con alto índice de preg-robbing.

1.3.2 Objetivos específicos

- Analizar la caracterización mineralógica de la mena, a través de láminas pulidas y ensayo DRX.
- Determinar el porcentaje de preg-robbing existente en el concentrado de flotación, mediante el análisis de la cantidad de oro total de la muestra y los resultados obtenidos en la cinética de cianuración.
- Evaluar experimentalmente la eficiencia del método de cloración para una mena aurífera con alto índice de preg-robbing, mediante el análisis de la cinética de lixiviación.

1.4 Hipótesis de investigación

- El uso de cloro como una alternativa a la lixiviación de Au y Ag con cianuro permitirá aumentar la recuperación de oro de un concentrado de flotación que posee preg-robbing.

1.5 Limitaciones de la investigación

Una de las limitantes existentes para la ejecución de este proyecto es la falta de disponibilidad de equipos, materiales y reactivos dentro de los laboratorios de la universidad, ya que se ha tenido que gestionar de

manera principal el apoyo de equipos y reactivos por parte de terceros, como aquellos necesarios para realizar ensayos al fuego y determinar la cantidad de oro total y cianurable en el concentrado. También existe la falta de equipos básicos necesarios para poder realizar la caracterización del concentrado.

La falta de información bibliográfica es una limitante importante, ya que no existen suficientes estudios en los cuales utilicen cloro para poder lixiviar menas con contenido carbonoso, lo que dificulta al momento de comparar e interpretar los resultados obtenidos en la investigación.

CAPITULO 2

MARCO TEORICO

2.1 Introducción

A partir de los últimos años del siglo XIX, la extracción de metales preciosos se la ha realiza, normalmente, por el método de lixiviación con CN^- o más comúnmente llamada cianuración. Desde entonces, este proceso ha sido parte de continuas mejoras y, en la actualidad, se sigue usando dada su simplicidad y capacidad para tratar diversos minerales. (Iglesias, Carranza, & Palencia, 2010), sin embargo, para que esto sea posible se requiere que el oro se encuentre expuesto, caso contrario se tendría un metal de interés difícil de disolver desde la matriz del mineral (refractario), el metal refractario, se lo somete a lixiviación acuosa, mediante cianuración, su recuperación va a ser económicamente inviable.

En general, se considera que una mena de oro es refractaria si el nivel de extracción mediante un proceso de cianuración convencional dinámica no supera el 80%, incluso después de una fina molienda. (Iglesias et al., 2010) La refractariedad puede tener su origen por la presencia de fenómenos de distinta naturaleza.

Que exista refractariedad, no significa que no se pueda recuperar el mineral, ya que se puede procesar dicho mineral que posea refractariedad física, química e incluso electroquímica, donde el mineral

es recubierto en una matriz de diferentes tipos como sulfuros o material carbonáceo donde el cianuro no puede penetrar y atacar a los minerales o de especies que se combinan y consumen cianuro y oxígeno para acomplejar el oro, conocidas como cianicidas.

2.1.1 Preg-robbing

El preg-robbing se clasifica en reversible e irreversible. El reversible, ocurre por simple intercambio iónico del anión aurocianurado, es el más difundido y se puede revertir en presencia de carbón activado. El irreversible, incluye la precipitación del complejo de oro y requiere de la redisolución del oro para su recuperación. El preg-robbing reversible no presenta mayores inconvenientes en la industria con los modernos circuitos de carbón en pulpa (CIL, carbón in leaching), cuando la actividad del carbón activado es mayor que la del constituyente mineralógico responsable de la adsorción del oro. (Meissl, Quinzano, García, & Barrera, 2012)

Los materiales carbonosos asociados a menas de oro son generalmente carbones elementales activos y componentes orgánicos formados por hidrocarburos de cadena larga y ácidos orgánicos similares a los ácidos húmicos (Afenya, 1991).

También dentro de estos materiales considerados carbonosos se pueden encontrar rocas sedimentarias o metamórficas con alto contenido de material carbonoso como esquistos carbonosos, pizarras negras o carbonosos y lutitas bituminosas, por lo que se puede decir que el término se lo utiliza para referirse a varios materiales (Afenya, 1991)

No únicamente los materiales carbonáceos presentes en una mena generan preg-robbing, existe otro material que presenta la capacidad de generar dicho fenómeno son las arcillas (aluminosilicatos), se han realizado observaciones que existe absorción de oro disuelto en la superficie de estas arcillas.(Valdivieso, 2017)

A pesar de que existen varios métodos para poder determinar el índice de preg-robbing en una muestra, donde proponen calcular este efecto ocasionado por el carbón (PR) con una expresión cuyo resultado es un índice en porcentaje, (Goodall, Leatham, & Scales, 2005).

Este método es conocido como Barrick Goldstrike Mines Incorporated (BGMI) es uno de los más simples para poder calcular el índice de preg-robbing. Este método consiste en tomar

5 g de mineral se contactan con 10 mL de una solución con 2 g/ton de NaCN por agitación orbital durante 15 minutos y se analiza por absorción atómica el oro de la solución. Luego se calcula el porcentaje de oro adsorbido por el mineral.

Este no es el único método de determinación del preg-robbing, existe otro conocido como PRI que se lo puede utilizar para caracterizar el preg-robbing que se presenta en cualquier tipo de mineral a diferencia de BGMI que se lo utiliza para materiales carbonosos.

Existen varias alternativas para poder tratar estos materiales sin el uso del cianuro como agente lixivante, tales como la tostación, biolixiviación, tiourea e incluso la cloración ya que estos agentes lixiviantes generan unos complejos de mayor tamaño con el Au a diferencia de los complejos ciano-auríferos.

El objetivo de esta investigación es utilizar la cloración como una alternativa al cianuro con la finalidad de recuperar la mayor cantidad de oro posible que se encuentra en un concentrado de flotación que posee índices de preg-robbing.

2.2 Efectos en la lixiviación de menas con material carbonoso

Uno de los principales factores según la literatura que actúan como agentes quelantes de oro, es la presencia de ácidos húmicos de origen bacteriano, vegetal o animal. Estos contienen grupos de carboxilos ácidos, hidroxilos fenólicos y de alcohol, grupos de cetonas y quinonas, con estructura de hidrocarburos aromáticos, que pueden quelar al oro y volverse estables en condiciones oxidantes (Pyke, Johnston, & Brooks, 1999).

Algunos de los grupos funcionales que están en la superficie del carbón incluyen ácido carboxílico, fenólico, lactona, quinonas, hidroperóxido y cromenol. Estos grupos proporcionan las propiedades de intercambio iónico o redox para el carbón. Los complejos ciano-auríferos son adsorbidos vía intercambio iónico con OH^- en sitios con cromenol, mientras que el CN^- se degrada en los sitios saturados de peróxido. (Valdivieso, 2017)

Con respecto al comportamiento del material carbonoso en la disolución del oro, algunos estudios mencionan que en la fase de molienda se genera recubrimientos de carbón en las partículas de oro y en las partículas de sulfuro que afectan de manera negativa a lixiviación y

aumenta el efecto de preg-robbing (Tan, Feng, Lukey, & Van Deventer, 2005).

El material carbonoso que no recubre al oro totalmente, por lo que no impide la lixiviación de este elemento, pero sí afecta a la cinética de la disolución, observándose que los efectos de este recubrimiento disminuyen después de 48 horas de lixiviación (Tan, Feng, Lukey, & Van Deventer, 2005).

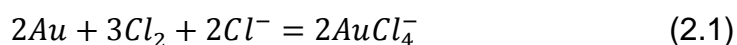
2.3 Alternativas al cianuro para tratar material carbonoso

Dependiendo de la ubicación geológica de los yacimientos minerales cada mena tendrá diferentes características, variando en su contenido de material orgánico, sin embargo, cada una de ellas presentan un problema en común que se desea resolver. Una mena con material carbonoso, presenta problemas en la recuperación de oro, se han establecido varios tratamientos para estos materiales como son: flotación, supresión de materia carbonosa con algún reactivo, uso de material altamente competitivo que pueda absorber partículas de oro más rápido que la materia carbonosa, tostación, oxidación química, lixiviación bacteriana, tioureación y cloración.(Valdivieso, 2017)

2.4 Lixiviación por cloración

El cloro se utilizó por primera vez en la recuperación de oro en 1851 por Karl Friedrich Plattner, que utilizó hierro metálico para cementar oro de una solución lixiviada con cloruro. Durante el paso de los años han existido mejoras en los procesos por parte de distintos científicos lo cual se ha venido desarrollando y aplicando de manera comercial en los últimos años y en algunos metales preciosos. (Aylmore, 2016)

La química de la cloración de oro se entiende bien, con la reacción de disolución en potenciales mayores a 1.2 V/ENH¹ a través de la formación intermedia de oro (I), y siendo el oro (III) el producto final en presencia de exceso de cloro:



Los óxidos de oro pueden pasivar la reacción en soluciones menos ácidas, y esto se supera fácilmente mediante la lixiviación en soluciones ácidas. Mientras que el tetracloruro de oro complejo, es

¹ ENH: El electrodo normal de hidrógeno también llamado electrodo estándar de hidrógeno, es un electrodo redox que forma la base de la escala termodinámica de potenciales oxidación-reducción. Para realizar una base de comparación con cualquier otra reacción electrolítica, el potencial electrolítico del hidrógeno (E₀) se fija como cero voltios en todas las temperaturas.

significativamente menos estable que el complejo de cianuro de oro, el anión cloruro más electropositivo se recupera más fácilmente por reducción utilizando una gama de reductores, desde la quinina hasta el azúcar, y por adsorción en adsorbentes poliméricos tales como el éster acrílico XAD-7, carbón activado y varios biosorbentes. (Aylmore, 2016)

Los diagramas potencial-pH para los sistemas de AuCl y AgCl se representan en las Figuras 2.1 y 2.2, respectivamente. La disolución del oro en los sistemas de cloruro prefiere soluciones ácidas de alto contenido de cloruro. La plata es un caso interesante, siendo tan soluble como AgCl_4^{3-} y fácilmente precipitado como insoluble AgCl, dependiendo de ácido libre en solución y de niveles de cloruro.

La velocidad de disolución del oro en un sistema de cloruro es extremadamente rápida en comparación con los sistemas de cianuro. Esto lo refleja la literatura en donde puede llegar a ser dos veces más rápida que la cianuración. Lo atribuyeron principalmente a la mayor solubilidad de cloro que de oxígeno en soluciones acuosas.

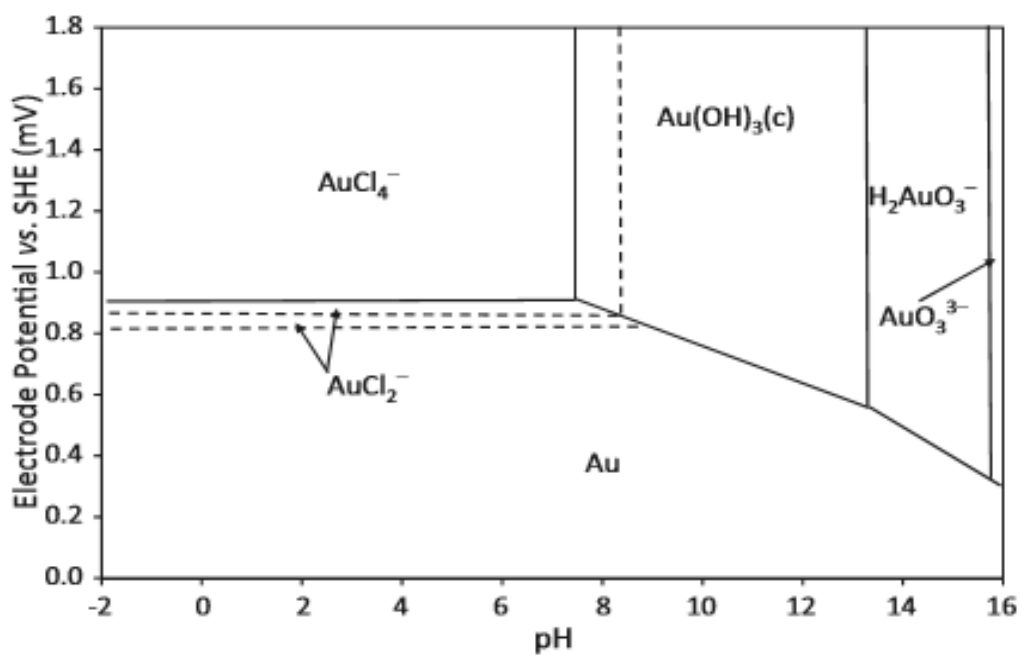


Fig. 2.1 Diagrama de Potencial vs pH para el sistema Au-Cl-H₂O a 298 °K.

Fuente: Aylmore, 2016

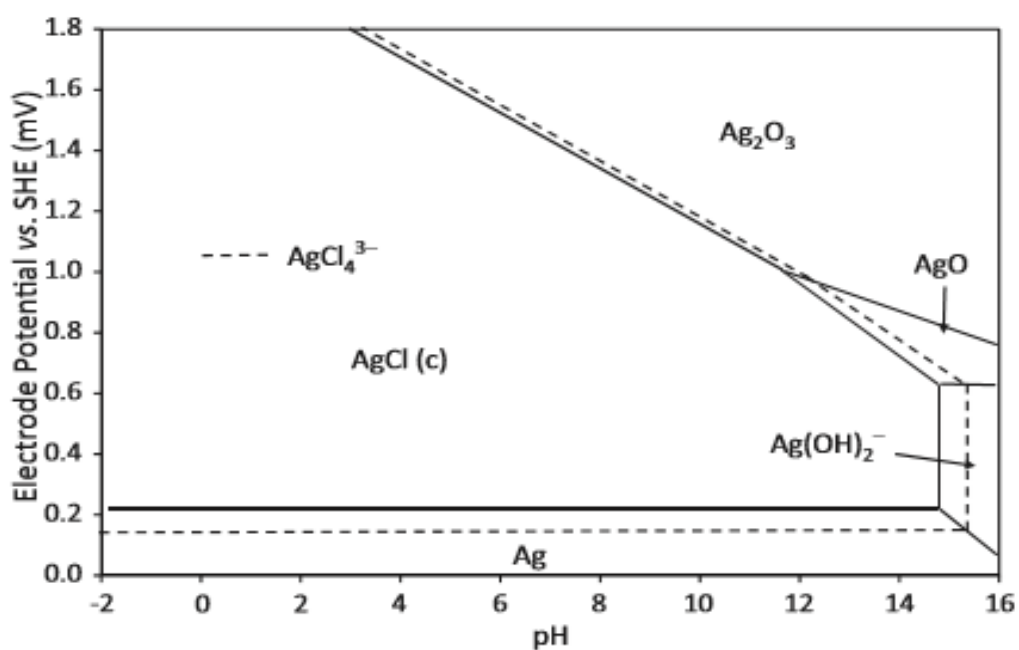


Fig. 2.2 Diagrama de Potencial vs pH para el sistema Ag-Cl-H₂O a 298 °K.

Fuente: Aylmore, 2016

La acción del cloro sobre el cianuro no solo afecta de manera positiva la cinética de lixiviación con relación al cianuro, sino también tiene menores costos de inversión inicial debido a que los tanques de lixiviación y agitadores son más pequeños, sin embargo, existen algunas complicaciones al momento de utilizar oxidantes fuertes, ya que existe una apreciable disolución de metales y los sulfuros se oxidan a sulfatos, lo que hace que exista un gran consumo de cloro. Por estas razones se han desarrollado recientemente otras alternativas como lo es la oxidación a presión, de metales y azufre antes de la cloración para así eliminar esta limitante.

Es importante tener en cuenta que el complejo Au^{3+} , es mucho más estable que la especie Au^+ , donde la oxidación solo se producirá en un potencial mayor a 1.2 V/ENH, por lo cual es importante utilizar un agente oxidante fuerte como ya se lo ha mencionado anteriormente, como lo es el cloro, ozono o iones de clorato para disolver oro a una cinética razonable.(Perea Solano, 2016)

En presencia de materiales sulfurosos o metales sulfurosos, el complejo de oro disuelto es inestable y re-precipita, lo cual limita la aplicación de los sistemas de cloro-cloruro a la extracción de oro a partir de materiales oxidados. En minerales con alto contenido de plata, la disolución se da

lentamente en soluciones cloruro, debido a la pasivación que se genera por la formación de una película insoluble de cloruro de plata. Por lo tanto, es necesario concentraciones de cloruro más altas para solubilizar el cloruro de plata.(Aylmore, 2016)

2.5 Metodología experimental

2.5.1 Metodología de investigación

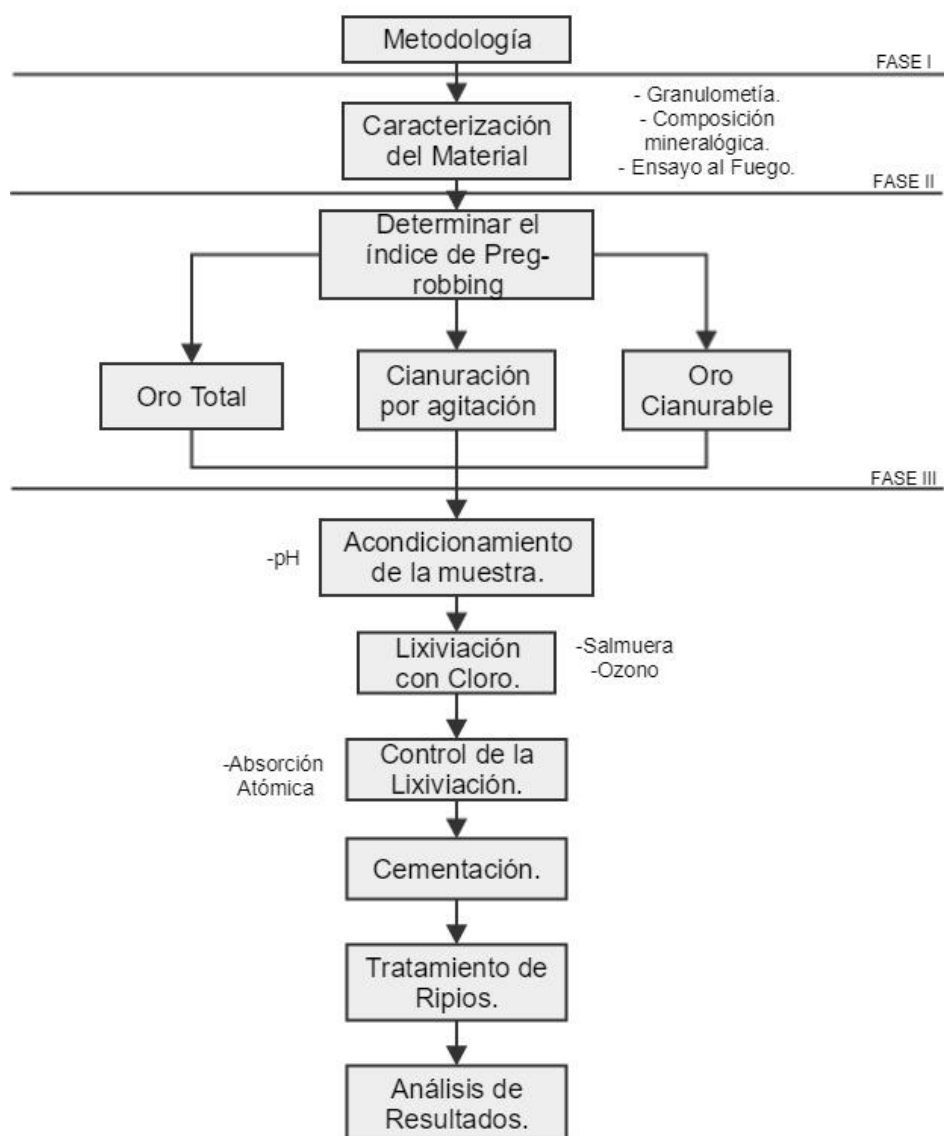


Fig. 2.3 Mapa conceptual de la metodología a seguir.

Fuente: Martínez, A., 2018

El proyecto se desarrolla en tres etapas, la primera consiste en la caracterización del material (concentrado de flotación), para lo cual, se realizará el cuarteo de la muestra y la caracterización granulométrica. Posteriormente, se trabajará con láminas delgadas para determinar la mineralogía del concentrado y finalmente se realizarán ensayos al fuego para conocer la cantidad de oro total y cianurable de dicho concentrado.

Con los datos obtenidos en el proceso previamente descrito, se procederá a determinar mediante el método PRI el porcentaje de preg-robbing del concentrado y la lixiviación con cianuro y así se conocerá la cantidad de oro cianurable y el oro absorbido por el carbón.

Una vez obtenido el índice de preg-robbing, se deriva a acondicionar la muestra para poder realizar la lixiviación con cloro por agitación (de la misma manera como se realizó la lixiviación con cianuro), en un tiempo total de 7 horas, dentro de este tiempo se definirán cuantas muestras se tomarán y cada cuanto tiempo se realizar análisis mediante absorción atómica y así determinar la cantidad de mineral en la solución.

Una vez terminada la lixiviación, se procederá a realizar la cementación con aluminio para luego poder tratar los materiales obtenidos de este proceso, conocidos como rípios, volviéndolos a disolver en agua regia para volver a analizar mediante absorción atómica los metales en suspensión presentes en la muestra y poder medir la eficiencia de nuestro proceso.

2.6 Preparación y análisis de las muestras

2.6.1 Pulverizado

Se realizó la pulverización de las muestras al analizar por separado en un pulverizador de anillos concéntricos, debido a que posee una capacidad máxima de 300 g, regulando su temporizador a un minuto, porque el motivo de dicha pulverización era eliminar las aglomeraciones que se generaron por la humedad previa adquirida en la muestra, mas no para reducir su tamaño, debido a que este material proviene de un concentrado de flotación el cual ya tiene procesos previos de conminución.



Fig. 2.4 Pulverizador planetario marca Fritsch utilizado en la fase de preparación

Fuente: Legemesa, 2018

2.6.2 Ensayos de granulometría

Para determinar la granulometría del concentrado de flotación, se lo realizó mediante un ensayo en seco para los granos gruesos y un tamizado en húmedo para los finos. Además de que se utilizó un análisis granulométrico por láser para poder obtener una curva y datos más exactos de los tamaños de grano que posee nuestra muestra.

2.7 Caracterización del material

2.7.1 Láminas pulidas

Para lograr realizar una adecuada caracterización del concentrado de flotación, se procede a realizar láminas pulidas del material en una pulidora Metkon FORCIPOL, utilizando resina epoxi para poder preparar la muestra y luego rellenarla con otra resina de poliéster con endurecedor para formar las láminas. El procedimiento empleado para realizar estas láminas fue el siguiente.

1. Secar la muestra necesaria para formar las láminas pulidas.
2. Realizar un aglomerado con la resina epoxi, colocarla en los moldes y dejar secar durante una hora.
3. Rellenar con poliéster las muestras para formar las láminas y dejar secar.
4. Escoger los discos de pulido, las revoluciones y tiempo de pulido para cada una de ellas.
5. Luego de pasar la muestra por cada disco, limpiarlo en un ultrasonido y analizarlo en el microscopio para garantizar la eficiencia del pulido.

6. En caso de que no se haya realizado el pulido deseado se puede repetir el proceso variando los tiempos y revoluciones en cada disco.



Fig. 2.5 Pulidora marca Metkon FORCIPOL utilizada en la fabricación de las láminas pulidas .

Fuente: Laboratorio de Petrografía, ESPOL, 2018

Durante el proceso de pulido y análisis final de las muestras, se utilizó un microscopio de opacos marca OLYMPUS modelo BX51, en el cual se podían observar las láminas en nicolas paralelos y cruzados, el mismo que se lo muestra en la figura 2.6 mostrada a continuación.



Fig. 2.6 Microscopio de opacos utilizado para examinar las láminas pulidas.

Fuente: Laboratorio de Petrografía, ESPOL, 2018

2.7.2 Difracción de rayos-X (DRX)

Este es un análisis que utiliza difracción de rayos-X el cual tiene como fin determinar todas las especies minerales que se encuentran en la muestra que se desea estudiar, se utilizó un equipo PANalytical XPert Pro, se requiere una pulverización y compactación previa de la muestra.

Se realizaron varios análisis los cuales se definieron para realizarlos en la muestra de cabeza (concentrado de flotación), previa a la lixiviación con cloro, y una posterior a la cloración, para así determinar las especies atacadas por el lixivante.

Se tomaron 0.5 g de muestra en ambos casos (antes y después de la cloración), los cuales se mezclaron con un patrón de referencia, teniendo en cuenta que este patrón no debe de coincidir con los picos de anomalías en el difracto grama de la muestra, en este caso se utilizó oxido de cromo como patrón de referencia y se utilizó un modelo polinómico para ajustar el difractograma y hacer la interpolación, el equipo se lo muestra a continuación.



Fig. 2.7 Equipo utilizado para la difracción de rayos-X.

Fuente: LEMAT, 2018

2.7.3 Determinación del índice del preg-robbing

El método utilizado para realizar ese análisis fue el Barrick Gold Mines Incorporated (BGMI), el cual utiliza la siguiente expresión (Goodall, Leatham, & Scales, 2005):

$$PR\% = \frac{(C_{iAu} + C_{Lix}) - C_{fAu}}{C_{iAu}} \quad (2.2)$$

Donde C_{iAu} y C_{fAu} son las concentraciones inicial y final respectivamente de una solución estándar de oro, C_{Lix} es la

disolución de oro que se produce al poner una solución de cianuro con la mena.

Esta prueba parte de la preparación de las soluciones con una concentración conocida de Au en 1000 ppm, la cual se la lleva a una concentración de 5 ppm, de la misma manera, el NaCN sólido se lo lleva a solución con una concentración de 1000 ppm, previa garantía de que el agua destilada se encuentre a un pH entre 10 y 11 utilizando soda cáustica.

Una vez preparadas las soluciones, se procedió a pesar 2 muestras (M1 y M2), de 5 g cada una para agregarles 10 mL de solución de CN^- con una concentración de Au conocida para M1 y sin conocer para M2, para realizar una agitación de 15 min.

Una vez pasado el tiempo establecido se procedió a realizar el respectivo filtrado de la muestra para analizar la muestra por absorción atómica y así tener los resultados de concentración de Au y PR.

2.7.4 Cinética de cianuración

Para determinar la cinética de cianuración se estableció un protocolo de muestreo con alícuotas cada cierto tiempo durante 48 horas, para así poder determinar el consumo de CN de la muestra y analizar por absorción atómica la cantidad de Au presente en solución. Este ensayo, se lo realizó en tres recipientes distintos, los cuales se los coloca en un agitador mecánico a 250 rpm, siendo monitoreado el pH en cada toma de muestra mediante un pH-metro.

Las tres lixiviaciones fueron realizadas bajo las siguientes condiciones:

- 20% de sólidos, con un volumen de 1L y 200g de muestra
- pH regulado con cal entre 10.5 y 11
- Cianuro industrial con un 90% de pureza
- Toma de muestra de 5 mL para titulación
- Titulación con AgNO_3 a una concentración de 4.33 g/L
- Rodamina al 10% como agente indicador en la titulación
- Toma de 5 mL para lectura por absorción atómica
- Reposición del volumen tomado con agua destilada

2.7.5 Ensayo al fuego

Este ensayo se lo realizó para determinar la ley de cabeza del concentrado antes de realizar las respectivas lixiviaciones, y el porcentaje de extracción del mineral de interés de la mena.

El proceso empleado en este ensayo se lo presenta a continuación:

1. Pesaje de las muestras y fundentes.
2. Adición de nitrato de plata al 12%.
3. Adición de bórax.
4. Fundición y separación de las escorias.
5. Copelación a 920°C en 45 min.
6. Obtención del botón de Au y Ag.
7. Laminación del botón.
8. Liberación de Au en crisoles calentando y adicionando ácido nítrico.
9. Lavado de la muestra para dejar solo al Au
10. Diluir el Au en agua regia, sobre plancha de calentamiento
11. Análisis químico de la solución por absorción atómica

Las leyes obtenidas de Au y Ag mediante el método antes descrito se los presentan a continuación.

Tabla I Ley de cabeza del concentrado.

Elemento	Ley (g/ton)
Au	28.75
Ag	49.28

Fuente: Martínez, A., 2018

2.8 Equipos y reactivos.

2.8.1 Cinética de cianuración.

Los reactivos utilizados para poder realizar la cinética de cianuración se presentan en la siguiente tabla.

Tabla II Reactivos utilizados en la lixiviación.

Reactivo	Tipo	Pureza	Peso molecular
Cianuro de sodio [NaCN]	Agente lixivante	90%	49 g/mol
Cal apagada [Ca(OH) ₂]	Regulador de pH	-	74.093 g/mol
Rodamina [C ₂₈ H ₃₁ CIN ₂ O ₃]	Indicador utilizado en la titulación para determinar CN-libre.	10%	479.02 g/mol
Nitrato de plata [AgNO ₃]	Agente titulante a una concentración de 4.33 g/L	-	169.87 g/mol

Fuente: Martínez, A., 2018

2.8.2 Cloración.

Dentro del proceso de cloración, existieron varias etapas no únicamente en la lixiviación, sino también, se realizó la cementación y el tratamiento de los ripios para los cuales se utilizaron los siguientes reactivos.

Tabla III Reactivos a utilizar en la cloración

Reactivo	Fórmula	Pureza	Peso molecular
Ozono	O ₃	-	48 g/mol
Cloruro de sodio	NaCl	99.9%	58.4 g/mol
Ácido clorhídrico	HCl	10%	36.5 g/mol
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	30%	98.079 g/mol
Ácido Nítrico	HNO ₃	60%	63.01 g/mol
Aluminio	Al	-	26.98 g/mol
Fluoruro de sodio	NaF	99%	41.99 g/mol

Fuente: Martínez, A., 2018

2.8.3 Proceso de lixiviación con cloro

En esta etapa de lixiviación se va a tomar el material sólido determinado para cumplir con un 30% de sólidos en la pulpa con una cantidad de 1 L de solución lixivante, el sólido se lo determina mediante la relación que se presenta a continuación.

$$D = \frac{L}{kg}$$

$$\frac{L}{kg} = \frac{100\% - S\%}{S\%} \quad (2.3)$$

Donde:

D : Porcentaje de dilución.

L : Litros de agua en la solución.

Kg : Kilogramos de muestra a lixiviar.

S% : Porcentaje de sólidos que se desea obtener en la pulpa.

El tiempo de lixiviación será de 7 h, se lo debe realizar en un reactor enchaquetado, de un material que no reaccione a las soluciones ácidas controlando la temperatura que esté a 20 °C aproximadamente.

Se lixivia con una solución de salmuera de NaCl a 1 M, 3 M y 5 M de Cl, pH entre 2 y 4, agregando un burbujeo de ozono gaseoso como agente oxidante con la ayuda de un difusor cerámico comercial, o de materiales que no reaccionen al contacto con el ácido.

Una vez alcanzadas las condiciones necesarias en la solución con todos los requerimientos mencionados, se mezcla con el sólido a

lixiviar y se agita mecánicamente en un matraz o en un recipiente plástico, con la capacidad suficiente para almacenar la solución, con una velocidad aproximada de 250 rpm.

La inyección del ozono se lo hace con un ozonificador de 1L/min, cuya entrega de ozono sea de al menos 150 mg/min por cada L de solución.

Se toma muestras cada 1h, tomando una alícuota de 5 mL para proceder a realizar la lectura por absorción atómica, donde en cada una de las lecturas se debe de evitar la extracción de sólidos para así disminuir pérdidas de material, además se debe de reponer la misma cantidad de solución extraída con una que se encuentre en las mismas condiciones de pH y concentración de cloro iniciales para que no existan alteraciones en las condiciones de lixiviación establecidas.

Al final de la lixiviación se filtra la muestra, a la solución cargada con iones metálicos se analiza la concentración de oro, y se pasa a cementación con aluminio.

El material sólido filtrado, se debe cuidar que tenga lo mínimo de humedad, luego del primer filtrado, ya que puede aún contener solución cargada con Au, posteriormente se debe de realizar como mínimo dos lavados de este relave para eliminar los posibles residuos de cloro que pueden permanecer en él y de esta manera secarlo a una temperatura menor a 60°C, para así ser analizado mediante un ensayo al fuego, el cual nos ayudará a realizar un balance de la cantidad de mineral presente en cada una de las etapas de la experimentación.

El material cementado, debe de ser filtrado y secado para ser almacenado y analizado mediante digestión con agua regia, para que, por absorción atómica, determinar la cantidad de oro, que contenga el ripio lixiviado.



Fig. 2.8 Sistema de cloración.
Fuente: Legemesa, 2018

2.8.4 Cementación con aluminio

Se sigue manteniendo la temperatura a un máximo de 20°C, y el pH a 4, se agrega a la solución 0.2 g/L de fluoruro de sodio a una concentración de 0.005 M, como activador de la superficie del aluminio, ya que este reactivo hace que el óxido de aluminio se diluya más fácilmente y promueva una mayor reacción de cementación.

Se toma la solución cargada y se agrega en una relación en peso 1:1 con el Au de aluminio disuelto, se coloca en promedio, de 0,1 a 0,6 g/L de aluminio. Se agita mecánicamente a 250 rpm en un matraz durante 2 h.

Se hace absorción atómica de Au de la solución, antes y después de la cementación, para cuantificar la eficiencia de cementación. El sedimento, se lo filtra y se hace digestión con agua regia para confirmar la cantidad cementada de Au.



Fig. 2.9 Sistema de cementación de Au con Al y NaF.
Fuente: Legemesa, 2018

2.8.5 Determinación de la concentración de iones en solución

El análisis de Au y Ag de las muestras acuosas se realiza por Espectrometría de Absorción Atómica (AA). Las mediciones de concentración de metales se ajustaron a la concentración real, mediante la ecuación que se presenta a continuación, la que compensa el efecto de toma de muestra y reposición por solución inicial.

$$[C_n] = [C_m] + [C_{n-1}] \cdot V_m / V_s \quad (2.4)$$

Donde:

$[C_n]$:Concentración de metal calculado.
$[C_m]$:Concentración de metal medido.
$[C_{n-1}]$:Concentración de metal calculado anterior.
V_m	:Volumen de la muestra tomada (alícuota= 3 mL).
V_s	:Volumen total de la solución lixiviante.

2.8.6 Tratamiento de ripsos de lixiviación

El ripio de lixiviación final se recupera del sistema acuoso, a través de filtración con bomba de vacío, usando un micro filtro de 0,2 μm , que retiene los residuos sólidos, los que se lavan con abundante

agua acidulada a pH 2 para recuperar los sólidos pegados a la pared del reactor (para que los residuos se mantengan sin reaccionar luego de finalizado el tiempo de lixiviación y evitar la posible precipitación de algunas especies). La composición de los elementos residuales se realizó mediante digestión de sólidos.

2.8.7 Cálculo realizado para las distintas concentraciones de cloro utilizadas

Para las pruebas pertinentes realizadas, se utilizó cloruro de sodio (NaCl) a escala laboratorio considerando 58.4 g/mol de NaCl y 35.5 g/mol el peso molecular del Cl con una pureza del 99.99% en el cual se realizó la siguiente relación estequiométrica.

$$\begin{aligned} (x) \frac{\text{mol Cl}}{l} * \frac{1 \text{ mol NaCl}}{1 \text{ mol Cl}} * \frac{58.4 \text{ g NaCl}}{1 \text{ mol NaCl}} * (X) l H_2O \\ = (X) g NaCl \end{aligned} \quad (2.5)$$

$$NaCl = (X) g NaCl + [(X) g NaCl * 99.99\%] \quad (2.6)$$

2.8.8 Equipos de análisis, control y preparación de muestras

En el desarrollo de este proyecto, se utilizaron diversos equipos, instrumentos y utensilios para realizar el control y mediciones en cada una de las diferentes fases que se plantearon para esta investigación como lo son: la cianuración, ensayos al fuego, ensayo granulométrico y cloración, además, varios de los implementos básicos de laboratorio como lo es la cristalería. Se utilizaron los siguientes equipos:

- Equipo de absorción atómica Buck Scientific modelo 210 VGP, utilizado para realizar las lecturas de las alícuotas tomadas en cada una de las pruebas y así mismo en los ensayos al fuego de muestras de cabeza analizadas y rípios de lixiviación.



Fig. 2.10 Equipo de absorcion atómica.

Fuente: Legemesa, 2018

- Balanza analítica marca AWS modelo AL-201S, con una capacidad máxima de medición de 200 g y una precisión de 0.0001 g.



Fig. 2.11 Balanza a analítica utilizada en el pesado.
Fuente: Legemesa, 2018

- Medidor pH-metro de pH y potencial, marca Hanna instruments modelo Hi-2210 utilizada en el ajuste de pH para la lixiviación con cloro y cianuro.



Fig. 2.12 Equipo para realizar medidas de pH y potencial.

Fuente: Legemesa, 2018

- Tamizador en húmedo, utilizado para determinar el tamaño de grano en finos, marca FRITSCH, modelo analysette 3.



Fig. 2.13 Tamizador en húmedo.

Fuente: Legemesa, 2018

- Tamizador en seco para determinar la granulometría de gruesos de la muestra utilizada marca RO-TAP modelo RX-29 serie 10-2209.



Fig. 2.14 Tamizador en seco de gruesos.
Fuente: Legemesa, 2018

- Analizador de partículas por difracción láser Horiba LA-300 para determinar la granulometría y generar la curva granulométrica.



Fig. 2.15 Equipo de análisis granulométrico láser.

Fuente: Laboratorio de preparación mecánica, ESPOL, FICT, 2018

- Horno utilizado para secar las muestras de marca Indupak con una temperatura máxima regulable de 400 °C.



Fig. 2.16 Horno de secado de muestras.

Fuente: Legemesa, 2018

- Agitador orbital marca Barnstead utilizado para mantener agitada las muestras en los ensayos para determinar el pre-robbering de las muestras, con tiempo y frecuencia de agitación regulable.



Fig. 2.17 Agitador orbital.

Fuente: Legemesa, 2018

- Agitadores mecánicos utilizados para realizar la cianuración y cloración de las muestras con una velocidad de giro de 250 rpm, marca BTRUPER.



Fig. 2.18 Agitadores mecánicos para lixiviación.
Fuente: Legemesa,2018

- Equipo utilizado para el filtrado de las muestras, utilizando aire comprimido, el cual lo realiza en menor tiempo que las bombas al vacío.



Fig. 2.19 Filtrador de muestras con aire comprimido.
Fuente: Legemesa, 2018

- Equipo utilizado para generar ozono, a partir del aire en el ambiente el cual dispone de una bomba de aire, un filtro de sílica, regulador del porcentaje de ozono y caudal de alimentación, fabricado por la empresa OzonoTec.



Fig. 2.20 Generador de Ozono.

Fuente: Legemesa, 2018

- Agitador magnético marca Heidolph modelo MR Hei-Tec utilizado para facilitar la disolución del cloruro de sodio previa a la lixiviación.



Fig. 2.21 Agitador magnético.
Fuente: Legemesa, 2018

CAPITULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización del material

3.1.1 Granulometría

En la tabla IV, se presenta los resultados obtenidos del análisis granulométrico mediante el sistema de tamizado en seco para los materiales gruesos los mismos que corresponden a los tamices de malla 40 a 140 micras con un pasante acumulado igual a 98.50% y un tamizado en húmedo para las partículas de 200, 400 y menores a 400 micras con un pasante acumulado igual a 92.86%, este análisis fue realizado mediante un cuarteo de toda la muestra disponible, hasta llegar a un total de 333.64 g, el mismo que pasó por el respectivo secado en un horno para eliminar los posibles grumos o aglomeraciones de material debido a la humedad que este pudo haber adquirido del ambiente.

Tabla IV Resultados de ensayo de granulometría en tamizador en húmedo.

Intervalo (micras)	Peso (g)	Peso (%)	Número	Pasante acumulado (%)
>40	0.5	0.15%	425	99.85%
40-50	0.24	0.07%	300	99.78%
50-100	0.8	0.24%	150	99.54%
100-140	0.96	0.29%	106	99.25%
140-200	2.49	0.75%	71	98.50%
200-400	18.83	5.64%	36	92.86%
<400	309.82	92.86%		
	333.64			

Fuente: Martínez, A., 2018

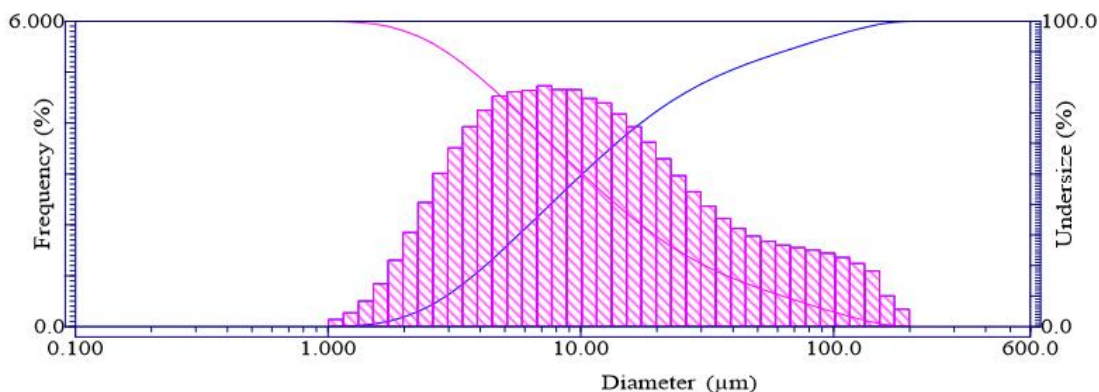


Fig. 3.1 Curva granulométrica de acuerdo al porcentaje del pasante y la apertura de los tamices.

Fuente: Laboratorio de preparación mecánica, ESPOL ,FICT, 2018

Tanto la figura 3.1 como la tabla V, se presentan los resultados obtenidos de un análisis granulométrico por difracción láser, en el cual se utilizó 0.5 g de muestra, donde de la misma manera que en el tamizado se cuarteó para poder obtener una muestra representativa del material, para así obtener con mayor precisión los tamaños en micras de los granos que conforman la matriz.

Tabla V Resultados de análisis granulométrico láser.

Tamaño (μm)	Porcentaje pasante (%)
32.00	80.558
16.00	64.457
8.000	41.888
4.000	18.549
2.000	3.186
1.000	0.000
D80: 31.5μm	

Fuente: Martínez, A., 2018

De acuerdo con los resultados obtenidos en el ensayo del análisis granulométrico láser presentados en la tabla V, se puede apreciar que el D_{80} es de 31.5 μm , el material concentrado es de una granulometría muy fina por lo cual no se tiene que realizar trabajos de reducción de tamaño para proceder con los ensayos de determinación de preg-robbing y posteriores lixiviaciones.

3.1.2 Especies minerales en láminas pulidas

Para poder realizar la caracterización del material, se analiza en primera instancia tres láminas pulidas de referencia, las cuales contenían minerales de manera masiva de pirita, calcopirita y arsenopirita, además, de una lámina pulida de oro, con la finalidad de poder determinar la diferencia entre cada una de ellas en el microscopio de opacos, ya que, presentan tonalidades similares lo cual podría dar lugar a confusión y por lo tanto generar errores en la caracterización. Las imágenes de dichas láminas se presentan a continuación:



Fig. 3.2 Partículas de oro (Au) en el microscopio de opacos en una lámina pulida.

Fuente: Laboratorio de Petrografía, ESPOL, 2018

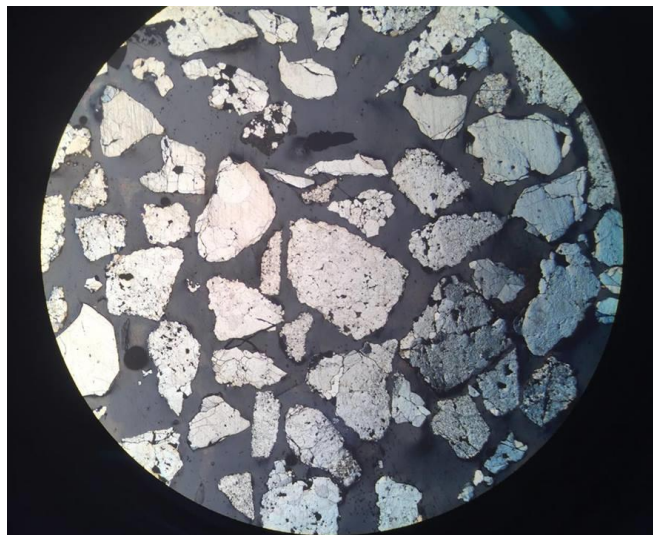


Fig. 3.3 Partículas de pirita (Py) en el microscopio de opacos en una lámina pulida.

Fuente: Laboratorio de Petrografía, ESPOL, 2018

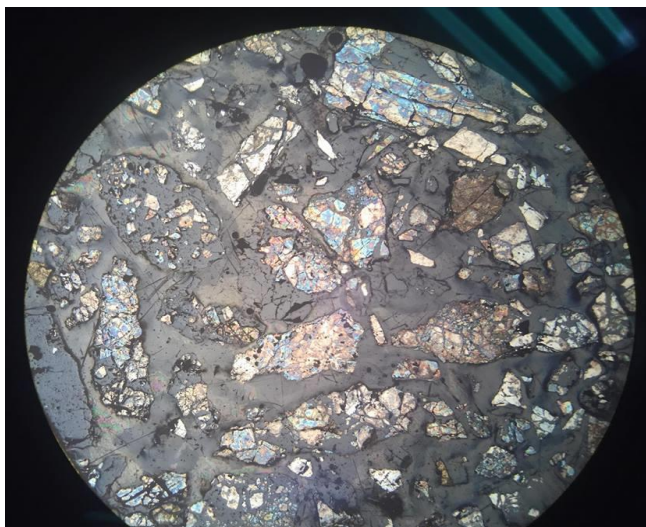


Fig. 3.4 Partículas de calcopirita (Cpy) en el microscopio de opacos en una lámina pulida.

Fuente: Laboratorio de Petrografía, ESPOL, 2018

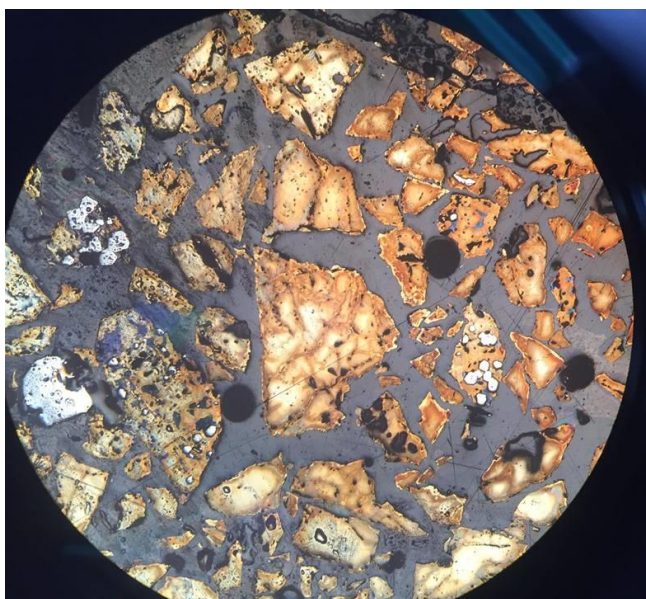


Fig. 3.5 Partículas de arsenopirita (Apy) en el microscopio de opacos en una lámina pulida.

Fuente: Laboratorio de Petrografía, ESPOL, 2018

Una vez analizadas cada una de las especies por separado, se procedió a observar la muestra de interés, donde se pudo determinar que se trataba de un masivo pirítico con una granulometría muy fina, donde no se pudo apreciar oro libre utilizando un objetivo de 100 aumentos.

La imagen que se presenta a continuación es el resultado del proceso minucioso para la elaboración de la lámina pulida a partir de nuestro material, donde según lo que se puede apreciar en la imagen y el respectivo análisis utilizando el microscopio de opacos y comparando con las láminas anteriores, se puede obtener que los puntos de color dorado brillante, pertenecen a granos de pirita, y en cuanto a los puntos de color gris opacos en los que no se puede identificar ningún elemento, estos se deben a que nuestro objetivo no fue lo demasiado potente para poder enfocar los granos de pirita que se encuentran dentro de estos poros que son producto de pequeñas burbujas de aire que quedaron entre los granos de la muestra al ser preparados con la resina.

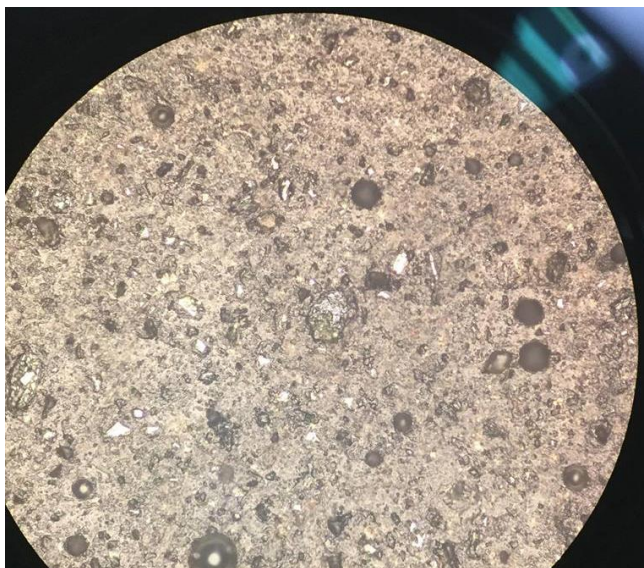


Fig. 3.6 Lámina pulida del concentrado de flotación.

Fuente: Martínez, A., 2018

3.1.3 Análisis por (DRX) del concentrado de flotación

Con la finalidad de poder determinar las especies minerales que se encuentran en nuestra muestra de cabeza, se le realizó un análisis cualitativo, donde los resultados se muestran en la tabla a continuación.

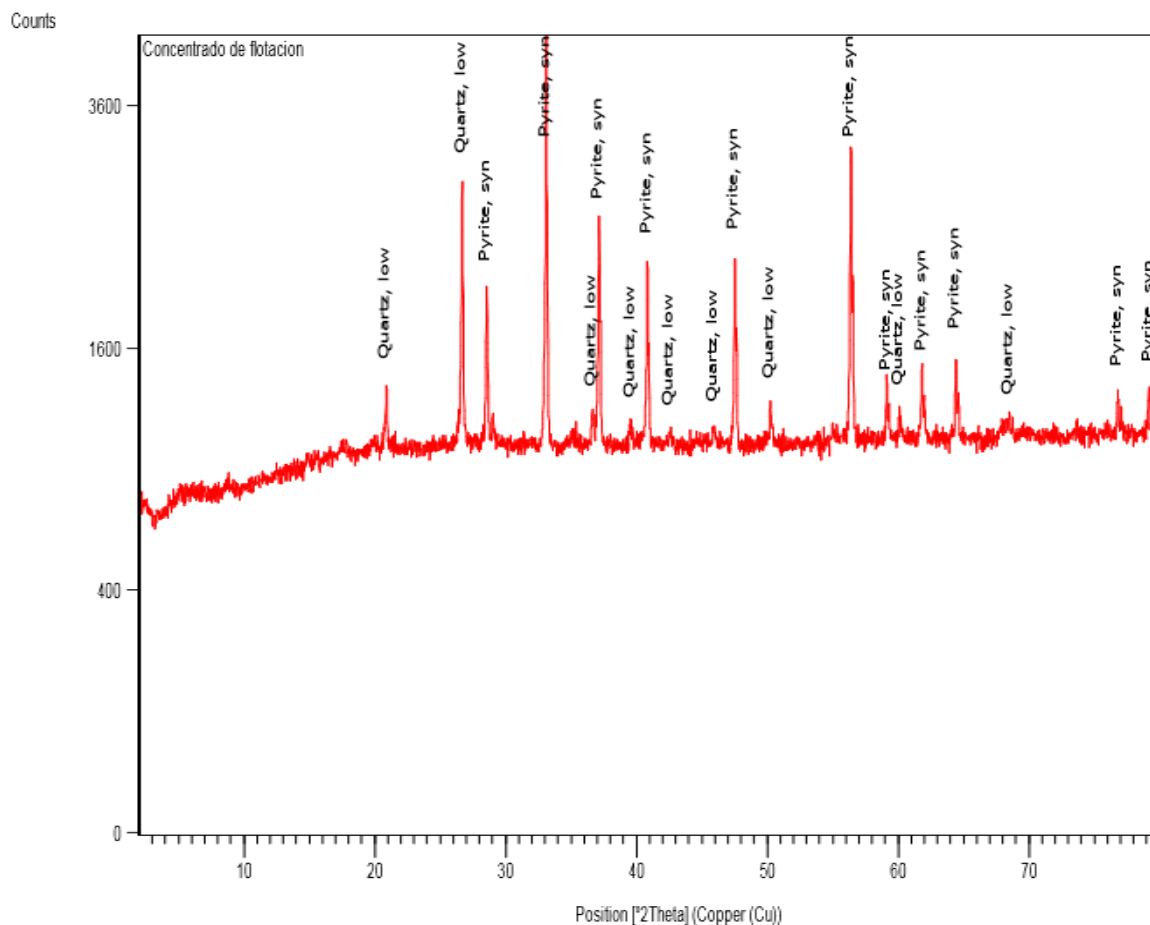


Fig. 3.7 Gráfico de frecuencias por DRX, del concentrado de flotación con los elementos en cada uno de los picos presentes.

Fuente: LEMAT, 2018

Tabla VI Especies minerales encontradas en el DRX.

Mineral	Fórmula
Pirita	FeS ₂
Cuarzo	SiO ₂

Fuente: Martínez, A., 2018

Como ya se lo había podido observar en los análisis previos, el material concentrado se trata de un masivo pirítico con contenido de cuarzo, además de la presencia de oro como resultado de los

ensayos al fuego realizados, sin embargo, no se lo puede apreciar en los resultados del DRX ya que se encuentra como refractario en la pirita, además, de la posible existencia de material arcilloso y carbonoso en pocas cantidades.

3.2 Cinética de cianuración

Para realizar la cinética de cianuración se tuvieron que analizar tres muestras iguales bajo las mismas condiciones para poder observar con mayor precisión el comportamiento del concentrado frente a la cianuración, mediante la construcción de la curva de consumo de CN^- vs el tiempo en el que se realiza la lixiviación.

Los datos que se generaron a partir de estas pruebas se muestran a continuación en la tabla VII. A partir de los datos mostrados, se procedió a realizar la respectiva gráfica en donde se observa el consumo de CN^- de cada muestra analizada a lo largo del tiempo.

Tabla VII Resultados de cianuración.

Tiempo (h)	M1			M2			M3		
	Consumo AgNO ₃ (mL)	Cianuro agregado (g)	pH	Consumo AgNO ₃ (mL)	Cianuro agregado (g)	pH	Consumo AgNO ₃ (mL)	Cianuro agregado (g)	pH
1	5.9	1.76	10.57	5.8	1.81	10.67	5.7	1.86	10.84
2	8.2	0.61	10.73	8	0.71	10.67	8.1	0.66	10.76
4	8.2	0.61	10.64	8	0.71	10.75	8.2	0.61	10.62
8	8.6	0.41	10.58	8.9	0.26	10.74	8.7	0.36	10.68
12	8.6	0.41	10.81	8.7	0.36	10.96	8.5	0.46	10.74
24	8.1	0.6	10.7	8.4	0.51	10.78	8.4	0.51	10.71
48	7.6	0.91	10.73	7.6	0.91	10.75	7.3	1.06	10.73

Fuente: Martínez, A., 2018

Para poder tener una mejor perspectiva, de los datos que se presentan en la tabla 3.4, se muestra la gráfica de consumo de CN vs tiempo de lixiviación, misma gráfica que se presenta a continuación.



Fig. 3.8 Gráfica de consumo de CN a lo largo del tiempo.
Fuente: Martínez, A., 2018

Tal y como se muestra en la gráfica anterior, para las tres muestras analizadas por separado, bajo las mismas condiciones de experimentación, presentan una tendencia muy similar, el mayor consumo de CN es en la primera hora de lixiviación, disminuyendo bruscamente en la segunda hora, hasta la octava hora, sin embargo, luego de las 12 horas de agitación se observa una tendencia creciente lineal en el consumo de CN hasta las 48 de cianuración. Estos resultados no es evidencia suficiente para sacar conclusiones acerca

de que si existe preg-robbing o presencia de minerales cianicidas, es por esto por lo que se requiere analizar los resultados de la extracción de Au y los resultados de las pruebas de preg-robbing.

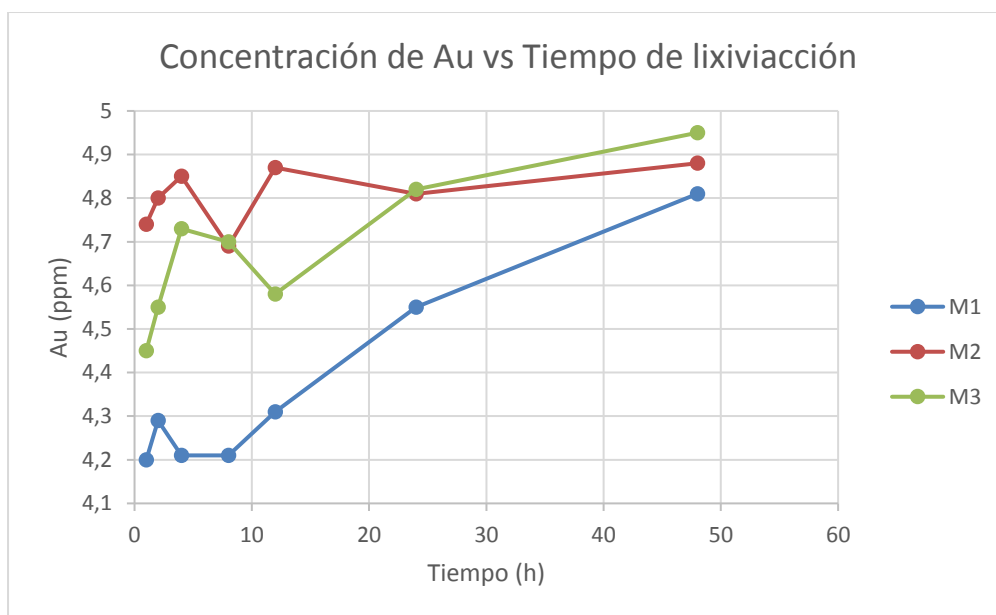


Fig. 3.9 Gráfica de concentración de oro en el tiempo de lixiviación.
Fuente: Martínez, A., 2018

Con la ayuda de la Figura 3.9 de cinética de cianuración y la concentración de oro a lo largo del tiempo, podemos analizar el comportamiento que presenta nuestro material al someterlo a cianuración.

En la primera hora de cianuración, existe la mayor disolución de minerales disminuyendo esta disolución hasta las 12 horas de cianuración, sin embargo, al momento de aumentar el consumo de CN

al paso de las horas, nos daría una pauta para considerar la posibilidad de que existe una pasivación del mineral lixiviado durante esas primeras horas, mismo efecto es revertido con la agitación y la adición de más agente lixivante, tal y como se lo puede apreciar en la gráfica anterior, a partir de las 12 horas de cianuración para los tres casos, existe un aumento en la concentración de Au en solución. Es por esto por lo que a continuación se presenta un gráfico de la extracción de Au del material.

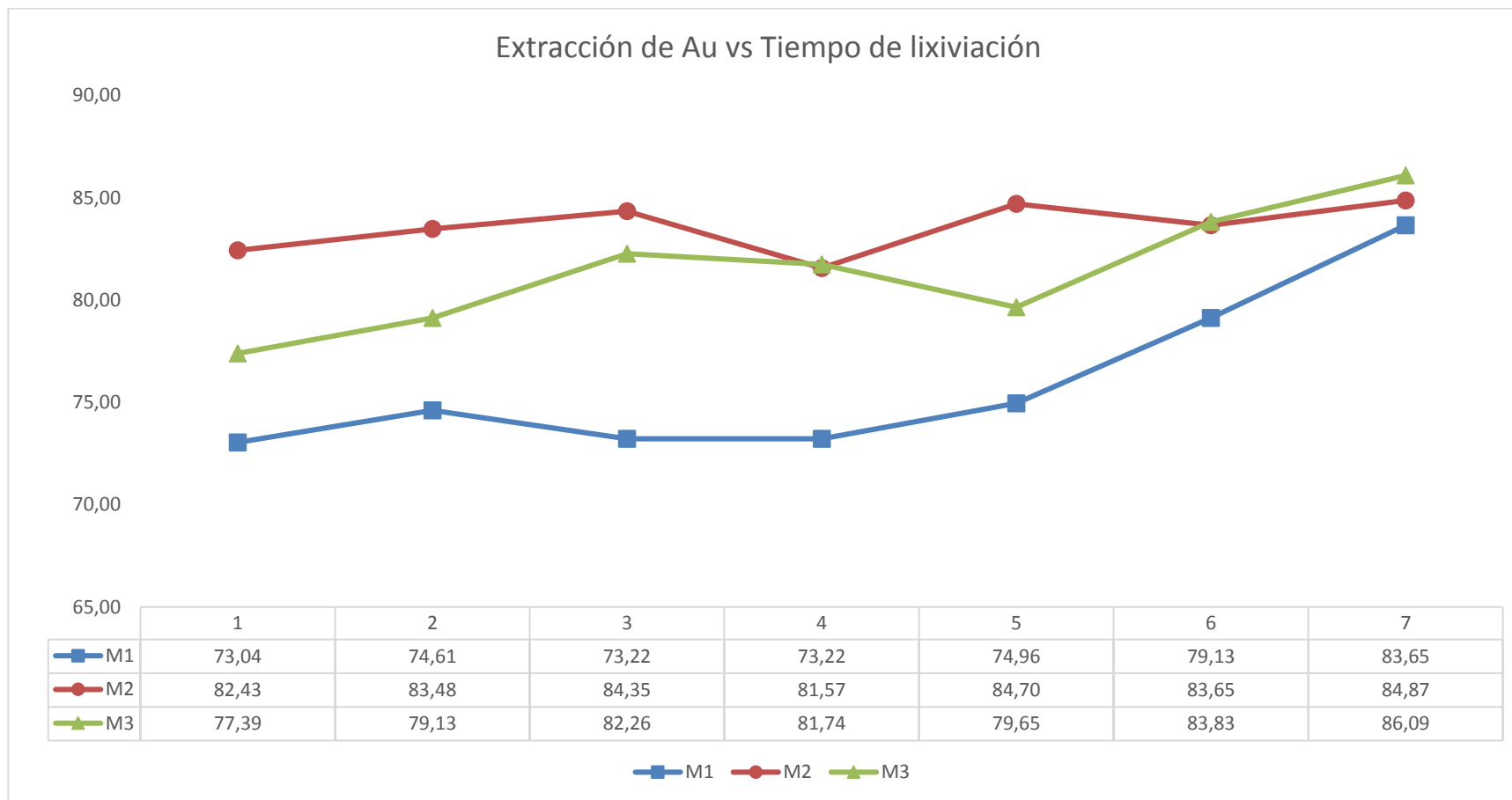


Fig. 3.10 Gráfico de extracción de Au.
Fuente: Martínez, A., 2018

En la Figura 3.10, se puede apreciar la extracción de Au que se obtiene de la cianuración para las tres muestras, de la misma manera existe una mayor extracción de Au en las 12 primeras horas, disminuyendo en este punto, para posteriormente incrementar la recuperación en las próximas 24 horas, teniendo un promedio en las extracciones del 80%. Por lo tanto, se tiene que la cantidad de oro cianurable es aproximadamente de 23 g/ton.

3.3 Cálculo del preg-robbing de muestra de cabeza

Se realizaron análisis de preg-robbing únicamente para la muestra de cabeza, es decir, en nuestro caso para nuestro concentrado de flotación, mediante el método propuesto previamente en la metodología conocida como Barrick Gold Mines Incorporated (BGMI).

Una vez realizado los ensayos con la metodología antes descrita se obtuvieron los siguientes resultados presentados en la tabla a continuación.

Tabla VIII Resultados de preg-robbing de la muestra de cabeza.

Muestras	Au final (ppm)	Au lix (ppm)	Au inicial (ppm)	Preg-robbing
M1	4.66	0.24	5.4	18.15%
M2	4.86	0.25	5.4	14.63%

Fuente: Martínez, A., 2018

Con estos resultados se puede confirmar que existe una refractariedad por parte de la materia carbonosa hacia el mineral de interés por lo cual no se puede obtener una mayor extracción y por ende una mayor recuperación de oro. Teniendo de esta manera un promedio del índice de preg-robbing del 16.39%.

3.4 Resultados de cloración

Basado en el procedimiento teórico planteado en la metodología, los resultados de cloración del concentrado de flotación presentan los siguientes resultados, tanto para una concentración de 1 M, 3 M y 5 M de Cl, a través de una sola gráfica en donde se presentan las curvas de extracción para cada uno de los casos estudiados, así como también una gráfica donde se presenta el comportamiento de pH y el potencial (Eh) para la prueba de cloración realizada con una concentración de cloro 5 M.

En la figura 3.11, se presentan tres curvas, en donde cada una de ellas representa el ensayo realizado para las mismas condiciones de dilución, agitación, tiempo de lixiviación e inyección de ozono, diferenciadas únicamente por la concentración del agente lixivante (Cl) para cada uno de los casos.

Por otro lado, considerando la ley de cabeza de dicho concentrado, la misma que es de 31.43 g/ton, la masa de la muestra 428.57 g, y un volumen de 1 L de agua, se obtuvieron los datos de la extracción porcentual de Au considerando como como pico máximo 1.06% para una concentración de Cl igual a 1M (curva color azul) a la quinta hora y un valor mínimo de 0.49% a la segunda hora.

Observando el comportamiento de las otras dos curvas para 3 M y 5 M de Cl, se puede observar que al igual que la anterior, tienen un alcance máximo de recuperación en la quinta hora de lixiviación, alcanzando valores máximos iguales a 2.43% y 4.44% respectivamente, presentando una tendencia decreciente en la siguiente hora y aumentando nuevamente en la última hora.

Siendo de esta manera evidente, para este concentrado de flotación, las mayores recuperaciones a 5 M a la quinta hora de lixiviación.

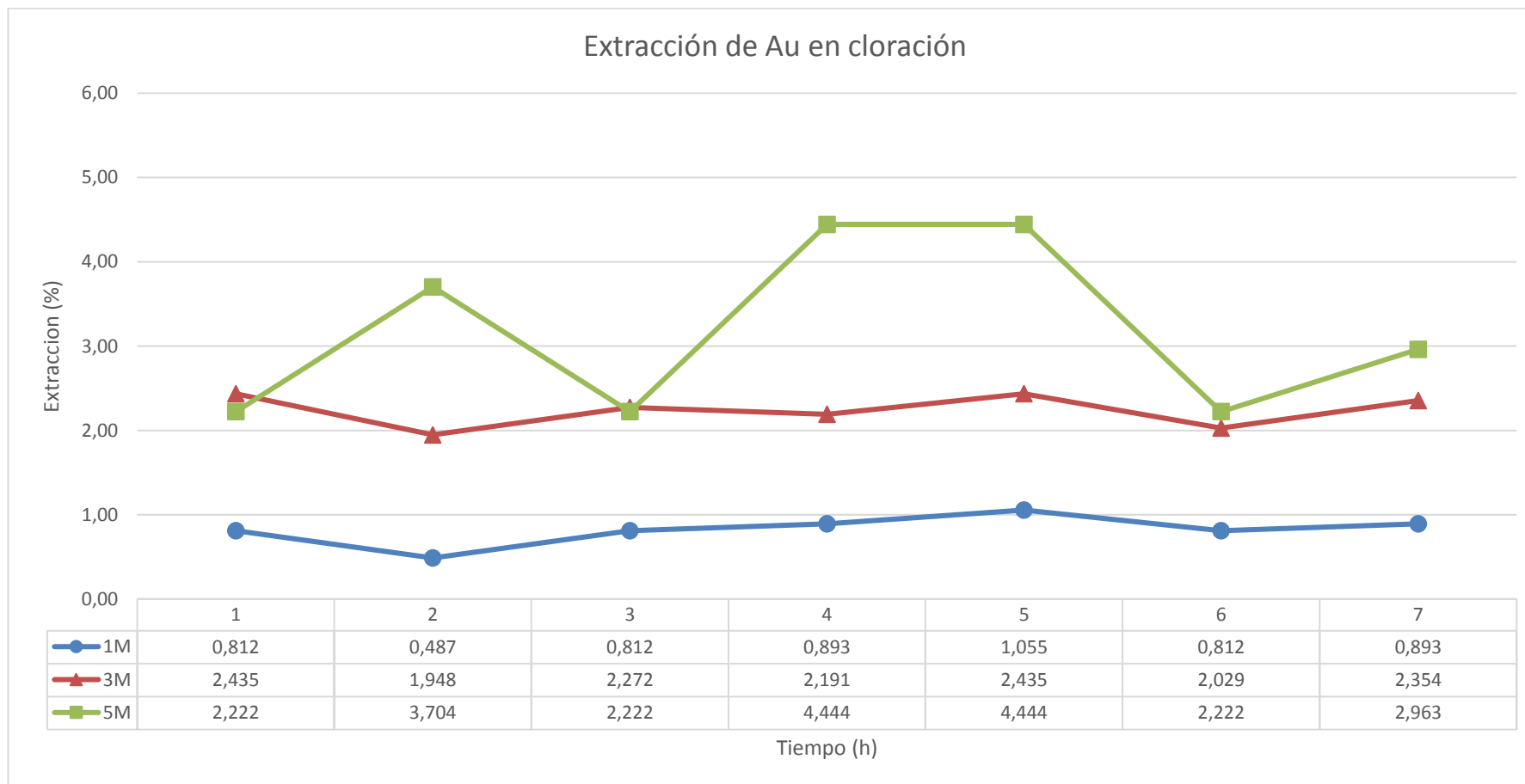


Fig. 3.11 Gráfica de extracción de Au por lixiviación, con 1 M, 3 M y 5 M de cloro.
Fuente: Martínez, A., 2018

Teniendo en cuenta lo analizado en la teoría, que a pesar de que este es un método apropiado para poder tratar menas, o concentrados de flotación que posean un alto índice de preg-robbing, existen otras condiciones en las cuales no es el mejor método que se podría aplicar, ya que al momento de lixiviar el Au a partir de Cl, los complejos son muy inestables y ante la presencia de fuertes cantidades de sulfuros, puede existir una re-precipitación de los complejos de Au-Cl, limitando de manera considerable la extracción del mineral.

Debido a que nuestro concentrado de flotación se trata básicamente de un masivo pirítico, el cual posee una gran cantidad de sulfuros, no permite una buena recuperación del mineral de interés que en este caso es el Au, tal y como se pudo observar en las gráficas, que a pesar de incrementar 66.67% la concentración de Cl, las extracciones no incrementaron más allá de un 2.01% en sus valores máximos.

Por otro lado, existen condiciones de potencial (Eh) y pH a las cuales es necesario llegar, para que exista una buena lixiviación y formación de los complejos Au-Cl, es por esto que en la figura 3.12, se muestra el comportamiento del pH y Eh de la solución a lo largo de la lixiviación realizada con una concentración de 5M de Cl, donde se puede apreciar que los rangos de p-H siempre estuvieron entre 2 y 4, pero sin embargo

el valor máximo alcanzado en la lixiviación de potencial fue de 280 mV, utilizando una corrección de 210 mV debida a la solución la cual contiene el electro del pH-metro utilizado para tomar las lecturas de pH y Eh, misma solución que fue de KCl (cloruro de potasio).

Tal y como se observa en las curvas, se puede apreciar que el pH y Eh, son inversamente proporcionales entre sí, esto quiere decir que a medida que el pH se eleva, el potencial disminuye, entonces, con los niveles logrados que se encuentran muy por debajo de 1 V/ENH, no es posible que exista una cloración efectiva, según los diagramas de Pourbaix (ver el diagrama de Pourbaix para el sistema Au-Cl-H₂O en la figura 2.1) en donde se necesita un rango de pH entre 2 y 4 y un potencial entre 1 y 1.2 V/ENH.

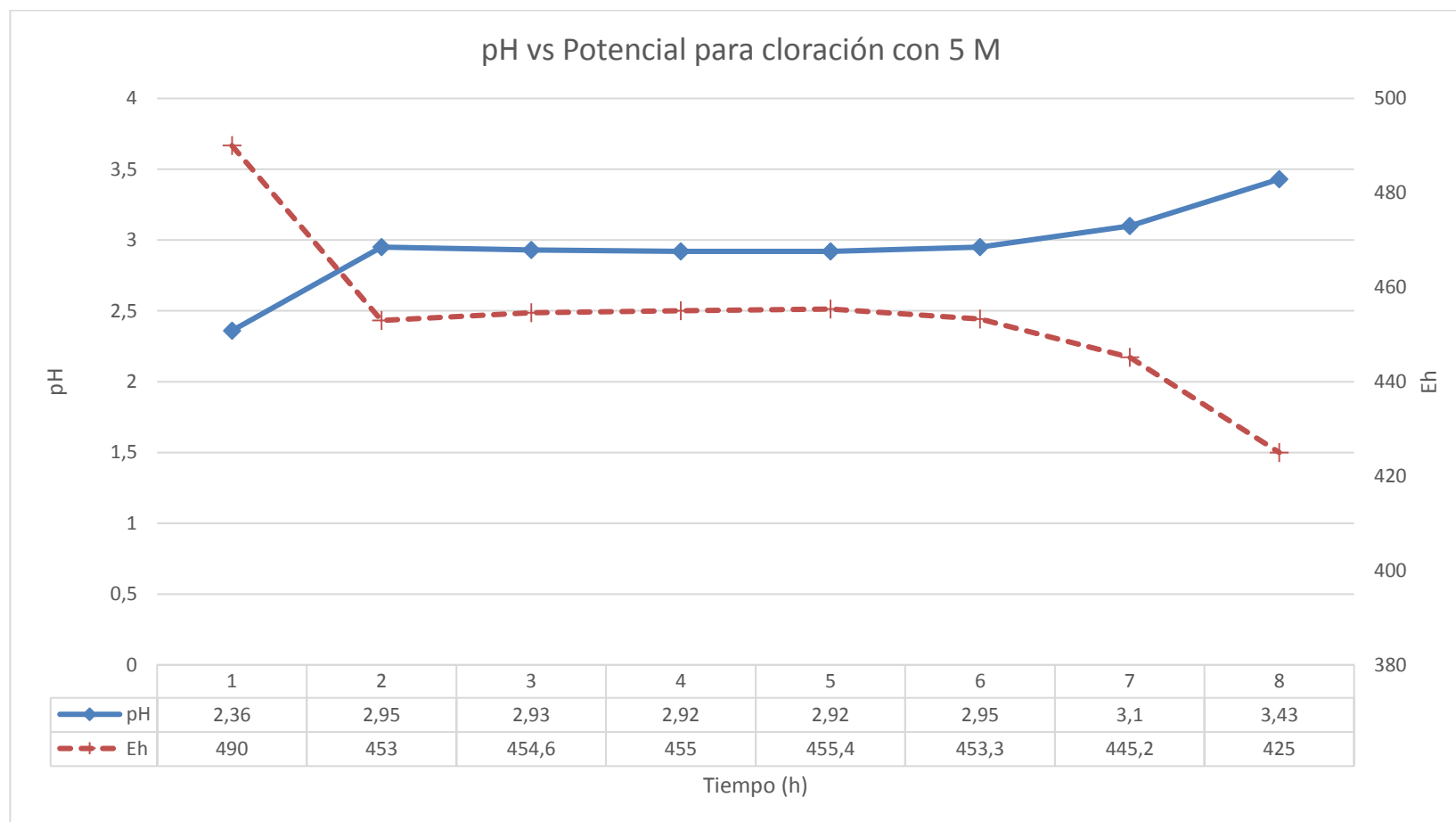


Fig. 3.12 Gráfica de pH vs potencial durante la cloración a 5 M.

Fuente: Martínez, A., 2018

3.5 Resultados de cementación

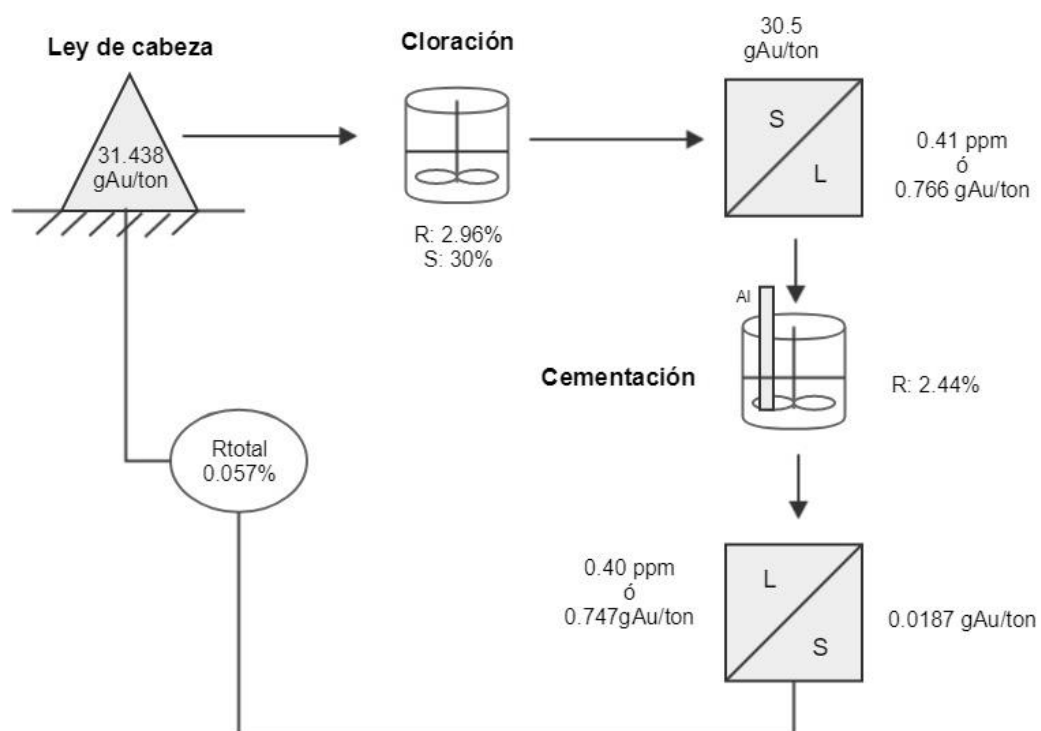


Fig. 3.13 Balance de masa en el proceso de cloración.

Fuente: Martínez, A., 2018

Donde:

R= Recuperación parcial

S= Sólidos

L= Líquido

Rtotal= Recuperación total

Para la obtención de la cantidad de Au cementada, se la realizó únicamente de la cloración con 5 M de Cl, debido a que en este caso fue donde se presentó una mayor lixiviación del mineral de interés, por ende, se encontraba mayores complejos de Au-Cl en solución.

Para el cálculo, se tomó como una lectura de cabeza de solución, la última alícuota medida en la cloración, la misma que fue de 2.96% de extracción de Au, partiendo de 1 L de solución y 428.57 g de muestra para una ley de cabeza de 31.43 g/ton, contando con aproximadamente 3.9×10^{-4} g de Au en solución inicial.

Posteriormente, se tomó una alícuota de 5 mL antes de realizar la cementación arrojando una cantidad de 0.41 ppm de Au y un ensayo al fuego para determinar la cantidad de Au presente en los relaves de la cloración, teniendo como resultado una cantidad de 30.5g Au/ton.

En la cementación, se pudo trabajar únicamente con 800 mL de solución preñada, ya que al momento de la filtración no se pudo recuperar totalmente el líquido por la humedad retenida en el relave, donde aproximadamente tuvo una recuperación de 2.44%, quedando 0.40 ppm de Au aun en solución.

Este análisis nos sirve para poder contrastar con los resultados obtenidos en los rípios, ya que se obtuvo un total de 0.1774 g de rípio, el mismo que fue diluido en 10 mL de agua regia para ser analizado posteriormente mediante absorción atómica arrojando un resultado igual a 0.0187 g Au/ton de Au que se pudieron cementar de la muestra inicial, lo cual se traduce a una cantidad de 8×10^{-6} g de Au, teniendo una recuperación total de todo el proceso igual a 0.057%, pudiendo notar de esta manera, que aproximadamente el 97% del mineral queda como parte de los relaves de la cloración.

Estos resultados tienen una afectación en su eficacia, por diferentes factores que no pudieron ser controlados por la falta de instrumentos apropiados, como lo es una temperatura menor a los 20 °C durante todo el tiempo de cementación, así como también un eficiente contacto entre la superficie del agente cementador, con la solución.

CAPITULO 4

CONCLUSIONES Y RECOMEDACIONES

CONCLUSIONES

A partir de la caracterización mineralógica del concentrado de flotación, se determinó que se trata de un masivo pirítico, sin la presencia de oro libre visible en un D_{80} de 31.5 micras.

Mediante la cinética de cianuración y las pruebas de preg-robbing utilizando el método PRI, se obtuvo una recuperación inferior al 80% de Au, debido a las pérdidas generadas por la presencia de carbón en el concentrado.

Realizando una comparación entre la cianuración y la cloración, se determinó que la cianuración es más efectiva, con una media de extracción del 80% con respecto al 4.44% en la extracción con cloro.

En las pruebas experimentales, el corto tiempo de residencia del ozono en la solución, tiene un efecto negativo para que se produzca la cloración, debido a que este oxidante presenta una lenta disolución, lo que no permitió que la solución alcance el potencial necesario para que se produzca la reacción de lixiviación.

La cloración no pudo recuperar en su totalidad el Au contenido en el concentrado, debido a que no se pudieron alcanzar los niveles de

potencial entre 1000 y 1200 mV/Eh para que se produzca la formación de los complejos de AuCl.

La presencia de sulfuros en el concentrado como la pirita (Py), pueden generar re-precipitados durante la cloración, ocasionando que el 97% de Au quede en los relaves de cloración disminuyendo así las extracciones.

RECOMENDACIONES

Realizar un ICP (espectrometría de plasma inducido) a la muestra, con la finalidad de determinar las especies minerales presentes, para ser analizadas durante la cloración, ya que este proceso de lixiviación también es efectivo en otros elementos distintos al Au.

Utilizar un sistema de difusión de ozono el cual permita que las burbujas tengan un mayor tiempo de residencia sobre la columna de agua en la que se encuentra la muestra, así como también una distribución homogénea con un diámetro pequeño de dichas burbujas.

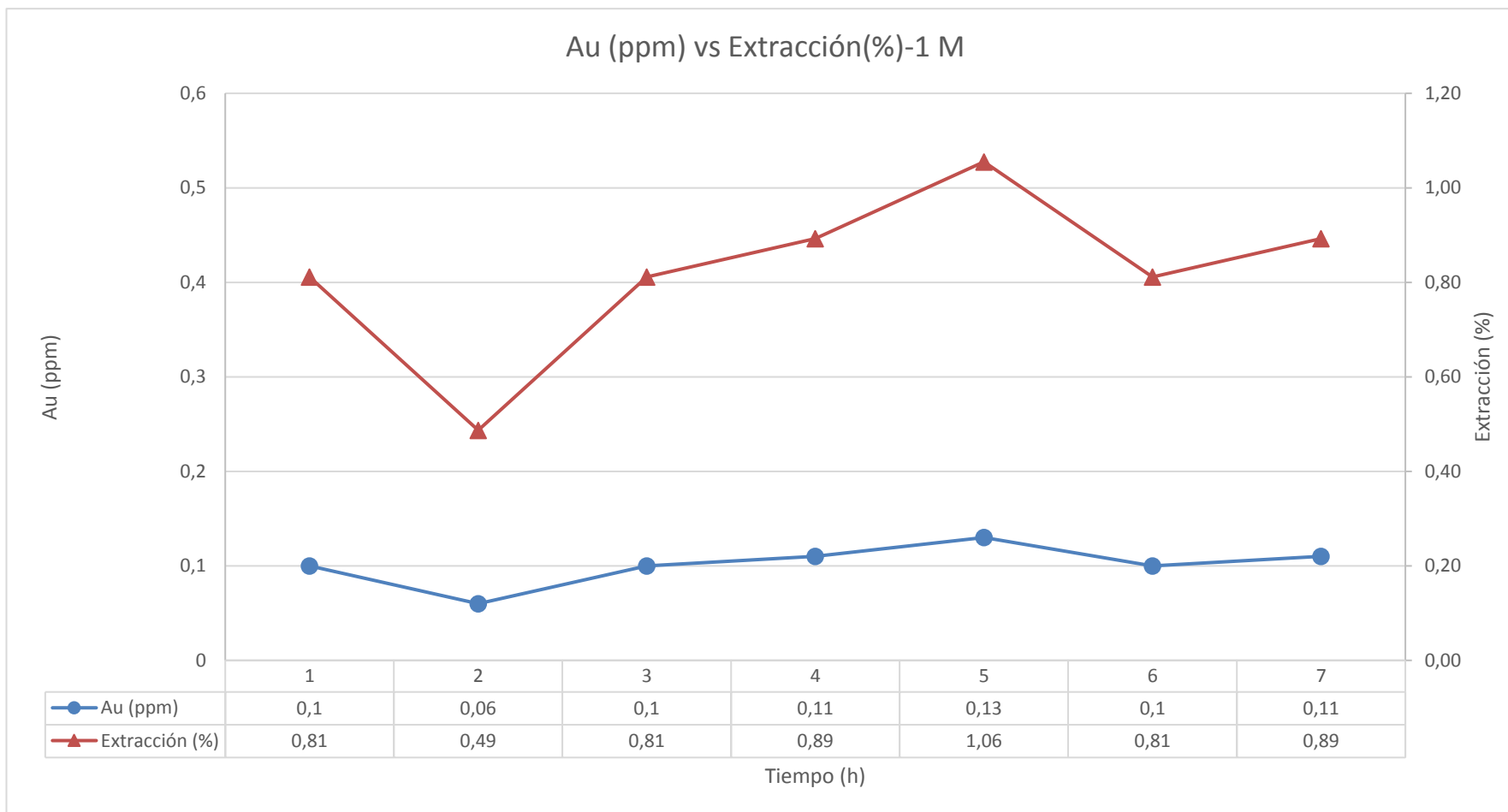
Utilizar oxígeno puro como fuente de alimentación para el generador de ozono, debido a que puede incrementar la cantidad de ozono entregado a la solución y la eficiencia del equipo, logrando una mejor oxidación de la muestra.

Para incrementar el potencial, se recomienda hacer pruebas utilizando otros oxidantes fuertes que ayuden a la solución a llegar hasta los niveles de potencial deseados.

ANEXOS

ANEXO A

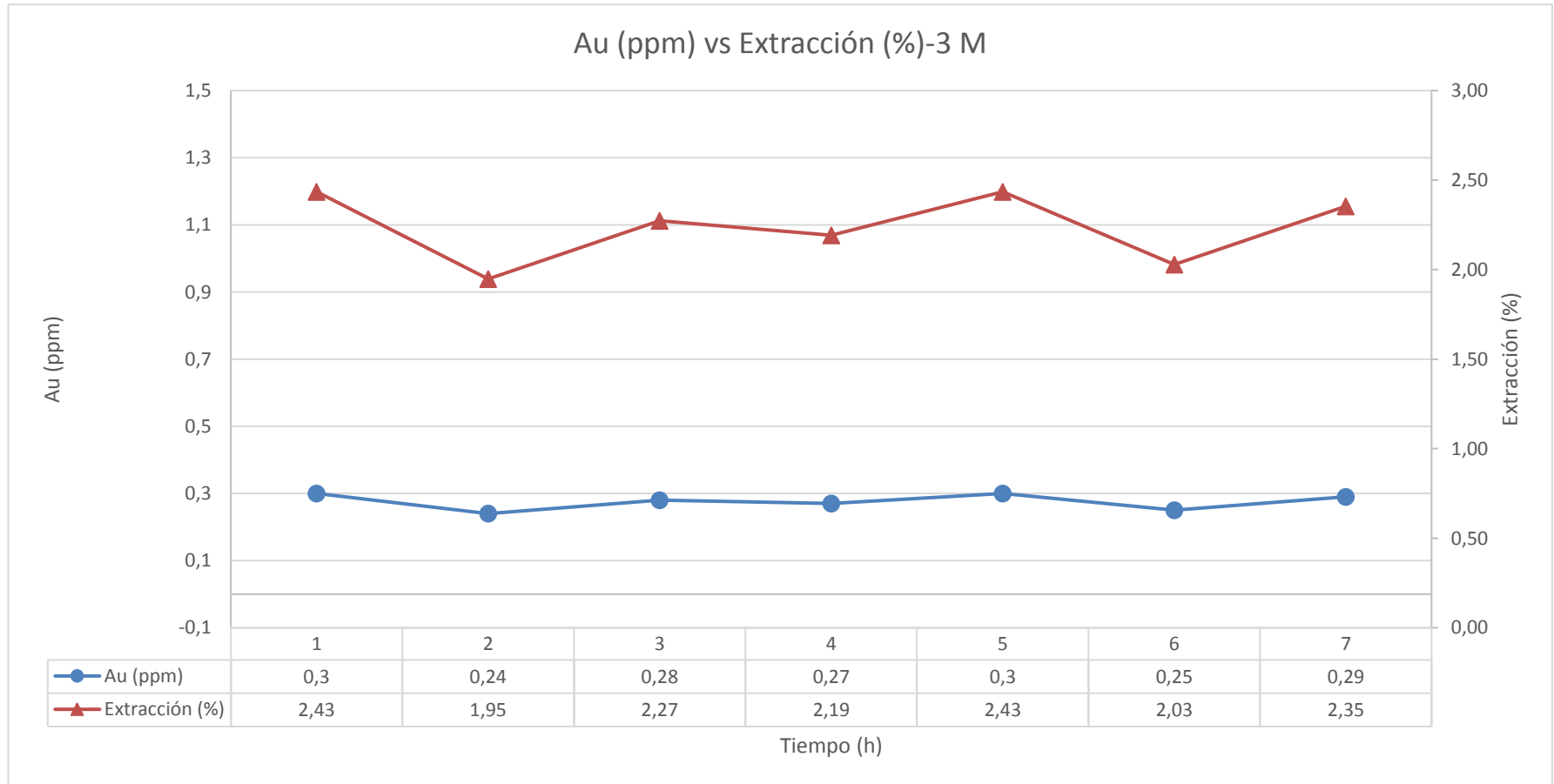
Gráfica Au vs Extracción de oro con cloración a una concentración de 1 M de Cl.



Fuente: Martínez, A., 2018

Anexo B

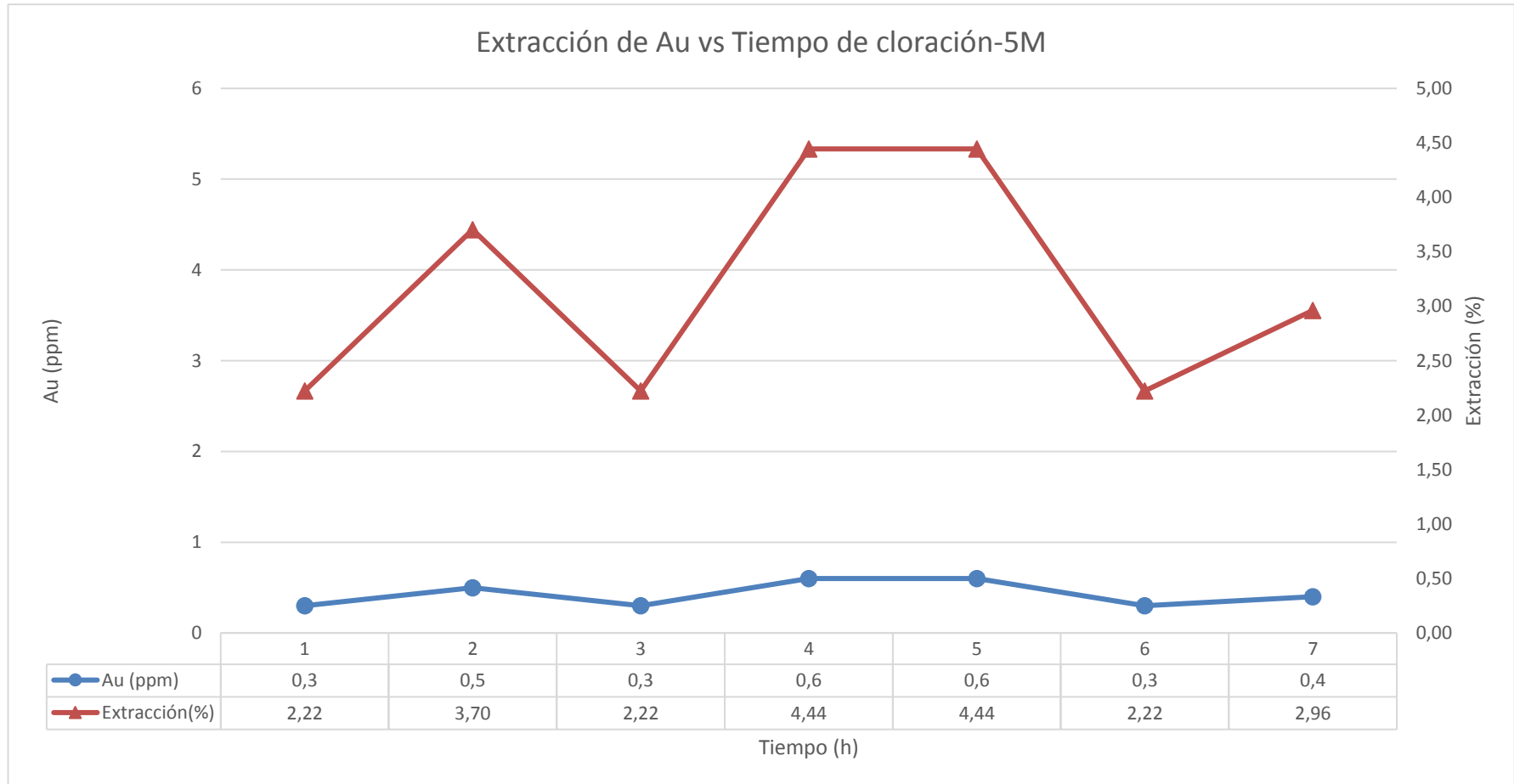
Gráfica de Au vs Extracción de oro con cloración a una concentración de 3 M de Cl.



Fuente: Martínez, A., 2018

ANEXO C

Gráfica de Au vs Extracción de oro con cloración a una concentración de 5 M de Cl.



Fuente: Martínez, A., 2018

ANEXO D

Fórmulas utilizadas en cálculo de cianuración y cloración

Calculo de NaCN en solución

$$NaCN (ppm) = \frac{V AgNO_3 \text{ gasto ml} \times Conc. AgNO_3 (g/l) \times 577}{V \text{ muestra ml}}$$

Calculo CN⁻ en solución

$$CN^-(ppm) = \frac{NaCN (ppm)}{1.884}$$

Porcentaje de extracción de oro

$$\% \text{ extracción} = \frac{Dilución \times Au \text{ ensayado ppm}}{Cabeza \text{ ensayada g/ton}}$$

BIBLIOGRAFÍA

Afenya, P. M. (1991). Treatment of carbonaceous refractory gold ores. *Minerals Engineering*, 4(7-11), 1043-1055.

Goodall, W. R., Leatham, J. D., & Scales, P. J. (2005). A new method for determination of preg-robbing in gold ores. *Minerals Engineering*, 18, 1135-1141.

Martínez Feijóo, A. D. (2018). *Recuperacion de oro mediante cloración de un concentrado de flotación con alto índice de preg-robbing*. Guayaquil.

Pyke, B. L., Johnston, R. F., & Brooks, P. (1999). Characterisation and behaviour of carbonaceous material in a refractory gold bearing ore. *Minerals Engineering*, 12(8), 851-862.

Tan, H., Feng, D., Lukey, G. C., & Van Deventer, J. S. (2005). The behaviour of carbonaceous matter in cyanide leaching of gold. *Hydrometallurgy*, 78(3-4), 226-235.

Valdiviezo, P. (2017). *“DISEÑO DE PROCESO DE TRATAMIENTO PARA MENAS REFRACTARIAS CON ALTO PORCENTAJE DE PREG-ROBBING”*. Guayaquil.

Yang, H. Y., Liu, Q., Song, X. L., & Dong, J. K. (2013). Research status of carbonaceous matter in carbonaceous gold ores and bio-oxidation pretreatment. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, 23(11), 3405-3411.

Aylmore, M. G. (20Aylmore, M. G. (2016). *Alternative Lixiviants to Cyanide for Leaching Gold Ores. Gold Ore Processing*. Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63658-4.00027-X>

Iglesias, N., Carranza, F., & Palencia, I. (2010). La biolixiviación como pretratamiento de menas auríferas refractarias en matriz de sulfuros. *Revista de Metalurgia*, 34(1), 29–38. <https://doi.org/10.3989/revmetalm.1998.v34.i1.656>

Martinez, S. (1996). Estudio de sistemas de extracción con disolventes de Au(III) en medio clorhídrico con aminas y derivados organofosforados neutros. *Universidad Complutense de Madrid*.

Meissl, R. J., Quinzano, V. A., García, H. A., & Barrera, E. M. (2012). Determinación de Preg-robbering de muestras auríferas del noroeste de la provincia de San Juan, Argentina. *Rev. LatinAm. Metal. Mat*, S4, 42–46.

Perea Solano, C. G. (2016). Evaluación de una metodología alternativa a la cianuración para la disolución de oro utilizando solventes orgánicos, 78. Retrieved from <http://www.bdigital.unal.edu.co/55035/>