

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y TEXTIL



**“DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE LOS PARÁMETROS
ÓPTIMOS DE OPERACIÓN EN EL PROCESO DE
ELECTRO-LIXIVIACIÓN Y ELECTRO-DEPOSICIÓN
SECUENCIAL DE ORO EN SOLUCIONES ÁCIDAS DE
TIOUREA A PARTIR DE SULFUROS CONCENTRADOS”**

TESIS

PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTADO POR:

**RUDYARD WALTER TORRES DE LA CRUZ
JUAN JOSE MEJIA MORALES**

LIMA – PERÚ

2010

DEDICATORIA

De Walter Torres:
A mis seres queridos, en especial a
mi adorada madre Q.E.P.D.

De José Mejía:
A mis padres y hermanos

AGRADECIMIENTO

A la Dra. Gretchen Lapidus
catedrática de la Universidad
Autónoma Metropolitana de México
por su invaluable aporte en material
bibliográfico, al Ing. Alberto Zúñiga
por su contribución en reactivos e
insumos, al Ing. Nisson Laredo
Gerente de Minera Parac SAC quién
hizo posible la realización de la
prueba final, al Ing. Warren Reátegui
por el asesoramiento brindado, a
nuestros familiares y a todas las
personas que contribuyeron a la
culminación de este trabajo

DECLARACION EXPRESA

“La responsabilidad por los hechos, ideas y doctrinas expuestos en esta Tesis, es exclusivamente nuestra, mientras que el patrimonio intelectual de la misma corresponde en su integridad únicamente a Rudyard Torres De La Cruz.”

Rudyard Walter Torres De La Cruz

Juan José Mejía Morales

INDICE GENERAL

Resumen.....	x
Índice de tablas.....	xi
Índice de gráficos.....	xiii
Índice de abreviaturas.....	xiv
Introducción.....	xvi
Objetivos.....	xvii
CAPITULO I GENERALIDADES.....	18
1. ORO.....	18
1.1. Usos.....	18
1.2. Producción y demanda mundial de oro.....	20
1.3. Estadística de producción nacional de oro.....	22
2. MINERALOGIA Y OCURRENCIA DEL ORO.....	24
3. ORO EN EL PERU.....	28
CAPITULO II PROCESOS METALURGICOS PARA EL BENEFICIO DE MINERALES AURIFEROS.....	30
1. METODOS HIDROMETALURGICOS.....	30
1.1. Separación gravimétrica.....	30
1.2. Amalgamación.....	33
1.3. Flotación.....	35
1.4. Lixiviación.....	37
1.5. Bio-lixivación.....	39
2. AGENTES DE LIXIVIACIÓN DE ORO.....	40
2.1. Cianuro.....	40
2.2. Tiourea.....	41
2.3. Tiosulfato.....	42
2.4. Tiocianato.....	43

2.5.	Amoniaco.....	43
2.6.	Bisulfuro.....	44
2.7.	Halógenos.....	44
2.8.	Malonitrilo.....	45
3.	TECNOLOGIAS DE RECUPERACION DE ORO A PARTIR DE LICORES DE LIXIVIACION.....	46
3.1.	Carbón activado.....	46
3.1.1.	Carbón en columna.....	47
3.1.2.	Carbón en pulpa.....	47
3.1.3.	Carbón en lixiviación.....	47
3.2.	Resinas de intercambio iónico (Resina en pulpa).....	48
3.3.	Cementación.....	49
3.4.	Electrodeposición.....	49
	CAPITULO III TIOUREACION.....	50
1.	ANTECEDENTES.....	50
2.	CINETICA Y MECANISMO DE LIXIVIACION.....	53
3.	EFFECTO DE LAS DIFERENTES VARIABLES DE PROCESO.....	55
3.1.	Efecto de la concentración de Tiourea.....	55
3.2.	Efecto de la concentración de Disulfuro Formamidina.....	56
3.3.	Efecto de la naturaleza del agente oxidante.....	57
3.4.	Efecto del pH de la solución.....	58
3.5.	Efecto del potencial redox.....	59
3.6.	Efecto de la temperatura.....	61
3.7.	Efecto de la velocidad de agitación.....	62
3.8.	Efecto del radio sólido/líquido.....	62
3.9.	Efecto de la concentración inicial de ácido.....	63
4.	ELECTRO-OXIDACION DE TIOUREA Y ORO.....	64
4.1.	Parámetros de control.....	64

4.1.1.	pH.....	65
4.1.2.	Potencial REDOX.....	65
4.2.	Curvas voltamperométricas.....	66
4.3.	Estabilidad del complejo Oro-Tiourea (Au-TU).....	68
5.	RECUPERACION DE ORO DE LICORES DE TIOUREACI3N.....	68
5.1.	Carb3n activado.....	68
5.2.	Resinas de intercambio i3nico.....	69
5.3.	Cementaci3n con polvo de aluminio.....	69
5.4.	Electrodeposici3n.....	70
5.5.	Extracci3n con solvente P507.....	70
5.6.	Extracci3n s3lido-l3quido con alfalfa.....	71
6.	ELECTRODEPOSICI3N DIRECTA.....	71
6.1.	Generalidades.....	71
6.2.	Efectos de los diferentes par3metros de operaci3n.....	72
6.2.1.	Concentraci3n de Tiourea libre.....	73
6.2.2.	Concentraci3n de Disulfuro Formamidina.....	75
6.2.3.	Concentraci3n del complejo Au-TU.....	76
6.2.4.	Temperatura.....	77
6.2.5.	Densidad de corriente.....	77
	CAPITULO IV ESTUDIO EXPERIMENTAL.....	78
1.	VARIABLES DE ESTUDIO.....	78
2.	RECURSOS EMPLEADOS.....	79
2.1.	Equipos.....	79
2.2.	Materiales.....	80
2.3.	Reactivos.....	80
3.	DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	81
3.1.	Datos.....	81
3.1.1.	Caracterizaci3n del mineral.....	81

A. Análisis mineralógico.....	82
B. Análisis granulométrico.....	83
3.1.2. Experimentación.....	83
A. Voltamperometría.....	84
B. Electro-oxidación de Tiourea.....	88
C. Lixiviación.....	94
C.1. Estudio de parámetros operativos.....	95
1) Influencia de la concentración inicial de Tiourea (TU).	95
2) Influencia de la concentración inicial de FDS.....	97
3) Lixiviación con soluciones de diferente [TU] y [FDS]..	100
4) Orden global de reacción.....	101
5) Influencia del pH de la solución.....	102
C.2. Lixiviación con parámetros óptimos con t prolongados.	104
D. Electro-deposición.....	105
3.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	111
3.2.1. Voltamperometría.....	111
3.2.2. Electro-oxidación de Tiourea.....	112
3.2.3. Lixiviación.....	116
A. Determinación de parámetros óptimos de operación.....	116
A.1. Efecto de la concentración inicial de Tiourea.....	116
1) Efecto sobre el % de extracción de oro.....	116
2) Orden de Reacción respecto a $[TU_L]_0$	117
3) Efecto sobre el Modelo Matemático de disolución.....	119
A.2. Efecto de la concent. inicial de Disulfuro Formamidina	120
1) Efecto sobre extracción de oro.....	120
2) Orden de Reacción respecto a $[FDS]_0$	121
3) Efecto sobre el Modelo matemático de disolución.....	123
A.3. Lixiviación con diferentes [TU] y [FDS].....	125
1) Cálculo de C_{TU} y C_{FDS} por balance estequiométrico....	125
2) Modelo matemático de cinética de disolución.....	126
A.4. Cálculo del orden global de reacción.....	127
A.5. Efecto del pH de la solución lixivante.....	130

B.	Estudio de lixiviación por tiempos prolongados.....	132
B.1.	X_{Au} y modelo matemático de la etapa controlante.....	132
B.2.	Modelos matemáticos de las etapas de lixiviación.....	133
B.3.	Balance de masa en la lixiviación de oro con Tiourea...	134
C.	Electrodeposición.....	135
	Balance Metalúrgico.....	136
D.	Discusión de resultados.....	137
CAPITULO V	ESTUDIO DE PRE-FACTIBILIDAD PARA LA	
	INSTALACION DE UNA PLANTA DE PROCESO DE	
	25 TM/DIA.....	139
1.	PRESUPUESTO ESTIMADO DE EQUIPOS.....	140
2.	COSTOS OPERATIVOS.....	140
3.	PRODUCCION SUPUESTA DE ORO.....	140
4.	FLUJO DE CAJA ECONOMICO ESTIMADO DE PROCESOS DE TIOUREACION Y CIANURACION.....	141
5.	FLOW SHEET PLANTA DE TIOUREACION PROPUESTO.....	142
CAPITULO VI	CONCLUSIONES, OBSERVACIONES Y	
	RECOMENDACIONES.....	143
ANEXOS.....		149
ANEXO I.	Método Analítico para Cuantificación de Tiourea.....	150
ANEXO II.	Reacciones Químicas.....	151
ANEXO III.	Modelos Matemáticos de las Reacciones Sólido/Líquido....	153
ANEXO IV.	Electrodialisis.....	158
ANEXO V.	Cálculo del orden de reacción por mínimos cuadrados.....	161
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	164
	GLOSARIO.....	167

RESUMEN

Se investigó a nivel de laboratorio las variables de operación (concentración de reactivos, pH y potencial de oxidación) del proceso de lixiviación de piritas auríferas con Tiourea (TU) seguido de electro-deposición de oro, tomando como referencia investigaciones previas sobre el uso de Tiourea como lixivante del oro. Para tal efecto, el estudio experimental, comprende tres etapas: (1) Oxidación de Tiourea, (2) Lixiviación de oro y (3) Electro-deposición de oro.

Como una alternativa a los agentes químicos, la oxidación de Tiourea se realiza vía electrólisis para producir Disulfuro Formamidina (FDS) el cual sirve como oxidante en la disolución de oro. El grado de conversión óptima de tiourea a disulfuro formamidina se obtiene en 2,5 h aplicando una FEM de 4,5 V en la fuente de corriente continua y con un valor de pH igual 1,5. Para la electro-oxidación de TU se utiliza un reactor de flujo electroquímico de dos compartimentos anódico y catódico separados por una membrana aniónica. La oxidación de la TU se lleva a cabo en el compartimento anódico sobre una varilla de grafito que funciona como ánodo. La membrana aniónica tiene como función eliminar las reacciones indeseables que podrían producirse por migración de los iones hacia el cátodo.

Previo a la etapa de lixiviación, el mineral es sometido a un lavado con ácido sulfúrico para eliminar los agentes consumidores de ácido y mantener de este modo un pH constante durante todo el tiempo que dure la lixiviación. Posteriormente, durante la lixiviación de oro, se estudia las velocidades de disolución en función de las concentraciones de TU y FDS, pH, conversión de TU. Finalmente, se efectúa una prueba de lixiviación en tiempos prolongados usando los parámetros óptimos de operación obtenidos en las pruebas anteriores. El bajo consumo de Tiourea (1,76 kg/TM mineral) demuestra que es una alternativa viable desde el punto de vista económico. Se comprueba experimentalmente la coherencia de los resultados de este trabajo con los obtenidos por otros investigadores.

La prueba de electro-deposición se lleva a cabo usando la técnica de electrodiálisis en una celda de tres compartimentos. Se toma como referencia los parámetros de operación de Juárez y Dutra. Aunque los resultados obtenidos en esta prueba no son óptimos, se pueden considerar como referencia en posteriores investigaciones usando otras características de membranas de intercambio iónico que podrían dar mejores resultados a través de la técnica de Electro-diálisis para la electro-obtención de metales valiosos desde licores de lixiviación.

INDICE DE TABLAS

TABLA IV-1.	Composición mineralógica del concentrado aurífero.....	82
TABLA IV-2.	Granulometría del concentrado aurífero	83
TABLA IV-3.	Voltamperometría de Tiourea.....	87
TABLA IV-4.	Oxidación de TU.....	92
TABLA IV-5.	Conversión en función del peso inicial de TU.....	93
TABLA IV-6.	Extracción de Au en función de la [TU].....	95
TABLA IV-7.	Tasa inicial de disolución de Au en función de [TU].....	96
TABLA IV-8.	Extracción de Au en función de [FDS].....	98
TABLA IV-9.	Tasa inicial de disolución de Au en función de [FDS].....	99
TABLA IV-10.	Concentración de [Au] con diferentes [TU] y [FDS].....	100
TABLA IV-11.	Tasa inicial de disolución de Au con X_{TU} constante.....	101
TABLA IV-12.	Efecto de diferentes [TU] y [FDS] sobre la disolución de Au.	102
TABLA IV-13.	Masa disueltas de TU para pruebas del efecto de pH.....	103
TABLA IV-14.	Efecto del pH de solución sobre la disolución de Au.....	103
TABLA IV-15.	Disolución de Au con TU en tiempos prolongados.....	105
TABLA IV-16.	Balance de masa en solución impregnada.....	109
TABLA IV-17.	Balance de masa en catolito y en cátodo de lana de acero..	110
TABLA IV-18.	Concentración de TU residual.....	110
TABLA IV-19.	Determinación de FEM de oxidación de TU.....	111
TABLA IV-20.	Determinación del grado de conversión apropiado de TU...	114
TABLA IV-21.	Conversión de TU en 2 horas de oxidación.....	114
TABLA IV-22.	Efecto de la $[TU]_0$ sobre la disolución de Au.....	116
TABLA IV-23.	Efecto de la $[TU]_0$ sobre extracción inicial de Au.....	117
TABLA IV-24.	Velocidad inicial de disolución de Au.....	118

TABLA IV-25.	Modelo matemático en función de X_{Au} para diferentes [TU]..	119
TABLA IV-26.	[Au] estimados por modelo de Esfera Decreciente para diferentes [TU] ₀	120
TABLA IV-27.	Influencia de [FDS] ₀ sobre la disolución de Au.....	121
TABLA IV-28.	C_{Au} después de 1 h de lixiviación para diferentes [FDS].....	122
TABLA IV-29.	Velocidad inicial de disolución de Au con diferentes [FDS]..	122
TABLA IV-30.	Modelo matemático en función de X_{Au} para diferentes [FDS]	123
TABLA IV-31.	[Au] estimados por modelo de Esfera Decreciente para diferentes [FDS] ₀	124
TABLA IV-32.	C_{TU} y C_{FDS} por balance estequiométrico respecto a C_{Au}	125
TABLA IV-33.	Modelo matemático de X_{Au} para diferentes [TU] y [FDS].....	126
TABLA IV-34.	Cálculos volumétricos vs cálculos estequiométricos.....	127
TABLA IV-35.	Efecto del pH sobre el grado de conversión de Au.....	131
TABLA IV-36.	Cálculo de X_{Au} y $1-(1-X_{Au})^{1/3}$. Control por reacción.....	132
TABLA IV-37.	Balance de masa de TU y Au después de la lixiviación.....	134
TABLA IV-38.	Análisis mineralógico del residuo sólido de lixiviación.....	135

INDICE DE GRAFICOS

GRAFICO IV-1.	Corriente anódica vs FEM aplicada.....	86
GRAFICO IV-2.	Corriente de celda en función de potencial anódico.....	88
GRAFICO IV-3.	Conversión de TU a FDS.....	93
GRAFICO IV-4.	Concentración de Au en solución con FDS constante.....	96
GRAFICO IV-5.	[Au] en 1 h de lixiviación para diferentes $[TU_L]_0$	97
GRAFICO IV-6.	EExtracción de Au con [TU] constante.....	98
GRAFICO IV-7.	[Au] en 1 h de lixiviación para diferentes $[FDS]_0$	99
GRAFICO IV-8.	Efecto de $[TU]_0$ y $[FDS]_0$ sobre la lixiviación de Au.....	101
GRAFICO IV-9.	Efecto del pH sobre la disolución de Au.....	103
GRAFICO IV-10.	[Au] en lixiviación por tiempos prolongados.....	105
GRAFICO IV-11.	Determinación gráfica de la FEM de oxidación de TU...	112
GRAFICO IV-12.	Determinación de la constante de oxidación a partir de los valores de [TU] calculados por volumetría.....	115
GRAFICO IV-13.	Determinación de la constante de oxidación a partir de los valores promedio de X_{TU}	115
GRAFICO IV-14.	Extracción porcentual de Au con diferentes [TU].....	117
GRAFICO IV-15.	Determinación del Orden de Reacción respecto a $[TU_L]_0$	118
GRAFICO IV-16.	Modelo del núcleo decreciente respecto a $[TU_L]_0$	119
GRAFICO IV-17.	Extracción porcentual de Au con diferentes [FDS].....	121
GRAFICO IV-18.	Determinación del Orden de Reacción respecto a $[FDS]_0$	123
GRAFICO IV-19.	Modelo del núcleo decreciente respecto a $[FDS]_0$	124
GRAFICO IV-20.	Modelo matemático 1ras. 6 h con diferentes [TU] y [FDS].	126
GRAFICO IV-21.	Efecto del pH en el porcentaje de disolución de Au.....	131
GRAFICO IV-22.	Lixiviación de Au por tiempos de reacción prolongados..	132
GRAFICO IV-23.	Modelo del núcleo decreciente 1ras 8 h de lixiviación.....	133
GRAFICO IV-24.	Etapas controlantes de la cinética de lixiviación de Au...	133

ABREVIATURAS

[Ag]:	concentración másica de plata.
[Au]:	concentración másica de oro.
Au-Tu:	Representación literal del complejo Tiourea-Oro.
AuTU₂⁺:	Representación molecular del complejo Tiourea-Oro.
C_{Au}:	concentración molar de oro.
C_{FDS}:	concentración molar de FDS.
C_{FDS}⁰:	concentración molar de FDS al inicio de la lixiviación.
C_{FDS}^t:	concentración molar de FDS en un instante t de reacción.
C_{iTU}:	concentración molar inicial de TU total.
C_{TU}:	concentración molar de TU.
C_{TU}⁰:	concentración molar de TU libre al inicio de la lixiviación.
C_{TU}^t:	concentración molar de TU libre en un instante t de reacción.
C_{W_{Au}}:	concentración en peso de oro \diamond [Au].
E_{anod}:	potencial anódico.
E_{celda}:	potencial de celda.
FEM:	Fuerza Electromotriz.
FDS:	Disulfuro Formamidina.
[FDS]:	concentración de FDS (másica o molar).
[FDS]₀:	concentración de FDS al inicio de la lixiviación.
FDS.H₆	Disulfuro Formamidina no protonado.
FDS.H₈²⁺:	Disulfuro Formamidina protonado o simplemente FDS.
[FDS]_{prom}:	concentración promedio de FDS.
f ([FDS]):	en función a concentración de FDS.
f ([TU]):	en función a concentración de Tiourea
Gasto_{KIO₃}:	Volumen gastado de KIO ₃ en titulación de TU.
g.e.	Gravedad específica.
g. F:	gramos de oro fino.
I, i:	intensidad de corriente.
i_{anod}:	intensidad de corriente anódica.
i_{celda}:	intensidad de corriente de celda.
K_X:	pendiente de ecuación lineal $X_{TU} = f(t)$.
mA:	mili amperios.
p. ej.:	por ejemplo.
PM:	peso molecular.
p.o e.:	peso específico.
ppm:	partes por millón (mg/L).
r_{Au}:	velocidad de disolución de oro.

Ref^{do}:	referido a.
SHE:	siglas en inglés de Electrodo Estandar de Hidrógeno.
t_{Lix}:	tiempo de lixiviación.
t_{oxid}:	tiempo de oxidación.
TU:	Tiourea.
TU_L:	Tiourea libre.
[TU]_L:	concentración másica de Tiourea libre (másica o molar) \diamond [TU].
[TU]_L]₀:	concentración de TU libre al inicio de la lixiviación.
[TU]_L]_t:	concentración de TU libre en un instante t de reacción.
[TU]_{oxid}:	concentración de Tiourea oxidada \diamond [FDS].
[TU]_{prom}:	concentración promedio de TU.
TU_T:	Tiourea total.
[TU]_T:	concentración de TU total (másica o molar).
[TU]_T]₀:	concentración de TU total al inicio de la lixiviación.
[TU]_T]_i:	concentración de TU total al inicio de la oxidación.
V:	voltios.
Vol:	volumen.
Vsol:	volumen de solución.
W_{Au}:	peso de oro.
W_{mTU}:	peso de Tiourea en muestra titulada.
W_{TU} bruto:	peso bruto de TU disuelto.
W_{TU} neto:	peso neto de TU disuelto.
X_{Au}:	fracción de extracción o disolución de oro
X_{TU}:	Grado de conversión de Tiourea.

Nomenclatura especial Mathcad:

C_{TU,0}:	concentración molar de TU al inicio de la lixiviación.
C_{FDS,0}:	concentración molar de FDS al inicio de la lixiviación.
Pur_{TU}:	Pureza de TU.

INTRODUCCIÓN

La lixiviación con cianuro es el método comúnmente usado para beneficio de minerales auríferos, sin embargo este lixivante -además de los elevados niveles de toxicidad- muestra bastantes limitaciones respecto a minerales refractarios los cuales normalmente son sometidos a pre-tratamientos muy costosos. En este sentido, se ha buscado otros agentes alternativos de lixiviación.

La lixiviación con Tiourea es uno de los avances más prometedores dentro de estas nuevas técnicas. Las estrictas regulaciones para la calidad del agua podrían ser la razón para el reemplazo gradual de procesamientos tóxicos.

Desde que Plaskin propuso por primera vez (1941) el uso de la Tiourea como reemplazo del cianuro, considerables investigaciones han estado dirigidas hacia el uso de la Tiourea como un liante alternativo del cianuro para lixiviación de oro (Groenewald, 1975, 1976; hasta Wan, 1995.). Como consecuencia de estos resultados, varias técnicas para recuperar oro a partir de estas soluciones han sido investigadas. Cementación con polvo de aluminio (desde Randol, 1981, hasta Lapidus y Gonzales, 2001), carbón activado (Gabra, 1984; Huyhua y Gundiler, 1986.), intercambio iónico (Becker, Knothe y Lobel, 1983; Schulze, 1985; Conradie, 1994.), y electrodeposición (Deschenes, 1986; Juárez y Dutra, 2000.).

La aplicación comercial en la extracción de oro y plata es realizada en algunas regiones (Hisshion y Waller, 1984; Randol, 1981; Hillgrove, Australia, 1990)

Sin embargo, a pesar de las ventajas que presenta la Tiourea respecto al cianuro como reactivo lixivante, requiere un control riguroso del potencial electroquímico para lograr la oxidación en condiciones reversibles a Disulfuro Formamidina el cual actúa como catalizador en la lixiviación ácida de oro. Esta reacción reversible se logra con potenciales menores a 430 mV respecto al electrodo normal de hidrógeno (NHE), usando agentes oxidantes adecuados, evitando de esta manera un consumo excesivo de Tiourea que podría inviabilizar económicamente el proceso.

OBJETIVOS

Objetivo General

Proponer una tecnología innovadora que combina la hidrometalurgia y la electroquímica para la recuperación de oro a partir de minerales sulfurados auríferos mediante la lixiviación con Tiourea electro-oxidada y electro-deposición secuencial instantánea haciendo uso de la electrodiálisis para viabilizar económicamente el proceso, comprobando de este modo las ventajas del uso de la Tiourea como agente complejante del oro, tales como la alta cinética de disolución, baja toxicidad y efecto mínimo de las sustancias interferentes en comparación a la cianuración.

Objetivos Específicos

1. Determinar la conversión óptima de Tiourea a Disulfuro Formamidina a partir de la electro-oxidación del primero en un reactor de flujo.
2. Determinar los rangos de pH y concentración de reactivos para lograr una alta eficiencia de extracción de oro.
3. Estudiar la viabilidad del uso de membranas selectivas de intercambio iónico para la concentración de soluciones diluidas con contenido aurífero vía electrodiálisis para una subsecuente electrodeposición en línea.

CAPITULO I

GENERALIDADES

1. ORO

El **oro** es un elemento químico de número atómico 79 situado en el grupo 11 (I-B) de la tabla periódica. Su símbolo es **Au** (del latín *aurum*). El oro es un metal de transición blando, brillante, amarillo, pesado, maleable, dúctil que no reacciona con la mayoría de productos químicos, pero es sensible al cloro y al agua regia. De hecho, una onza (28,35 g) de oro puede moldearse en una sábana que cubra 28 m². Como es un metal blando, las aleaciones con otros metales con el fin de proporcionarle dureza son frecuentes. El metal se encuentra normalmente en estado puro y en forma de pepitas y depósitos aluviales y es uno de los metales tradicionalmente empleados para acuñar monedas. El oro se utiliza en joyería, industria, electrónica y nanotecnología.

Se trata de un metal muy denso, con un alto punto de fusión y una alta afinidad electrónica. Sus estados de oxidación más importantes son +1 y +3

1.1. Usos

El oro puro es demasiado blando para ser usado normalmente y se endurece aleándolo principalmente con plata y/o cobre para ser usados en joyería, fabricación de monedas y como patrón monetario.

En Joyería se utilizan diferentes aleaciones para obtener diferentes colores y matices, a saber:

- Oro amarillo = 1000 g de oro amarillo tienen 750 g de oro, 125 de plata y 125 de cobre.
- Oro rojo = 1000 g de oro rojo contienen 750 g de oro y 250 de cobre.

- Oro rosa = 1000 g de oro rosa contienen 750 g de oro, 50 g de plata y 200 de cobre.
- Oro blanco = 1000 g de oro blanco tienen 750 g de oro y de 100 a 160 de paladio y el resto de plata.
- Oro gris = 1000 g de oro gris tienen 750 g de oro, alrededor de 150 de níquel y el resto de cobre.
- Oro verde = 1000 g de oro verde contienen 750 g de oro y 250 g de plata.

Debido a su buena conductividad eléctrica y resistencia a la corrosión, así como una buena combinación de propiedades químicas y físicas, se comenzó a emplear a finales del siglo XX como metal en la industria donde tiene las siguientes aplicaciones:

- El oro ejerce funciones críticas en ordenadores, comunicaciones, naves espaciales, motores de aviones a reacción, y otros muchos productos.
- Su alta conductividad eléctrica y resistencia a la oxidación ha permitido un amplio uso como capas delgadas electro depositadas sobre la superficie de conexiones eléctricas para asegurar una conexión buena, de baja resistencia.
- Como la plata, el oro puede formar fuertes amalgamas con el mercurio que a veces se emplea en empastes dentales.
- El oro coloidal (nano partículas de oro) es una solución intensamente coloreada que se está estudiando en muchos laboratorios con fines médicos y biológicos. También es la forma empleada como pintura dorada en cerámicas.
- El ácido cloro áurico se emplea en fotografía.
- El isótopo de oro ^{198}Au , con un periodo de semi-desintegración de 2,7 días, se emplea en algunos tratamientos de cáncer y otras enfermedades.

- Se emplea como recubrimiento de materiales biológicos permitiendo ser visto a través del microscopio electrónico de barrido (SEM).
- Se emplea como recubrimiento protector en muchos satélites debido a que es un buen reflector de la luz infrarroja.

En la mayoría de las competiciones deportivas es entregada una medalla de oro al ganador, entregándose también una de plata al subcampeón y una de bronce al tercer puesto.

1.2. Producción y demanda mundial de oro.

Actualmente, el primer productor de oro a nivel mundial es Sudáfrica (296 TM) seguido por Estados Unidos, Australia, China y Perú (207 TM).

Alrededor del 68% de la producción mundial de oro está concentrada en nueve países que son principales productores de oro del mundo, entre ellos el Perú, (véase el cuadro I-1).

En el año 2003, la producción de Sudáfrica, líder mundial, disminuyó debido a dificultades operativas, menores leyes de mineral y consolidaciones empresariales que han conducido a la suspensión de la actividad en áreas con producciones marginales. De todas formas, la contribución del país a la producción mundial se mantiene en el 15%.

En el caso contrario se encuentra Australia, que ha visto incrementada su producción en un 6%, lo que junto al descenso sufrido por Estados Unidos, la ha situado como segundo productor mundial de oro. La principal zona productora es Australia Occidental, con el 70%, seguida por Queensland y Nueva Gales del Sur, cada una con el 10% de la producción.

China y Rusia también han aumentado sus producciones en 2003, ocupando el cuarto y sexto lugar mundial, respectivamente.

Perú, líder en Iberoamérica, incrementó su producción en un 7%, principalmente gracias a la producción de Yanacocha, la segunda mina de oro a escala mundial, que aumentó su producción en un 23%, respecto a 2002.

Los mayores descensos se han producido en Estados Unidos, principalmente debido al proceso de consolidación entre las más importantes empresas productoras de oro, y en Canadá, que ha pasado a ocupar la séptima posición mundial, tras el cierre de varias minas (cese de actividad minera en Kiena, en septiembre de 2002, y de las minas Con y Lupin, en agosto de 2003).

Cuadro I-1. Principales productores de oro en el mundo hasta el año 2003 (kg de Au contenido) ^[1]

	1999	2000	2001	2002	2003
Sudáfrica	451 200	428 200	394 757	398 258	372 766
Estados Unidos	341 481	353 437	335 000	298 000	277 000
Australia	299 750	296 420	280 080	266 140	282 000
China	165 680	176 910	181 870	189 810	210 000
Perú	128 486	132 585	138 022	157 013	172 619
Rusia	125 870	142 500	152 500	170 872	170 068
Canadá	157 755	155 538	160 200	151 218	141 548
Indonesia	129 032	127 192	166 090	139 650	141 019
Uzbekistán	88 100	87 500	85 400	87 800	86 000
Ghana	78 660	78 399	70 049	69 575	70 552
Papúa Nueva Guinea	65 747	74 540	67 043	61 379	68 106
Tanzania	4 890	15 060	30 088	36 000	48 128
Colombia	34 599	37 018	21 813	20 820	46 501
Mali	23 688	28 717	42 288	57 964	45 528
Brasil	51 422	50 393	42 884	41 730	40 438

Sin embargo, en los últimos años, China, Australia han incrementado su producción de oro y la tendencia es que desplacen a Sudáfrica del primer lugar.

La demanda mundial por oro durante el 2005 fue de 2 708 TM, teniendo entre los principales compradores a India, Estados Unidos, China, Turquía y Arabia Saudita, los que en conjunto representaron el 56 % de la demanda de oro para joyería.

Sin embargo, a enero del 2006 según estadísticas del World Gold Council la producción mundial de oro alcanzaba las 2 400 TM anuales, mientras que la demanda sobrepasaba las 3 600 TM.

Entre los principales demandantes de oro para inversiones (como valor de refugio), con 387,9 TM en total, están la India (37,4 %), Turquía (14,9 %), Japón (11,1 %) y Vietnam (9,5 %).

1.3. Estadística de Producción Nacional de Oro

Desde el año 2003, el Perú ha pasado a ocupar el quinto lugar en la producción mundial de oro, gracias al incremento de producción de la Minera Yanacocha, la segunda mina de oro a escala mundial.

Se estima que en el año 2008 las minas auríferas peruanas y los lavaderos de oro produjeron 5,8 millones de onzas (véase figura I-1), 13,5% menos que en el 2005, en el que se alcanzó una producción de 6,7 millones debido a la mejor producción de Yanacocha y el inicio de producción de la mina Alto Chicama de Barrick. El Perú produce el 8% del oro del mundo, detrás de Sudáfrica (1ª con 17%), Australia (2ª, con 11%) y USA (3ª con 10%).

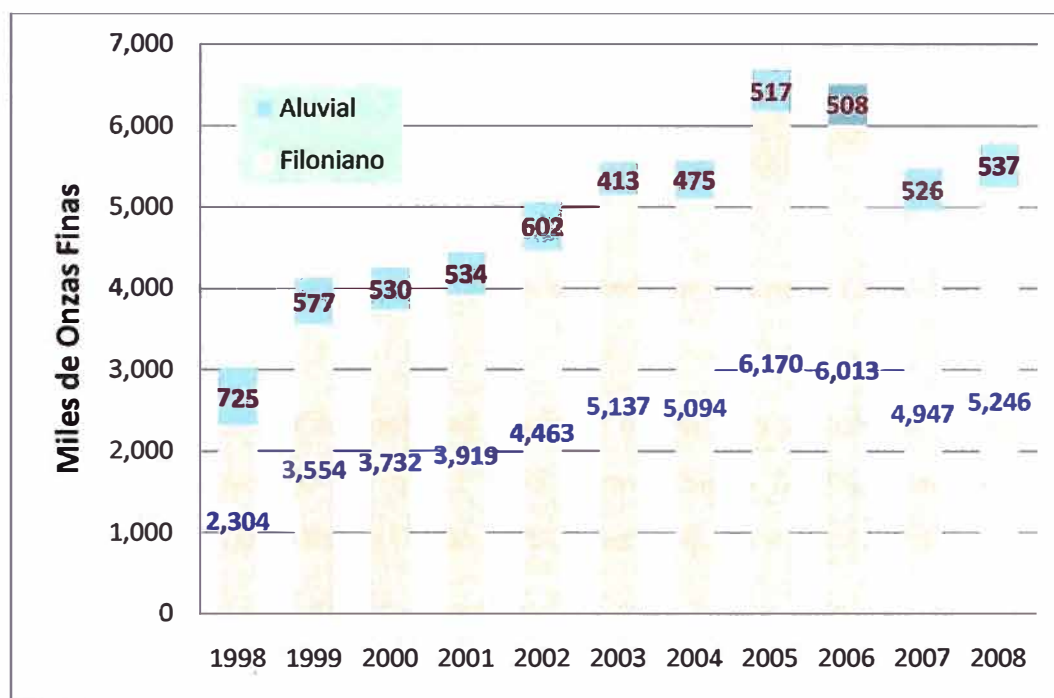


Figura I-1. Producción de Oro en Perú hasta el 2008^[2]

Hasta el año 2008 los principales departamentos productores de oro en el Perú según fuentes del Ministerio de Energía y Minas (Anuario Minero 2008) eran: Cajamarca 31,9%, La Libertad 31,8%, Madre de Dios 9,3%, Arequipa 9%, Ancash 7%, Moquegua 2,6%, Ayacucho 2,4 y Puno 1,8%. El resto es producido por otros departamentos como Pasco Junín, Huancavelica, Cuzco, Lima, Apurímac y Tacna. Según la misma fuente, la gran y mediana minería produce

aproximadamente el 88% del total de oro extraído de los diferentes yacimientos aluviales y filonianos. En la figura I-2, se muestra la producción de oro en el Perú por empresas.

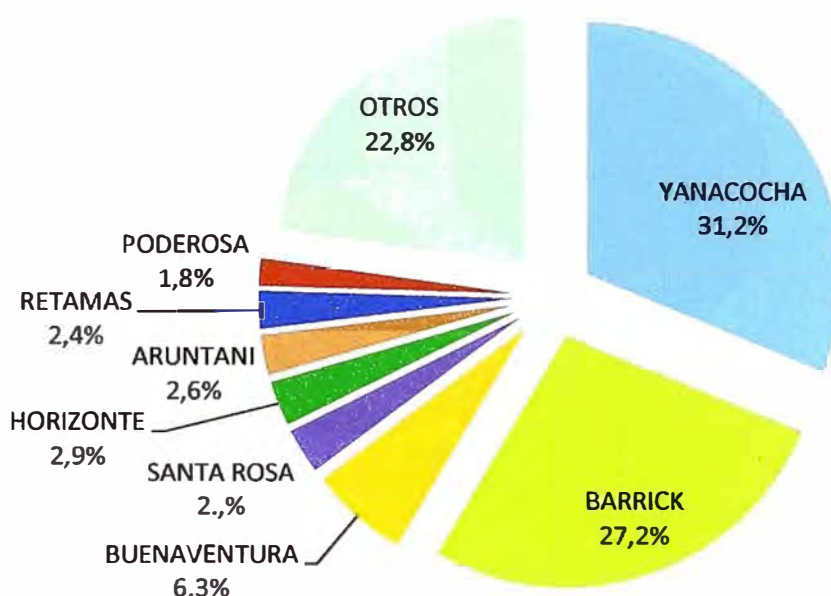


Figura I-2. Producción de Oro en Perú por empresas (2006)^[2]

Según fuentes de la Sociedad Nacional de Minería y Petróleo, los destinos de las exportaciones de oro en el 2008 fueron: Suiza 60,7%, Canadá 23,7%, Estados Unidos 12,0%, Reino Unido 2,4%, México 0,7% y otros 0,6%^[3].

Según el anuario del Ministerio de Energía y Minas, el Perú exportó oro en el 2008 por un valor de 5 588 millones de dólares lo cual representa el 30,0% del valor de las exportaciones mineras del mismo año, esto, debido al incremento en el precio internacional de este metal el cual llegó en cierta época a US\$ 1 100 por onza troy.

Del total de exportaciones mineras, el oro ocupa el segundo lugar después del cobre (véase figura I-3). Pero mientras el precio del cobre llegó a su pico máximo en julio del 2008 luego del cual tuvo una fuerte caída, el precio del oro se ha ido incrementando obteniendo un precio promedio de US\$ 872 por onza troy

en el mismo año; y según expertos, la tendencia del precio es a mantenerse con elevados precios al menos por los siguientes tres años.

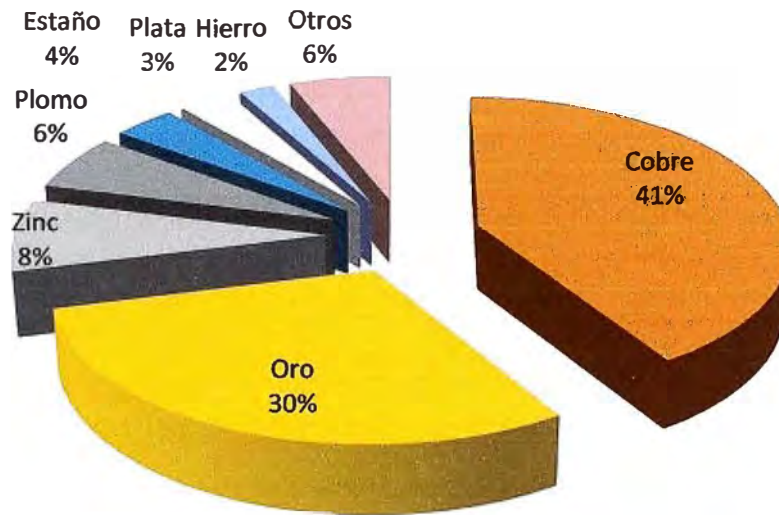


Figura I-3. Exportaciones Metales Varios 2008^[2]

En términos generales, se puede decir que las exportaciones mineras representan el 59,5% del total de exportaciones de la economía peruana.

Según fuentes del Ministerio de Energía y Minas,^[2] a diciembre del 2007, las reservas probadas de oro en el Perú estaban estimadas en 16 millones 300 mil onzas troy, de los cuales el 55% correspondían a los departamentos de Cajamarca y La Libertad.

2. MINERALOGIA Y OCURRENCIA DEL ORO

Se forma en filones hidrotermales, normalmente relacionados con cuarzo y sulfuros, diseminados en rocas, así como en filones de cuarzo y depósitos de aluvión aurífero y pepitas.

La principal ocurrencia mineralógica del oro es como oro nativo y fino en forma de inclusiones dentro de otros minerales: piritas, arsenopiritas, calcopiritas, esfaleritas, limonitas, cuarzo y en materia carbonosa.

La mineralogía del oro está determinada por la forma como se presenta:

- *Electrum*: Cuando el contenido de plata es 20 % o más.
- *Minerales oxidados*: La oxidación y otras alteraciones hidrotérmicas permite el rompimiento de la estructura de la roca, incrementando su permeabilidad.
- *Minerales sulfurados* : Asociaciones comunes con piritas, arsenopiritas
- *Minerales carbonáceos*: Los componentes de carbón adsorben el oro disuelto durante la lixiviación (preg-robbing).
- *Teluros*: Química de tratamiento compleja. Formas comunes Silvanita, Calaverita, Petzita. El oro nativo se presenta generalmente aleado con plata como la principal impureza y en aleaciones con plata, cobre y hierro. Además con telurios, selenio, bismuto, mercurio, platino, bismuto. En la figura I-4 se muestra la ocurrencia de oro nativo.



Figura I-4. Oro Nativo^[4]

Es necesario distinguir el significado de los siguientes términos:

Oro libre.- Posee bordes de contacto propio con otros minerales, ejemplo: Oro en vetillas

Oro encapsulado.- El oro se encuentra alojado al interior de otro mineral de tamaño bastante mayor.

Los yacimientos auríferos están clasificados en:

- *Vetas y filones*. El oro se encuentra atrapado dentro de lo no valioso (véase Figura I-5).



Figura I-5. Yacimiento Aurífero en Vetas^[5]

- *Placeres*. En estos el oro metálico aparece mezclado con guijos, arena o arcilla, al haber sido transportado desde su lugar de origen por la acción del agua y depositado en su nuevo emplazamiento por acción mecánica, por deposición química o por una y otra, (véase figura I-6).



Figura I-6. Explotación de Oro en Placeres (Ríos)^[6]

- *Diseminados*. El oro se encuentra libre, fino y esparcido o diseminado en grandes extensiones de terreno formando bolsones (véase figura I-7). El cuerpo mineral está cubierto por una capa de poco espesor de material no mineralizado. La ley de oro en este tipo de ocurrencia por lo general es relativamente bajo.



Figura I-7. Explotación a Tajo Abierto de Oro Diseminado^[7]

- *Oro como sub-producto.* Oro asociado a sulfuros (ejemplo calcopiritas) que fue concentrado juntamente con el metal base (cobre), tratado por métodos piro-metalúrgicos (véase figura I-8) y separado en los procesos de electro-refinación.



Figura I-8. Obtención de Oro como subproducto de fundición. ^[8]

3. ORO EN EL PERU

“El Perú es un mendigo sentado en un banco de oro”

Antonio Raymondi

El Perú, país minero por tradición, desde la época preincaica ya se obtenía de la naturaleza, cobre, oro, plata y las aleaciones, dándole prestancia personal y social al que lo usaba como obras de arte en diferentes formas de presentación.

A lo largo de la historia el Perú se ha caracterizado por ser el mejor exponente artesanal y orfebre de América. Desde tiempos precolombinos se desarrollaron diferentes culturas a lo largo de nuestro territorio, como Chavín, Moche y Chimú. Ellos dejaron como testimonio sus trabajos en oro, plata y otros metales. La cultura Chimú fue la más avanzada en trabajos en oro (véase figura I-9), por ejemplo los Tumis, que eran cuchillos ceremoniales para sus diferentes ritos. La cultura Moche dejó un legado importante con sus trabajos, muchos de los cuales se puede apreciar en el Señor de Sipán.



Figura I-9. Mascara de Oro de la Cultura Chimú. ^[9]

Las regiones donde están los mayores yacimientos de oro son Cajamarca, La Libertad, Arequipa, Ancash; mientras que las principales empresas mineras auríferas son Yanacocha y Barrick en la gran minería y Buenaventura, Aruntani, Ares y Santa Rosa en la mediana minería. La explotación de los yacimientos de oro se realiza generalmente a tajo abierto.

Sin embargo, no hay región del Perú que no ofrezca algún depósito aurífero; los cerritos que forman pequeñas cadenas en la llana región de la *Costa*; las profundas quebradas de la *Sierra*; la elevada e inhospitalaria *Cordillera*, los vírgenes bosques de la *Montaña*; en una palabra, todas las zonas ofrecen minas o lavaderos de oro.

El oro está repartido en toda la extensión del Perú; y si es verdad que hay lugares donde la cantidad de este metal contenido en terrenos auríferos es demasiado pequeña para pagar los gastos de extracción, lo es también que hay otros en que las minas y lavaderos pagan dichos gastos con usura.

La riqueza del Perú en metales preciosos es proverbial, siendo muy común el oír decir, exagerando la riqueza de un lugar o el valor de una cosa, *es rico como el Perú* o *vale un Perú*.^[10]

CAPITULO II

PROCESOS METALURGICOS PARA EL BENEFICIO DE MINERALES AURIFEROS

1. METODOS HIDROMETALURGICOS

1.1. Separación gravimétrica

Los métodos de separación gravimétrica se usan para tratar una gran variedad de minerales, que varían desde los sulfuros pesados como la galena (gravedad específica 7,5) hasta el carbón (gravedad específica 1,3), y tamaños de partículas en algunos casos por debajo de 50 μm .

Las plantas de concentración gravimétrica tienen dos propósitos:

- Separación de acuerdo a una clasificación por tamaños, minerales de la misma densidad (clasificación).
- Separación de acuerdo a diferentes densidades de minerales de aproximadamente el mismo rango de tamaño (concentración).

La concentración gravimétrica separa minerales de diferentes densidades por un movimiento relativo debido a la gravedad y otras fuerzas, como la que ofrece al movimiento de un cuerpo un fluido como el agua, aire, etc.

Para una separación efectiva es esencial que exista una marcada diferencia de densidades entre el mineral y la caja. Una idea del tipo de separación posible puede obtenerse de la relación:

$$\frac{D_h - D_f}{D_l - D_f} \quad (E1)$$

Donde D_h es la gravedad específica del mineral pesado, D_l es la gravedad específica del mineral liviano, y D_f es la gravedad específica del medio fluido.

En términos generales, cuando el cociente es mayor que 2,5, ya sea positivo o negativo, la separación gravimétrica es fácil. Cuando este valor va decreciendo, la eficiencia de la separación también decrece, y por debajo de 1,25 la separación gravimétrica ya no es factible económicamente. ⁽¹⁾

Los procesos gravimétricos son muy sensibles a la presencia de lamas (finos), consiguientemente se debe evitar en lo posible la generación de finos.

Los equipos más conocidos de separación gravimétrica de oro son:

- **Jigs.-** son normalmente usados para concentrar material relativamente grueso. Si el material de alimentación es relativamente uniforme, entre 3 – 10 mm, no es difícil separar minerales que tienen diferencia mínima de gravedades específicas en la alimentación (por ejemplo fluorita del cuarzo, cuyas gravedades específicas son 3,2 y 2,7 respectivamente) y si la diferencia de gravedades específicas es mayor la separación será mejor.
- **Canaletas.-** Son canaletas corrientes, champa lavador, canalón prefabricado, mesas rayadas, canoa. La inclinación de la canaleta según la forma de operación y tamaño de grano de la alimentación: 2 – 8° para pre concentración de alimentación de minerales pesados; alrededor de 14,8° para post lavado de concentrados clasificados con estrecho rango de tamaño de grano en ritmo de trabajo intermitente en Bolivia. Las canaletas pueden ser de 2 m de largo por 0,5 m de ancho por 0,5 m de profundidad. En Tailandia pueden ser más largas. Los champa lavadores son canaletas con piso de plantas de lodazales y que aumentan la capacidad de adhesión en el piso. También se usan las trancas en las canaletas, las cuales tienen diferentes secciones y cambian la velocidad del flujo de la pulpa, las partes livianas pasan y las partes pesadas se depositan tras las trancas y de esta manera se logra la concentración.
- **Conos.-** El cono Reichert, es un dispositivo de concentración por gravedad en húmedo diseñado para instalaciones de gran capacidad. Su

principio de operación es el mismo que el de las canaletas descritas anteriormente, pero el flujo no está restringido o influenciado por las paredes laterales. Una unidad industrial consta de varios conos instalados uno sobre otro que conducen a una mejor recuperación. Estos conos se fabrican en fibra de vidrio y vienen en estructuras de 6 m de alto. Los conos tienen un diámetro de 2 m y no se mueven.

- **Espirales.-** Los concentradores a espiral han encontrado muchas aplicaciones con buenos resultados. Se usan desde 1943. Tiene una forma semicircular. La pulpa debe ingresar con un 15 a 45% de sólidos y un tamaño entre 3 mm y 7,5 mm en la parte superior del equipo.
- **Mesas Concentradoras.-** La mesa es una superficie plana ligeramente inclinada A (véase figura II-1) a la cual llega la pulpa con un 25 % de sólidos en masa por medio de un cajón alimentador y es distribuida a lo largo de C; el agua de limpieza es suministrada a lo largo de la canaleta D. La mesa vibra longitudinalmente, por medio del mecanismo B, usando una carrera adelante lento y un retorno rápido, el cual hace que las partículas de mineral se arrastre lentamente a lo largo de la mesa y paralela a la dirección de su movimiento.

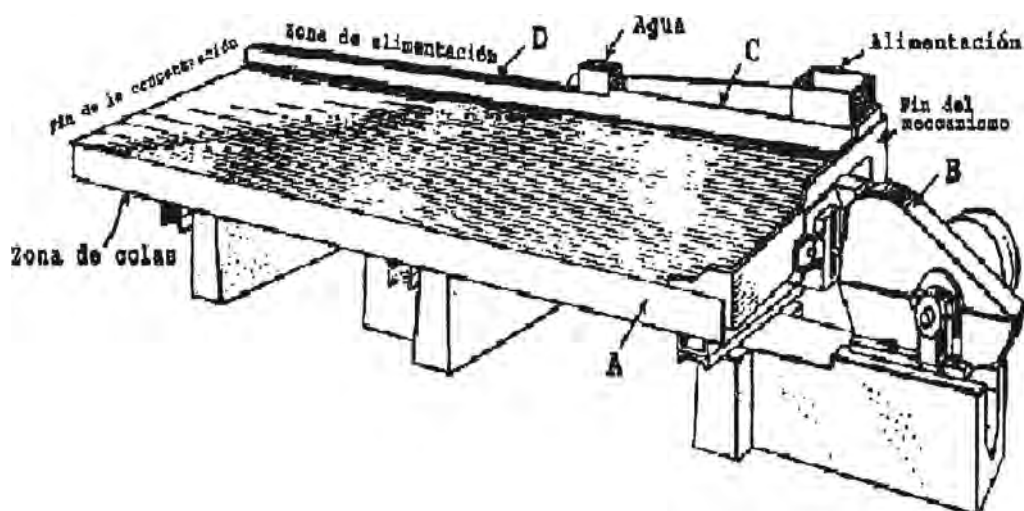


Figura II-1. Mesa de Concentración Gravimétrica (Wifley) ⁽¹⁾

- **Concentradores centrífugos.-** Constituyen la principal innovación realizada a los implementos de concentración gravimétrica de oro. Con frecuencia son usados en los circuitos de molienda para separar oro libre y evitar sobre molienda. También es usada en la minería aurífera aluvial. Todos los concentradores centrífugos difieren solo en el diseño técnico (véase figura II-2), pero operan con el mismo principio: básicamente, un recipiente que rota efectúa la separación gravitacional de la carga en un campo centrífugo. Se encuentran los concentradores Knelson y Falcon.^[11]

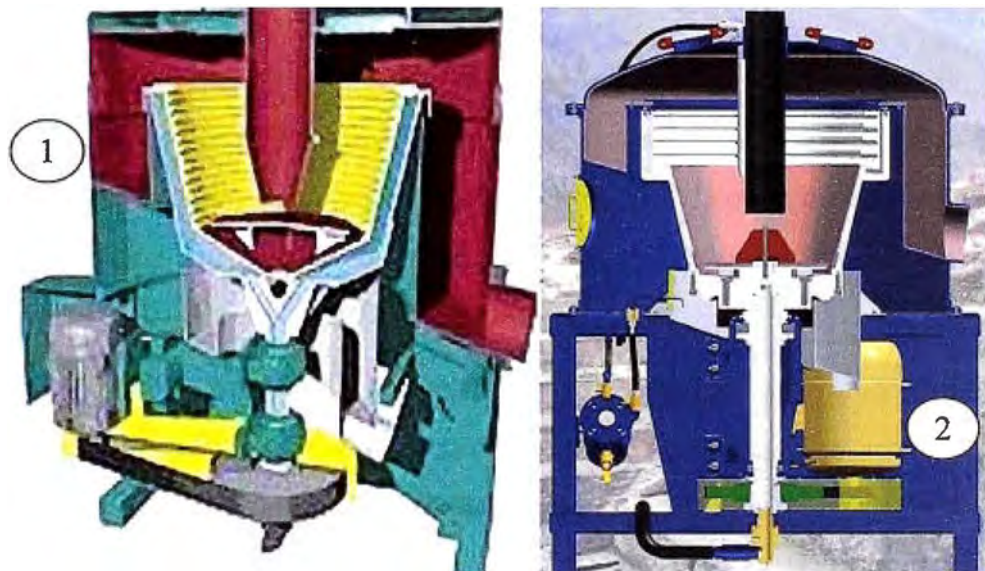


Figura II-2. Concentradores centrífugos. (1) Knelson, (2) Falcon.

1.2. Amalgamación

Es un proceso que se aplica para recuperar oro y plata nativa de materiales auríferos o argentíferos. El oro, la plata, otros metales y sus compuestos son capaces de formar aleaciones con el mercurio (llamadas comúnmente amalgamas) cuando entran en contacto en una pulpa con agua (véanse figuras II-3 y II-4).

El oro libre (nativo) en un tamaño de grano entre 20-50 μm y 1-2 mm es apropiado para la amalgamación. En el proceso de amalgamación, el oro se disuelve mínimamente en el mercurio. La amalgama contiene generalmente partículas de oro superficialmente aleadas con el mercurio y ligadas entre sí por el mismo.



Figura II-3. Amalgamación Artesanal^[12]

Figura II-4. Amalgama de Oro^[13]

En principio, todo el oro libre y limpio (por ejemplo no cubierto por óxidos de hierro) se amalgama. Sin embargo, frecuentemente el mineral bruto puede contener ciertos minerales acompañantes y/o impurezas con efectos negativos para el proceso de amalgamación. Algunos de tales problemas se describen a continuación:^[14]

- Los sulfuros de arsénico, antimonio y bismuto reaccionan con el mercurio, produciendo una pérdida significativa del mineral precioso y mercurio. En un ambiente oxidante (por ejemplo con aguas ácidas de mina), también la pirrotina y en menor grado la pirita y calcopirita pueden tener un efecto negativo sobre la amalgamación. La adición dosificada de cal neutraliza parcialmente dichos efectos.
- Los lubricantes y las grasas son extremadamente problemáticos, porque se fijan al mercurio y tienden a atrapar sulfuros, talco, arcillas y otros minerales formando una sólida película de finas partículas. Adicionalmente, los lubricantes o grasas causan la flotación del oro, alejándolo del contacto con el mercurio. Tales factores, naturalmente bajan la recuperación del metal precioso en un proceso de amalgamación. Las medidas preventivas para evitar dichos factores negativos incluyen, añadir agentes limpiadores, algún detergente fuerte o la savia (“jugo”) de una planta; el objetivo de su uso es saponificar el aceite y la grasa.

- Los metales como el aluminio, cobre, plomo, zinc pueden amalgamar, consumir y ensuciar el mercurio; dispersándose en forma de partículas finísimas bajo condiciones oxidantes.
- La baritina, el talco, la esteatita y otros silicatos hidratados de magnesio y aluminio también podrían interrumpir el proceso e incrementar las pérdidas de oro y mercurio.

Finalmente, la amalgama es calentada a temperaturas mayores de 350 °C para evaporar el mercurio y dejar libre el oro.

1.3. Flotación

En la flotación se aprovechan las diferentes características físico-químicas de la superficie de los minerales para el proceso de separación: algunos minerales en una pulpa de grano fino se vuelven hidrófobos añadiéndoles reactivos (colectores, activadores, espumantes, etc.). El aire inyectado al tanque (celda de flotación) que contiene la pulpa lleva las partículas hidrófobas a la superficie, donde flotan en forma de espuma (véase figura II-5), y entonces se retira. Gracias a las variaciones de pH de la pulpa y a los reactivos adicionados, se puede recuperar selectivamente los diferentes metales de una mena polimetálica.

La flotación se utiliza muy poco en la minería aurífera para sólo recuperar oro libre, y sí más a menudo para recuperar sulfuros auríferos junto con el oro liberado (“bulk flotation”). Existen diferentes tipos de celdas de flotación en uso, en las que se combina la agitación de la pulpa y su aireación. En varios casos, la flotación ha sido probada para separar el oro libre de concentrados de sulfuros, reemplazando la amalgamación. Esto funciona solamente para un tamaño limitado de granos, debido a que el oro más grueso, por su masa, no flota tan fácilmente. También es difícil hacer flotar las partículas ultra finas. Sin embargo, en un tamaño de grano apropiado (aproximadamente 100 a 20 μm), la separación del oro y sulfuros puede funcionar.

El uso de la flotación implica otros problemas ambientales, porque es necesario el uso de varios reactivos, especialmente cal, para el ajuste del pH,

colectores (xantatos), espumantes y otros, como en el caso de una flotación selectiva de oro, donde se emplea cianuro o cromato para deprimir la pirita. Generalmente, las minas pequeñas no disponen de los conocimientos ni de los fondos de inversión necesarios para controlar eficientemente estos reactivos, que son después descargados a los ríos. Además, el mismo proceso de flotación, por su complicado manejo (control de pH, dosificación de reactivos, tiempos de acondicionamiento, etc.), presupone un grado de conocimientos técnicos que rara vez se encuentra entre pequeños mineros. Por esto, el uso de la flotación queda restringido (con algunos excepciones) a la minería industrial.^[15]



Figura II-5. Celda de Flotación ^[16]

Las parámetros usuales de operación en la flotación de piritas auríferas son: pH = 6-7, Molienda: 55% -200 Malla. Por otro lado, los reactivos más usados en la flotación de menas auríferas son: Xantato Amílico de Potasio y Aeropromter 404 como colectores; Teuton 100 como espumante; NaCO₃ modificador de pH que sirve para separar sulfuros y dispersar lamas; Cal para deprimir oro si es lo que se desea; CuSO₄ para activar la arsenopirita, es el más usado en la flotación de oro. Como depresor de cuarzo y silicatos es más usado el silicato de sodio.

1.4. Lixiviación

La lixiviación es una operación unitaria que consiste en una extracción sólido líquido empleada para separar los constituyentes solubles de un sólido inerte con un solvente. El proceso completo de extracción suele comprender la recuperación por separado del solvente y del soluto.

La extracción sólido-líquido tiene gran importancia en un gran número de procesos industriales. Por ejemplo en la metalurgia en la extracción de cobre con ácido sulfúrico y el oro y la plata con cianuro.

Debido a que usualmente se utiliza el cianuro como agente lixivante, a continuación se describe cuatro métodos de lixiviación⁽²⁾.

- ***Dump Leaching***.- Su campo de aplicación está enfocado a los minerales permeables a las soluciones lixiviantes debido que utilizan un sistema de percolación. Este método consiste en el amontonamiento del mineral tal como sale de la mina (véase figura II-6), con el menor manipuleo del material, se procesan en gran volumen (millones de toneladas) con camas de una altura de más de 80 m. Su sistema de riego es por goteo con soluciones cianuradas de bajísima concentración, los contenidos de oro están alrededor de 1 g/TM de mineral, valor relativamente muy bajo.



Figura II-6. DUMP LEACHING, para leyes menores a 1 g/TM ^[17]

- ***Heap Leaching***.- Este método es similar al Dump Leaching, con la diferencia de que en este método, el mineral es previamente aglomerado (véase figura II-7). La analogía es el apilamiento o lo que es lo mismo

formar pilas de mineral para ser rociadas por soluciones cianuradas por el sistema de goteo, aspersión o tipo ducha.



Figura II-7. HEAP LEACHING, para leyes menores a 5 g/TM^[18]

El volumen de material es menor que en el Dump Leaching pero los contenidos de oro son mayores a 1 g/TM, lo que permite en la mayoría de las operaciones Heap Leaching una etapa de chancado a un tamaño de ¼” al 100 %.

- **Vat Leaching.**- El nombre del método está referido a que el mineral se halla en un recipiente tipo Batea; entonces, el Vat Leaching sería el acumulamiento de mineral en una batea o un equivalente que puede ser pozos de concreto o mantas transportables, en el que se agrega las soluciones cianuradas por INUNDACIÓN (véase figura II-8), las operaciones pueden ser de diverso tamaño, las leyes en oro deben justificar la molienda. Previamente a los riegos con soluciones cianuradas, se realiza una aglomeración del material molido.



Figura II-8. VAT LEACHING, para leyes mayores a 5 g/TM ^[19]

- **Lixiviación por agitación.**- Es aplicable a minerales impermeables que requieren de una molienda fina para la máxima liberación de valores, y así obtener buena disolución de las mismas en tanques de agitación (véase figura II-9), ya que a mayor exposición a las soluciones cianuradas, mayor será la disolución del oro. La recuperación de oro de las soluciones “ricas” se realiza de dos formas: una con carbón activado (CIP) y la otra por precipitación con polvo de zinc (Merril Crowe).



Figura II-9. LIXIVIACION POR AGITACION, para leyes mayores a 8 g/TM ^[20]

1.5. Bio-lixiviación

Este proceso es aplicable a minerales refractarios de oro en los cuales éste se encuentra incluido dentro de una matriz mineral de sulfuros que dificulta su posterior recuperación.

La bacteria aeróbica más usada llamada *Acidithiobacillus ferro-oxidans* es responsable de la actividad lixivante. El mecanismo de acción bacteriana consiste básicamente en transformar sulfuros, que no se solubilizan en medios acuosos, en sulfatos que se disuelven fácilmente en soluciones acuosas. La capacidad de aquella bacteria para crecer en presencia de ácidos y de altísimas concentraciones de metales, sumado a que no necesita fuentes orgánicas para procurarse carbono y que crece a temperaturas moderadas, la hace ideal para los procesos de recuperación de metales a partir de minerales.

La acción de las bacterias elimina esta matriz del mineral liberando al oro y haciendo así más eficaz su recuperación y con una marcada disminución del gasto en cianuro que, en caso contrario, es consumido por hierro y cobre que suelen estar presentes en la matriz de sulfuros. La bio-oxidación se realiza frecuentemente en grandes tanques agitados a los cuales se agregan los microorganismos, las soluciones acuosas, con un mínimo de sales requeridas por los microorganismos, y el mineral. Posteriormente, el mineral lavado en condiciones apropiadas es expuesto a una solución de cianuro para lixiviar el oro^[2] obteniendo recuperaciones comercialmente aceptables.

2. AGENTES DE LIXIVIACION DE ORO

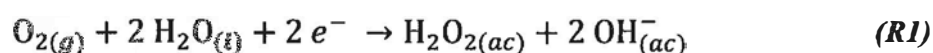
Una reacción fisicoquímica en el cual se hallan involucradas una fase sólida y otra líquida se desarrolla de acuerdo a las cinco etapas siguientes:

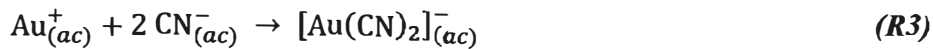
1. Difusión de los reactantes desde la solución hasta la interface sólido-líquido.
2. Adsorción de los reactantes en la superficie del sólido.
3. Reacción en la superficie.
4. Desorción de los productos de la reacción de la superficie del sólido.
5. Difusión de estos productos de la interface sólido-líquido a la solución.

En todos los casos donde el oro es sometido a un proceso de lixiviación, la disolución está regida por los principios electroquímicos de la corrosión, donde el mecanismo de reacción depende de cada sustancia lixivante.

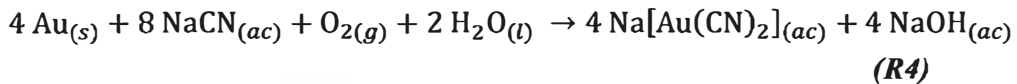
2.1. Cianuro

Dado que todo fenómeno de corrosión está basado en la formación de dos medias celdas de reacción, una catódica y otra anódica; la reducción del oxígeno sobre la superficie metálica en la zona catódica va acompañada por la oxidación del oro en la zona anódica de acuerdo a las siguientes reacciones:





La ecuación fundamental de cianuración según Elsner es:



La cianuración requiere de condiciones básicas y concentraciones de cianuro libre relativamente diluidas.

A valores de pH por debajo de 10, el cianuro se hidroliza lo que ocasiona mayor consumo por formación del gas HCN el cual es altamente tóxico. A pH mayores de 12, la velocidad de cianuración se inhibe. El rango de pH recomendado está entre 10,5 y 11,5.

En lo que respecta a la concentración del cianuro libre en la solución la mayoría de especialistas coinciden en que los valores recomendados oscilan entre 0,05 y 0,1% de masa. Las concentraciones de CN^- menores a 0,001% no disuelven el oro. Del mismo modo, a altas concentraciones de cianuro, por encima de 0,25% provocan la pasivación del oro por las reacciones colaterales con otros elementos que provocan la formación de películas sobre las partículas de metal.

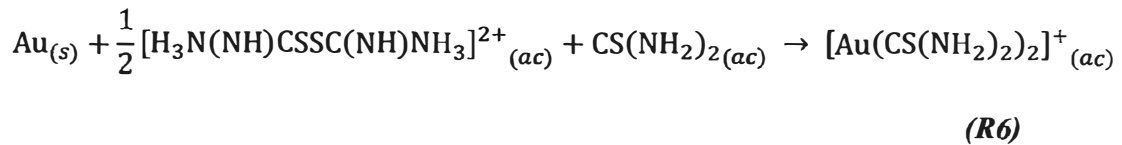
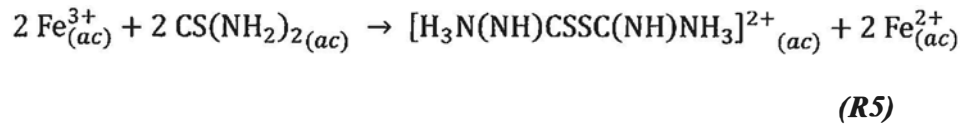
2.2. Tiourea⁽³⁾

Tiene mayores ventajas que el cianuro sobre todo en minerales refractarios. Es el lixivante alternativo que mayor atención ha recibido por parte de los investigadores interesados en la lixiviación de oro y plata. Este interés se debe sobre todo a dos factores: (1) Es mucho menos tóxica que el cianuro y (2) Altas tasas iniciales de disolución.

Las principales características inherentes al proceso son:

- Operación en medio ácido, pH entre 1,5 y 3,0
- Posibilidad de usar varios agentes oxidantes, entre ellos el Fe^{3+} .
- La disolución de oro involucra la formación de un complejo catiónico a diferencia de la cianuración que es un complejo aniónico.

El mecanismo de reacción está dado por las siguientes etapas:



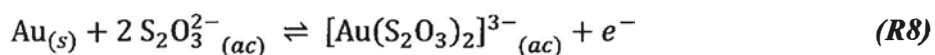
La reacción global de disolución para la formación del complejo catiónico está representado por:



2.3. Tiosulfato⁽³⁾

La limitación principal de Tiosulfato parecería consistir en su aplicabilidad (la mayoría de pruebas han sido realizadas en minerales del tipo carbonáceos). Similar a la Tiourea, la reacción de lixiviación es muy sensible al potencial de pH y Redox. El Tiosulfato es también inherentemente metaestable y se descompone fácilmente a sulfato por una serie de especies de oxígeno – azufre (principalmente tetrionato) y sulfuros. Por consiguiente, su reutilización no podría ser posible. Sin embargo, la oxidación (desintoxicación) a sulfato es posible, pero esto sería sumamente costoso ya que la demanda química de oxígeno sería considerable y los costos operativos aumentarían significativamente puesto que cuatro moles de oxígeno son requeridos por mol de Tiosulfato para obtener sulfato. El uso de Tiosulfato como un lixivante alternativo ha pasado de escala de laboratorio a una escala piloto archivado en una aplicación en Nevada, USA. Actualmente está por entrar en operación una Planta de Tiosulfatación en el oriente de Bolivia. El pH de operación varía entre 8 y 11.

La reacción de disolución del oro está dado por:

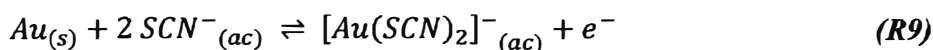


2.4. Tiocianato⁽³⁾

Por mucho tiempo se ha sabido que el Tiocianato actúa como un lixiviante del oro. No está considerado aquí el mecanismo para la formación del ión cianuro en el rango ácido y neutro de pH en presencia de un oxidante como agua oxigenada. En los últimos años, Barbosa-Filho y Monhemins mostraron que el Tiocianato puede lixiviar oro en el rango de pH de 1 – 3 a altas temperaturas (hasta 85 ° C). El bajo pH y las altas temperaturas indicarían que altos costos de capital serían requeridos para una planta de lixiviación.

El proceso con altas temperaturas también implicaría alto costo operativo comparado con la cianuración en el que se opera a temperatura ambiente. La disponibilidad de Tiocianato también puede ser una restricción y si se tiene que desintoxicar el Tiocianato, se necesitaría una demanda considerable de oxígeno, lo cual incrementaría aun más los costos operativos.

La ecuación global de reacción es:

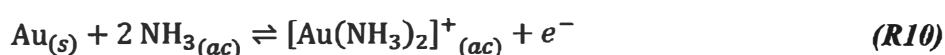


2.5. Amoníaco⁽³⁾

Xinghui ha descrito el uso de amoníaco como un lixiviante para minerales refractarios a temperaturas entre 100 y 300 ° C y 1,68 a 7,8 atm. El uso de amoníaco es comúnmente conocido como un reactivo adicional en la cianuración para cuerpos de mineral que contienen cobre. Las altas temperaturas y las presiones requeridas indicarían inversión altos de capital para una planta de lixiviación de este tipo. Aunque los tiempos cortos de reacción de 2 – 4 h fueron reportados para 88 – 95% de recuperación, los costos operativos parecerían ser prohibitivos debido a las altas temperaturas y presiones de operación. La disponibilidad de amoníaco y su costo, sin embargo, no serían una restricción. El amoníaco tendría que ser reciclado y no podría ser desintoxicado fácilmente. Este reactivo aun puede estar disponible para la mayoría de tipos del mineral, pero no puede ser selectivo lixivando especialmente para cuerpos de mineral cupríferos. Esto es debido a la formación de complejo tetra-aminos de cobre $[Cu(NH_3)_4]^{2+}_{(ac)}$,

a partir de la mayoría de minerales de cobre. El sistema tendría que estar cerrado para prevenir la emisión de amoníaco. Esto tiene que ver especialmente con normativas ambientales de emisiones gaseosas como el Inventario de Emisiones Tóxicas (Toxic Release Inventory -TRI) en USA y en Australia.

La reacción química con el oro es la siguiente:



2.6. Bisulfuro⁽³⁾

Hunter y otros investigadores de YES Technologies describió un proceso visionario que usa bisulfuro como lixivante de oro. El tiempo de residencia demasiado largo y circuito cerrado, que probablemente sería requerido, significaría altos costos de capital para la inversión en una planta de lixiviación. Sin embargo, la disponibilidad y el precio razonable de bisulfuro y sus fuentes indican una economía razonable de extracción y porque el H₂S es regenerado desde sulfato usando bacteria. Los costos operativos consideran desintoxicación, sin embargo, sería muy alto, porque una demanda química alta de oxígeno también sería necesaria.

Una de las limitaciones parecería la aplicabilidad exclusiva de este proceso a minerales bio-oxidados, porque una fuente de ión sulfato es requerida para la regeneración del bisulfuro. Este proceso es reciclable, pero teóricamente una oxidación a sulfato también sería posible, aunque este también costaría caro.

Ninguna aplicación a gran escala de este proceso es conocida por los autores.

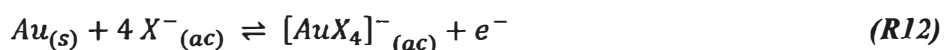
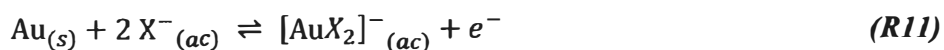
2.7. Halógenos⁽³⁾

Los halogenuros como el bromuro, cloruro y ioduro, especialmente cloruro, son conocidos como lixiviantes del oro. En el caso del bromuro y cloruro, la economía de extracción pareciera ser razonable. Sin embargo, el uso de un oxidante, usualmente el halógeno del haluro mismo, conduciría a altos costos de capital de inversión para la prevención de corrosión y el uso de un circuito

cerrado. La disponibilidad de los halógenos no es una restricción; sin embargo, los haluros, siendo iones, no pueden ser tratados y podrían requerir oxidación electroquímica para reciclarlos. La ventaja del uso de haluros / halogenuros podrían dar la apariencia de su aplicabilidad universal a la mayoría de tipos de mineral como es el caso de la cianuración. El uso de cloruro es una tecnología probada en la refinación de oro. Sin embargo, actualmente no se conoce aplicaciones en plantas de lixiviación a gran escala.

Comparado a la cianuración, se ha publicado que la viabilidad económica es similar, con respecto a los costos de operación e inversión de capitales. Sin embargo, los autores esperan, que la regeneración electroquímica de los halógenos y el circuito cerrado necesario conduzcan a una menor economía favorable. El factor limitante aquí es, sin embargo, que los oxidantes usados son sobre todo el halógeno de los haluros mismos, que tienen valores de concentración máxima permitida (CMP) en el lugar de trabajo (en inglés: Threshold Limit Value – TLV; o su equivalente en alemán: Maximale Arbeitsplatzkonzentrationen - MAK) mucho más bajos que los del cianuro de hidrógeno. Es también posible que puedan formar compuestos orgánicos halogenados, los que son generalmente muy tóxicos incluso en concentraciones muy bajas. Por lo tanto, los haluros no se pueden considerar como alternativas favorables al cianuro.

Las reacciones de los haluros con el oro son:



Donde: $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$

2.8. Malonitrilo⁽³⁾

El es un reactivo orgánico cuya fórmula global es $\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2$. La cinética de disolución del oro presenta una velocidad de reacción bastante alta en comparación a la cianuración, pero debido a su alta toxicidad y naturaleza explosiva solo se han realizado pruebas a nivel laboratorio. En las primeras

pruebas (publicadas en 1977) se obtuvieron recuperaciones alrededor de 95% con soluciones al 0,05% a pocas horas de iniciado la prueba. Otros nombres con los que se le conoce son: Ciano acetonitrilo, Di ciano metano, Dinitrilo Malonico.

El efecto de varios oxidantes sobre la velocidad inicial de disolución de oro con ciertos agentes lixiviantes determinadas con la técnica de disco rotatorio, se muestra en el cuadro II-1⁽⁴⁾.

Cuadro II-1. Efecto de los oxidantes sobre la velocidad de disolución de oro con diferentes agentes lixiviantes.

Reactivo	Oxidante	Tasa inic (mg / cm ² ·h)	Condiciones experimentales (Inic.)	Referencias
Tiourea	Fe ₂ (SO ₄) ₃	4,35	[TU] = 4 g / L, [Fe ³⁺] ≥ 0,2 g / L, pH 1,5, 25 ° C, ≥ 200 rpm.	Li (2004)
Tiourea	FDS	3,70	[TU] = 4 g / L, [FDS] = 1,0 g / L, pH 1,5, 25 ° C, ≥ 200 rpm.	Li y Miller (2002)
Cianuro	O ₂ aire	1,90	[NaCN] ≥ 1,5 g / L, pH 11, 25 ° C, 300 rpm.	Kudryk y Kellogg (1954)
Tiocianato	Fe ₂ (SO ₄) ₃	0,50	[NaSCN] = 9,0 g / L, [Fe ³⁺] = 1,0 g / L, pH 1,5, 25 ° C, ≥ 200 rpm.	Li y Miller (2002)
Tiosulfato	CuSO ₄	0,60	[Na ₂ S ₂ O ₃] = 0,1 M, [NH ₄ OH] = 0,1 M, [CuSO ₄] = 0,0005 M, 25 ° C, 800 rpm.	Li y Miller (1998)
De yodo / yoduro de	NaI ₃	1,72	[I ₂] = 5 × 10 ⁻³ M, [NaI ₃] = 10 ⁻² M, 25 ° C, pH (natural) 4-6.0, 500 rpm	Qi y Hiskey (1991)

3. TECNOLOGIAS DE RECUPERACION DE ORO A PARTIR DE LICORES DE LIXIVIACION

Se puede mencionar las siguientes técnicas:

3.1. Carbón activado

A diferencia de la extracción por solventes, el mecanismo de adsorción es enteramente físico, ligado a las propiedades superficiales del carbón, su porosidad y su estructura molecular (véase figura II-10). No tiene lugar un intercambio iónico (por ejemplo de un ion metálico absorbido con formación de un “chelate” y cesión de un ion H⁺ que regenera ácido de la fase acuosa), sino toda la molécula

compleja de cianuro de oro (y/o plata) es atraída y retenida en los poros superficiales del carbón activado, sin ionización ni reacción química.

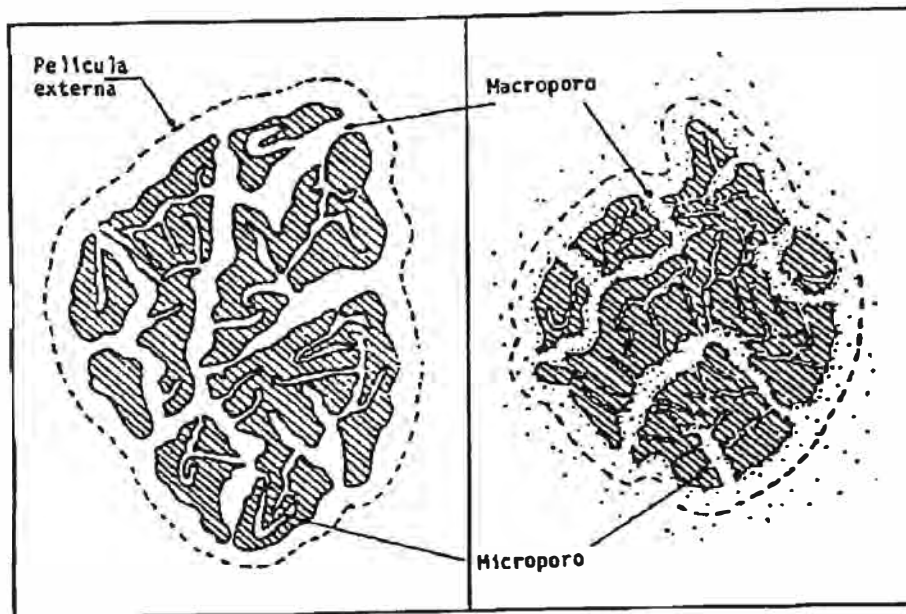


Figura II-10. Estructura del carbón activado⁽⁵⁾

La tecnología del uso del carbón activado comprende 3 técnicas que se describen a continuación⁽⁵⁾.

- 3.1.1. Carbón en columna (CIC).**- Aplicable a soluciones claras salientes de lixiviación por percolación en bateas o pilas, normalmente en varias etapas y en contracorriente.
- 3.1.2. Carbón en pulpa (CIP).**- Aplicable a pulpas salientes de lixiviación por agitación. Se trata sin separación sólido/líquido, en tanques separados en varias etapas y en contracorriente.
- 3.1.3. Carbón en lixiviación (CIL).**- Consiste en adsorber el oro en carbón durante y no después de la lixiviación, llevándose a cabo la misma en los mismos tanques de lixiviación, pero moviendo el carbón en contracorriente con la pulpa del mineral.

Una vez que el complejo Au-CN se ha cargado sobre el carbón activado, es necesario desorberlo para obtener una solución más concentrada la cual podrá ser sometida a un proceso de electrodeposición. Pero cuando se trabaja en pequeña escala, es más conveniente calcinar el carbón para obtener el oro metálico.

3.2. Resinas de intercambio iónico (Resina en Pulpa – RIP).

El trabajo pionero para la posible recuperación de oro desde soluciones de cianuro con resinas de intercambio iónico fue realizado por Hussey en Salt Lake City una sucursal de la United States Bureau of Mines⁽⁶⁾. Desde entonces, numerosas marcas están disponibles en el mercado.

Hay interés renovado en la tecnología RIP debido a dos ventajas potenciales sobre la tecnología CIP:

1. Los procesos de elusión y regeneración para las resinas pueden ser más simples que para el carbón activado, haciendo al RIP el favorito para plantas más pequeñas.
2. El proceso RIP puede mantener su eficiencia cuando la materia orgánica (reactivos de flotación, etc.) está presente en la pulpa.



Figura II-11. Carga del complejo Au-CN sobre Resina.^[22]

Tal como en la Desorción del carbón activado, la elución del complejo Au-CN desde las resinas es necesario para su posterior electrodeposición (véase

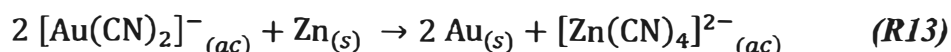
figura II-11). Las características del eluente son propias de cada tipo de resinas y de las recomendaciones del fabricante.

3.3. Cementación

Como en cualquier otro proceso de cementación, la química está basada en el hecho de que el metal a ser recuperado (oro o plata) a partir de la solución, es más noble que el metal usado para la cementación (Fe, Zn, Al).

Mientras el oro es noble en comparación a la mayoría de metales, el hecho de estar presente en forma de complejo en la solución impregnada ha limitado la selección de metales que puedan ser usados para efectuar la cementación.

El polvo de aluminio es preferentemente usado para precipitar oro a partir de soluciones que contienen el complejo Au-TU, pero también es usado para cementar oro desde soluciones de cianuro de electroplating en joyería. Mientras que el uso del polvo de zinc se ha generalizado en la cementación desde soluciones cianuradas, este método es conocido como Merrill Crowe y la reacción simplificada⁽⁷⁾ es:



3.4. Electrodeposición

La aplicación de electrodeposición está limitada a soluciones con contenido de oro de por lo menos 10 ppm, esto debido a las bajísimas eficiencias de corriente que se obtienen con soluciones más diluidas. Esto significa que las soluciones impregnadas que salen de los procesos de lixiviación necesariamente deben ser concentradas en el contenido del complejo iónico aurífero para poder electro depositar el oro. Esta concentración se logra con la tecnología del carbón activado o con las resinas de intercambio iónico. Tanto los cationes como los aniones también se pueden concentrar mediante Membranas de Intercambio Iónico. Esta técnica se denomina Electrodialisis cuyo mecanismo se menciona en el Anexo IV.

CAPITULO III

TIOUREACION

1. ANTECEDENTES

La Tiourea, $CS(NH_2)_2$ o simplemente TU, es una sustancia orgánica blanca, cristalina, soluble en agua y en alcohol, con punto de fusión en el rango de 180-182 °C. A temperatura ambiente una solución saturada de Tiourea tiene una concentración cerca de 140 g/L. La Tiourea puede ser obtenida haciendo calentar Tiocianato de amonio (NH_4SCN) concentrado en presencia de Disulfuro de carbono (CS_2); esta reacción es catalizada en presencia de alúmina.

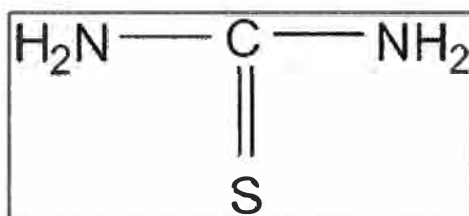
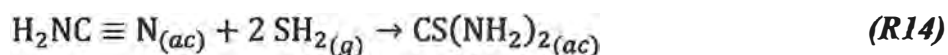


Figura III-1: Estructura Química de la Tiourea⁽⁸⁾

Comercialmente, la Tiourea puede también ser obtenida por reacción de gas sulfhídrico (H_2S) con cianamida de hidrógeno ($CN NH_2$) en medio acuoso catalizado con algo de amoníaco, de acuerdo a la reacción siguiente:



La Tiourea tiene varias aplicaciones en la industria química y metalúrgica, por ejemplo, puede ser usada con eficiencia como aditivo orgánico a fin de mejorar las cualidades del cobre durante su refinación electrolítica; confiere al nylon resistencia al fuego; en fotografía como agente fijador y como removedor de manchas de los negativos.

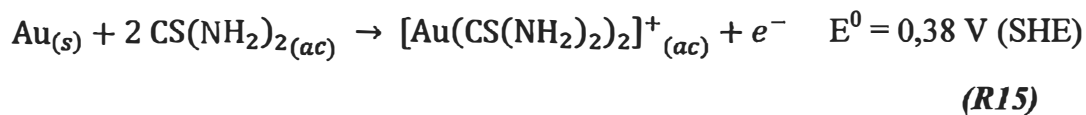
La Tiourea (TU) es el lixiviante alternativo del cianuro que ha recibido mayor atención por los investigadores interesados en la lixiviación del oro y la

plata. Este interés reside principalmente en el hecho de que la Tiourea no es tan tóxica como el cianuro, además su empleo en la lixiviación de oro y plata están asociadas a altas tasas de disolución. De hecho se ha observado que las tasas iniciales de disolución de oro es cercano a diez veces más que el proceso de cianuración (Chen, 1980; Hiskey, 1981).

La posibilidad de disolver oro empleando Tiourea fue reconocida por primera vez por Moir en 1906. En esa ocasión fueron establecidas las principales características del proceso, incluyéndose la necesidad de trabajar en soluciones ácidas, la presencia de un agente oxidante de Tiourea apropiado (véase página 57, ítem 3.3) y la formación de un complejo de oro catiónico, diferenciándose por tanto del complejo aniónico formado en el proceso convencional de cianuración. Moir mostró que el oro disuelto en una solución de Tiourea podría ser recuperado por precipitación con zinc.⁽⁸⁾

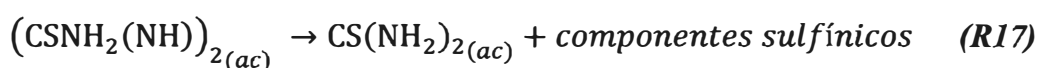
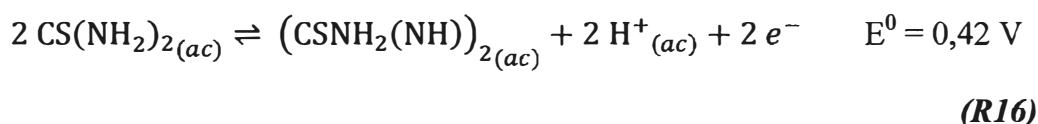
Sin embargo, los primeros reportes de la TU como agente complejante del oro datan de 1941 (Plaskin y Kozhukhova). Desde entonces innumerables investigaciones han sido dirigidas hacia el uso de este reactivo como ligante alternativo del cianuro para la lixiviación de oro tal como mencionan los reportes de Kazakov, 1964; Tataru, 1968; Groenewald, 1975, 1976; Chen, Lung y Wang, 1980; Hiskey, 1981; Randol, 1981; Bodson, 1981; Van Lierde, Ollivier y Lesoille, 1982; Becker, Knothe y Lobel, 1983; Gabra, 1984; Potamianos y Kontapoulos, 1984; Hisshion y Waller, 1984; Simpson, Peterson y Sandberg, 1984; Schulze, 1984, 1985; Yen y Wyslouzil, 1985, 1986; Huyhua y Gundiler, 1986; Pesic y Wey, 1986; Deschenes, 1986, 1988; Brukard, 1993; Wan, 1995.^(9,10)

La semi-reacción de la celda para la disolución del oro en soluciones ácidas de Tiourea que fue dada por Kazakov (1964)⁽¹¹⁾ es la siguiente:



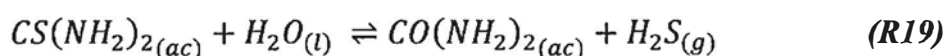
Esto muestra que la disolución del oro requiere un oxidante apropiado, tal como peróxido de hidrógeno, ión férrico, oxígeno o aire, dióxido del manganeso,

etc. Sin embargo, la Tiourea por sí misma es inestable bajo algunas condiciones oxidantes, y se descompone tal como es descrito por las reacciones siguientes (Gupta, 1963),⁽¹⁰⁾



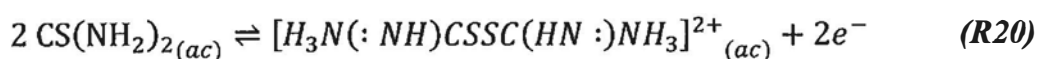
La reacción (R16) es una reacción reversible entre la Tiourea ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$) y el Disulfuro Formamidina ($\text{NH}_2(\text{NH})\text{CSSC}(\text{NH})\text{NH}_2$). Bajo algunas condiciones, el Disulfuro Formamidina (FDS) se descompone relativamente lento a subproductos de Tiourea (TU) y un componente sulfínico el cual puede rápidamente descomponerse en cianamida y azufre elemental.

En soluciones ligeramente ácidas a neutras, la Tiourea es relativamente estable ($\text{pK}=4,3$) pero en condiciones ácidas muy rigurosas se hidroliza para formar urea y gas sulfhídrico⁽⁸⁾ de acuerdo a:



La lixiviación de minerales de oro con Tiourea normalmente es efectuada en valores de pH cercanos a 1,5.

En presencia de un oxidante, los productos de oxidación de Tiourea dependen del valor del pH (véase figura III-2). A valores de pH por encima de 4,0, la Tiourea se oxida formando Disulfuro de Formamidina no protonado (FDS H_6), extremadamente inestable, conforme a la reacción (R16). Pero en medio ácido ($\text{pH} < 4,0$), la Tiourea se oxida formando Disulfuro de Formamidina protonado (FDS H_8^{2+}) o simplemente FDS tal como se mostró en la reacción (R5).y cuya semi-reacción para TU es:



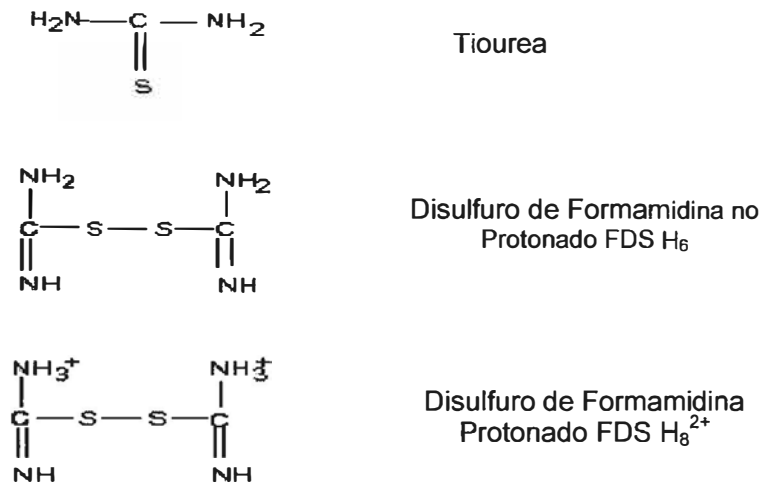
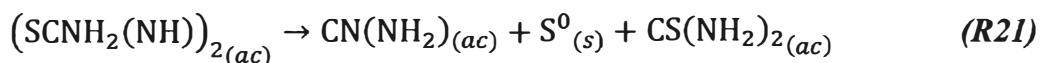


Figura III-2: Representación Química de la Tiourea y el Disulfuro Formamidina, su producto inmediato de oxidación.⁽⁸⁾

La formación de FDS H₈²⁺ es un paso necesario para efectuar la lixiviación y por lo tanto no debe ser evitado; pero al ser menos estable que la Tiourea y, en condiciones de oxidación muy severas, el FDS H₈²⁺ podría oxidarse irreversiblemente a urea y sulfato, haciendo que el proceso sea antieconómico.⁽⁸⁾

En medio alcalino, el FDS H₆ se descompone para formar azufre elemental, Tiourea y cianato de acuerdo a la reacción siguiente:



2. CINETICA Y MECANISMO DE LIXIVIACION

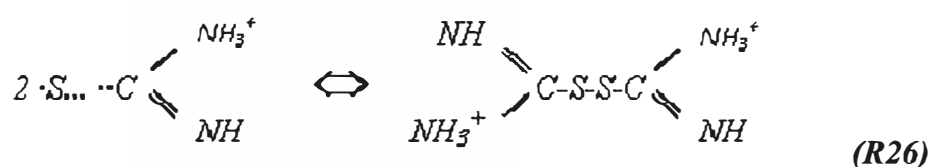
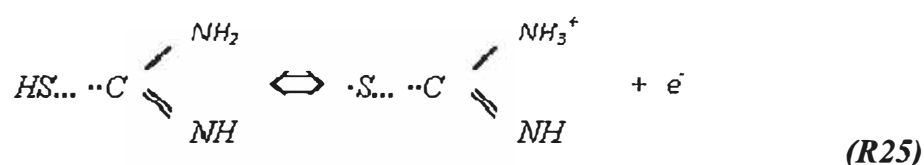
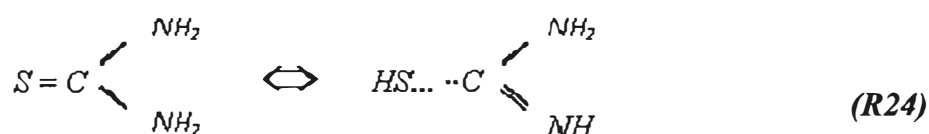
La Tiourea es un compuesto orgánico que forma complejos estables con ciertos iones de metales de transición.⁽¹²⁾



En el caso del oro, la reacción está dada por (R6), que en su forma simplificada es:

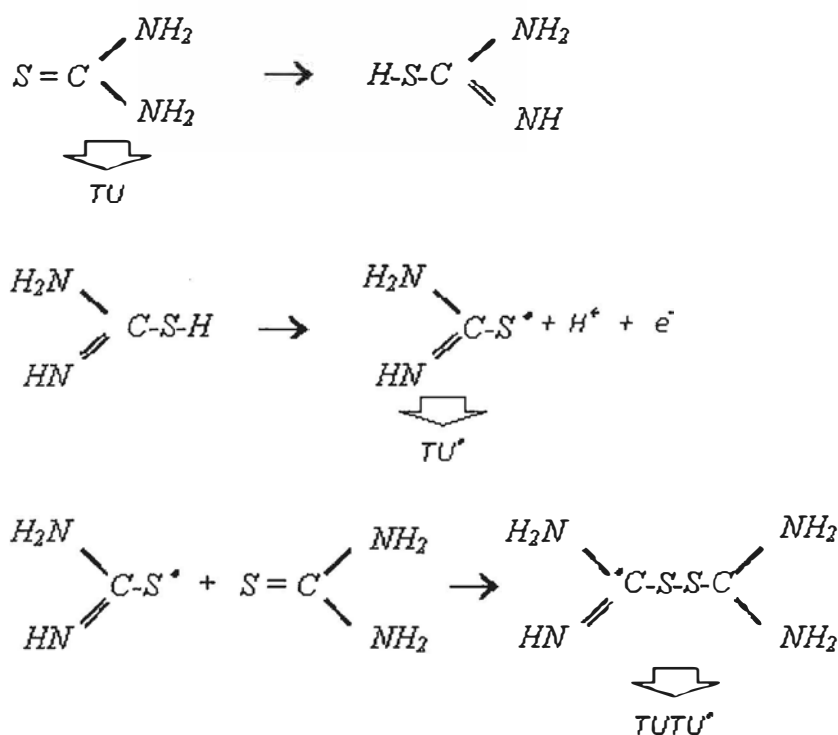


De acuerdo a Lacconi y Macagno⁽¹³⁾, puede decirse que el mecanismo de oxidación de la Tiourea sobre un electrodo de carbón vítreo es el siguiente:



La reacción (R26), muestra como producto final el Disulfuro Formamidina protonado (FDS H_8^+) el cual conjuntamente con una molécula de Tiourea (TU) disuelven al oro tal como se muestra en la reacción (R23).

Para algunos investigadores, el mecanismo de reacción para la oxidación de Tiourea involucra etapas intermedias de formación de radicales libres de TU⁽¹³⁾, tal como se ilustra a continuación:



Finalmente se tiene:



Este mecanismo es reversible. Existe un gran desequilibrio de voltaje asociado con la reacción Redox TU/FDS, el cual se explica en términos de reacciones adicionales dando como resultado la pérdida de radicales. Se ha determinado que estas reacciones corresponden a reacciones radical-radicales:



Cualquiera de las formas que sea el mecanismo correcto, es indudable que la disolución de oro requiere la presencia de FDS, ya que más que un catalizador este subproducto actúa como oxidante en la reacción de lixiviación, el cual en términos generales queda expresado por la siguiente reacción:



3. EFECTO DE LAS DIFERENTES VARIABLES DE PROCESO

3.1. Efecto de la concentración de Tiourea (TU)

La figura III-3 muestra la dependencia de la velocidad de disolución del oro respecto a la concentración de TU.

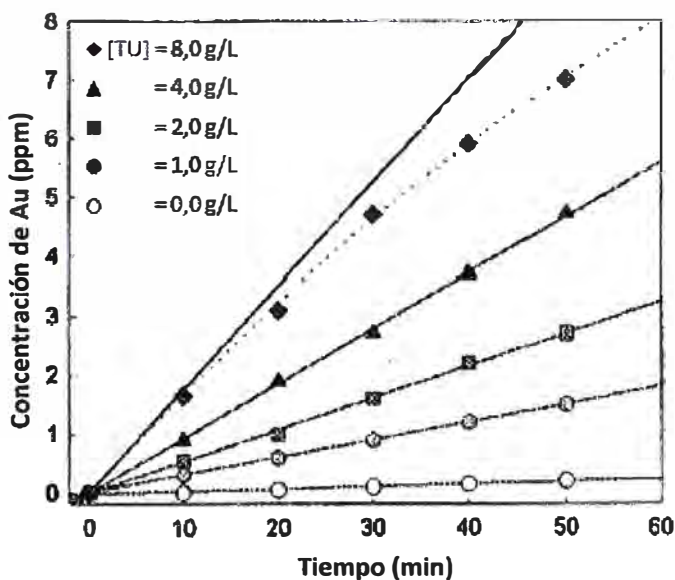


Figura III-3: Efecto de la [TU] sobre la disolución del oro.⁽¹⁰⁾

Investigaciones previas han mostrado que la velocidad de reacción en el proceso de disolución de oro es de primer orden con respecto a la concentración de TU, lo cual se demostrará experimentalmente en este trabajo. En la figura III-3, se puede notar que en ausencia de TU, la disolución de oro no es posible tal como se esperaba al examinar la reacción (R33), la cual muestra que el Disulfuro Formamidina por sí misma no genera la suficiente cantidad de TU para mantener la reacción. Evidentemente es necesario la adición de TU.

3.2. Efecto de la concentración de Disulfuro Formamidina (FDS)

El efecto de la concentración de FDS desde 0,5 g/L hasta 8,0 g/L es mostrado en la figura III-4. En ella se puede notar que el efecto es significativo en el rango de concentración desde 0,5 hasta 2,0 g/L, y se vuelve bastante insignificante cuando la concentración del FDS es incrementada desde 2,0 hasta 8,0 g/L. Esto indica que cuando la concentración del FDS está por encima de 2,0 g/L, la carga de esta sobre la superficie de oro es relativamente estable.

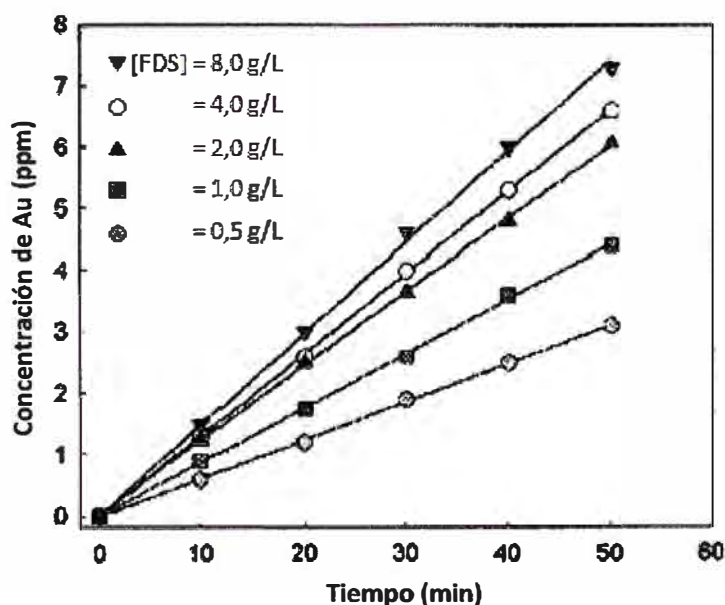


Figura III-4: Efecto de la [FDS] sobre la velocidad de disolución del oro⁽¹⁰⁾

Algunos investigadores determinaron que la velocidad de reacción es aproximadamente de medio orden respecto a la concentración del FDS.⁽¹⁰⁾

La cinética de reacción para la disolución de oro en una solución de Tiourea ácida, está dada por la siguiente ecuación:

$$\frac{dC_{Au}}{dt} = k C_{TU} C_{FDS}^{0,5} \quad (E2)$$

Las evidencias experimentales sugieren que la velocidad de disolución está controlada por la reacción en la superficie.

3.3. Efecto de la naturaleza del agente oxidante

Pruebas experimentales para comparar los efectos de ciertos oxidantes como sulfato férrico, aire y oxígeno sobre la velocidad de disolución del oro mostraron que la recuperación de oro fue levemente mayor cuando se usó el sulfato férrico. ⁽⁷⁾

Otros investigadores (Deschenes y Ghali) ⁽⁸⁾ compararon los efectos del peróxido de hidrógeno, del sulfato férrico y del aire como oxidantes de la TU. Ellos determinaron que se obtenían mejores resultados con peróxido de hidrógeno. Sin embargo al ser éste, un fuerte oxidante el consumo de Tiourea se vio incrementado, lo cual es una desventaja del proceso.

Estos resultados llevan a la conclusión que el reactivo que mejor actúa como oxidante es el Fe^{3+} , el cual podría resultar más ventajoso sobre todo si se trata de minerales piríticos.

Para evitar un alto consumo de TU debido a una excesiva oxidación, se suele adicionar a la solución agentes reductores como SO_2 o bisulfito de sodio ($NaHSO_3$). Sin embargo esto no siempre produce los resultados esperados ya que la velocidad de disolución de oro podría bajar drásticamente.

La oxidación de TU también se puede efectuar electroquímicamente, esto se logra induciendo cargas en una solución ácida de TU; sin embargo, esta operación debe ser efectuada con absoluto cuidado ya que se debe procurar no sobrepasar el potencial de oxidación de TU, el cual queda establecido por el Diagrama de Pourbaix para el sistema agua-TU que se muestra en la figura III-5.

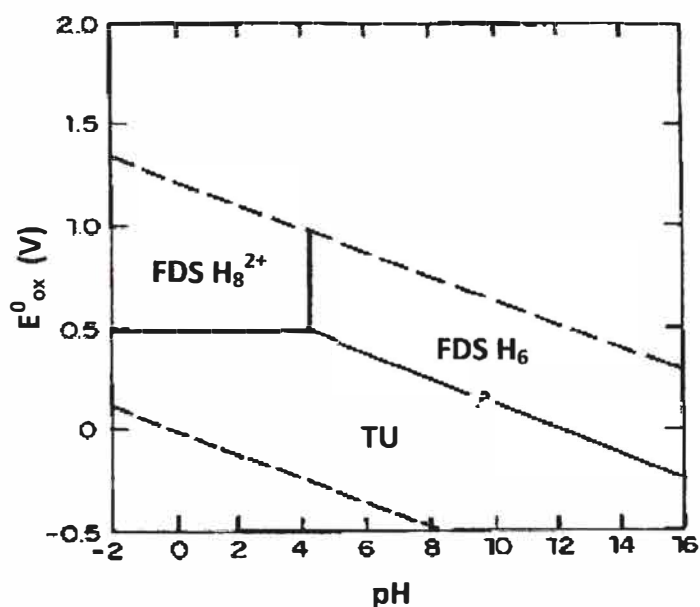


Figura III-5: Diagrama E°_{ox} vs pH para el sistema TU- H_2O ⁽⁸⁾

3.4. Efecto del pH de la solución

El valor del pH es un parámetro crítico en la lixiviación con Tiourea (véase figura III-6). Se ha determinado que para valores de $pH > 4,0$ la Tiourea se descompone irreversiblemente haciendo antieconómico el proceso.

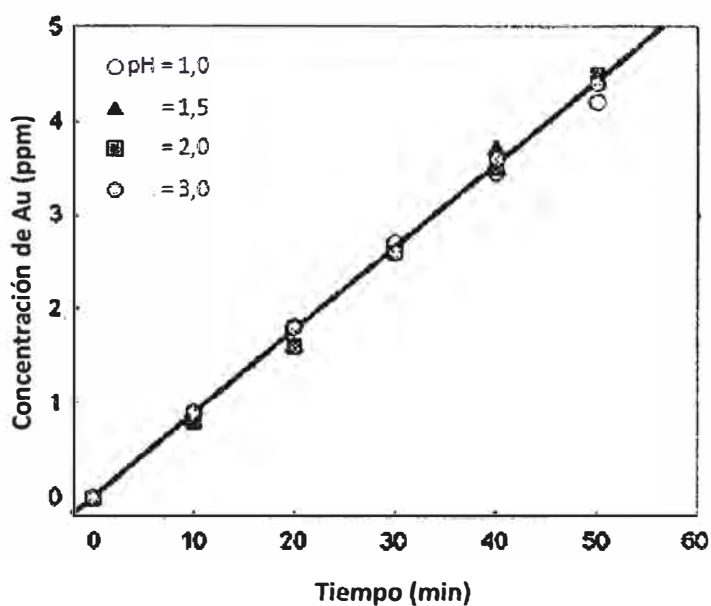


Figura III-6: Efecto del pH sobre la velocidad de disolución de oro ⁽¹⁰⁾

La figura III-6 está relacionado a pruebas realizadas con disco rotatorio de oro con valores de pH entre 1,0 y 3,0 donde se determinó que la velocidad inicial

de disolución del oro en este rango es independiente del valor de pH y además se establece un equilibrio entre la TU y el FDS, esto indica que la etapa que limita la velocidad de disolución de oro cuando se usa como agente oxidante el FDS no implica el ión hidrógeno.

Sin embargo cuando se realizaron pruebas con sulfuros auríferos, se determinó que la lixiviación de oro procede con bastante eficiencia a valores de pH por debajo de 2. En valores superiores la velocidad de disolución decae en forma inversamente proporcional al valor de pH. La siguiente figura muestra este comportamiento:

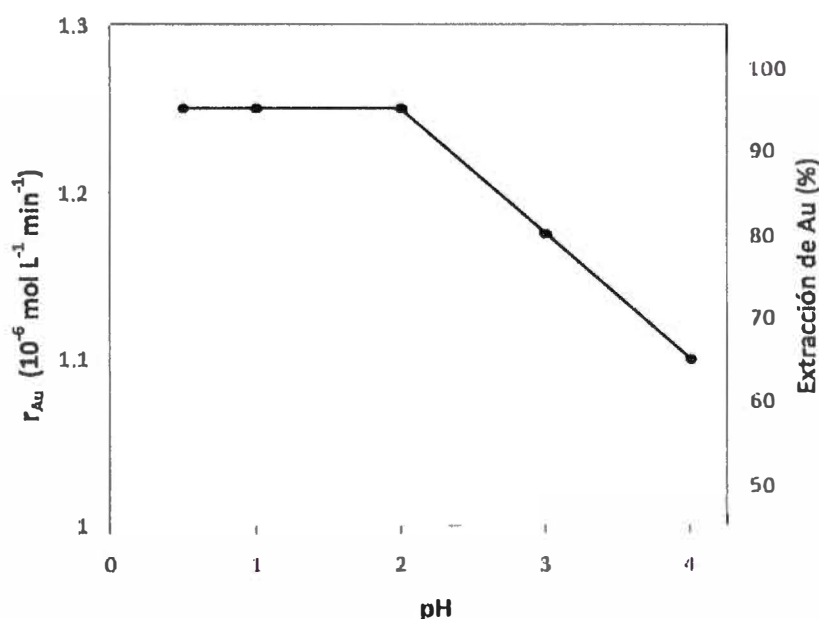


Figura III-7: Extracción de Oro como función del pH de la solución ⁽⁷⁾

3.5. Efecto del Potencial REDOX.

Un estudio realizado por un equipo de investigadores quienes efectuaron mediciones voltamperométricas asistidas con espectrometría IR permitió identificar los productos de oxidación y reducción en las reacciones de disolución de oro con TU ácida⁽¹⁴⁾. Se pudo determinar que la oxidación de TU empieza casi simultáneamente con la disolución de oro a 0,15 V respecto al electrodo de referencia de hidrógeno (SHE). Además, se encontró que la electro-disolución de oro en soluciones ácidas que contienen TU procede con 100% de eficiencia para

$E^0_{\text{ox}} < 0,3 \text{ V}$ (SHE), mientras que para $E^0_{\text{ox}} > 0,3 \text{ V}$, la reacción es acompañada por una electro-oxidación de TU a FDS, azufre y trazas de sulfato.

El Diagrama de Pourbaix (E^0_{ox} vs pH) de la figura III-8 muestra las especies existentes para el sistema TU-Au-H₂O⁽⁸⁾.

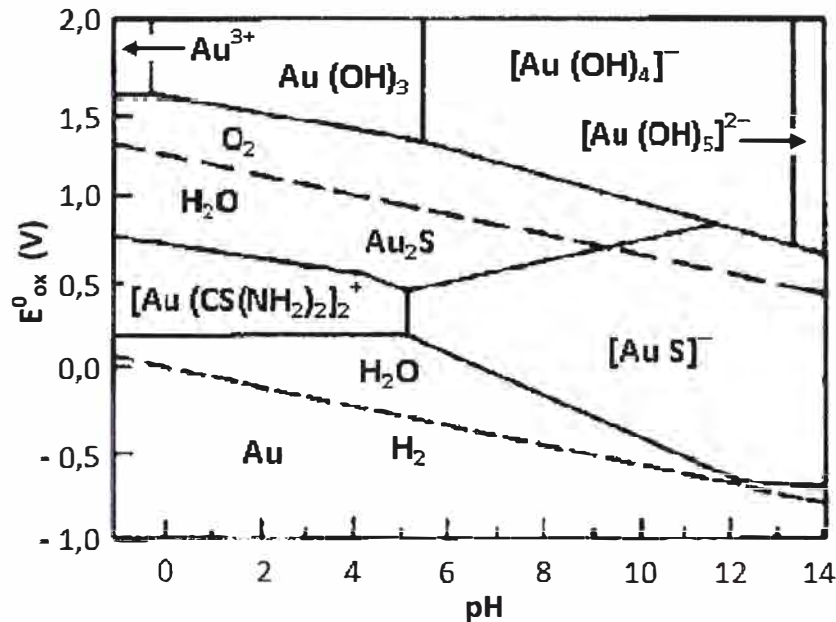


Figura III-8: Diagrama de Pourbaix para H₂O-TU-Au. [TU]=0,1M, [Au]=10⁻⁶M⁽⁸⁾

Según los espectros FTIRRAS⁽¹⁴⁾ (Fourier Transform Infrared Reflection-Absorption Spectroscopy), la electro-oxidación de TU y la electro-disolución de oro son procesos simultáneos que en potenciales debajo de 0,9 V, produce especies solubles de FDS y $[\text{Au}(\text{TU})_2]^+$, verificándose de este modo la reacción (R15). A partir de 1,2 V, la formación de iones sulfato y bisulfato debido a la oxidación de TU se acentúa, esto debido a que en este potencial toma lugar la formación de oxígeno a partir de la electrólisis del agua; esto también da lugar a la formación de especies de hidróxido áurico. Para $E^0_{\text{ox}} \geq 1,3 \text{ V}$, la oxidación de TU, origina la formación de especies $\text{C}\equiv\text{N}^-$ (cianamidas) y dióxido de carbono promovido por las especies OH/O₂. Para $E^0_{\text{ox}} \geq 1,5 \text{ V}$, la TU se oxida completamente a especies de sulfato y cianamidas.

Los parámetros involucrados en la electro-oxidación de TU y oro en soluciones ácidas se describen en detalle en la página 64.

3.6. Efecto de la temperatura

Investigaciones previas^(7,10) han mostrado que el incremento de la temperatura de operación, acelera la disolución de oro en una solución de TU ácida. Sin embargo, este efecto beneficioso tiene la desventaja de que ocasiona un mayor consumo de TU por la degradación que este sufre a altas temperaturas.

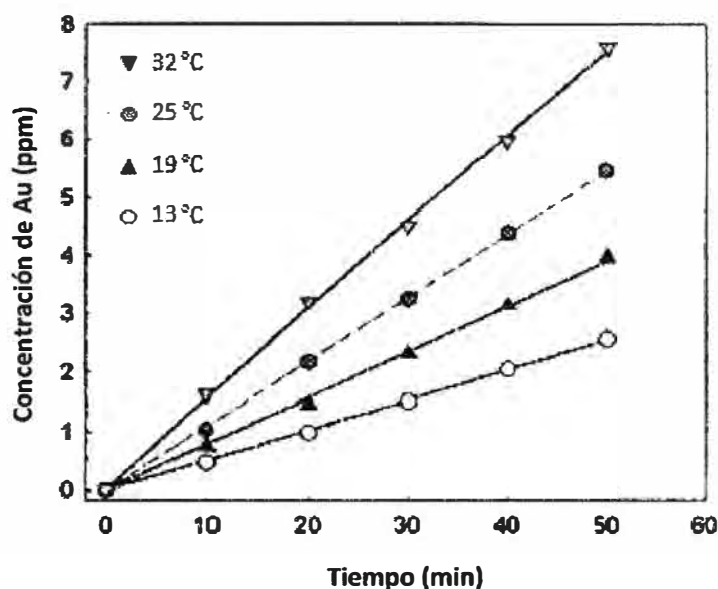


Figura III-9: Efecto de la temperatura sobre el tiempo de lixiviación.⁽¹⁰⁾

Según la figura III-9 obtenido para una solución compuesta por 4,0 g/L de TU, 2,0 g/L de FDS y pH = 1,5, y haciendo uso de la ecuación de Arrhenius, la Energía de Activación aparente es 43,4 kJ/mol (10,4 kcal/mol)⁽¹⁰⁾.

Otras pruebas de Tioureación efectuadas en el rango de temperatura entre 2 a 60 °C (para 15 g/L de TU, 6 g/L de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, H_2SO_4 0,35 N y radio sólido/líquido 30 %), mostraron que la mayores extracciones (95 %) se obtuvieron en el rango de 25 – 35 °C en 60 minutos⁽⁷⁾. A una temperatura de 60 °C, la TU comienza a descomponerse resultando en una menor extracción de oro (60%). En el rango de temperatura entre 2-35 °C, la energía de activación aparente encontrada fue 8,538 kJ/mol (2,039 kcal/mol).

Los bajos valores de energía de activación encontrada en las dos pruebas por distintos investigadores, sugieren que la velocidad de disolución está controlada por la reacción en la superficie, es decir está controlada por difusión.

3.7. Efecto de la velocidad de agitación

Dado que la influencia de la temperatura determina que la energía de activación se sitúe dentro del rango en el cual el proceso es controlado por un fenómeno físico, los investigadores tuvieron la necesidad de estudiar los efectos de la velocidad de agitación sobre la velocidad de reacción.

Una prueba realizada con una solución de TU 15 g/L, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 6 g/L, H_2SO_4 0,35 N y radio sólido/líquido 30 % a 25 °C, en un rango de 0 - 1200 rpm (véase figura III-10), mostró que la velocidad de reacción es independiente de la difusión de la solución bulk en tanto la velocidad de agitación se mantenga en un valor ≥ 200 rpm⁽⁷⁾. Los valores de energía de activación obtenidos indicaron que hasta 1200 rpm, la velocidad de reacción está limitada por un fenómeno de transporte. Esto indica que la etapa limitante de la velocidad no es controlada químicamente.

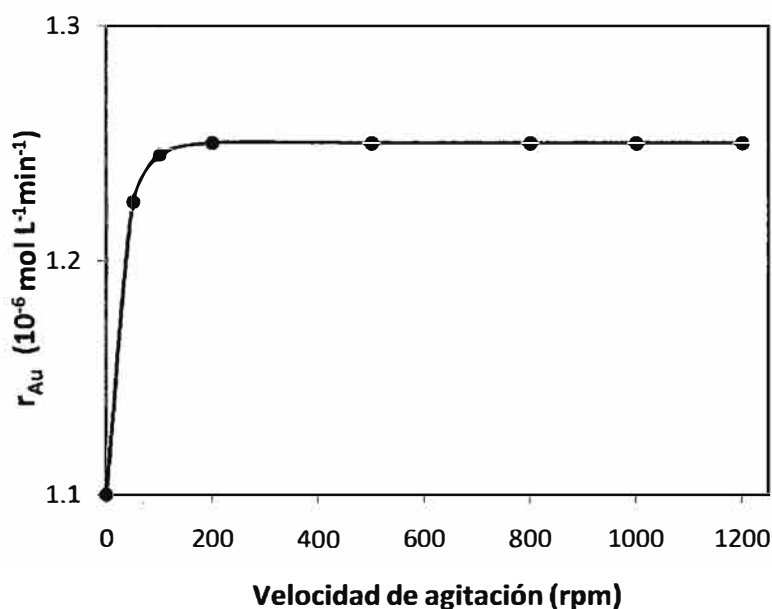


Figura III-10: Efecto de la Velocidad de Agitación sobre la velocidad de reacción⁽⁷⁾

3.8. Efecto del radio sólido/líquido

Investigaciones realizadas con las mismas concentraciones de reactivos de la solución anterior, en un rango de sólido/líquido de 10 – 60 %, mostraron que se pudo alcanzar una extracción de oro del 94 % cuando el radio sólido/líquido fue

de 50%. Recuperaciones menores se obtienen al aumentar la relación sólido/líquido (véase figura III-11)⁽⁷⁾.

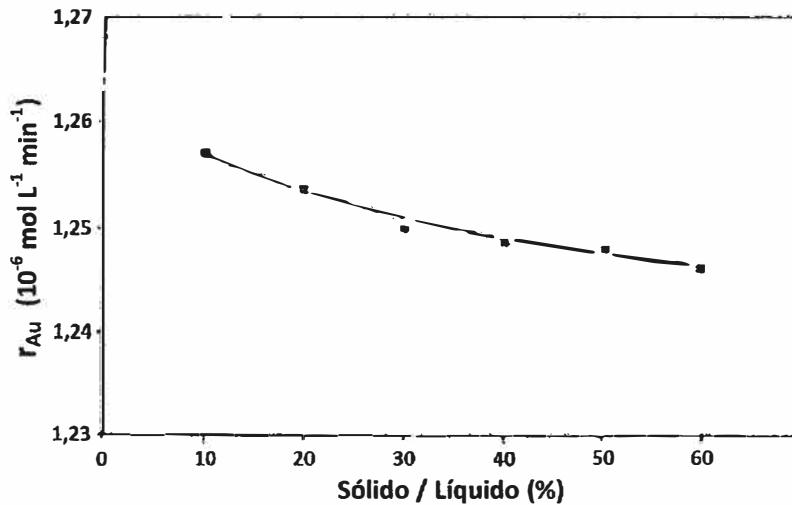


Figura III-11: Efecto del porcentaje de sólidos sobre la velocidad de reacción ⁽⁷⁾

3.9. Efecto de la concentración inicial de ácido

Se efectuaron pruebas con soluciones de igual concentración de TU pero con diferentes concentraciones iniciales de ácido⁽⁷⁾, (véase figura III-12). Se determinó que el pH de las soluciones de lixiviación aumenta gradualmente según procede la reacción. El incremento de pH es menor cuanto mayor es la concentración inicial de ácido. Las condiciones más favorables de lixiviación se logra cuando la concentración de ácido es de 0,35 N.

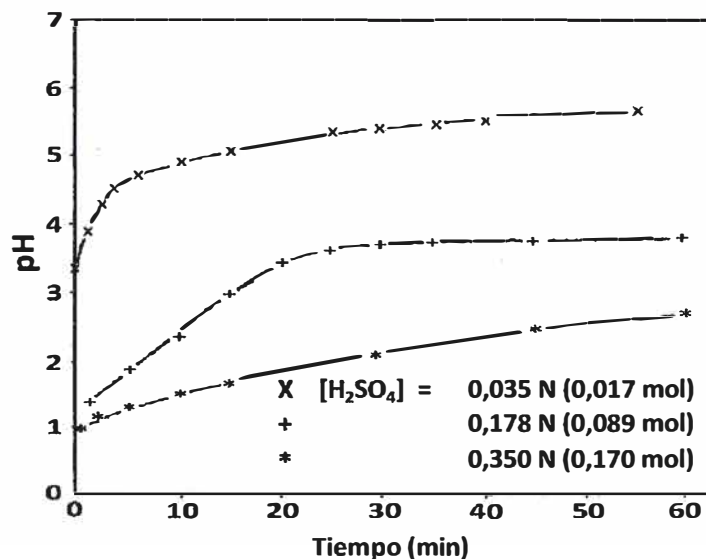


Figura III-12: Efecto de la concentración inicial de ácido sulfúrico ⁽⁷⁾

4. ELECTRO-OXIDACION DE TIOUREA Y ORO

Para llevar a cabo la disolución del metal en forma efectiva con Tiourea es preciso oxidar previamente una parte del reactivo lixivante para producir FDS (Disulfuro Formamidina) lo que se logra mediante la adición de un agente oxidante o electro-químicamente.

Un estudio referido a la electro-oxidación de Tiourea sobre un electrodo de carbón vítreo (véase figura III-13), muestra que la conversión de TU se inicia a potenciales por encima de 300 mV referido al Electrodo de Referencia de Hidrógeno⁽¹²⁾.

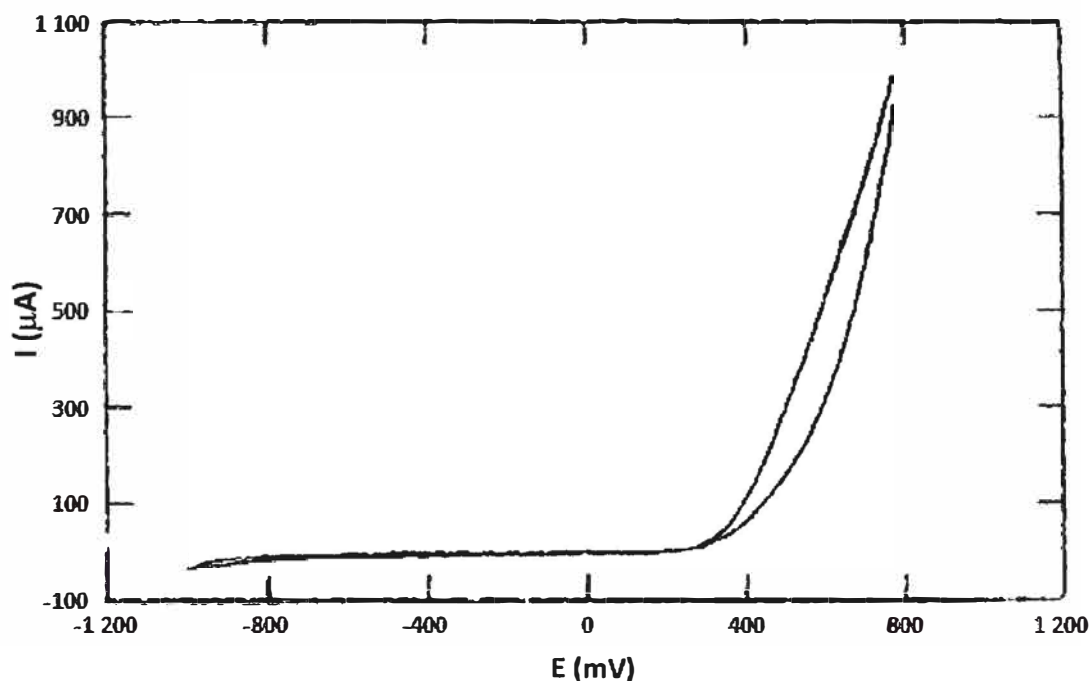


Figura III-13: Oxidación de TU sobre electrodo de carbón vítreo (SHE)⁽¹²⁾.

Como método operatorio, esta Tesis contempla la electro-oxidación de la TU sobre carbón (usado en electro-erosión) previa a la etapa de disolución de oro.

4.1. Parámetros de control

En general la lixiviación de oro con solución ácida de TU, requiere un riguroso control de pH y del potencial redox. Estos controles se deben efectuar desde la etapa de conversión (oxidación) de TU a FDS estableciendo ambos parámetros dentro de los límites establecidos por el diagrama de Pourbaix tal

como se mostró en la figura III-5 para la oxidación y en la figura III-8 para la lixiviación. A continuación se explica brevemente el efecto del pH y del potencial redox en la electro-oxidación de TU.

4.1.1. pH

Como se puede deducir de la figura III-5, el pH máximo de operación en la oxidación de TU debe ser igual a 4,0 para mantener la producción de FDS Hg^{2+} en un nivel óptimo y sin obtener productos no deseados.

Por cuestiones prácticas la mayoría de autores coinciden en recomendar que el pH de operación debería estar en el rango de 1,5 a 2,5 para poder controlar con mayor facilidad un incremento súbito de este parámetro como consecuencia de las reacciones colaterales durante la lixiviación. En este sentido, durante una operación a escala industrial, es recomendable automatizar el proceso instalando un controlador de pH el cual permitirá mantener la concentración de ácido dentro de los niveles recomendables.

4.1.2. Potencial REDOX

Como se pudo notar en la figura III-13, para garantizar una alta eficiencia de disolución de oro, es necesario mantener el potencial de oxidación por encima de 0,3 V respecto al Electrodo Normal de Hidrógeno, o 0,095 V respecto al Electrodo de Ag/AgCl, KCl (3,5 M). Aunque debe tenerse en cuenta que este potencial de oxidación depende del tipo de material del que está constituido el electrodo donde se lleva a cabo la oxidación.

Una forma de evaluar la magnitud del óptimo potencial Redox de celda, es realizar balances de masas en ciertos intervalos de tiempo para determinar las condiciones de oxidación para producir la cantidad adecuada de FDS sin llegar a los extremos donde se inicia la descomposición irreversible de la TU.

A escala industrial, si la oxidación se realiza con un agente químico, es recomendable disponer de un stock de reductor adecuado para minimizar los riesgos de una oxidación excesiva de TU. Los agentes oxidantes o reductores se

podrán dosificar instalando un controlador de Potencial Redox (ORP siglas en inglés).

4.2. Curvas voltamperométricas

Las curvas voltamperométricas son curvas i - E (corriente-potencial) que nos muestra la magnitud de la corriente para un correspondiente voltaje durante el desarrollo de una reacción oxido-reducción. Los picos de corriente en estas curvas representan ya sea la oxidación o reducción de los reactantes. La oxidación se lleva a cabo en el rango de corrientes positivas, mientras que la reducción en el rango de corrientes negativas (véase figuras III-14, III-15 y III-16). La forma de estas curvas depende de la concentración de los anolitos, de la velocidad de barrido del voltamperograma y de la naturaleza del electrodo usado como ánodo.

En este caso, los picos de estas curvas, nos dan una clara idea de las magnitudes de los potenciales de oxidación de TU y reducción de FDS en diferentes tipos de electrodos. A continuación, se muestran algunas curvas típicas de polarización de la oxidación de TU y reducción de FDS sobre diferentes materiales.

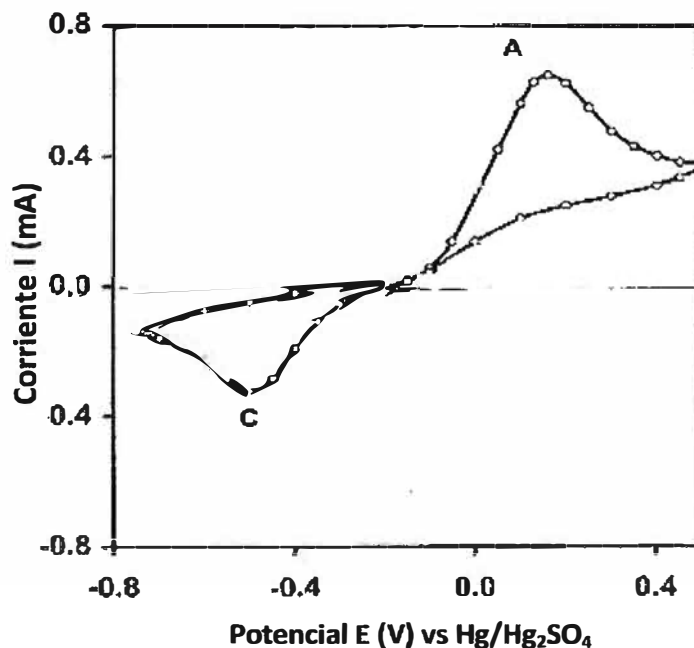


Figura III-14: Oxidación de TU y reducción de FDS sobre un electrodo de Pt ⁽¹³⁾

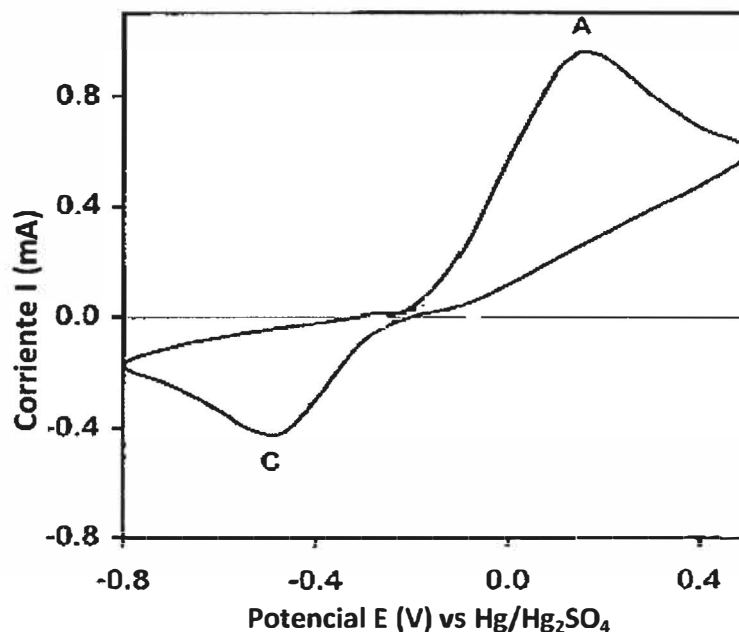


Figura III-15: Oxidación de TU y reducción de FDS en un electrodo de carbón vítreo ⁽¹³⁾

En las figuras III-14 y III-15, el pico A representa el valor de la corriente anódica relacionado al máximo potencial de oxidación reversible. Para valores de potencial superiores al del punto A, la reacción se vuelve irreversible originándose especies diferentes al FDS los cuales se depositan sobre el electrodo ocasionando una caída de la corriente anódica debido al fenómeno de pasivación. En dichas figuras, C representa el valor de la corriente catódica relacionado al voltaje a partir del cual se inicia la reducción de FDS a TU.

Los valores de potencial E están referidos al electrodo de Hg/Hg₂SO₄ cuyo potencial respecto al electrodo normal de Hidrógeno (SHE) es 0,64 V.

Del mismo modo, se pueden ilustrar las curvas I-E para la oxidación de oro y reducción del complejo [AuTU₂]⁺ referido a cada tipo de electrodo; sin embargo para lograr esto habría que usar un electrodo inerte o de algún metal noble que resista el ataque de ácidos de tal modo que se pueda oxidar la TU.

En la figura III-16 se muestra un voltamperograma de la oxidación de la TU y del oro, además de la reducción del complejo [AuTU₂]⁺ sobre un electrodo de oro. El pico A₂ representa la disolución del oro, el pico A₃, la oxidación de la TU y el pico C₂ representa la reducción del complejo Au-TU y del FDS.

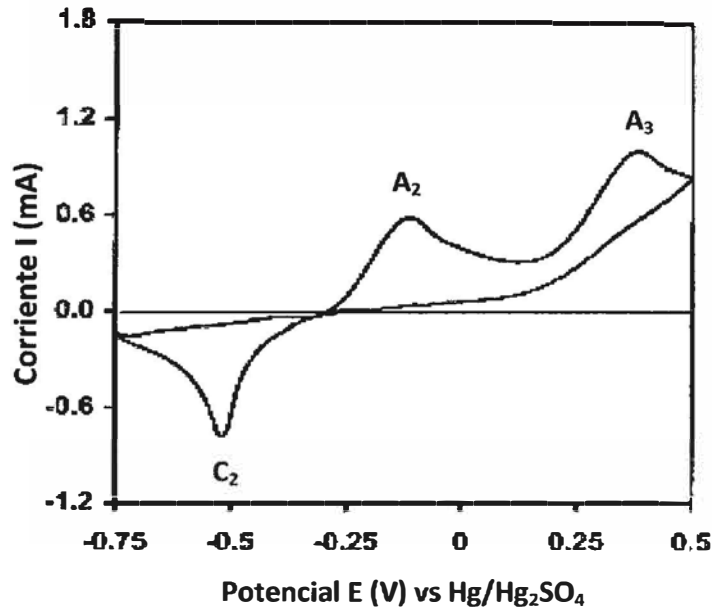


Figura III-16: Curva i-E de la oxidación de TU y Oro y reducción de $[\text{Au}(\text{TU})_2]^+$ ⁽¹³⁾

4.3. Estabilidad del complejo Oro-Tiourea (Au-TU)

La estabilidad del complejo Au-TU depende sobre todo del potencial Redox de reacción en el seno de la solución. Se puede usar el diagrama de Pourbaix para determinar los rangos de estabilidad de las especies químicas involucradas en las reacciones (véase figura III-8).

Las curvas voltamperométricas muestran el rango de potencial dentro del cual el complejo Au-TU es estable en determinadas concentraciones de anolitos. Algunos investigadores⁽¹⁴⁾ determinaron que el complejo Au-TU es estable por encima de 0,15 V (SHE) reduciéndose por debajo de este potencial.

5. RECUPERACION DE ORO DE LICORES DE TIOUREACION

Se puede mencionar los siguientes métodos de recuperación:

5.1. Carbón activado

La precipitación de oro sobre carbón activado a partir de soluciones ácidas de TU ha sido estudiado en detalle por varios investigadores. Sin embargo, este

método presenta serias dificultades ya que la TU tiene afinidad por el carbón, en consecuencia reduce el espacio para la deposición del complejo $[\text{AuTU}_2]^+$, por lo que es necesario hacer uso de una mayor cantidad de carbón y como consecuencia de ello el consumo de TU aumenta considerablemente.

La otra dificultad que se presenta es en la desorción del complejo $[\text{AuTU}_2]^+$, ya que la extrema afinidad de este catión por el carbón requiere de mayores tiempos de operación.

Sin embargo, en la medida que se pueda establecer y mantener las condiciones de operación óptimas, es posible obtener resultados aceptables en la adsorción del complejo de $[\text{AuTU}_2]^+$.

5.2. Resinas de intercambio iónico.

El uso de las resinas de intercambio iónico para la adsorción de oro está limitado por el costo y duración de este material adsorbente. Existen a la fecha algunos tipos de resinas de intercambio iónico para el proceso de Tioureación, entre las que se pueden mencionar los siguientes tipos: Dowex, Bio-Rad, Bayer Lewatit y Duolite.

5.3. Cementación con polvo de aluminio.

El proceso de precipitación de oro con aluminio en polvo a partir de soluciones impregnadas de Tioureación, ha sido ampliamente estudiado. Quizá después de la electrodeposición directa, este método sea el más aconsejable debido a su alta eficiencia en condiciones de operación óptimas.

La reacción de reducción del complejo AuTU_2^+ con aluminio en polvo es:



La principal desventaja de este método es que la cinética de reducción del complejo de $[\text{AuTU}_2]^+$ es bastante lento. La ventaja es que permite una mayor reutilización de la TU ya que se logra una mayor regeneración de este reactivo. Actualmente se está probando sales de flúor para acelerar la precipitación de oro a

partir de complejos de $[\text{AuTU}_2]^+$ en solución. Los resultados hasta el momento han sido alentadores.

5.4. Electrodeposición.⁽¹⁵⁾

Debido a que la eficiencia de corriente en las reacciones de electrodeposición disminuye a medida que la concentración de iones metálicos disminuye, es aconsejable llevar a cabo la operación con soluciones cuya concentración de oro sea por lo menos 10 ppm o $5,08 \times 10^{-5}$ M como $[\text{AuTU}_2]^+$. Dado que en la mayoría de los casos, la lixiviación se lleva a cabo con minerales auríferos de baja ley, entonces se obtendrá soluciones impregnadas de bajo valor en oro. Por lo tanto para elevar la concentración de oro en solución es necesario proceder previamente con una adsorción de la solución impregnada ya sea con carbón activado o con resinas de intercambio iónico y posteriormente someter a una elución para obtener una solución enriquecida con alto contenido aurífero que permita mantener una eficiencia de corriente aceptable durante la electrodeposición de oro.

Sin embargo, es posible obtener soluciones impregnadas con alto contenido de oro disuelto si se lixivia concentrados auríferos que permitan obtener electrolitos de más de 10 ppm en oro. Este es el caso de este tema de investigación.

5.5. Extracción con solvente P507⁽¹⁶⁾

Se investigó la eficiencia del compuesto orgánico P507 (2-Etilhexil 2-Etilhexil Fosfato) cuya estructura molecular se muestra en la figura III-17, en la extracción de oro a partir de soluciones ácidas cargadas con $[\text{AuTU}_2]^+$. El oro fue extraído con P507 de 1,65 mol/L de concentración en kerosene bajo las siguientes condiciones de operación: H_2SO_4 0,335 mol/L y relación de fases 1:1, y tiempo de contacto de 5 min. El porcentaje de extracción en una sola etapa fue de 99,8%. Cuando 50 g/L de Na_2SO_3 fue usado para la extracción, el porcentaje de extracción alcanzado en una sola etapa fue 82,45%, y el oro fue separado de los materiales ferrosos por una operación de extracción.

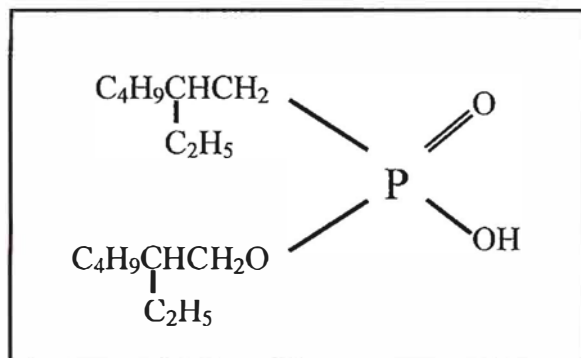


Figura III-17: Estructura molecular del P507

5.6. Extracción sólido-líquido con alfalfa⁽¹⁷⁾

Los experimentos batch de laboratorio señalan que la alfalfa liga al Au(III) rápidamente y en un modo independiente del pH. Los experimentos de la capacidad de ligamiento de Au(III) realizados con las raíces y brotes de la alfalfa han mostrado los siguientes resultados: 40,9 mg de oro por gramo de tejidos finos de brotes; 18,7 mg de oro por gramo de tejidos finos de raíz. Se pudo recuperar hasta 99,1% del metal ligado de oro tratado con una solución ácida de TU 0,2 M. Sorprendentemente se descubrió que el oro capturado viró a color púrpura, indicando que el Au(III) había sido reducido a Au(0). Esto fue confirmado por un análisis microscópico de transmitancia electrónica (TEM). Además, los experimentos en columna fueron realizados con alfalfa inmovilizada en sílice para determinar la capacidad de aglutinación del Au(III) bajo condiciones de flujo. Esto a su vez podría constituir una tecnología innovadora de prevención de contaminación del medio ambiente e impedir el uso de productos químicos nocivos que podrían contaminar aguas subterráneas.

6. ELECTRODEPOSICION DIRECTA

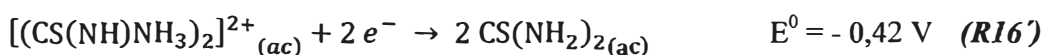
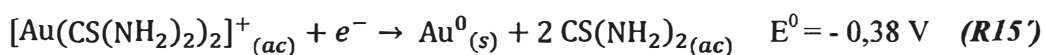
6.1. Generalidades

Respecto a la electrodeposición de oro a partir de soluciones ácidas de TU, se han realizado pocas investigaciones. La mayor parte fueron efectuados durante los años 70' y los años 80' y se refirió a la extracción electrolítica del oro en celdas de cátodos tridimensionales (Maslii y otros., 1973; Maslii y otros., 1976;

Varentsov y Belyakova, 1983; Zamyatin y otros., 1983; Zamyatin y Bek, 1984). Las extracciones de oro alrededor del 98% fueron alcanzadas en una planta experimental. También fue divulgado que una gota en la concentración de TU causó un aumento en la eficiencia de corriente y en la tasa de extracción de plata.

Dupuis y Ghali (1989) investigaron la electrodeposición directa de oro a partir de los licores de lixiviación de TU que se fluidifica a través de una celda, con un cátodo de carbón en forma de filtro y un ánodo de plomo separados por una membrana catiónica. Un 99% de recuperación de oro y una eficiencia de corriente menor que 10% fueron reportados. Además, un aumento en intensidad de corriente causó una disminución de la eficiencia de corriente, aunque la efectividad de la electrólisis fue incrementada hasta cierto límite. Conradie y otros. (1994) demostraron que el oro se podría retirar de resinas de intercambio iónico con soluciones ácidas de TU y electro-depositadas en un cátodo de malla de acero inoxidable con eficiencias de corriente cerca de 100%, a bajas densidades de corriente y concentraciones de oro alrededor 1 400 ppm.

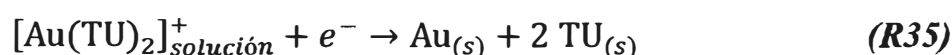
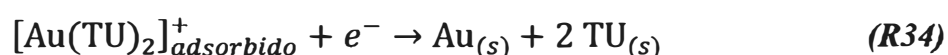
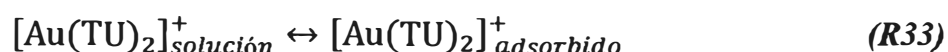
Todos los investigadores mencionados líneas arriba, concluyeron que la electrodeposición de oro a partir de soluciones de TU, consiste en una reacción que implica la reducción del complejo Au-TU y la formación de moléculas de TU a partir de la reducción de moléculas de FDS, los cuales van acompañados por la reacción de evolución de hidrógeno. Estas reacciones vienen expresadas por:



6.2. Efectos de los diferentes parámetros de operación

Para tratar sobre este tema, se tomará como referencia a la investigación realizada hace pocos años por los doctores C.M. Juárez y A. J. B. Dutra referido a la Electrodeposición de Oro a partir de soluciones de TU⁽¹⁵⁾.

En esta investigación se determinó que de los varios mecanismos de reacción de las reacciones del electrodo descritas por Paunovic (1967), los que mejor satisfacen los resultados experimentales son aquellos que involucran la adsorción de especies electro-activas y un establecimiento lento del equilibrio de adsorción antes de la reacción electroquímica, de acuerdo al esquema cinético siguiente:



Como las especies adsorbidas son reducidas más fácilmente que las especies en solución, esto quiere decir que la reducción del complejo $[\text{AuTU}_2]^+$, se lleva a cabo en dos etapas, ocurriendo primero la reacción R34 y luego la reacción R35.

6.2.1. Concentración de Tiourea libre

En un experimento sobre un electrodo de oro inmerso en una solución de ácido sulfúrico 0,1 M, pudo demostrarse que la presencia de TU desplaza la reacción de evolución de hidrógeno a potenciales más negativos (mas catódicos), aproximadamente 200 mV. A concentraciones de TU mayores a 0,0131 M, ocurre una disminución progresiva de la densidad de corriente en alrededor de -350 mV, lo cual indica que la adsorción de TU podría cubrir parcialmente la superficie del electrodo.

La figura III-18 muestra el comportamiento de las curvas de polarización catódica de otro experimento sobre un electrodo (del mismo tipo que el del anterior experimento) inmerso en una solución compuesta por ácido sulfúrico 0,1 M, FDS $5,08 \times 10^{-4}$ M y Au-TU $5,08 \times 10^{-4}$ M con TU: (a) 0,0131 M y (b) 0,131 M. Puede observarse que un incremento en la concentración de TU desplaza la curva a potenciales mas catódicos impidiendo la reducción de oro y FDS. En este caso, la caída de densidad de corriente es muy alta, posiblemente debido a la generación

de TU en la superficie del electrodo (el cual actúa como aislante impidiendo mayor depósito de oro) por las reacciones R15' y R16'.

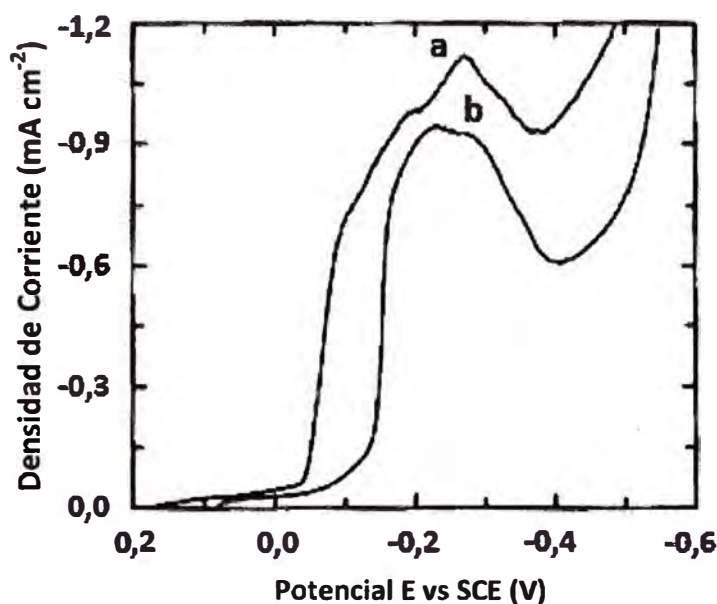


Figura III-18: Influencia de la [TU] sobre el potencial de reducción ⁽¹⁵⁾

La figura III-19 muestra la influencia de la concentración de TU en la curva de polarización catódica para una solución 0,1 M de ácido sulfúrico y $5,08 \times 10^{-4}$ M del complejo Au-TU en ausencia de FDS. Se puede observar que un incremento en la concentración de TU desplaza la curva de polarización a potenciales más catódicos (curva d), dificultando la reducción de oro

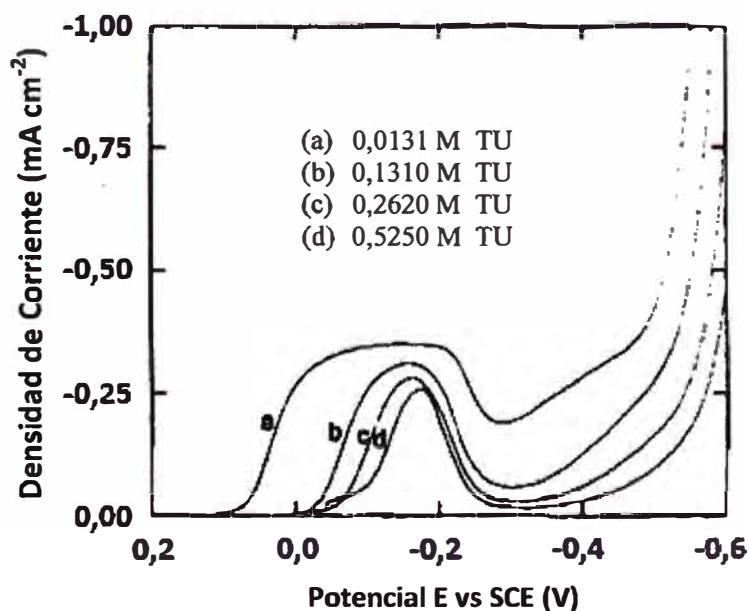


Figura III-19: Influencia de [TU] sobre el potencial catódico ⁽¹⁵⁾

El incremento de la concentración de TU desvía el equilibrio de la reacción (R15') a la izquierda, desplazando su potencial de equilibrio a valores más pequeños. Además, la adsorción de TU que bloquea la superficie del electrodo, también contribuye al desplazamiento de estas curvas. Ya que la concentración de TU no influye notablemente en la pasivación, ésta podría deberse en su mayor parte por la TU producida junto con el oro metálico en la superficie del electrodo por la reacción R15'.

6.2.2. Concentración de Disulfuro Formamidina (FDS).

La influencia de la concentración de FDS sobre la curva de polarización catódica para un electrodo de oro en una solución 0,1 M de ácido sulfúrico, 0,131 M TU y $5,08 \times 10^{-4}$ M complejo Au-TU es mostrada en la figura III-20. Esta indica que un incremento en la concentración de FDS, en presencia del complejo Au-TU, desplaza la curva de polarización a potenciales más catódicos y está precedido por un pico muy alto de densidad de corriente que lo delimita, aunque la caída de corriente después de este pico no cambie significativamente.

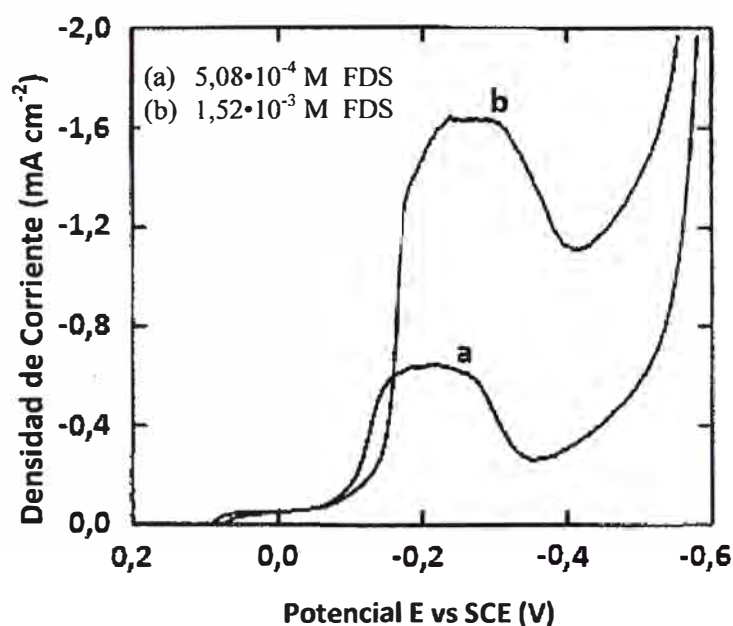


Figura III-20: Influencia de [FDS] sobre el potencial catódico ⁽¹⁵⁾

Se puede afirmar que la presencia de una mínima cantidad de FDS minimiza la pasivación del cátodo ya que la capa de TU (formada a partir de la

reducción del complejo Au-TU) es nuevamente oxidada por efecto del FDS circundante. Sin embargo hay que tener bastante cuidado con un exceso ya que por estar en medio ácido, el FDS se encuentra en estado catiónico (véase figura III-2, página 53) condición que podría promoverse la reducción de esta especie sobre el cátodo formando una película de TU que actuaría como aislante e imposibilitaría la deposición de oro.

6.2.3. Concentración del complejo Au-TU

La influencia de la concentración del complejo Au-TU sobre la curva de polarización catódica para un electrodo de oro en una solución 0,1 M de ácido sulfúrico y 0,0131M de TU es mostrada en la figura III-21. Un pico limitante de densidad de corriente en -170 mV, seguido por una pasivación del proceso se hace evidente. Como la concentración de TU en solución no es lo suficientemente alta para producir dicha pasivación, tal como se muestra en la figura III-19 (curva a), esto puede ser atribuido primordialmente a la adsorción de especies producidas por la reacción R15. La forma de las curvas de polarización indican que la reducción del complejo Au-TU es controlado por una transferencia de carga para potenciales más altos que 70 mV (curva d) y por transporte de masa para potenciales más catódicos que -50 mV.

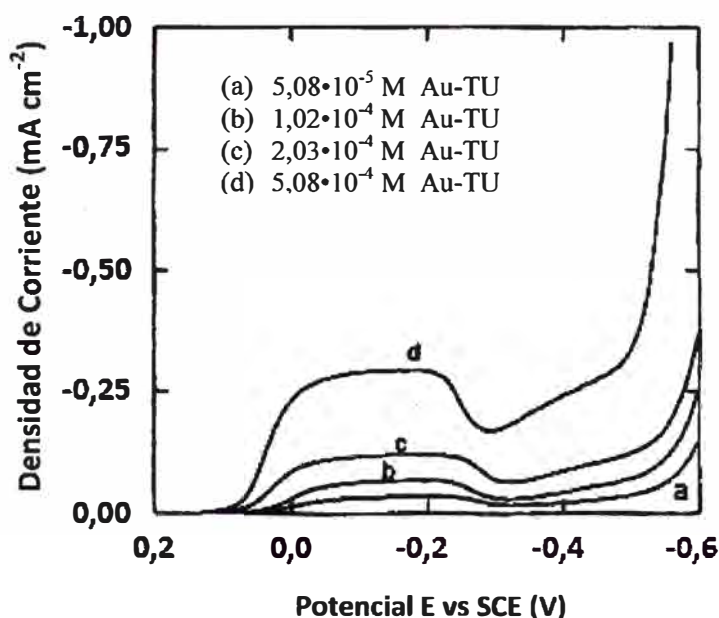


Figura III-21: Influencia de $[\text{AuTU}_2]^+$ sobre el potencial catódico ⁽¹⁵⁾

6.2.4. Temperatura

La movilidad iónica de los electrolitos es directamente proporcional al aumento de temperatura. En la figura III-22 se muestra la reducción del complejo $[\text{AuTU}_2]^+$ sobre un electrodo de oro a diversas temperaturas.

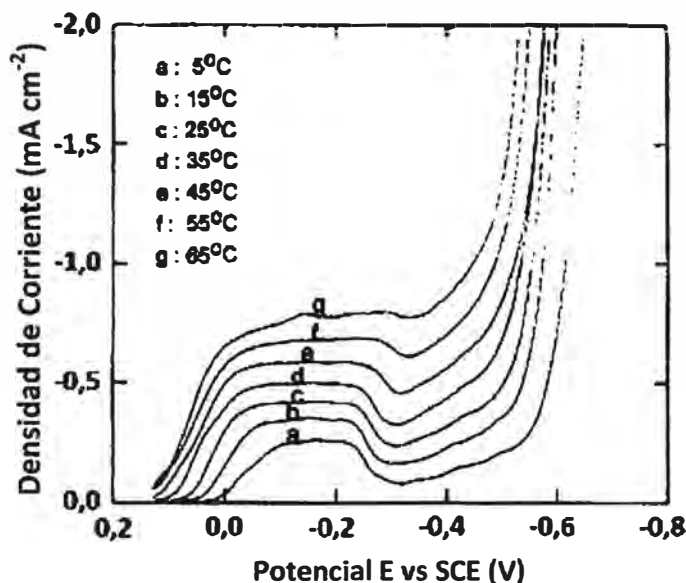


Figura III-22: Influencia de la Temperatura sobre el potencial catódico ⁽¹⁵⁾

Un mayor nivel de densidad de corriente y una reducción de la pasivación se observa a medida que se incrementa la temperatura. Además, la disminución de la densidad de corriente observado, para las concentraciones de TU alrededor de 0,0131 M, en -300 mV se hace más pequeño, lo que puede ser atribuido a un incremento en la tasa de descomposición de la TU y/o a una disminución de la adsorción de la TU sobre la superficie del electrodo a temperaturas más elevadas.

6.2.5. Densidad de corriente.

La densidad de corriente tiene un efecto inversamente proporcional sobre la eficiencia de corriente catódica, es decir la eficiencia de corriente decrece con un incremento de densidad de corriente. La evolución de hidrógeno es la reacción principal a más altas densidades de corriente, pero la reducción del FDS a TU también contribuye a aminorar la eficiencia de corriente ya que contribuye a la pasivación del cátodo debido a la formación de una película aislante de TU.

CAPITULO IV

ESTUDIO EXPERIMENTAL

Considerando algunos artículos científicos a los que se hace referencia en la bibliografía y teniendo en cuenta la naturaleza del presente trabajo, en este capítulo se describe los parámetros que afectan directamente en el proceso de tioureación, la metodología usada para estos análisis, los equipos y la instalación de los mismos.

Cabe mencionar que por cuestiones prácticas y con la finalidad de simplificar la parte experimental, las pruebas de esta investigación están orientadas específicamente a determinar que parámetros son los que más influyen en el proceso de lixiviación con Tiourea.

1. VARIABLES DE ESTUDIO

La recuperación de oro a partir de minerales auríferos por el método propuesto consta de tres etapas, a saber:

- 1°. Oxidación de Tiourea para producir Disulfuro Formamidina
- 2°. Lixiviación del concentrado aurífero con la mezcla TU-FDS
- 3°. Electrodeposición de oro a partir de la solución impregnada producida en la lixiviación.

Este trabajo considera el estudio de los siguientes parámetros:

- Potencial de oxidación reversible de TU sobre un ánodo de grafito.
- Grado de conversión de TU a FDS en función del tiempo de electro-oxidación
- Influencia de la concentración inicial de TU libre sobre la lixiviación de oro.
- Influencia de la concentración inicial de FDS sobre la lixiviación.

- Influencia del pH de la solución lixivante sobre el grado de disolución de oro.

No se estudian los otros parámetros de control (densidad de pulpa, relación sólido/líquido, variación de la concentración de ácido, variación del potencial redox, velocidad de agitación, temperatura) que afectan la lixiviación ya que basados en experiencias adquiridas y en resultados de otros investigadores, estos se operan en condiciones óptimas.

Finalmente, la etapa de electrodeposición se realiza en condiciones óptimas en cuando se refiere a los parámetros de operación (pH, tiempo de electrodeposición, corriente y voltaje de celda). No se determina el tipo de membrana apropiado para una eficiente transferencia de carga ya que no se hace un estudio comparativo entre membranas, solo se determina la eficiencia de una membrana en particular.

2. RECURSOS EMPLEADOS

2.1. Equipos

- 1). Rectificador de corriente con selector de voltaje (0,0-10,0 V).
- 2). Agitador.
- 3). 02 Potenciómetros (uno para medir pH y otro para medir ORP).
- 4). 03 Multitester (uno para medir corriente y dos para medir voltaje).
- 5). Celda electrolítica de tres compartimentos separados por membranas de intercambio iónico (fotografía IV-11).
- 6). Varilla de grafito (0,9x14,0 cmxcm = ϕ xL). Ánodo. Oxidación de TU.
- 7). Tubo de grafito de 7x0,7x4,4 cmxcmxcm: Cátodo. Oxidación de TU.
- 8). Alambre de plomo de 0,5 cm diámetro. Ánodo. (Electrodeposición).
- 9). Lana de acero. Cátodo. Electrodeposición.
- 10). Electrodo de Referencia de Ag/AgCl en KCl 3,5 M.
- 11). Electrodo de Vidrio para medición de pH.
- 12). Balanza analítica de 04 decimales de precisión.
- 13). 3 Mini-bombas de 24 V (12,2 W de potencia).

2.2. Materiales

- 1). Bureta graduada de 10 mL con escala de 0,02 mL.
- 2). Pipeta de 5 mL y 10 mL.
- 3). Piceta
- 4). Beaker de 10 mL y 25 mL
- 5). Matraz de 250 mL
- 6). Bageta
- 7). Embudo kitasato
- 8). Papel y tela de polipropileno para filtración.
- 9). Soporte universal
- 10). Frascos goteros
- 11). Frascos para muestras
- 12). 01 beaker de 1,2 L / Celda Anódica (Curva Voltamperométrica).
- 13). 01 beaker de 600 mL / Celda catódica (Curva Voltamperométrica)
- 14). 01 recipiente de 3,2 L para agitación de anolito (Oxidación de TU).
- 15). 01 recipiente de 0,6 L para catolito (Oxidación de Tiourea).
- 16). 01 recipiente de 5 L para pruebas de lixiviación
- 17). 01 recipiente de Acero Inoxidable de 8,5 L. (Lixiviación final)
- 18). 01 Celda de Electrodeposición conformado por un recipiente central de 1,5 L y dos compartimentos adyacentes separados con membranas aniónica y catiónica para el anolito y catolito respectivamente.
- 19). Tubo de vidrio en forma de U
- 20). Membrana Catiónica tipo MC-3470 Sybron Chemicals Inc.
- 21). Membrana Aniónica tipo MA-3475 Sybron Chemicals Inc.

2.3. Reactivos

- 1). Tiourea Q.P. (99,34%), véase figura IV-1.
- 2). Ácido sulfúrico técnico (95%).
- 3). Yodato de Potasio Q.P. (99,7%), véase figura IV-1.
- 4). Almidón Q.P.
- 5). Polvo de zinc

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1. DATOS

3.1.1. Caracterización del mineral

El mineral estudiado es un concentrado sulfuro aurífero obtenido por concentración de arenas aluviales del río Tablachaca (Ancash) en una mesa gravimétrica marca U-Tech modelo RP-4 fabricada por la firma estadounidense Gold Equipment Inc. (véase fotografía en la figura IV-1). Además de oro de granulometría relativamente gruesa (aproximadamente 2 mm), el diseño de esta mesa permite concentrar metales valiosos de granulometría muy fina (alrededor de 1 μm según catálogo de fabricante).

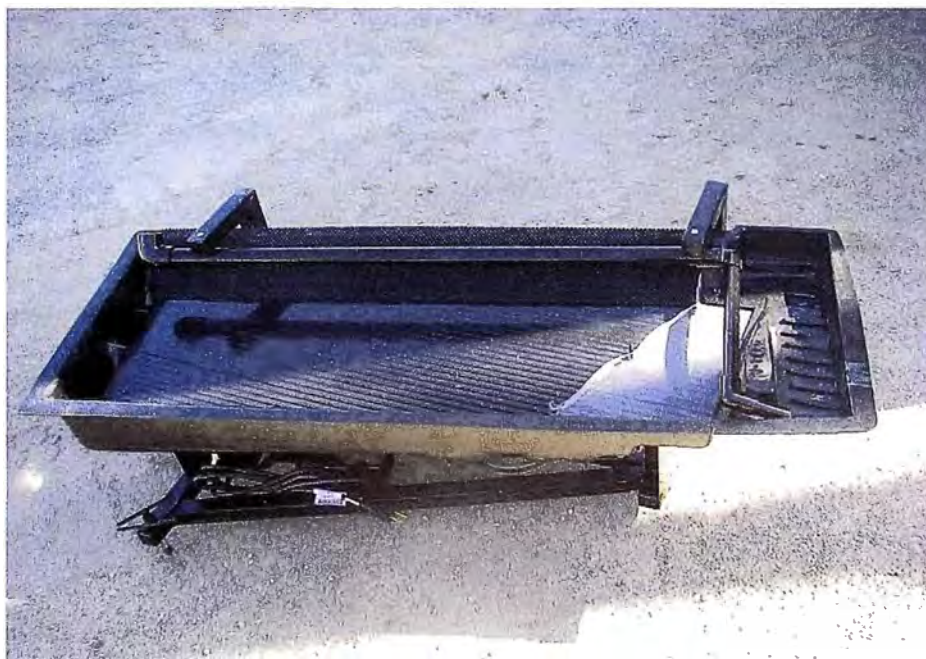


Figura IV-1. Mesa gravimétrica modelo RP-4 marca U-Tech usada en la concentración de arenas aluviales.

Durante la etapa de concentración de las arenas aluviales, se pudo notar a simple vista una apreciable cantidad de oro en estado libre en la superficie de la mesa mientras estaba en operación; además se notaba abundante cantidad de material sulfurado en forma de pirita (véase fotografía de la figura IV-2). El peso total del concentrado fue 27 kg de los cuales se usó 26 kg en todas las pruebas de lixiviación.



Figura IV-2. Concentrado aurífero sobre la superficie del RP-4 durante la operación de concentración gravimétrica.

A. Análisis mineralógico

Efectuando un muestreo riguroso al concentrado aurífero, se obtuvo una muestra de 0,5 kg cuyo análisis químico se muestra en la tabla IV-1.

Tabla IV-1. Composición mineralógica del concentrado aurífero

Elemento	Concentración	Unidades
Azufre total (S)	18,91	%
Arsénico (As)	4,22	%
Antimonio (Sb)	0,23	%
Cobre (Cu)	0,85	%
Hierro (Fe)	28,54	%
Oro (Au)	337,24	g/TM
Plata (Ag)	52,36	g/TM

La tabla IV-1, muestra los principales elementos que confieren refractariedad a un mineral. Los principales elementos que consumen una considerable cantidad de Cianuro en el Proceso de Cianuración de minerales auríferos son azufre (S), arsénico (As), cobre (Cu) y en menor grado el hierro

(Fe). Los efectos de estos elementos sobre la lixiviación se pueden deducir a partir de un análisis químico de los residuos finales.

B. Análisis granulométrico

Todo el concentrado fue sometido a una molienda en seco (45 min por batch) para poder obtener una mejor liberación de valores. El análisis granulométrico se muestra a continuación:

Tabla IV-2. Granulometría del concentrado molido

Malla	Retenido	Unidad
+ 120 Mesh	12,40	%
+ 140 Mesh	26,60	%
- 140 Mesh	61,00	%

La experiencia en el proceso de metalurgia de oro, recomienda que el tamaño máximo de una partícula de oro libre debiera ser menor de 147 micras (Malla -100) para que pueda ser disuelta con efectividad dentro de las 24 horas de lixiviación.

3.1.2. Experimentación

Se ha dicho que para que ocurra la disolución de oro con una solución de TU ácida, es imprescindible que previamente se lleve a cabo la formación de un subproducto catiónico (Disulfuro Formamidina) a partir de la oxidación de la TU. Para obtener este compuesto catiónico hay dos opciones: (1) Adición de un agente oxidante (H_2O_2 , $Fe_2(SO_4)_3$, $KMnO_4$, etc.), o, (2) Oxidación electroquímica. La metodología de esta Tesis contempla la segunda opción.

La oxidación electroquímica requiere conocer las características de la curva corriente – potencial (voltamperograma) de la Tiourea para poder determinar la magnitud de la FEM máxima necesaria para oxidar reversiblemente la Tiourea. En este sentido, el primer paso es obtener la curva voltamperométrica de oxidación. El segundo paso es oxidar electroquímicamente diferentes

cantidades de TU durante diversos periodos determinando la cantidad de FDS formado. El tercer paso es usar estas soluciones tratadas para lixiviar el concentrado aurífero y evaluar cuales son las condiciones óptimas de operación para obtener una solución de lixiviación que permita extraer más eficientemente el oro contenido en el mineral. El último paso es efectuar la electrodeposición considerando un consumo mínimo de reactivos.

A. Voltamperometría

El objetivo de esta prueba es determinar la máxima FEM que se debe aplicar a la celda electroquímica para efectuar la electro-oxidación reversible de la TU. Esta FEM queda determinada en el punto en que la corriente anódica alcanza su nivel máximo.

El reactor usado en esta prueba es mostrado en la fotografía de la figura IV-3 (Reactor 1), consta de 2 recipientes cilíndricos (anódico y catódico) unidos por un puente salino.

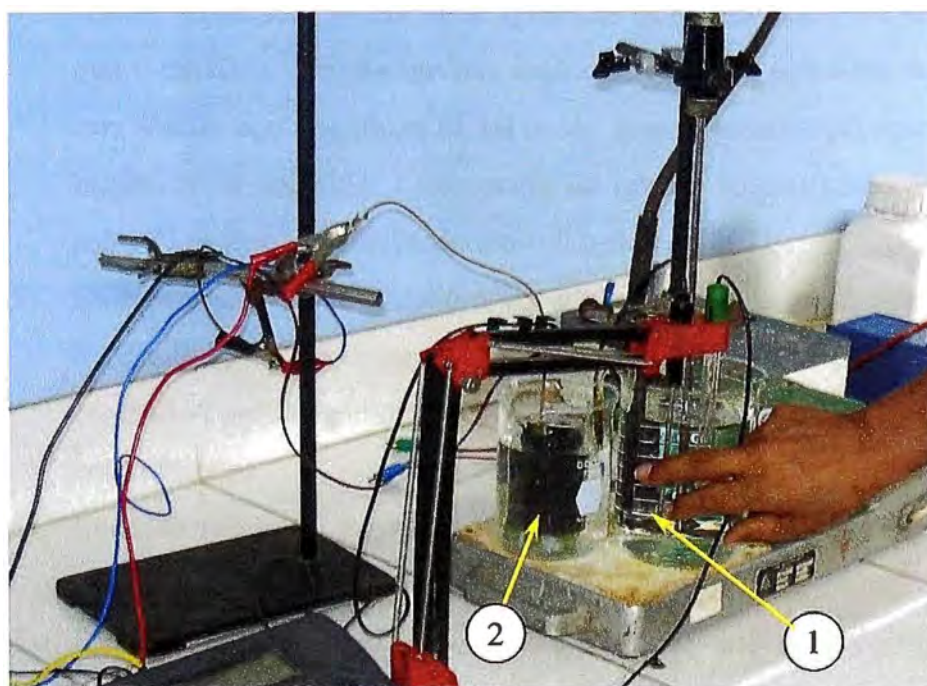


Figura IV-3. Reactor usado en las pruebas de voltamperometría (reactor 1). Celda catódica (izquierda) con electrodo tubular de grafito. Celda anódica (derecha) con electrodo de grafito en forma de varilla. Puede observarse la varilla de grafito en el interior del recipiente 1.

Para la construcción del reactor 1 se siguieron los siguientes pasos:

- 1) En un beaker de 1,2 L de capacidad (Recipiente 1), se diluyó 0,65 mL de H_2SO_4 (95%) en 0,5 L de agua des-ionizada, luego se agregó más agua destilada hasta completar 1 L de volumen de solución. El pH final medido fue 1,50. Luego se agregó 15,1003 g de Tiourea (99,34%) y se agitó hasta total disolución.
- 2) En otro beaker de 0,6 L (Recipiente 2), se preparó una solución acidulada constituida por 0,5 L de agua destilada y 0,15 mL de H_2SO_4 .
- 3) Se preparó una emulsión (gel) disolviendo 3 g de agar en 150 mL de una solución acuosa de KCl al 15% con calentamiento y agitación hasta emulsión transparente. Este gel aún caliente, se vertió a un tubo en forma de U para usarlo como puente salino entre los recipientes 1 y 2 que funcionaron como celda anódica y celda catódica, respectivamente.
- 4) Se introdujo un electrodo de grafito (usado en electro-erosión) de 0,9 cm de diámetro x 14 cm de longitud en el Recipiente 1, de tal modo que 9 cm de la varilla estuviera bajo el nivel de la solución. Se sujetó esta varilla con una pinza de tal modo que se mantuviera suspendida dentro de la solución. Esta varilla de grafito se usó como ánodo y sobre él se llevó a cabo la electro-oxidación de la TU.
- 5) En el recipiente 2, se introdujo, un tubo cilíndrico de grafito de 7,0 cm de longitud, 0,7 cm de espesor y 4,4 cm de diámetro externo el cual se conectó al polo negativo del rectificador de corriente. Este tubo sirvió como cátodo.
- 6) Cada electrodo se conectó al rectificador en sus respectivos bornes usando alambres de cobre.
- 7) Para la medición del potencial Redox se usó un electrodo de referencia Ag/AgCl en KCl 3,5 M marca Hanna modelo HI 5311.
- 8) Para la medición del pH se usó el electrodo simple de vidrio marca Hanna modelo HI 2110. Además se usó un pH-metro tipo lapicero como equipo auxiliar marca Hanna modelo pHep 5.

- 9) Para la medición del ORP de la Celda Electroquímica, se usó el electrodo simple de vidrio marca Hanna modelo HI 3133.
- 10) Las mediciones de pH y ORP se tomaron con un potenciómetro marca Hanna modelo HI 211.
- 11) Las mediciones de los potenciales de oxidación se realizaron con un Multitester digital, cuyos terminales fueron conectados al electrodo de referencia y al ánodo (electrodo de grafito). Del mismo modo, las mediciones de la intensidad de corriente anódica se tomó con un amperímetro digital.
- 12) La FEM aplicada por el rectificador de corriente, se graduó con la ayuda de un voltímetro digital.

Los gráficos IV-1 y IV-2 muestran las curvas experimentales de la corriente en función del potencial aplicado por la fuente y del potencial medido por el electrodo de Ag/AgCl, respectivamente. Los correspondientes datos experimentales de esta prueba son mostrados en la tabla IV-3.

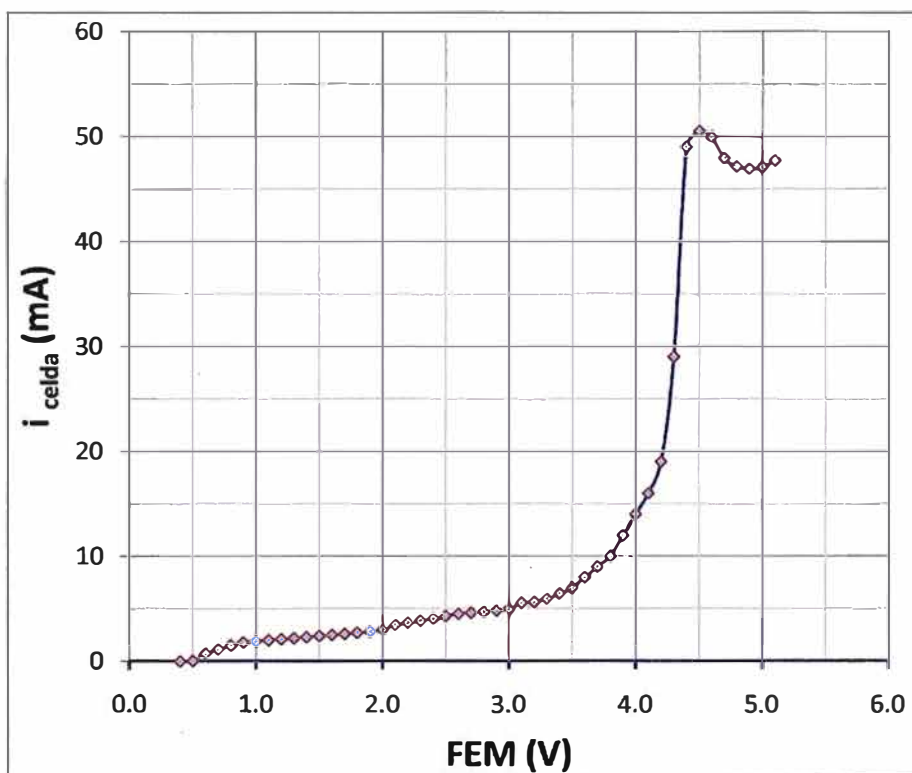


Gráfico IV-1. Corriente Anódica en función de FEM aplicada

Tabla IV-3. Voltamperometría de Tiourea. pH = 1,50, [TU]₀ = 15 g/L $E_{\text{Ag/AgCl}(3,5\text{M KCl}) \rightarrow \text{H}_2} = 205 \text{ mV}$ (Potencial del electrodo de AgCl respecto H₂)

FEM (V) Aplicado	$E_{\text{anod}}(\text{mV})$ Ref ^{do} (AgCl)	$E_{\text{anod}}(\text{mV})$ Ref ^{do} (H ₂)	$E_{\text{celda}}(\text{mV})$ Ref ^{do} (AgCl)	$E_{\text{celda}}(\text{mV})$ Ref ^{do} (H ₂)	i (mA) experim.
0,4	116,0	321,0	107,9	312,9	0,001
0,5	139,9	344,9	116,3	321,3	0,039
0,6	152,4	357,4	122,3	327,3	0,74
0,7	163,9	368,9	124,9	329,9	1,15
0,8	172,6	377,6	128,6	333,6	1,52
0,9	180,9	385,9	131,5	336,5	1,80
1,0	188,4	393,4	135,3	340,3	1,90
1,1	206,4	411,4	152,8	357,8	2,00
1,2	217,5	422,5	159,3	364,3	2,10
1,3	225,4	430,4	164,2	369,2	2,20
1,4	234,1	439,1	166,8	371,8	2,30
1,5	244,6	449,6	173,8	378,8	2,40
1,6	256,1	461,1	180,9	385,9	2,50
1,7	265,5	470,5	186,0	391,0	2,60
1,8	276,3	481,3	190,0	395,0	2,70
1,9	288,2	493,2	197,2	402,2	2,80
2,0	299,8	504,8	204,2	409,2	3,00
2,1	308,3	513,3	209,6	414,6	3,50
2,2	319,7	524,7	213,7	418,7	3,70
2,3	328,9	533,9	215,1	420,1	3,90
2,4	339,2	544,2	223,2	428,2	4,10
2,5	350,6	555,6	228,7	433,7	4,30
2,6	359,6	564,6	235,8	440,8	4,50
2,7	369,7	574,7	242,7	447,7	4,60
2,8	380,9	585,9	253,6	458,6	4,70
2,9	390,4	595,4	260,5	465,5	4,80
3,0	400,1	605,1	265,6	470,6	5,00
3,1	411,3	616,3	270,5	475,5	5,60
3,2	421,2	626,2	276,6	481,6	5,70
3,3	430,8	635,8	278,2	483,2	6,00
3,4	440,7	645,7	284,5	489,5	6,50
3,5	451,5	656,5	286,8	491,8	7,00
3,6	460,5	665,5	292,3	497,3	8,00
3,7	470,6	675,6	302,2	507,2	9,00
3,8	479,9	684,9	308,3	513,3	10,00
3,9	489,6	694,6	312,4	517,4	12,00
4,0	501,8	706,8	317,2	522,2	14,00
4,1	509,4	714,4	322,2	527,2	16,00
4,2	519,0	724,0	327,8	532,8	19,00
4,3	525,5	730,5	331,4	536,4	29,00
4,4	542,3	747,3	337,2	542,2	49,00
4,5	570,3	775,3	346,4	551,4	50,50
4,6	578,1	783,1	351,5	556,5	50,00
4,7	589,8	794,8	358,6	563,6	48,00
4,8	595,4	800,4	365,5	570,5	47,20
4,9	605,9	810,9	372,7	577,7	47,00
5,0	615,7	820,7	376,3	581,3	47,10
5,1	628,4	833,4	381,3	586,3	47,70

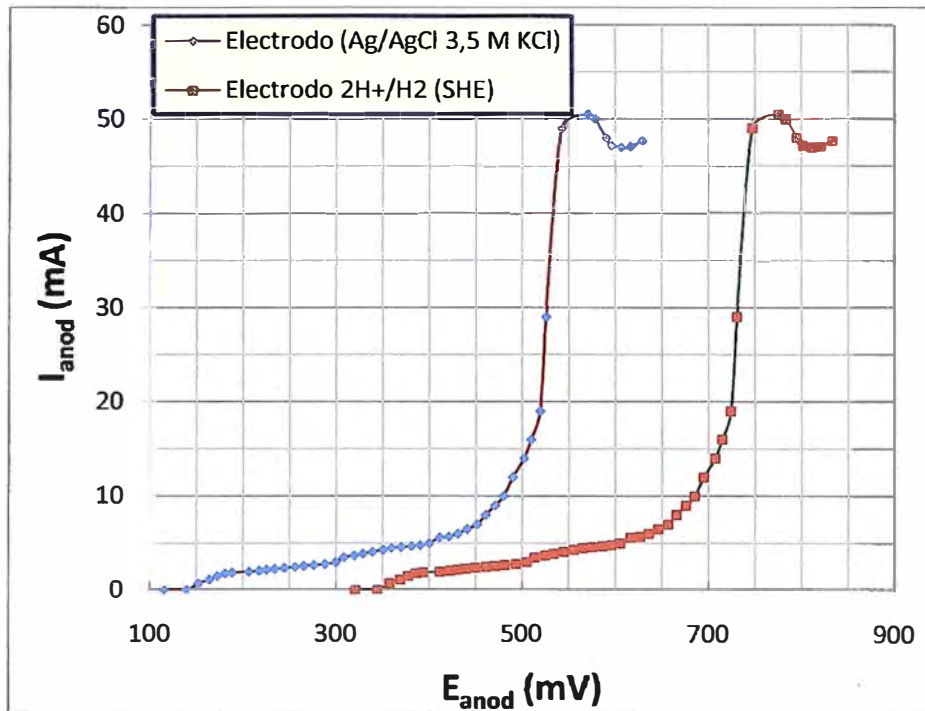


Gráfico IV-2. Corriente de Celda en función de Potencial Anódico

B. Electro-oxidación de Tiourea

Las reacciones electroquímicas son reacciones químicas heterogéneas que ocurren vía transferencia de carga a través de la interfase entre un electrodo y un electrolito. En el caso de una celda electroquímica, los procesos parciales se llevan a cabo independientemente. El cátodo es el lugar donde ocurre la reducción y el ánodo es el lugar de la oxidación, cada uno con su propio electrodo (interfase entre un conductor electrónico y un conductor iónico). De manera particular, en una celda de electrólisis se identifica a uno de los electrodos como “electrodo de trabajo” debido a que tiene un área constante y conocida y su potencial puede ser controlado por un potencióstato con respecto a un electrodo de referencia. El otro electrodo por lo tanto, se denomina contra electrodo y tiene una área superficial mucho mayor que el electrodo de trabajo de tal forma que el comportamiento del proceso electroquímico sea controlado por el paso de corriente a través del compartimiento que contiene el electrodo de trabajo. La figura IV-4 muestra la fotografía de las formas geométricas del ánodo y cátodo usados en esta prueba.

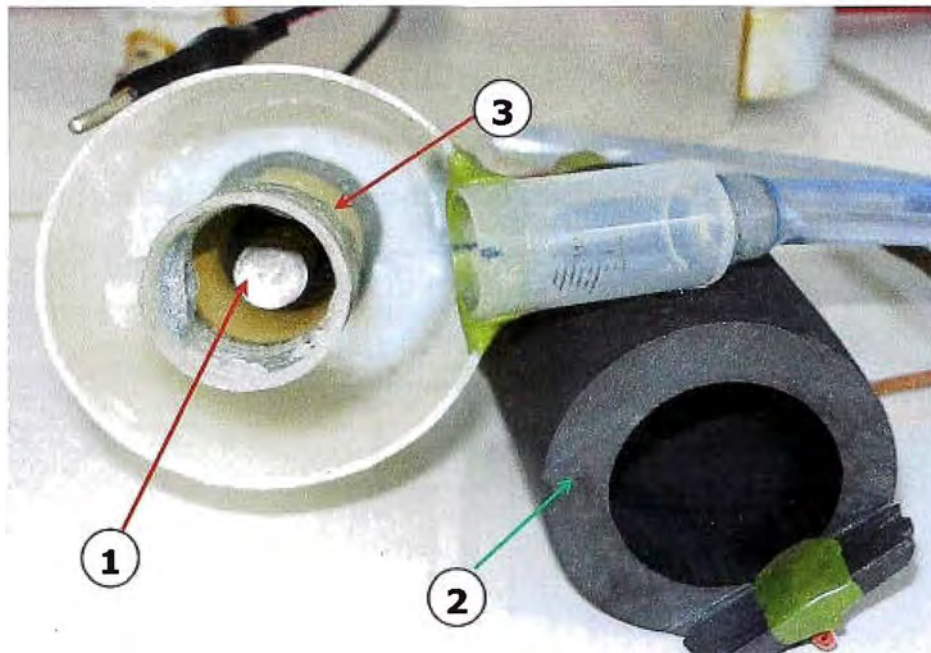


Figura IV-4.Partes del reactor electroquímico. (1) Anodo, en su superficie se oxida la tiourea; (2) Cátodo; (3) Membrana aniónica

En la fotografía de la figura IV-5 se muestra la ubicación de los electrodos en el interior del reactor electroquímico usado en la electro-oxidación de TU. El ánodo está ubicado en la parte central.



Figura IV-5.Estructura del reactor electroquímico

La figura IV-6, esquematiza el reactor donde se lleva a cabo la oxidación de TU a FDS. La oxidación se produce en el ánodo (electrodo de trabajo), por la pérdida de electrones hacia el electrodo. En el cátodo tiene lugar la reducción de H^+ mediante ganancia de electrones desde el electrodo.

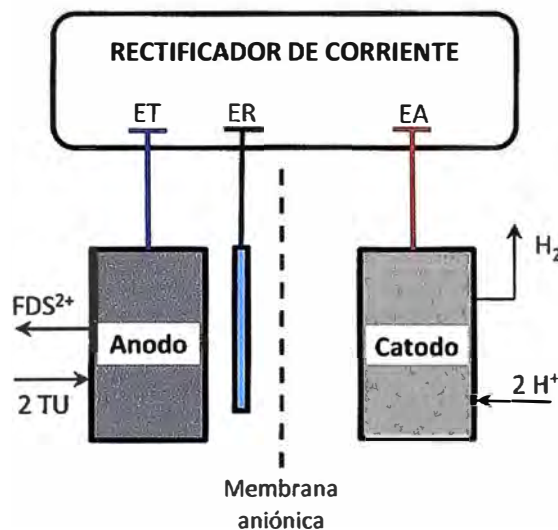


Figura IV-6. Esquema del reactor de oxidación de TU a FDS. ET: electrodo de trabajo (ánodo), ER: electrodo de referencia (Ag/AgCl KCl 3,5 M), EA: electrodo auxiliar (cátodo).

Por otra parte, se incorpora una membrana aniónica que sirve para dividir ánodo y cátodo (véase figuras IV-4 y IV-6), evitando la mezcla de los productos del cátodo y del ánodo (con objeto de mantener estabilidad química) y eliminando la posibilidad de cortos redox parásitos (es decir reacciones que involucran la reducción de una especie en el cátodo seguida de su oxidación en el ánodo). De esta manera se asegura una alta eficiencia de corriente para la reacción deseada. Para garantizar una buena performance y duración de las membranas, por recomendación del fabricante se les realizó un pre-tratamiento sumergiéndolos por 3 horas en una solución de H_2SO_4 a pH 1,5.

El reactor electroquímico es una celda de dos tubos concéntricos (véase figura IV-4) en la cual el ánodo se encuentra ubicado en la parte central y el cátodo en la parte periférica en forma concéntrica al ánodo. El electrolito y el reactivo son depositados en un tanque exterior (cuya capacidad es mucho mayor al del reactor) donde se agita continuamente y luego se bombea al reactor donde

se produce la oxidación de la Tiourea en el compartimento anódico sobre la superficie de la varilla de grafito (véase figura IV-7). El reactor opera continuamente con recirculación. El proceso de oxidación y recirculación se mantiene hasta obtener una solución con la proporción TU/FDS deseada la cual será usada en la lixiviación.

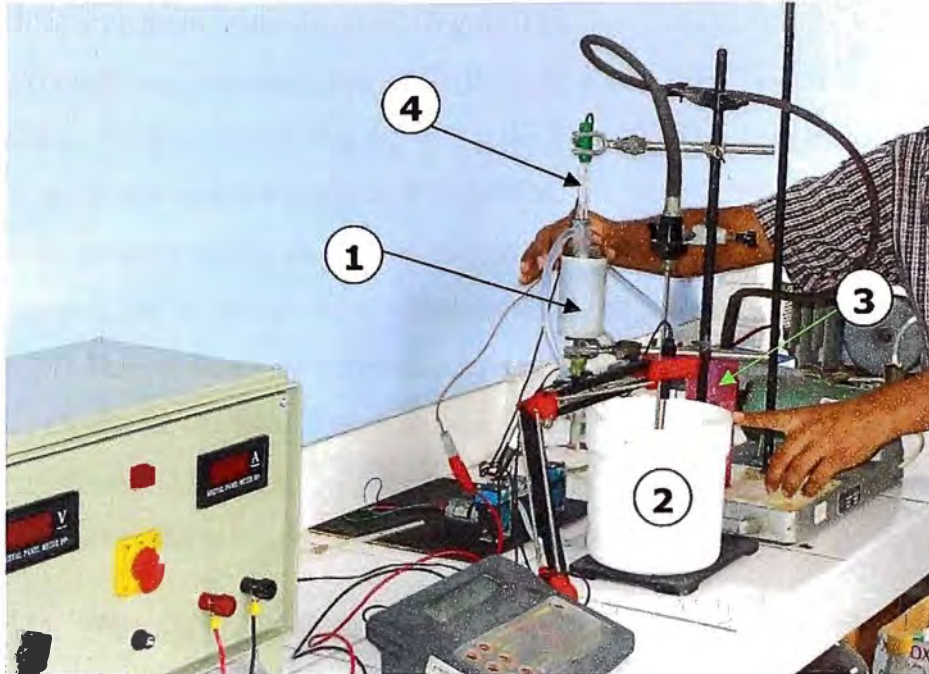


Figura IV-7. Circuito de Electro-oxidación de Tiourea. (1) reactor electroquímico de flujo, (2) Tanque de agitación de la solución TU/FDS, (3) contenedor del cátodo, (4) electrodo de referencia Ag/AgCl.

Las ventajas de utilizar estos tipos de reactores son las siguientes:

- La capacidad del electrolito se aumenta considerablemente.
- Se puede corregir el pH y la composición del electrolito soporte mediante adiciones.
- Se puede llevar a cabo convenientemente la preparación y mezcla de reactivos en el depósito.
- El tanque también puede actuar como desgasificador del electrolito, incluso como un separador sólido-líquido.
- El circuito de flujo o el tanque pueden ser equipados con un intercambiador de calor para controlar la temperatura.

Como consecuencia de la poca precisión de la bureta usada (0,02 mL), se tomaron volúmenes relativamente altos de muestra para obtener gastos apreciables de solución titulante. El procedimiento fue de la siguiente manera:

- 1). El tanque de agitación es un recipiente de 3,2 L.(véase figura IV-7).
- 2). Se preparó una solución de TU con aproximadamente 3 L de agua destilada a pH 1,52 y un peso bruto de 45,4216 g de TU.
- 3). Se preparó una solución con 0,1010 g de KIO_3 (99,7%) en 1 L de agua destilada. Se estandarizó con 0,5032 g de TU (99,34%) y se encontró que el KIO_3 tenía una concentración de 0,00048 M.
- 4). Para la determinación de TU se siguió el método analítico indicado en el Anexo A-I, por lo que se tomó alícuotas de 20 mL, de los cuales se usó 10 mL para TU libre y luego de calculado este, se añadió los otros 10 mL restantes para calcular la TU total. Las muestras se tomaron cada 15 min y la prueba se realizó durante 165 min.
- 5). La concentración inicial de TU calculada fue de 15,0406 g/L.

Los datos experimentales obtenidos en la prueba de electro-oxidación de TU se muestra en la tabla IV-4.

Condiciones de operación: pH = 1,52, FEM = 4,5 V

Tabla IV-4. Oxidación TU

t_{oxid} (min)	Vsol (ml)	Gasto $_{\text{KIO}_3}$ (ml)	
		TU _L	TU _T
0	3 000	0,68	1,36
15	2 980	0,66	1,36
30	2 960	0,64	1,36
45	2 940	0,62	1,36
60	2 920	0,60	1,36
75	2 900	0,57	1,36
90	2 880	0,56	1,36
105	2 860	0,54	1,35
120	2 840	0,51	1,35
135	2 820	0,50	1,35
150	2 800	0,48	1,35
165	2 780	0,46	1,35

La diferencia entre los valores de TU total y TU libre representa la concentración de FDS formado. El gráfico IV-3 muestra las concentraciones de TU y FDS calculadas durante la prueba de electro-oxidación realizada en el circuito electroquímico mostrado en la figura IV-7.

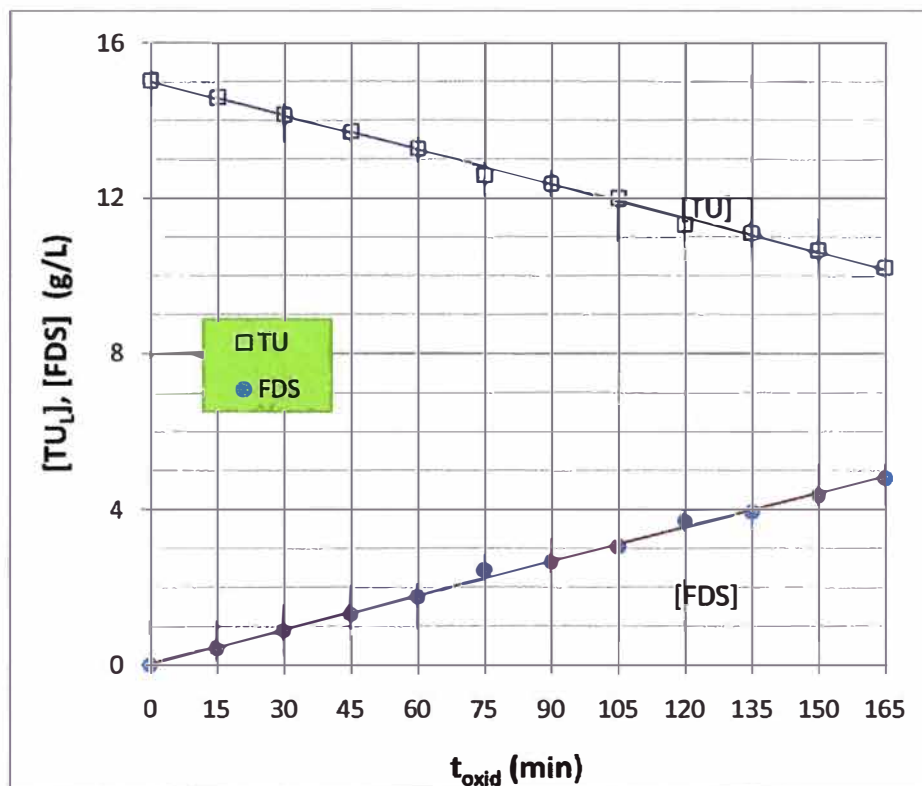


Gráfico IV-3. Conversión de TU a FDS. $PM_{TU} = 76,12$ g/mol, $PM_{KIO_3} = 214$ g/mol, $PM_{FDS} = 152,24$ g/mol.

Para determinar si el grado de conversión depende de la concentración inicial de la sustancia reactante, se realizaron tres pruebas de electro-oxidación durante 2 h con diferentes cantidades de TU (véase Tabla IV-5). Al final de cada experimento se tomó una muestra de cada prueba para determinar la concentración de TU libre y TU total que permiten la determinación del grado de conversión de cada prueba.

Tabla IV-5. Conversión en función del peso inicial de TU.

Prueba	$W_{TU\text{ bruto}}$ (g)	$W_{TU\text{ neto}}$ (g)	V_{sol} (mL)	$[TU_T]_i$ (g/L)	Tiempo Oxid	$Gasto_{KIO_3}$ (ml)	
						TU_L	TU_T
1	20,1385	20,0056	2 000	10,0028	120 min	0,34	0,90
2	45,4216	45,1218	3 000	15,0406	120 min	0,51	1,35
3	60,4005	60,0019	3 000	20,0006	120 min	0,68	1,80

C. Lixiviación

Para la oxidación de TU se usó el mismo equipo en el que se realizó la prueba B (véase figura IV-7), pero la etapa de lixiviación se llevó a cabo en otro recipiente de 5,0 L mostrado a continuación en la figura IV-8.



Figura IV-8. Reactor de lixiviación para determinación de parámetros óptimos de operación.

Por cuestiones prácticas, y con la finalidad de simplificar la parte experimental, el método operatorio para la lixiviación del concentrado aurífero es el siguiente:

- Pre-lixiviación con una solución de ácido sulfúrico al 0,5% con el fin de eliminar todos los elementos y/o compuestos que consumen ácido.
- Filtración de la pulpa y lavado de los sólidos con agua des-ionizada hasta pH neutro.
- Lixiviación del concentrado con la solución de TU electro-oxidada.

Los dos primeros pasos permiten la lixiviación a pH constante durante todo el proceso por lo que no tiene sentido estudiar el efecto de la concentración inicial

de ácido en la Tioureación de cada muestra de concentrado ensayada. La relación sólido/líquido para todas las pruebas fue 1:2.

C.1. Estudio de parámetros operativos

Suponiendo que la velocidad inicial de disolución de oro está controlada por reacción química y que sigue el modelo de la esfera decreciente de una reacción sólido-líquido⁽¹⁷⁾ (véase Anexo III), se realizaron pruebas de lixiviación con diferentes concentraciones iniciales de TU y FDS, así como de pH de la solución lixivante para determinar el efecto sobre la disolución de oro.

1) Influencia de la concentración inicial de Tiourea

Para determinar el efecto de la concentración inicial de TU libre sobre la disolución de oro se efectuaron tres pruebas de lixiviación con soluciones de similar concentración de FDS, obtenidas por electro-oxidación de cantidades diferentes de TU disuelta. Los datos experimentales se muestran en la tabla IV-6. Las concentraciones de oro fueron obtenidas por absorción atómica. Para la determinación de la concentración inicial de TU libre se tomó 4 mL de solución.

Las condiciones de operación son:

$$\text{pH} = 1,51$$

$$V_{\text{sol}} = 3\,004 \text{ mL}$$

$$\text{Peso mineral} = 1,5 \text{ kg,}$$

$$W_{\text{Au}} = 0,50586 \text{ g}$$

$$V \text{ solución para análisis de Au} = 5 \text{ mL}$$

Tabla IV-6. Extracción de Au en función de $[TU_L]_0$

Prueba		1	2	3
$[TU_T]_i$ (g / L)		13,0009	15,0005	17,0007
C_{TU}^0 (mol / L)		0,1279	0,1541	0,1804
C_{FDS}^0 (mol / L)		0,0215	0,0215	0,0215
t_{Lix} (min)	V_{sol} (mL)	Concentración de Au en Solución		
		(ppm)	(ppm)	(ppm)
0	3 000	0,00	0,00	0,00
60	2 995	14,38	17,35	19,94
120	2 990	28,66	33,82	37,35
180	2 985	39,47	46,73	57,03
240	2 980	53,86	63,53	70,21
300	2 975	65,14	76,59	86,32
360	2 970	74,81	86,85	99,28

Las correspondientes curvas experimentales se muestran en el gráfico IV-4 donde se compara con las curvas ideales obtenidas por estequiometria.

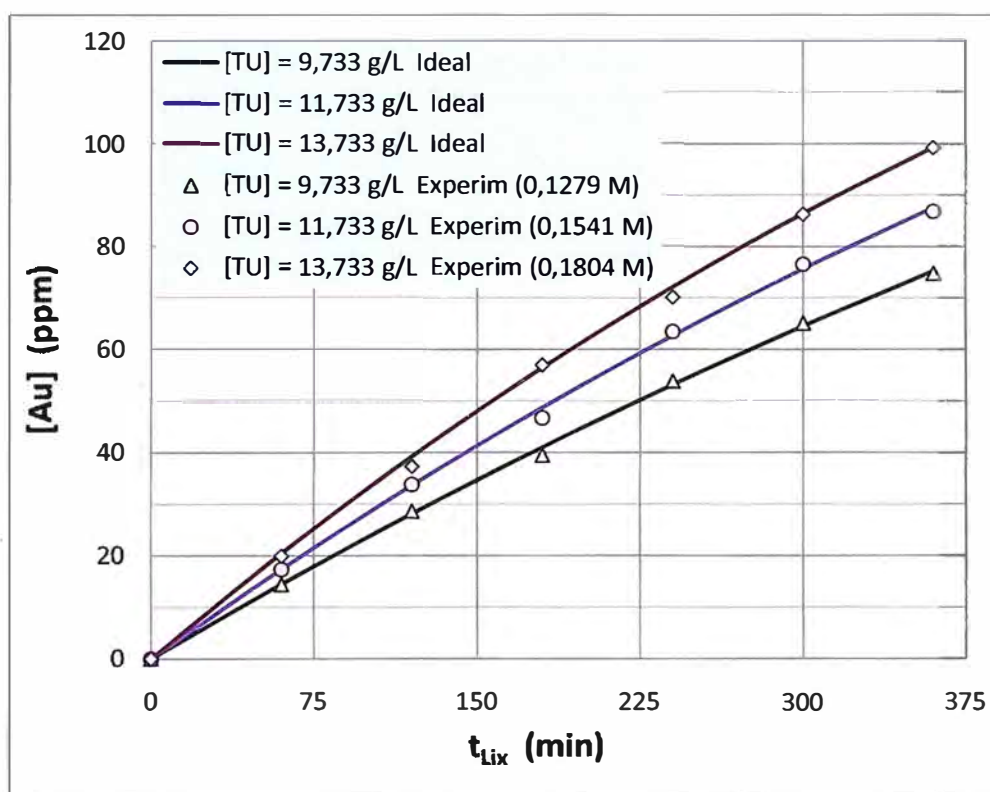


Gráfico IV-4. Concentración de Au en solución con FDS constante. $[FDS]_0 = 3,268$ g/L (0,0215 M), pH = 1,51.

Para determinar el orden de reacción de la cinética de disolución de oro, se tomó como referencia 1 h de reacción al cabo del cual se determinó la concentración de Au en solución respecto a la concentración inicial de Tiourea libre. Los datos experimentales se muestran en la tabla IV-7.

Tabla IV-7. Tasa inicial de disolución de Au en función de $[TU_L]_0$. $[FDS]_0 = cte. = 3,268$ g/L.

Prueba	W_{TU} bruto (g)	W_{TU} neto (g)	$[TU_T]_i$ (g/L)	t_{oxid} (min)	$[TU_L]_0$ (g/L)	[Au] (ppm)
1	39,3142	39,0547	13,0009	129,23	9,733	14,38
2	42,3379	42,0585	14,0008	120,00	10,733	15,87
3	45,3608	45,0614	15,0005	112,00	11,733	17,35
4	48,3857	48,0664	16,0008	105,00	12,733	18,75
5	51,4095	51,0702	17,0007	98,82	13,733	19,94

El gráfico IV-5 muestra la tendencia lineal de las concentraciones de Au en función de las concentraciones iniciales de TU libre al cabo de 1 h de lixiviación indicadas en la tabla IV-7.

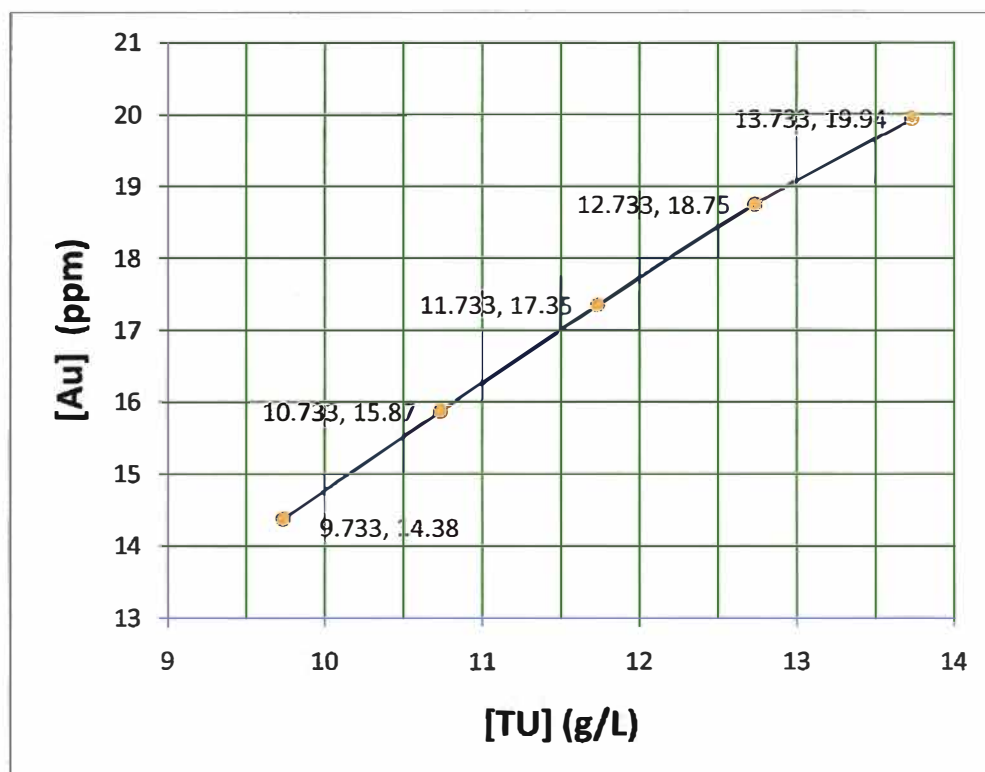


Gráfico IV-5. Concentración de Au en una hora de lixiviación para diferentes concentraciones iniciales de TU libre.

2) Influencia de la concentración inicial de Disulfuro Formamidina

Se efectuó la electrólisis de 3 soluciones preparadas con diferentes cantidades de TU de tal modo que al final de la electro-oxidación se obtuvo similares concentraciones de TU libre y diferentes concentraciones de FDS. Estas soluciones se usaron para lixiviar muestras de concentrado aurífero y determinar la influencia de la concentración de FDS sobre la disolución de oro. Los datos experimentales se muestran en la tabla IV-8. Las concentraciones de TU y FDS al inicio de la lixiviación se determinó titulando 4 mL de solución de TU con KIO_3 .

Las condiciones de operación son:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 1,52 & V_{\text{sol}} &= 3\,004 \text{ mL} \\ \text{Peso mineral} &= 1,5 \text{ kg} & W_{\text{Au}} &= 0,50586 \text{ g} \\ V \text{ solución para análisis de Au} &= 5 \text{ mL} \end{aligned}$$

Tabla IV-8. Extracción de Au en función de $[FDS]_0$

Prueba		1	2	3
$[TU_T]_i$ (g / L)		13,0034	15,0005	16,9999
C_{TU}^0 (mol/L)		0,1452	0,1452	0,1452
C_{FDS}^0 (mol/L)		0,0128	0,0259	0,0391
t_{Lix} (min)	Vsol (mL)	Concentración de Au en Solución		
		(ppm)	(ppm)	(ppm)
0	3 000	0,00	0,00	0,00
60	2 995	11,85	17,68	21,93
120	2 990	23,78	34,02	40,82
180	2 985	33,83	47,24	56,78
240	2 980	45,41	63,41	74,62
300	2 975	54,05	76,39	88,06
360	2 970	63,45	88,51	102,55

El gráfico IV-6 muestra los puntos experimentales obtenidos a partir de las concentraciones de Au en solución en función del tiempo de lixiviación para las diferentes concentraciones iniciales de FDS. Además se muestran las curvas ideales obtenidas por estequiometría.

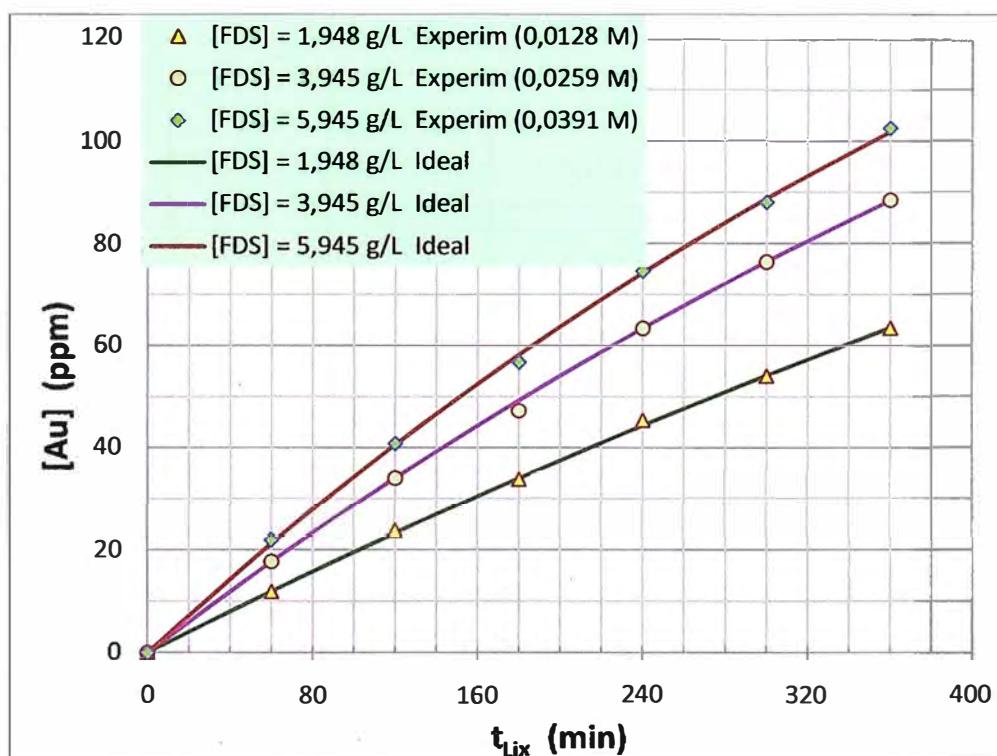


Gráfico IV-6. Extracción de Au con TU constante. $[TU_L]_0 = 11,055$ g/L (0,1452 M), pH = 1,52.

El orden de reacción de la cinética de disolución de oro respecto a la concentración de FDS se determina tomando en consideración las concentraciones de Au al cabo de 1 h de lixiviación respecto a las concentraciones iniciales de FDS. La tabla IV-9 muestra los datos obtenidos para el cálculo del orden de reacción respecto a [FDS].

Tabla IV-9. Tasa inicial de disolución de Au en función de [FDS]₀. [TU_L]₀ = cte. = 11,055 g/L.

Prueba	W _{TU} bruto (g)	W _{TU} neto (g)	[TU _T] _i (g/L)	t _{oxid} (min)	[FDS] ₀ (g/L)	[Au] (ppm)
1	39,3217	39,0622	13,0034	77,02	1,948	11,85
2	42,3419	42,0624	14,0021	108,20	2,947	15,22
3	45,3608	45,0614	15,0005	135,22	3,945	17,68
4	48,3904	48,0710	16,0023	158,95	4,947	19,89
5	51,4069	51,0676	16,9999	179,80	5,945	21,93

El gráfico IV-7 muestra los puntos experimentales obtenidos a partir de las concentraciones de Au para 1 h de lixiviación y la concentración inicial de FDS de las diferentes soluciones lixiviantes usadas para este estudio.

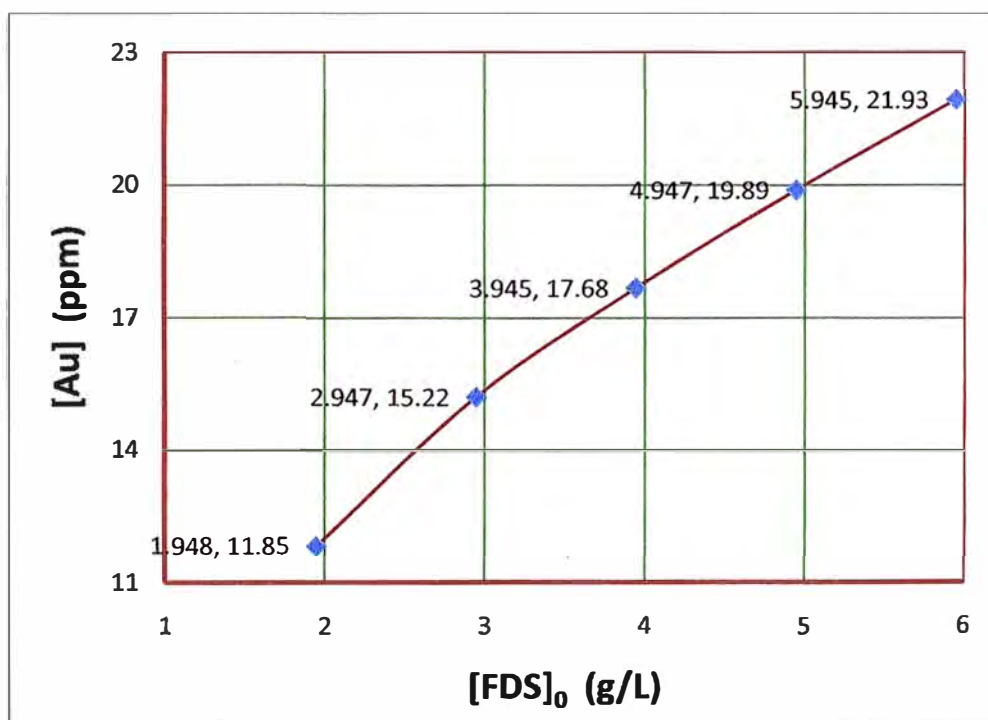


Gráfico IV-7. Concentración de Au en una hora de lixiviación para diferentes concentraciones iniciales de FDS.

3) Lixiviación con soluciones de diferente concentración de TU y FDS.

Para tener una mayor comprensión de los efectos que tienen las concentraciones de TU y FDS sobre el porcentaje de extracción de oro, además de los dos casos anteriores (lixiviación con [TU] variable y [FDS] constante y, lixiviación con [FDS] variable y [TU] constante) es preciso estudiar el comportamiento del proceso con soluciones lixiviantes que tengan diferentes concentraciones tanto de TU como de FDS en el inicio de la lixiviación.

Para obtener las soluciones de lixiviación con las características descritas líneas arriba, se procede a electro-oxidar cantidades diferentes de TU disuelta hasta obtener los mismos grados de conversión (que depende solo del tiempo de electro-oxidación como se muestra en las tablas IV-20 y IV-21) y como resultado se obtienen soluciones diluyentes con diferentes concentraciones de TU y FDS aptos para el tratamiento de los concentrados auríferos.

La tabla IV-10 muestra las concentraciones de Au en función del tiempo de lixiviación con tres soluciones de diferentes .concentraciones de TU y FDS.

Las condiciones de operación son:

pH = 1,52 $t_{\text{oxid}} = 2,5 \text{ h}$
 Peso mineral = 1,5 kg $W_{\text{Au}} = 0,50586 \text{ g}$
 Vsol = 3 004 mL
 Volumen de solución para determinación de Au = 5 mL
 Volumen de solución para determinación de TU = 4 mL

Tabla IV-10. Concentración de Au en solución en función del tiempo de lixiviación para soluciones lixiviantes con concentraciones iniciales diferentes de TU y FDS.

PRUEBA		1			2			3		
[TU] _o (g/L)		7,083			10,624			14,166		
[FDS] _o (g/L)		2,918			4,376			5,835		
t_{Lix} (min)	Vsol (mL)	Gasto _{KIO₃} (mL)		[Au]	Gasto _{KIO₃} (mL)		[Au]	Gasto _{KIO₃} (mL)		[Au]
		TU _L	TU _T	(ppm)	TU _L	TU _T	(ppm)	TU _L	TU _T	(ppm)
0	3 000	0,13	0,18	0,00	0,19	0,27	0,00	0,26	0,36	0,00
60	2 991	0,13	0,18	9,53	0,19	0,27	18,75	0,26	0,36	26,34
120	2 982	0,13	0,18	19,17	0,19	0,27	35,16	0,26	0,36	48,93
180	2 973	0,13	0,18	26,06	0,18	0,26	53,29	0,25	0,35	71,92
240	2 964	0,12	0,17	37,28	0,18	0,26	67,17	0,25	0,35	89,46
300	2 955	0,12	0,17	44,05	0,18	0,26	79,86	0,25	0,35	105,69
360	2 946	0,12	0,17	52,62	0,18	0,26	93,40	0,25	0,35	119,06

El gráfico IV-8 muestra las curvas experimentales obtenidas a partir de los datos de lixiviación de oro con soluciones de diferentes concentraciones de TU y FDS mostrados en la tabla IV-10.

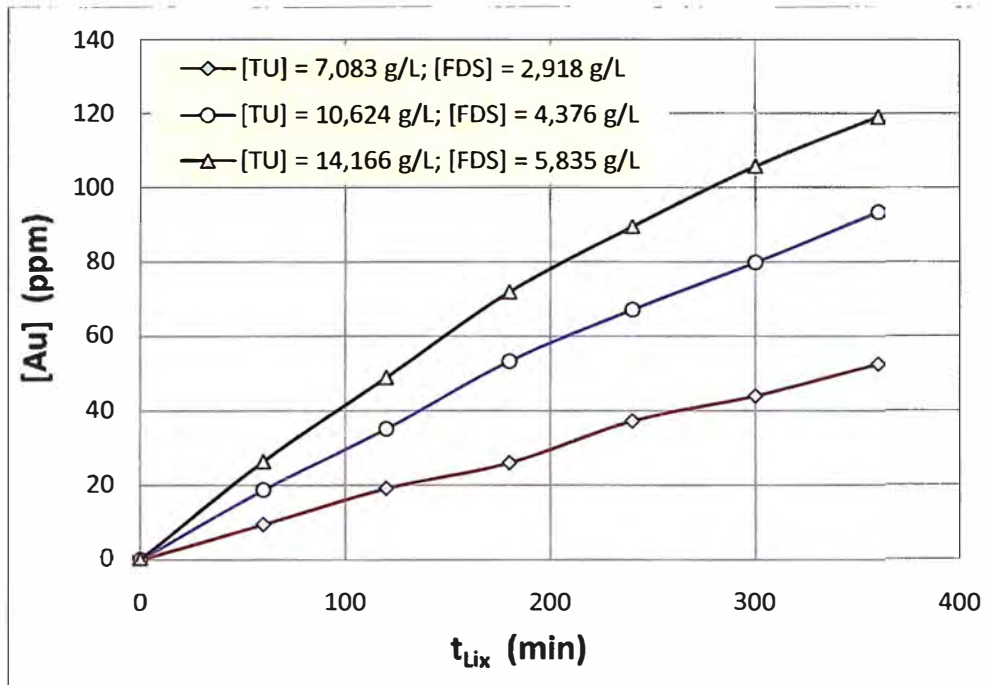


Gráfico IV-8. Efecto de $[TU]_0$ y $[FDS]_0$ sobre la lixiviación de Au

4) Orden global de reacción

Para determinar el orden global de reacción se puede usar los datos de las tablas IV-7 y II-9. Sin embargo, es necesario conocer las velocidades iniciales de disolución de oro con soluciones de diferentes concentraciones de TU y FDS. Por lo tanto, considerando los datos mostrados en la tabla IV-10, se puede obtener las concentraciones de Au en función de las concentraciones iniciales de TU y FDS al cabo de 1 h de lixiviación que son mostradas en la tabla IV-11 presentada a continuación

Tabla IV-11. Tasa inicial de disolución de Au en función de $[TU]$ con igual conversión.

Prueba	$W_{TU \text{ bruto}}$ (g)	$[TU]_i$ (g/L)	$[TU]_0$ (g/L)	$[FDS]_0$ (g/L)	$[Au]$ (ppm)
1	30,2412	10,0005	7,083	2,918	9,53
2	45,3603	15,0003	10,624	4,376	18,75
3	60,4815	20,0008	14,166	5,835	26,34

En la tabla IV-12, se muestra una síntesis de las concentraciones másicas de Au en función de las concentraciones iniciales de TU y FDS al cabo de 1 h de lixiviación obtenidas a partir de las tablas IV-7, IV-9 y IV-11.

Condiciones de operación:

FEM = 4,5 Voltios

Radio sólido/liquido = $\frac{1}{2}$

Velocidad de agitación = cte.

$t_{Lix} = 1$ h

Tabla IV-12. Efecto de diferentes $[TU_L]_0$ y $[FDS]_0$ sobre la disolución de Au.

t_{oxid} (min)	W_{TU} bruto (g)	$[TU_L]_0$ (g/L)	$[FDS]_0$ (g/L)	C_{wAu} (ppm)
150,00	30,2412	7,083	2,918	9,53
150,00	45,3603	10,624	4,376	18,75
150,00	60,4815	14,166	5,835	26,34
77,02	39,3217	11,055	1,948	11,85
108,20	42,3419	11,055	2,947	15,22
135,22	45,3608	11,055	3,945	17,68
158,95	48,3904	11,055	4,947	19,89
179,80	51,4069	11,055	5,945	21,93
129,23	39,3142	9,733	3,268	14,38
120,00	42,3379	10,733	3,268	15,87
112,00	45,3608	11,733	3,268	17,35
105,00	48,3857	12,733	3,268	18,75
98,82	51,4095	13,733	3,268	19,94

5) Influencia del pH de la solución

Tomando en cuenta los datos de la tabla IV-10 (Prueba 2), se realizaron dos pruebas adicionales con pH 3 y 4,51 para determinar el efecto del pH de solución lixivante sobre la disolución de oro. Las cantidades de TU disueltas en cada prueba, se muestran en la tabla IV-13 y los datos de concentración de Au en función del tiempo de lixiviación se muestra en la tabla IV-14.

Las condiciones de operación son:

$V_{sol} = 3\ 004$ mL

$t_{oxid} = 150$ min

Volumen de solución para análisis de Au = 5 mL

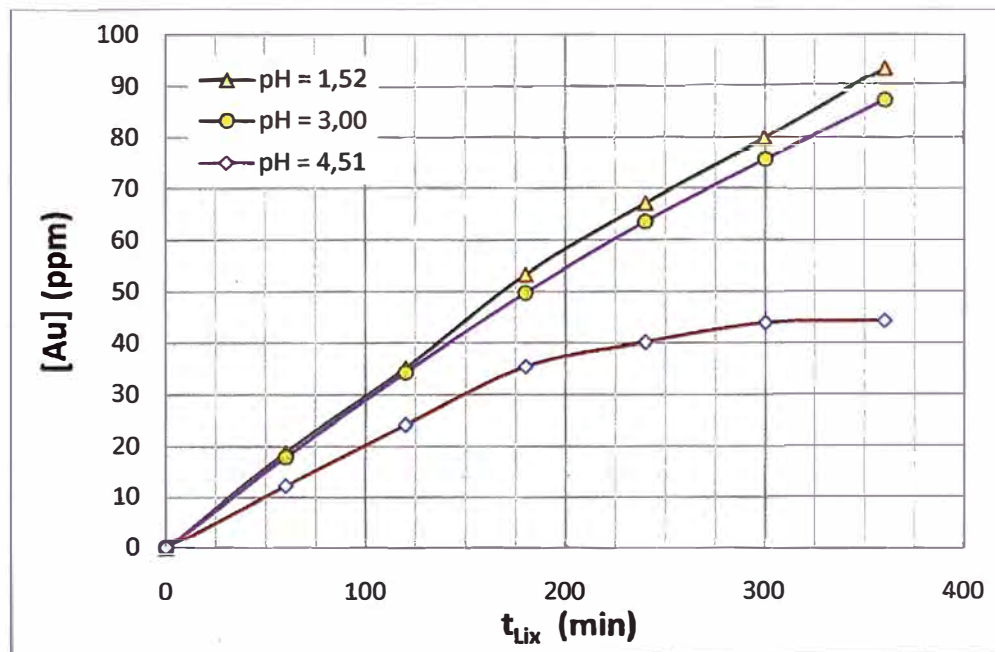
Tabla IV-13. Masa de TU en cada prueba de pH.

Prueba	pH	$W_{TU \text{ bruto}}$ (g)	$W_{TU \text{ neto}}$ (g)	$[TU]_i$ (g / L)	C_{iTU} (mol/L)
1	1,52	45,3603	45,0609	15,0003	0,1971
2	3,00	45,3614	45,0620	15,0007	0,1971
3	4,51	45,3608	45,0614	15,0005	0,1971

Tabla IV-14. Efecto del pH de solución lixiviante sobre la disolución de oro.

Prueba		1	2	3
pH		1,52	3,00	4,51
t_{Lix} (min)	Vsol (mL)	Concentración de Au en Solución		
		(ppm)	(ppm)	(ppm)
0	3 000	0,00	0,00	0,00
60	2 995	18,75	17,85	12,28
120	2 990	35,16	34,32	24,15
180	2 985	53,29	49,74	35,46
240	2 980	67,17	63,58	40,20
300	2 975	79,86	75,64	43,92
360	2 970	93,40	87,25	44,28

El gráfico IV-9 muestra las concentraciones de Au en función del tiempo de lixiviación con soluciones de diferente valor de pH.

**Gráfico IV-9.** Efecto del pH sobre la disolución de Au.

$$[TU_L]_0 = 10,624 \text{ g/L}, [FDS]_0 = 4,376 \text{ g/L}.$$

C.2. Lixiviación con parámetros óptimos por tiempos prolongados

Para determinar el comportamiento del proceso en condiciones óptimas, es preciso realizar la prueba considerando mayores tiempos de lixiviación. Debido a la naturaleza de la prueba, ésta se llevó a cabo en un laboratorio externo usando un recipiente de acero inoxidable de 8,5 L de capacidad tal como se muestra en la figura IV-9.

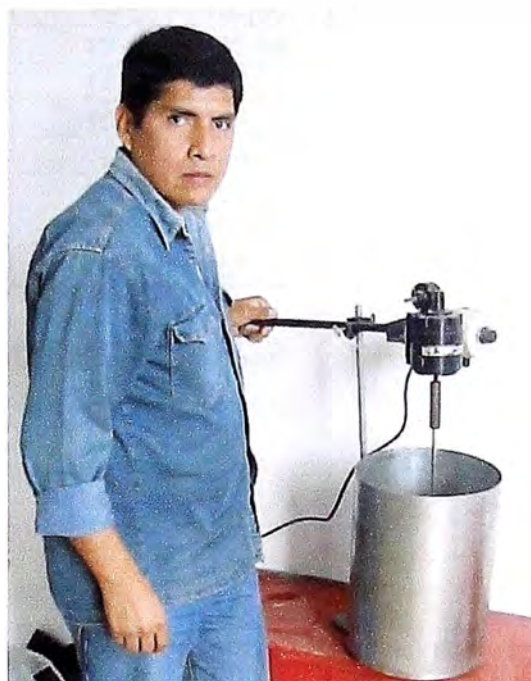


Figura IV-9. Reactor de acero inoxidable de 8,5 L de capacidad usado para la prueba de lixiviación con parámetros óptimos de operación por tiempos prolongados.

Las condiciones globales de operación son:

$$\text{pH} = 1,5$$

$$V_{\text{sol}} = 4 \text{ L}$$

$$t_{\text{oxid}} = 150 \text{ min}$$

$$X_{\text{TU}} = 0,292$$

$$\text{Peso neto disuelto de TU} = 60,0823 \text{ g}$$

$$[\text{TU}_T] = 15,0206 \text{ g/L}$$

$$[\text{TU}_L]_0 = 10,6383 \text{ g/L}$$

$$[\text{FDS}]_0 = 4,3823 \text{ g/L}$$

$$\text{Ley Au} = 337,24 \text{ g Au / TM mineral}$$

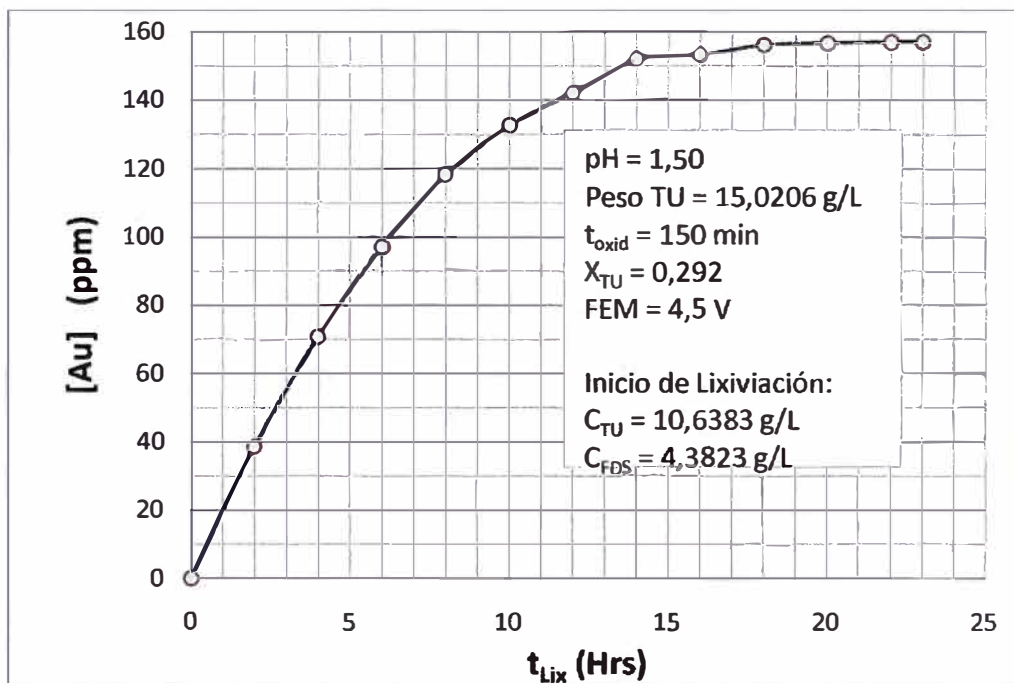
$$\text{Peso de mineral} = 2 \text{ kg.}$$

Las concentraciones de Au en solución en función del tiempo de lixiviación con parámetros óptimos de operación se muestran en la tabla IV-15.

Tabla IV-15. Disolución de Au con TU

Tiempo (h)	Au (ppm)	Vsol (mL)
0	0,00	4 000
2	38,55	3 995
4	70,68	3 990
6	97,08	3 985
8	118,25	3 980
10	132,80	3 975
12	142,16	3 970
14	152,05	3 965
16	153,32	3 960
18	156,21	3 955
20	156,76	3 950
22	157,05	3 945
23	157,07	3 940

El gráfico IV-10 muestra la curva de lixiviación de oro con parámetros óptimos de operación.

**Gráfico IV-10.** [Au] en lixiviación por tiempos prolongados.

D. Electro-deposición

Se lleva a cabo en una celda de Electrodialisis de tres compartimentos separados por membranas de intercambio iónico (véase figura IV-10).

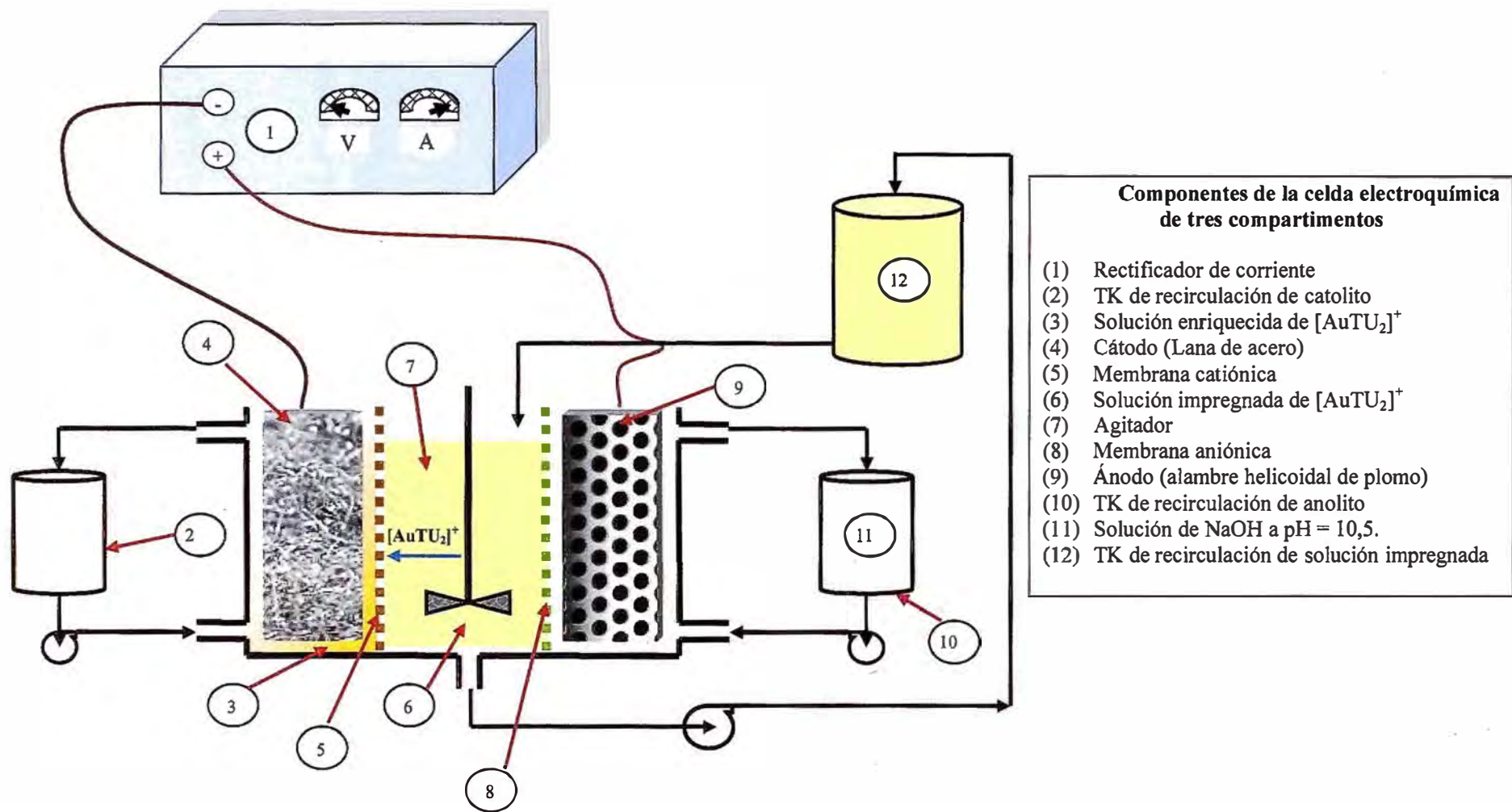


Figura IV-10. Representación esquemática del circuito de electrodiálisis usado para llevar a cabo la electrodeposición de Au desde una solución impregnada de tioureación.

Para el uso de la celda descrita en el esquema de la figura IV-10, se tomó en cuenta las recomendaciones dadas por Juárez y Dutra⁽¹⁵⁾ se efectuó la electrodeposición desde la solución filtrada obtenida en la prueba final con valores de potencial catódico cercano a $-0,18$ V, el cual permanentemente se mantuvo bajo inspección.

En el compartimento anódico se colocó un alambre de plomo de de 4 mm de diámetro enrollado en forma helicoidal (véase figura IV-11). El anolito consiste en una solución acidulada de H_2SO_4 ($pH = 2$). Como soporte del cátodo se usó una jeringa de 10 mL alrededor del cual se envolvió la lana de acero usada como electrodo.

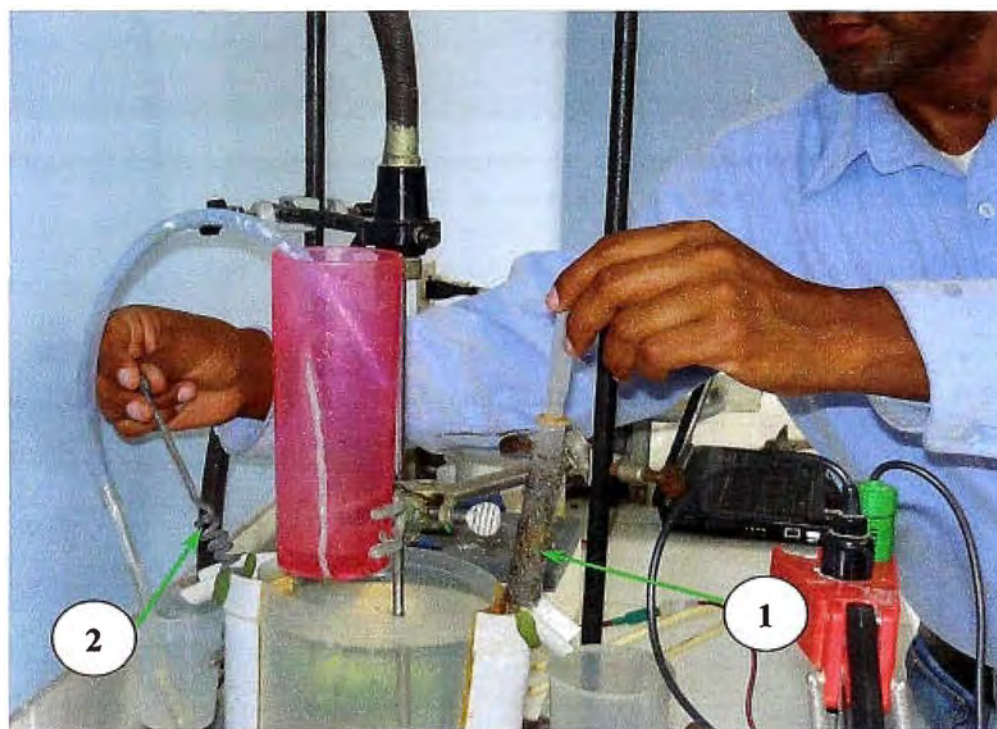


Figura IV-11. Circuito de electrodeposición. Instalación de los electrodos en los compartimentos electrolíticos. (1) Lana de acero (cátodo). (2) Alambre de plomo (anodo).

Tanto el catolito como el anolito se mantienen en permanente recirculación por sus respectivos circuitos y están separadas de la solución impregnada por las membranas correspondientes (véase figuras IV-10 y IV-12). Se establece una velocidad de agitación mínima en el compartimento central de tal modo que no interfiera en la migración de los iones hacia la interfase membrana-solución.

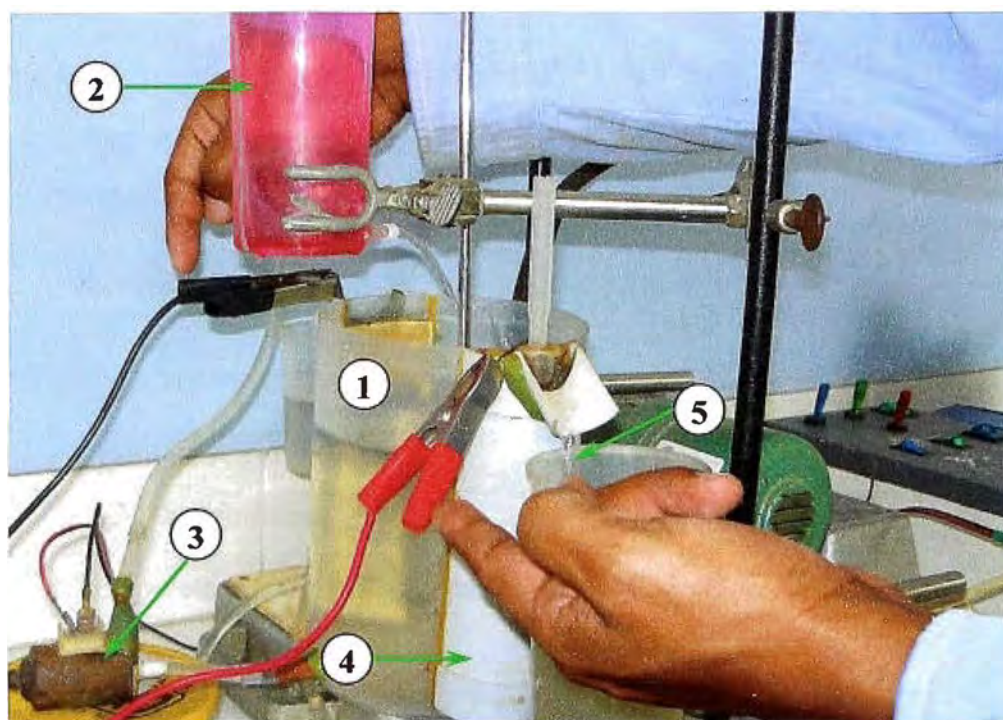


Figura IV-12. Circuito de electrodeposición en funcionamiento. (1) Tanque de homogenización de solución impregnada, (2) Recipiente de recirculación de solución impregnada, (3) Bomba de recirculación de solución impregnada. (4) Compartimento catódico y (5) catolito en recirculación.

Las características de las membranas de intercambio iónico IONAC publicadas por el fabricante están descritas en el siguiente cuadro.

Tipo de Membrana	Catiónica	Aniónica
Espesor (mils). 1 mil = 0,00254 cm	15	16
Capacidad de Intercambio (meq/mol-g)	1,4	0,9
Resistencia (Ohm/cm)	25	50
Temperatura máx. estabilidad (°C)	80	80
Permeabilidad al agua (mL/h/ft ² a 5psi)	25	25
pH de estabilidad química	1 a 10	1 a 10
Densidad de corriente máx. (A/ft ²)	50	50

Las condiciones de operación durante la electro-deposición fueron:

Anolito:

Vol = 0,35 L

pH = 10,5 (inicial)

Ánodo de plomo

Catolito:

Vol = 0,5 L

pH = 1,5 (se mantiene constante adicionando H₂SO₄)

Cátodo de lana de acero

Solución impregnada:

Vol = 2 L

pH = 1,5

Peso de Au en proceso = 0,3141 g

PM de complejo AuTU₂⁺ = 349,21 g/mol

Temperatura promedio de operación = 35 °C

Intensidad de corriente = 100 – 110 mA

Potencial catódico = -0,18 V

Tiempo de electrólisis = 4 h

Como la solución usada en la prueba de electro-deposición corresponde al filtrado de la pulpa de lixiviación después de 23 h y teniendo en cuenta que la Tiourea además de disolver al oro, también disuelve a la plata presente en el concentrado, se encargó el análisis de una muestra de la solución impregnada para determinar la concentración de Au y Ag. Posteriormente en la etapa de electrodeposición se tomaron muestras desde el compartimento 1 de la figura IV-12 para la determinación de las concentraciones de oro y plata. Los resultados de los análisis por absorción atómica de estas muestras se indican en la tabla IV-16. Se indican además los balances de masa por TU y FDS determinados por titulación con yodato de potasio.

Tabla IV-16. Balance de masa en solución impregnada en la electrodeposición.

Tiempo Hrs	Solución Impregnada					
	[Au] ppm	Gasto KIO ₃ (mL)		[TU] g/L	[FDS] g/L	[Ag] ppm
		TU _L	TU _T			
0	157,07	0,680	0,960	10,0271	4,1288	24,87
2	81,04	0,680	≅ 0,955	10,0271	4,0551	15,08
4	54,15	≅ 0,675	0,950	9,9533	4,0551	11,23

La figura IV-13 muestra el aspecto de la lana de acero después de la electrodeposición.



Figura IV-13. Lana de acero recubierta de oro obtenida después de la prueba de electro-deposición. Se puede notar claramente la diferencia que existe con la lana de acero original.

El balance de masa de oro y TU a nivel global se realiza haciendo un análisis de las soluciones del catolito y de la solución barren al final de la prueba de electrodeposición. Los resultados de los análisis se muestran en la tabla IV-17 para el catolito y IV-18 para la concentración de TU en la solución barren.

Tabla IV-17. Balance de masa en catolito y en cátodo de lana de acero después de electrodeposición.

Tiempo (h)	Solución Catolito					Masa Lana (g)
	[Au] (ppm)	Gasto KIO_3 (mL)		[TU] (g/L)	[FDS] (g/L)	
		TU_L	TU_T			
0	0	--	--	10,0005	--	9,8845
4	14,26	0,700	0,735	10,3220	0,5161	10,0993

Tabla IV-18. [TU] residual

Titulación final	KIO_3 (mL)
TU_L	0,68
TU_T	0,96

3.2. RESULTADOS

3.2.1. Voltamperometría.

Haciendo los cálculos de la tabla IV-19 con los datos de la tabla IV-3 se puede determinar la máxima FEM para la electro-oxidación reversible de TU.

Tabla IV-19. Determinación de la FEM de oxidación.

FEM (V) Aplicado	I (mA) experiment	FEM prom (V)	$\Delta I / \Delta V$ (A/V)
1,6	2,50	1,65	1,00
1,7	2,60	1,75	1,00
1,8	2,70	1,85	1,00
1,9	2,80	1,95	2,00
2,0	3,00	2,05	5,00
2,1	3,50	2,15	2,00
2,2	3,70	2,25	2,00
2,3	3,90	2,35	2,00
2,4	4,10	2,45	2,00
2,5	4,30	2,55	2,00
2,6	4,50	2,65	1,00
2,7	4,60	2,75	1,00
2,8	4,70	2,85	1,00
2,9	4,80	2,95	2,00
3,0	5,00	3,05	6,00
3,1	5,60	3,15	1,00
3,2	5,70	3,25	3,00
3,3	6,00	3,35	5,00
3,4	6,50	3,45	5,00
3,5	7,00	3,55	10,00
3,6	8,00	3,65	10,00
3,7	9,00	3,75	10,00
3,8	10,00	3,85	20,00
3,9	12,00	3,95	20,00
4,0	14,00	4,05	20,00
4,1	16,00	4,15	30,00
4,2	19,00	4,25	100,00
4,3	29,00	4,35	200,00
4,4	49,00	4,45	15,00
4,5	50,50	4,55	-5,00
4,6	50,00	4,65	-20,00
4,7	48,00	4,75	-8,00
4,8	47,20	4,85	-2,00
4,9	47,00	4,95	1,00
5,0	47,10	5,05	6,00
5,1	47,70		

Se puede observar que para una FEM ligeramente superior a 4,5 V hay un cambio de signo de $\Delta I/\Delta V$, por lo que se podría asegurar que aplicando este voltaje se efectuaría la oxidación reversible de TU.

Por lo tanto se establece que la FEM de electro-oxidación reversible es igual a 4,5 V, el cual se determina gráficamente por la intersección de la curva con el eje de la FEM tal como se muestra en el gráfico IV.

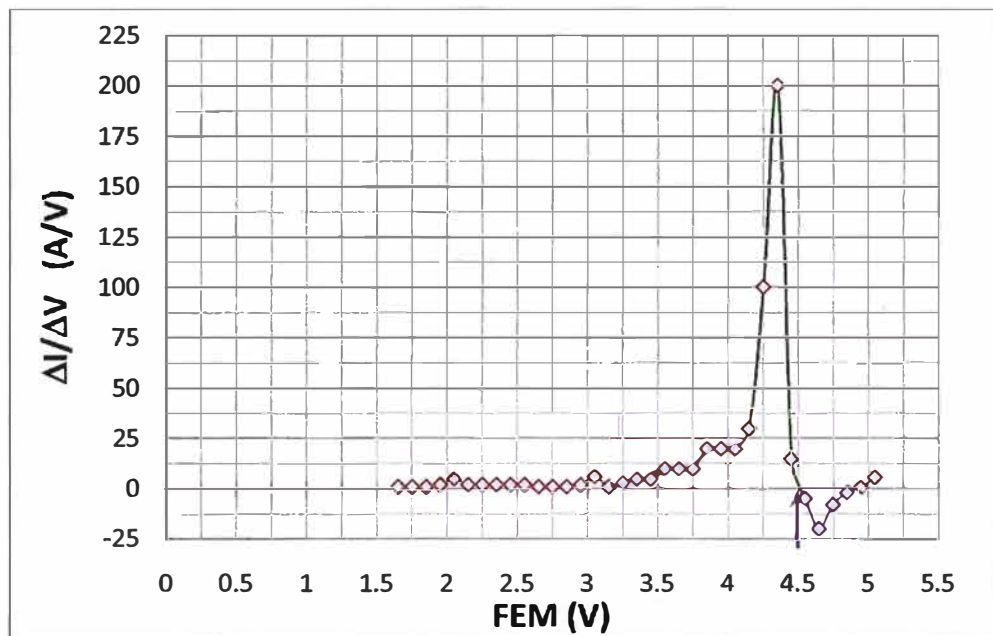


Gráfico IV-11. Determinación gráfica de la fuerza electromotriz de oxidación de TU en condiciones reversibles.

En consecuencia, todas las pruebas de electro-oxidación de TU se pueden realizar aplicando una FEM de 4,5 V sin riesgo de ocasionar la formación de subproductos indeseables en cantidades significativas.

3.2.2. Electro-oxidación de Tiourea

Para realizar el balance de materia en el reactor de electro-oxidación, se supone que la reacción de oxidación de TU está bajo control completo de transporte de materia, por lo tanto la velocidad de cambio de concentración de reactivo con el tiempo queda descrito por:

$$V_R \cdot \frac{dC_{TU}}{dt} = -k_m \cdot A \cdot C_{TU} \quad (E3)$$

Donde: V_R es volumen del reactor
 k_m es el coeficiente de transporte de materia
 A área del electrodo

Integrando entre los límites: $t = 0$, $C_{TU} = C_{TU}^0$ y $t = t$, $C_{TU} = C_{TU}^t$, se obtiene la siguiente ecuación:

$$C_{TU}^t = C_{TU}^0 \cdot \exp\left(-\frac{k_m A}{V_R} \cdot t\right) \quad (E4)$$

Lo que quiere decir que la concentración de TU disminuye progresivamente con el tiempo de una manera determinada por las condiciones de flujo, la geometría del electrodo y el volumen del electrolito.

El término $k_m A/V_R$, se puede calcular por dos métodos:

1° En función de las concentraciones de TU calculadas por volumetría con KIO_3 :

$$\ln\left(\frac{C_{TU}^0}{C_{TU}}\right) = \frac{k_m A}{V_R} t \quad (E5)$$

2° En función de los grados de conversión de TU calculados estequiométricamente:

$$X_{TU} = 1 - \frac{[TU_L]_t}{[TU_T]_i} = 1 - \exp\left(-\frac{k_m A}{V_R} \cdot t\right) \quad (E6)$$

La tabla IV-20 muestra los valores de C_{TU} y X_{TU} calculados por volumetría y por estequiometría respectivamente a partir de los cuales se puede calcular por regresión lineal el valor del término $k_m A/V_R$ de las ecuaciones E5 y E6. Los valores de este término se muestran en los gráficos IV-12 y IV-13, observándose que hay incongruencia entre ambos. Esto se debe a que los métodos de cálculo son de diferente naturaleza, ya que mientras ecuación E5 toma en consideración los cálculos volumétricos (asociados a un error de medición de una bureta poco precisa), la ecuación E6 toma en consideración los cálculos estequiométricos de naturaleza ideal y solo toma en cuenta la reacción entre la TU y el oro. Una valoración potenciométrica es mucho más exacta y hubiera representado mejor los resultados experimentales.

Tabla IV-20. Determinación de la conversión de TU a FDS por titulación volumétrica con KIO_3 y por estequiometría. Elección del tiempo de oxidación y grado de conversión ideal.

t (min)	Vsol (mL)	Wm _{TU} (g)		TU _L (g)	[TU] _L (g/L)	$\ln\left(\frac{[TU_T]_t}{[TU_L]_t}\right)$	[TU] _T (g/L)	[TU] _{oxid} (g/L)	X _{TU}			[TU] _{prom} (g/L)	[FDS] _{prom} (g/L)
		Libre	Total						f _([TU])	f _([FDS])	Prom		
0	3 000	0,1504	0,3008	45,1218	15,0406	0,00000	15,041	0,000	0,000	0,000	0,000	15,041	0,000
15	2 980	0,1460	0,3008	43,5027	14,5982	0,02985	15,041	0,442	0,029	0,029	0,029	14,598	0,442
30	2 960	0,1416	0,3008	41,9014	14,1559	0,06062	15,041	0,885	0,059	0,059	0,059	14,156	0,885
45	2 940	0,1371	0,3008	40,3177	13,7135	0,09237	15,041	1,327	0,088	0,088	0,088	13,713	1,327
60	2 920	0,1327	0,3008	38,7517	13,2711	0,12516	15,041	1,769	0,118	0,118	0,118	13,271	1,769
75	2 900	0,1261	0,3008	36,5619	12,6076	0,17646	15,041	2,433	0,162	0,162	0,162	12,608	2,433
90	2 880	0,1239	0,3008	35,6728	12,3864	0,19416	15,041	2,654	0,176	0,176	0,176	12,386	2,654
105	2 860	0,1194	0,2986	34,1599	11,9440	0,23052	14,930	2,986	0,206	0,199	0,202	11,999	3,041
120	2 840	0,1128	0,2986	32,0365	11,2805	0,28768	14,930	3,650	0,250	0,243	0,246	11,336	3,705
135	2 820	0,1106	0,2986	31,1871	11,0593	0,30748	14,930	3,871	0,265	0,257	0,261	11,115	3,926
150	2 800	0,1062	0,2986	29,7273	10,6169	0,34831	14,930	4,313	0,294	0,287	0,290	10,672	4,368
165	2 780	0,1017	0,2986	28,2852	10,1745	0,39087	14,930	4,755	0,324	0,316	0,320	10,230	4,811

La tabla IV-21 muestra los resultados de los cálculos (con los datos de la tabla IV-5) de los niveles de conversión por electro-oxidación durante 2 h de diferentes cantidades de TU disuelta. Se puede notar que la conversión fraccional (X_{TU}) no depende de la cantidad de reactante, sino del tiempo de oxidación.

Tabla IV-21. Conversión para varios pesos de TU en 2 horas de oxidación.

Prueba	[TU] _T _i (g/L)	[TU] _L (g/L)	[TU] _T (g/L)	[TU] _{oxid} (g/L)	Convers (X _{TU})
1	10,0028	7,5203	9,953	2,433	0,248
2	15,0406	11,2805	14,930	3,650	0,250
3	20,0006	15,0406	19,907	4,866	0,248

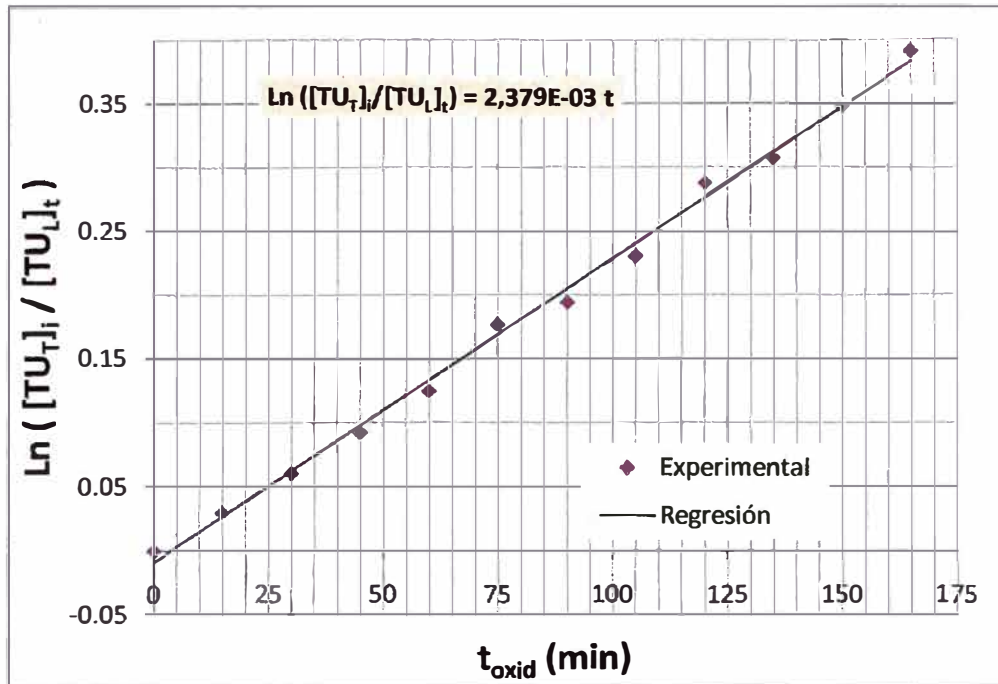


Gráfico IV-12. Determinación de la constante $k_m A / V_R$ a partir de los valores de $[TU]$ calculados por volumetría.

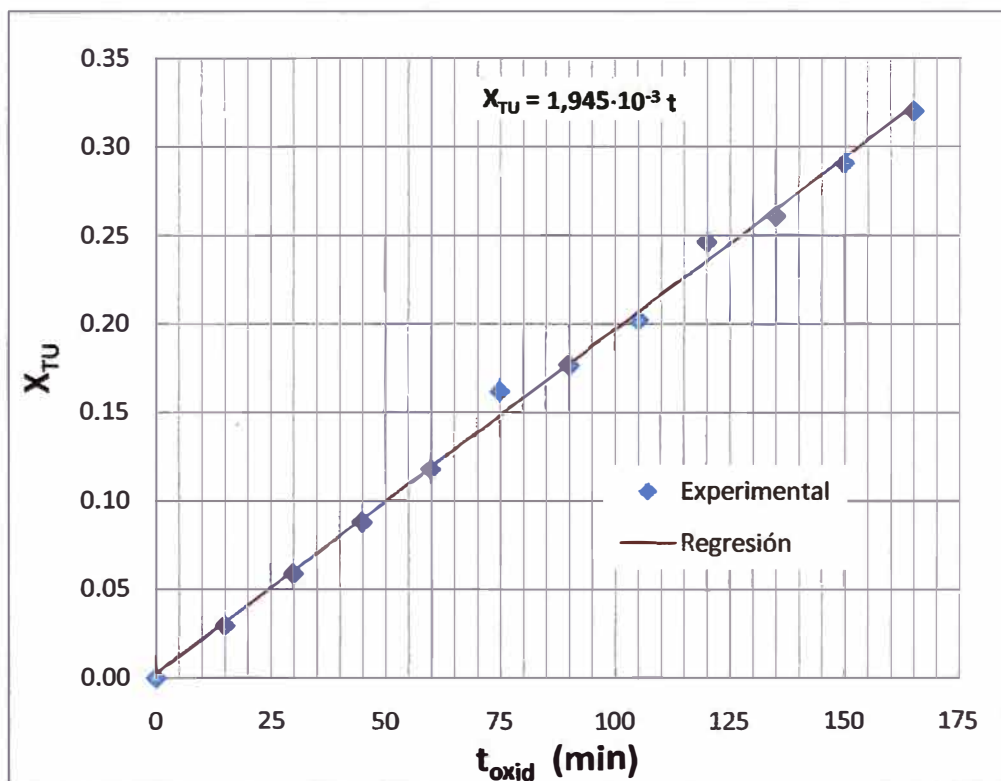


Gráfico IV-13. Determinación de la constante K_x a partir de los valores promedio de X_{TU} .

3.2.3. Lixiviación

Para un mejor estudio, esta etapa se dividió en dos partes. En la primera parte se determina los parámetros óptimos de operación y en la segunda parte se usan los parámetros óptimos de operación para evaluar la lixiviación por tiempos prolongados.

A. Determinación de parámetros óptimos de operación

Los parámetros operativos estudiados fueron: pH de solución, concentración inicial de TU libre y concentración inicial de FDS.

A.1. Efecto de la concentración inicial de Tiourea

1) Efecto sobre el porcentaje de extracción de oro:

Para el cálculo del porcentaje de extracción usaremos la siguiente expresión:

$$\% \text{ Extracción} = \frac{\text{Peso Au}_{\text{disuelto}}}{\text{Peso Au}_{\text{muestra}}} \times 100 \quad (E7)$$

Tomando en cuenta que la masa de Au en el concentrado es 0,50586 g, se realizaron los cálculos respectivos con los datos de la tabla IV-6 para determinar el porcentaje de extracción de oro obteniendo los resultados indicados en la tabla IV-22 y cuyas curvas se muestran en el gráfico IV-14.

Tabla IV-22. Influencia de la $[TU_L]_0$ sobre el porcentaje de disolución de Au. $C_{FDS} = 0,0215 \text{ M}$.

Prueba		1	2	3
$[TU_T]_i$ (g / L)		13,0009	15,0005	17,0007
C_{TU}^0 (mol / L)		0,1279	0,1541	0,1804
t_{Lix} (min)	Vsol (mL)	Concentración de Au en Solución		
		$\% = X_{Au}$	$\% = X_{Au}$	$\% = X_{Au}$
0	3 000	0,0%	0,0%	0,0%
60	2 995	8,5%	10,3%	11,8%
120	2 990	17,0%	20,0%	22,1%
180	2 985	23,3%	27,6%	33,7%
240	2 980	31,8%	37,5%	41,4%
300	2 975	38,4%	45,1%	50,8%
360	2 970	44,0%	51,1%	58,4%

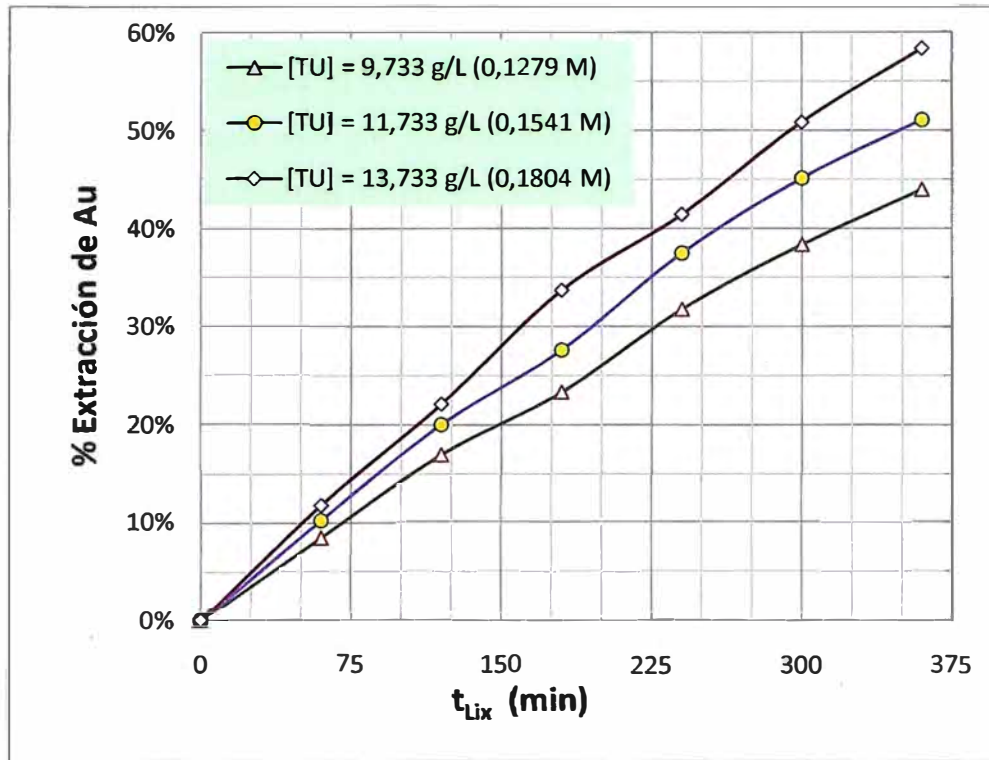


Gráfico IV-14. Extracción porcentual de Au para diferentes concentraciones de TU. $[FDS]_0 = 3,268$ g/L

2) **Orden de reacción respecto a la concentración inicial de Tiourea.**

A partir de los datos de la tabla IV-7 estableciendo una misma concentración de FDS producido a partir de diferentes pesos iniciales de TU, determinamos el grado de conversión necesario para cada caso. Luego se calcula la concentración de Tiourea al final de la oxidación que es igual a la concentración de TU libre al inicio de la lixiviación. Del mismo modo se calcula las concentraciones molares de Au para 1 h de lixiviación. Los resultados se muestran en la tabla IV-23.

Tabla IV-23. Efecto de la concentración inicial de TU libre $[TU]_0$ sobre la extracción inicial de Au.

Prueba	X_{TU}	$[TU]_0$		$[FDS]_0$		C_{Au} mol / L
		mol / L	g / L	mol / L	g / L	
1	0,2514	0,1279	9,733	0,0215	3,268	7,30E-5
2	0,2334	0,1410	10,733	0,0215	3,268	8,06E-5
3	0,2178	0,1541	11,733	0,0215	3,268	8,81E-5
4	0,2042	0,1673	12,733	0,0215	3,268	9,52E-5
5	0,1922	0,1804	13,733	0,0215	3,268	1,01E-4

Como las concentraciones iniciales de FDS en todas las pruebas de lixiviación son iguales, el modelo matemático de la cinética de disolución de oro es afectada solo por la concentración inicial de TU libre; por lo tanto la ecuación cinética de lixiviación se simplifica a:

$$-r_{Au} = \frac{dC_{Au}}{dt} = k_{R(TU)} \cdot C_{TU}^n \quad (E8)$$

Los parámetros cinéticos k_R y n se pueden determinar por mínimos cuadrados y en virtud a ello se efectúan los cálculos correspondientes con los valores de la tabla IV-23 obteniendo los resultados de la tabla IV-24 a los que se aplica una regresión logarítmica (véase Anexo V), para determinar el orden de reacción n tal como se muestra en el gráfico IV-15.

Tabla IV-24. Velocidad inicial de disolución de Au

Prueba	$-r_{Au}$ mol/(L min)	$\ln(-r_{Au})$	C_{TU}^0
1	1,22E-06	-13,619	0,1279
2	1,34E-06	-13,521	0,1410
3	1,47E-06	-13,432	0,1541
4	1,59E-06	-13,354	0,1673
5	1,69E-06	-13,292	0,1804

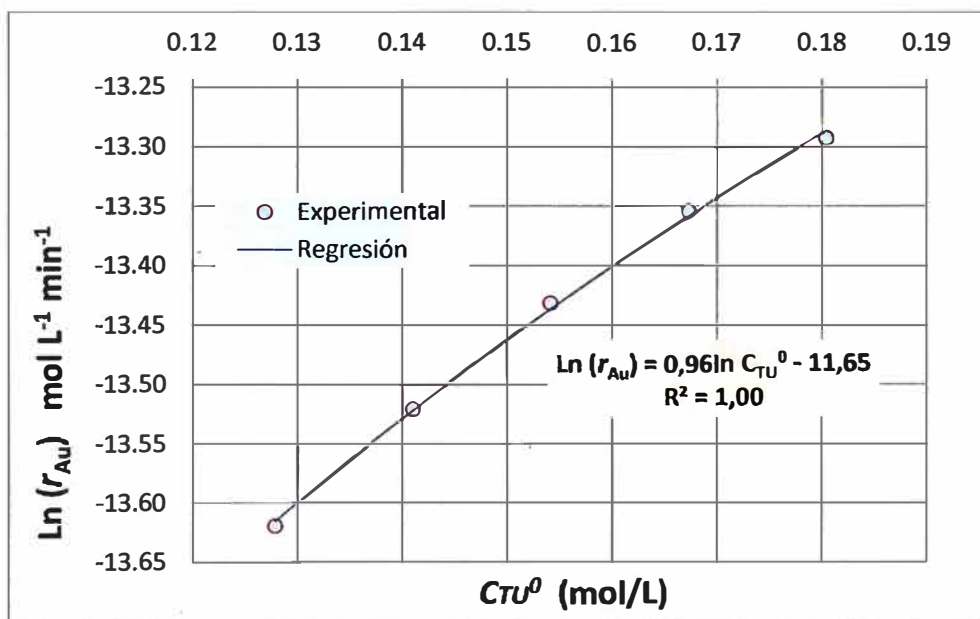


Gráfico IV-15. Determinación experimental del orden de reacción de la velocidad de disolución de Au respecto a la [TU]

3) Efecto sobre el Modelo Matemático de cinética de disolución

Para comprobar que la disolución de oro con TU está controlado por reacción química tal como se menciona en el Anexo III, hacemos uso de los valores del % de extracción de Au (disolución fraccional) mostrados en la tabla IV-22 y se efectúa los cálculos correspondientes para cada prueba obteniendo los resultados que se indican en la tabla IV-25 y sus respectivas curvas se muestran en el gráfico IV-16.

Tabla IV-25. Modelo del núcleo decreciente en función de la conversión de Au. $[FDS]_0 = 3,268$ g/L.

t (min)	X_{Au}			$1 - (1 - X_{Au})^{1/3}$		
	1	2	3	1	2	3
0	0,000	0,000	0,000	0,0000	0,0000	0,0000
60	0,085	0,103	0,118	0,0293	0,0355	0,0411
120	0,170	0,200	0,221	0,0601	0,0718	0,0799
180	0,233	0,276	0,337	0,0847	0,1021	0,1281
240	0,318	0,375	0,414	0,1197	0,1450	0,1633
300	0,384	0,451	0,509	0,1490	0,1813	0,2108
360	0,440	0,511	0,584	0,1757	0,2120	0,2534

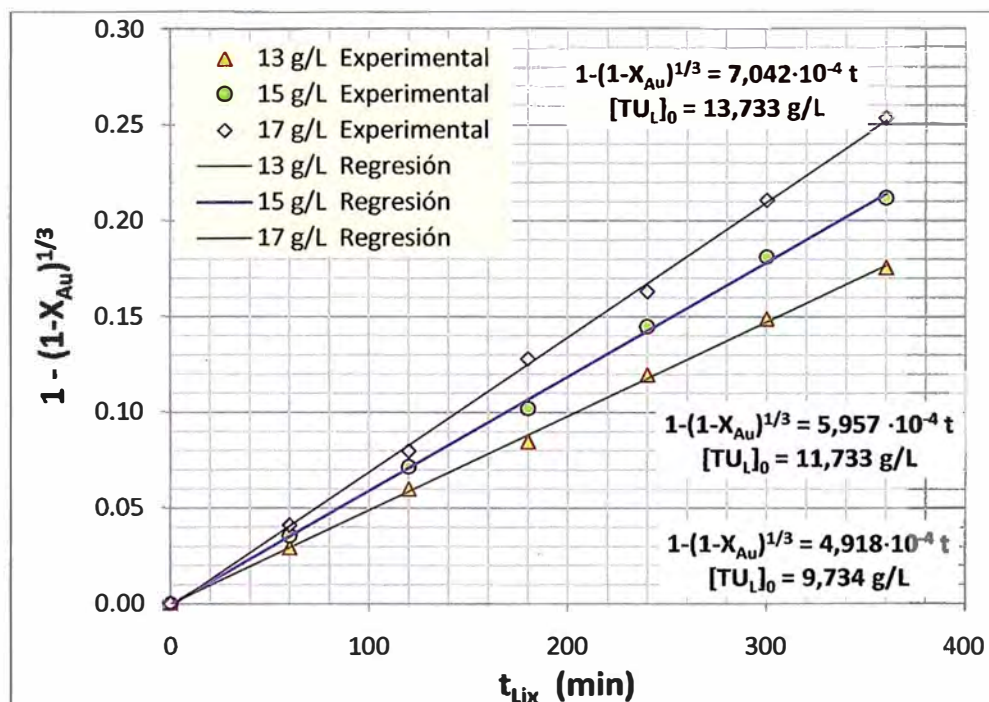


Gráfico IV-16. Modelo del Núcleo Decreciente controlado por reacción química para la lixiviación de Au con diferentes $[TU_L]_0$ y $[FDS]_0 = 3,268$ g/L (0,0215 M).

En el gráfico IV-16 se muestra las ecuaciones de los modelos matemáticos de cada prueba que fueron determinadas por regresión lineal de los respectivos valores de la tabla IV-25. Haciendo uso de estas ecuaciones se puede calcular los valores ajustados de las concentraciones de Au disuelto en función del tiempo que son indicados en la tabla IV-26 y sus curvas están representadas por líneas continuas se mostraron en el gráfico IV-4.

Tabla IV-26. Cálculo de las Concentraciones de Au estimados por el modelo de Esfera Decreciente

t (min)	$1 - (1 - X_{Au})^{1/3}$			X_{Au}			[Au] ajustado (ppm)		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,00	0,00	0,00
60	0,029	0,036	0,042	0,086	0,103	0,121	14,49	17,44	20,47
120	0,059	0,071	0,084	0,166	0,199	0,232	28,17	33,68	39,29
180	0,088	0,107	0,126	0,242	0,288	0,333	41,06	48,79	56,51
240	0,118	0,143	0,169	0,313	0,370	0,425	53,20	62,78	72,21
300	0,147	0,178	0,211	0,380	0,445	0,508	64,59	75,71	86,45
360	0,177	0,214	0,253	0,442	0,514	0,583	75,27	87,62	99,31

A.2. Efecto de la concentración inicial de Disulfuro Formamidina (FDS)

1) Efecto sobre la extracción de oro.

Para determinar el efecto de la concentración inicial de FDS sobre el porcentaje de disolución de oro durante el desarrollo de la reacción, se realiza un estudio comparativo entre varias pruebas de lixiviación efectuadas con soluciones de concentraciones diferentes de FDS obtenidas a partir de la electro-oxidación de TU. En tal sentido, empleando la ecuación E7, con los valores mostrados en la tabla IV-8 y teniendo en cuenta que la masa inicial de oro en el concentrado es 0,50586 g (como en el caso del estudio del efecto de la concentración inicial de TU), se realizan los cálculos correspondientes para cada prueba experimental obteniendo los % de extracción de oro en función del tiempo de lixiviación con soluciones de diferente concentración inicial de FDS. Los resultados de estos cálculos se muestran en la tabla IV-27 y las curvas correspondientes en el gráfico IV-17.

Tabla IV-27. Influencia de $[FDS]_0$ sobre el porcentaje de disolución de Au. $C_{TU}^0 = 0,1452$ M.

Prueba		1	2	3
$[TU_{Li}]_i$ (g / L)		13,0034	15,0005	16,9999
C_{FDS}^0 (mol/L)		0,0128	0,0259	0,0391
t_{Lix} (min)	Vsol (mL)	Concentración de Au en Solución		
		% = X_{Au}	% = X_{Au}	% = X_{Au}
0	3 000	0,0%	0,0%	0,0%
60	2 995	7,0%	10,5%	13,0%
120	2 990	14,1%	20,1%	24,2%
180	2 985	20,0%	27,9%	33,6%
240	2 980	26,8%	37,4%	44,0%
300	2 975	31,8%	45,0%	51,9%
360	2 970	37,3%	52,1%	60,3%

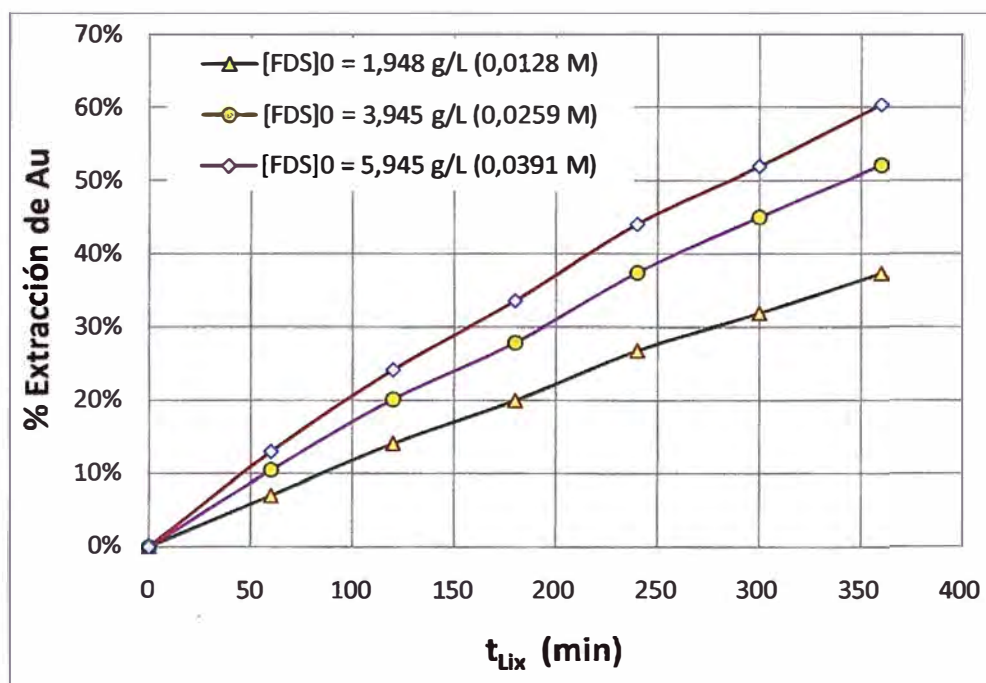


Gráfico IV-17. Extracción porcentual de Au para diferentes concentraciones de FDS. $[TU_{Li}]_0 = 11,055$ g/L

2) Orden de Reacción respecto a la concentración inicial de FDS..

Como en el caso del estudio del efecto de la concentración inicial de TU libre, a partir de la Tabla IV-9 donde se ha fijado constante el valor de la concentración inicial de TU libre, se determina las concentraciones

molares de oro para la primera hora de lixiviación respecto a la concentración inicial de FDS formada por oxidación de TU. La tabla IV-28 muestra se muestran los resultados de los cálculos efectuados.

Tabla IV-28. Concentraciones molares de Au después de una hora de lixiviación. $[TU_L]_0 = 11,055$ g/L.

Prueba	X_{TU}	$[TU_L]_0$		$[FDS]_0$		C_{Au} mol / L
		mol / L	g / L	mol / L	g / L	
1	0,1498	0,1452	11,055	0,0128	1,9480	6,016E-5
2	0,2104	0,1452	11,055	0,0194	2,9467	7,727E-5
3	0,2630	0,1452	11,055	0,0259	3,9452	8,976E-5
4	0,3092	0,1452	11,055	0,0325	4,9472	1,010E-4
5	0,3497	0,1452	11,055	0,0391	5,9450	1,113E-4

Tomando en cuenta que las pruebas de lixiviación se realizaron con soluciones de igual concentración inicial de TU libre; en forma análoga a la ecuación E8, la ecuación matemática de la cinética de lixiviación respecto a la concentración inicial de FDS queda expresada por:

$$-r_{Au} = \frac{dC_{Au}}{dt} = k_{R(FDS)} \cdot C_{FDS}^n \quad (E9)$$

Los parámetros cinéticos k_R y n se determinan experimentalmente por mínimos cuadrados mediante una regresión logarítmica. La Tabla IV-29 muestra los valores de las velocidades de disolución de Au al cabo de la primera hora de lixiviación en función a las concentraciones iniciales de FDS (véase tabla IV-28). El valor del orden de reacción de la cinética de lixiviación de oro respecto a la concentración inicial de FDS se muestra en la ecuación de regresión del gráfico IV-18.

Tabla IV-29. Velocidad de inicial de disolución de Au

Prueba	$-r_{Au}$ mol/(L min)	$\ln(-r_{Au})$	C_{FDS}
1	1,00E-06	13,813	0,0128
2	1,29E-06	-13,563	0,0194
3	1,50E-06	-13,413	0,0259
4	1,68E-06	-13,295	0,0325
5	1,86E-06	-13,197	0,0391

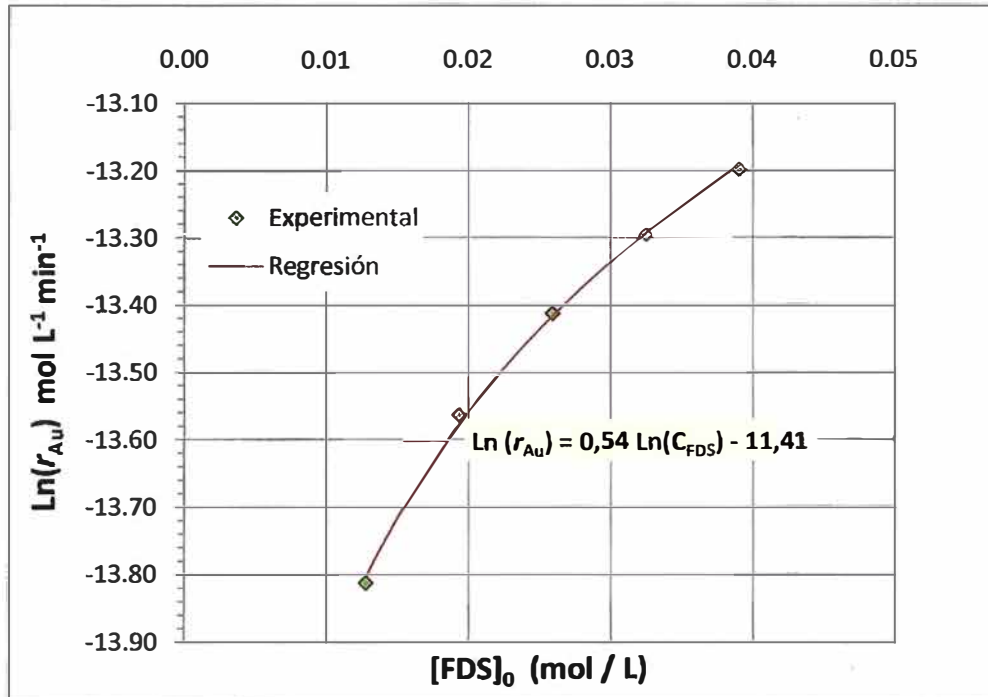


Gráfico IV-18. Determinación experimental del orden de reacción de la velocidad de disolución de Au respecto a la $[FDS]_0$

3) Efecto sobre el Modelo Matemático de cinética de disolución

Para estudiar la influencia de la concentración de FDS en la etapa controlante de disolución de oro (como en el caso del estudio de la influencia de la $[TU_L]_0$), se efectuó los cálculos correspondientes a cada prueba con los datos tabla IV-27 de acuerdo al modelo matemático de esfera decreciente (véase anexo III). Los resultados se muestran en la tabla IV-30 y sus respectivas curvas se muestran en el gráfico IV-19.

Tabla IV-30. Modelo del núcleo decreciente en función de la conversión de Au

t (min)	X_{Au}			$1 - (1 - X_{Au})^{1/3}$		
	1	2	3	1	2	3
0	0,000	0,000	0,000	0,0000	0,0000	0,0000
60	0,070	0,105	0,130	0,0240	0,0362	0,0454
120	0,141	0,201	0,242	0,0493	0,0722	0,0881
180	0,200	0,279	0,336	0,0717	0,1034	0,1274
240	0,268	0,374	0,440	0,0987	0,1446	0,1759
300	0,318	0,450	0,519	0,1199	0,1807	0,2164
360	0,373	0,521	0,603	0,1442	0,2173	0,2651

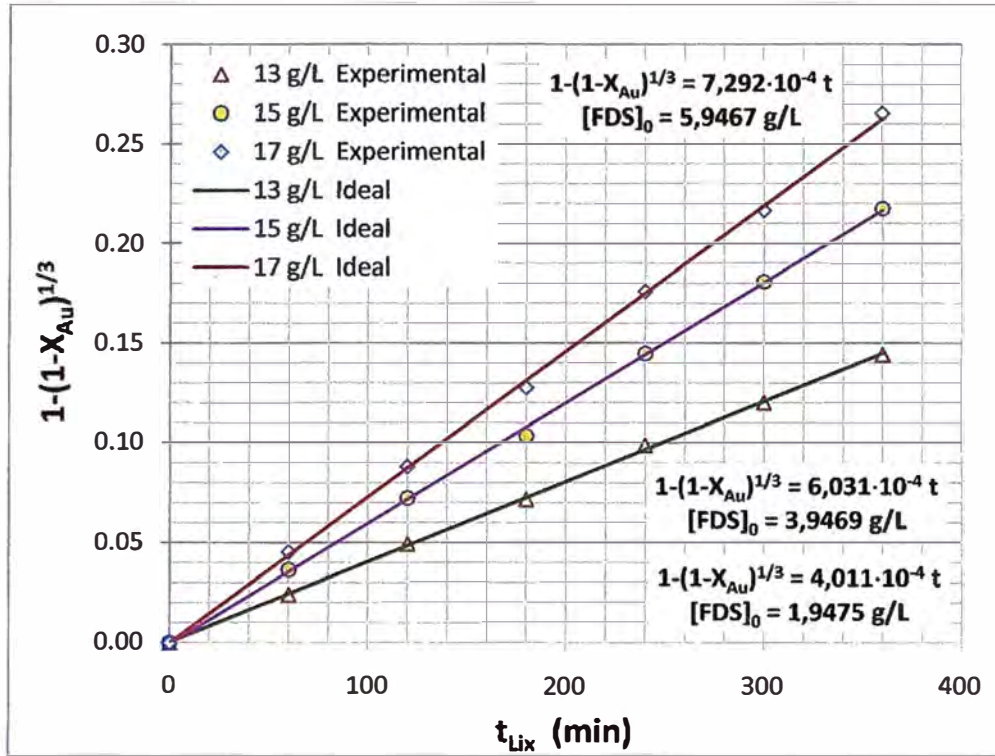


Gráfico IV-19. Modelo del Núcleo Decreciente controlado por reacción química para la lixiviación de Au con diferentes $[FDS]_0$. $[TU_L]_0 = 11,055$ g/L (0,1452 M).

Usando las ecuaciones ajustadas de los modelos matemáticos de cada prueba mostrados en el gráfico IV-19, se determina la conversiones de Au ajustadas (% de extracción) en forma análoga a la tabla IV-26 (caso del estudio de la influencia de la concentración inicial de TU libre). Los resultados de estos cálculos para cada prueba se muestran en la tabla IV-31 y las curvas (líneas continuas) se mostraron en el gráfico IV-6.

Tabla IV-31. Cálculo de las Concentraciones de Au estimadas por el modelo de Esfera Decreciente

t (min)	$1 - (1 - X_{Au})^{1/3}$			X_{Au}			[Au] ajustado (ppm)		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,00	0,00	0,00
60	0,024	0,036	0,044	0,070	0,104	0,125	11,88	17,64	21,17
120	0,048	0,072	0,087	0,137	0,201	0,240	23,23	34,07	40,55
180	0,072	0,108	0,131	0,201	0,291	0,344	34,06	49,32	58,24
240	0,096	0,144	0,175	0,261	0,374	0,438	44,38	63,44	74,29
300	0,120	0,181	0,218	0,319	0,450	0,522	54,20	76,47	88,80
360	0,144	0,217	0,262	0,373	0,519	0,598	63,53	88,45	101,83

A.3. Lixiviación con soluciones de diferente concentración de TU y FDS

1) Cálculo de las concentraciones molares de TU y FDS por balance estequiométrico.

Las soluciones lixiviantes se obtienen a partir de la electro-oxidación de diferentes cantidades de TU durante el mismo periodo de tiempo (igual X_{TU}) produciendo diferentes cantidades de FDS.

Como las determinaciones volumétricas de TU tienen poca precisión y su aplicación en una investigación de las características que se llevó a cabo no son apropiadas (ya que se precisa de la mayor exactitud posible), entonces para determinar las concentraciones de TU libre y TU total se aplicará los balances estequiométricos respecto a la concentración de oro en solución que aunque son ideales pueden dar una idea del comportamiento de la reacción. Por lo tanto, con los datos de concentración de oro mostrados en la tabla IV-10 se pueden calcular las concentraciones de TU y FDS por balance estequiométrico. Los valores de estos cálculos en función del tiempo de lixiviación se muestran en la tabla IV-32.

Tabla IV-32. Determinación de C_{TU} y C_{FDS} por balance estequiométrico respecto a la concentración de oro disuelto

Pba	1			2			3		
	t_{Lix} min	C_{Au} mol/L $\times 10^{-4}$	C_{TU} (mol/L)	C_{FDS} mol/L $\times 10^{-2}$	C_{Au} mol/L $\times 10^{-4}$	C_{TU} (mol/L)	C_{FDS} mol/L $\times 10^{-2}$	C_{Au} mol/L $\times 10^{-4}$	C_{TU} (mol/L)
0	0,00	0,09305	1,916	0,00	0,13957	2,875	0,00	0,18609	3,833
60	0,48	0,09300	1,914	0,95	0,13947	2,870	1,34	0,18596	3,826
120	0,97	0,09295	1,912	1,78	0,13939	2,866	2,48	0,18585	3,820
180	1,32	0,09292	1,910	2,70	0,13930	2,861	3,65	0,18573	3,815
240	1,89	0,09286	1,907	3,41	0,13923	2,858	4,54	0,18564	3,810
300	2,24	0,09283	1,905	4,05	0,13916	2,854	5,37	0,18556	3,806
360	2,67	0,09278	1,903	4,74	0,13909	2,851	6,04	0,18549	3,803

2) Modelo matemático de cinética de disolución

Para las tres pruebas efectuadas con concentraciones iniciales diferentes de TU y FDS, se determinaron las extracciones fraccionales de oro (grado de

conversión o extracción) a partir de los cuales se pudo modelar la ecuación matemática que describe la etapa controlante del proceso de disolución. Los resultados se muestran en la tabla IV-33 y su representación en el gráfico IV-20.

Tabla IV-33. Modelo de esfera decreciente. Grado de conversión de Au desde la muestra sólida al seno de la solución.

t_{Lix} (min)	Au (ppm)			X_{Au}			$1-(1-X_{Au})^{1/3}$		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
0	0,00	0,00	0,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
60	9,53	18,75	26,34	0,056	0,111	0,156	0,019	0,039	0,055
120	19,17	35,16	48,93	0,114	0,208	0,290	0,039	0,075	0,108
180	26,06	53,29	71,92	0,154	0,316	0,427	0,054	0,119	0,169
240	37,28	67,17	89,46	0,221	0,398	0,531	0,080	0,156	0,223
300	44,05	79,86	105,69	0,261	0,474	0,627	0,096	0,193	0,280
360	52,62	93,40	119,06	0,312	0,554	0,706	0,117	0,236	0,335

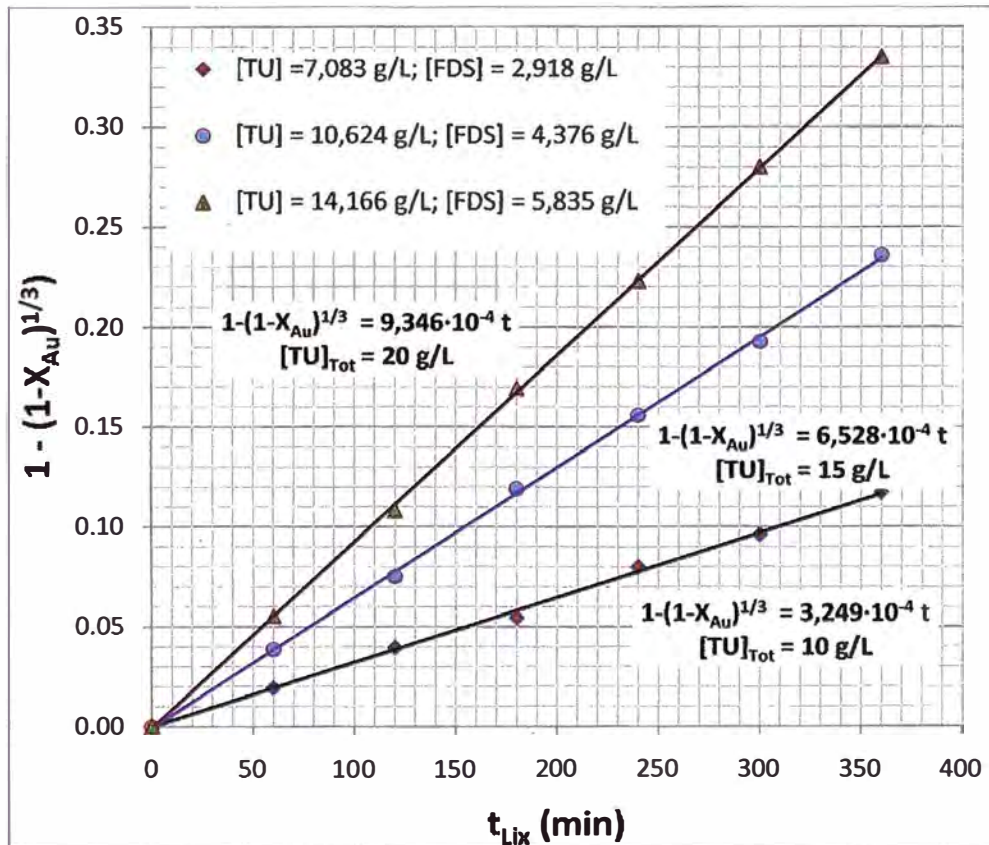


Gráfico IV-20. Modelo del Núcleo Decreciente controlado por reacción química en las primeras seis horas de lixiviación con concentraciones iniciales diferentes de TU y FDS.

A.4. Cálculo del Orden Global de Reacción

Con los valores de gastos de KIO_3 (titulación volumétrica) mostrados en la tabla IV-10 ($t_{\text{Lix}} = 0$ min) y los valores de las concentraciones de TU y FDS de las soluciones lixiviantes (obtenidos por balance estequiométrico) mostrados en la tabla IV-11, se puede verificar la diferencia que existe entre los resultados obtenidos para las concentraciones iniciales de TU y FDS en las mismas soluciones lixiviantes. Estas diferencias de valores se muestran en la tabla IV-34. Sin embargo, se debe tener en cuenta que el balance estequiométrico solo considera la reacción de la TU y del Au.

Tabla IV-34. Cálculos volumétricos vs cálculos estequiométricos.

Pba.	Gasto _{KIO3} (mL)		[TU] ₀ (g/L)	[FDS] ₀ (g/L)	X _{TU}	[TU] ₀		[FDS] ₀	
	TU _L	TU _T				g / L	mol / L	g / L	mol / L
1	0,13	0,18	7,189	2,765	0,292	7,083	0,093	2,918	0,019
2	0,19	0,27	10,506	4,424	0,292	10,624	0,140	4,376	0,029
3	0,26	0,36	14,377	5,530	0,292	14,166	0,186	5,835	0,038
Cálculos Volumétricos					Cálculos Estequiométricos				

Lo mostrado en la tabla anterior, sugiere que para el cálculo del orden de reacción es recomendable hacer uso de los resultados obtenidos por balance estequiométrico.

Para determinar el orden global de reacción en función de la concentraciones iniciales de TU y FDS, tendremos en cuenta la ecuación (E2), que en su forma general viene expresada por:

$$-r_{\text{Au}} = \frac{d C_{\text{Au}}}{dt} = K_R C_{\text{TU}}^a C_{\text{FDS}}^b$$

Donde:

K_R : constante de reacción

a : orden de reacción respecto a la concentración de TU

b : orden de reacción respecto a la concentración de FDS

Los parámetros cinéticos K_R , a , y b , se determinarán a partir de los datos experimentales de concentraciones de TU, FDS y Au mostrados en la tabla IV-12 efectuando una regresión lineal multivariable por mínimos cuadrados (Anexo V). Para ello primero expresamos la ecuación cinética anterior en forma lineal tomándole logaritmos naturales a ambos términos de la ecuación como se muestra a continuación:

$$\ln(-r_{Au}) = \ln K_R + a \ln C_{TU} + b \ln C_{FDS}$$

Aplicando los criterios del Anexo IV y haciendo uso del Software de Ingeniería Mathcad pudimos determinar los parámetros requeridos.

El planteamiento y los cálculos para llegar a la solución deseada son mostrados a continuación en formato Mathcad:

$i := 1..n$

$t_i :=$	$W_{TU_i} :=$	$Cw_{Au_i} :=$
150	30.2412	9.53
150	45.3603	18.75
150	60.4815	26.34
77.02	39.3217	11.85
108.2	42.3419	15.22
135.22	45.3608	17.68
158.95	48.3904	19.89
179.80	51.4069	21.93
129.23	39.3142	14.38
120	42.3379	15.87
112	45.3608	17.35
105	48.3857	18.75
98.82	51.4095	19.94

Además:

$$X_{TU_i} := K_X \cdot t_i$$

$$C_{Au_i} := \left(\frac{Cw_{Au_i}}{PM_{Au} \cdot 1000} \right)$$

$$C_{i\text{TU}_i} := \frac{(W_{\text{TU}_i} \cdot \text{Pur}_{\text{TU}})}{\text{PM}_{\text{TU}}} \cdot \frac{1000}{V_{\text{sol}}}$$

$$C_{\text{TU}.0_i} := C_{i\text{TU}_i} \cdot (1 - X_{\text{TU}_i})$$

$$C_{\text{FDS}.0_i} := C_{i\text{TU}_i} \cdot \frac{X_{\text{TU}_i}}{2}$$

$$r_{\text{Au}_i} := \frac{C_{\text{Au}_i}}{t_{\text{Lix}}}$$

$X_{\text{TU}_i} =$	$C_{i\text{TU}_i} =$	$C_{\text{TU}.0_i} =$	$C_{\text{FDS}.0_i} =$	$C_{\text{Au}_i} =$	$r_{\text{Au}_i} =$
0.292	0.131	0.0930	0.0192	$4.84 \cdot 10^{-5}$	$8.06 \cdot 10^{-7}$
0.292	0.197	0.1396	0.0287	$9.52 \cdot 10^{-5}$	$1.59 \cdot 10^{-6}$
0.292	0.263	0.1861	0.0383	$1.34 \cdot 10^{-4}$	$2.23 \cdot 10^{-6}$
0.150	0.171	0.1452	0.0128	$6.02 \cdot 10^{-5}$	$1.00 \cdot 10^{-6}$
0.210	0.184	0.1452	0.0194	$7.73 \cdot 10^{-5}$	$1.29 \cdot 10^{-6}$
0.263	0.197	0.1452	0.0259	$8.98 \cdot 10^{-5}$	$1.50 \cdot 10^{-6}$
0.309	0.210	0.1452	0.0325	$1.01 \cdot 10^{-4}$	$1.68 \cdot 10^{-6}$
0.350	0.223	0.1452	0.0391	$1.11 \cdot 10^{-4}$	$1.86 \cdot 10^{-6}$
0.251	0.171	0.1279	0.0215	$7.30 \cdot 10^{-5}$	$1.22 \cdot 10^{-6}$
0.233	0.184	0.1410	0.0215	$8.06 \cdot 10^{-5}$	$1.34 \cdot 10^{-6}$
0.218	0.197	0.1541	0.0215	$8.81 \cdot 10^{-5}$	$1.47 \cdot 10^{-6}$
0.204	0.210	0.1673	0.0215	$9.52 \cdot 10^{-5}$	$1.59 \cdot 10^{-6}$
0.192	0.223	0.1804	0.0215	$1.01 \cdot 10^{-4}$	$1.69 \cdot 10^{-6}$

Se tiene el siguiente sistema de ecuaciones:

$$A_1 \cdot x + B_1 \cdot y + C_1 \cdot z \geq D_1 \quad A_2 \cdot x + B_2 \cdot y + C_2 \cdot z \geq D_2 \quad A_3 \cdot x + B_3 \cdot y + C_3 \cdot z \geq D_3$$

Donde:

$$D_1 := \sum_{i=1}^n \ln(r_{\text{Au}_i}) \quad D_2 := \sum_{i=1}^n (\ln(C_{\text{TU}.0_i}) \cdot \ln(r_{\text{Au}_i}))$$

$$C_1 := \sum_{i=1}^n \ln(C_{\text{FDS}.0_i}) \quad D_3 := \sum_{i=1}^n (\ln(C_{\text{FDS}.0_i}) \cdot \ln(r_{\text{Au}_i}))$$

$$\begin{aligned}
 B_1 &:= \sum_{i=1}^n \ln(C_{TU,0_i}) & C_2 &:= \sum_{i=1}^n \left(\ln(C_{TU,0_i}) \cdot \ln(C_{FDS,0_i}) \right) \\
 B_2 &:= \sum_{i=1}^n \left(\ln(C_{TU,0_i}) \right)^2 & C_3 &:= \sum_{i=1}^n \left(\ln(C_{FDS,0_i}) \right)^2 \\
 A_1 &:= n & A_2 &:= B_1 & A_3 &:= C_1 & B_3 &:= C_2
 \end{aligned}$$

Resolviendo los valores de las sumatorias, tenemos:

$$\begin{aligned}
 A_1 &= 13.00000 & B_1 &= -25.05867 & C_1 &= -48.5982 & D_1 &= -174.89701 \\
 A_2 &= -25.05867 & B_2 &= 48.65172 & C_2 &= 93.85749 & D_2 &= 337.56512 \\
 A_3 &= -48.59820 & B_3 &= 93.85749 & C_3 &= 182.81605 & D_3 &= 654.59486
 \end{aligned}$$

Luego, resolviendo el sistema de ecuaciones por Mathcad, tenemos:

$$\begin{pmatrix} xval \\ yval \\ zval \end{pmatrix} := \text{Find}(x, y, z) \qquad xval = -9.61 \qquad yval = 0.98 \qquad zval = 0.52$$

Finalmente, en la ecuación cinética:

$$K_R = e^{xval},$$

$$\text{por lo tanto:} \qquad K_R = 6,7 \times 10^{-5}$$

además:

$$a = yval = 0,98 = 1,0 \qquad \text{y} \qquad b = zval = 0,52 = 0,5$$

$$\text{por lo tanto:} \qquad a + b = 1,5 \quad (\text{orden global de reacción})$$

A.5. Efecto del pH de la solución lixivante

Todas las pruebas tuvieron las siguientes condiciones:

$$X_{TU} = 0,292$$

$$[TU_L]_0 = 0,1396 \text{ mol/L} = 10,624 \text{ g/L}$$

$$[FDS]_0 = 0,0287 \text{ mol/L} = 4,376 \text{ g/L}$$

La tabla IV-35 muestra los % de disolución de Au en función del tiempo de lixiviación calculados con los datos de la tabla IV-14 para cada prueba experimental. El comportamiento de las curvas experimentales se muestra en el gráfico IV-21:

Tabla IV-35. Efecto del pH de solución sobre el grado de conversión de oro.

pH		1,52	3,00	4,51
t_{Lix} (min)	Vsol (mL)	Concentración de Au en Solución		
		% = X_{Au}	% = X_{Au}	% = X_{Au}
0	3 000	0,0%	0,0%	0,0%
60	2 995	11,1%	10,6%	7,3%
120	2 990	20,8%	20,3%	14,3%
180	2 985	31,5%	29,4%	21,0%
240	2 980	39,6%	37,5%	23,7%
300	2 975	47,0%	44,6%	25,9%
360	2 970	54,9%	51,3%	26,0%

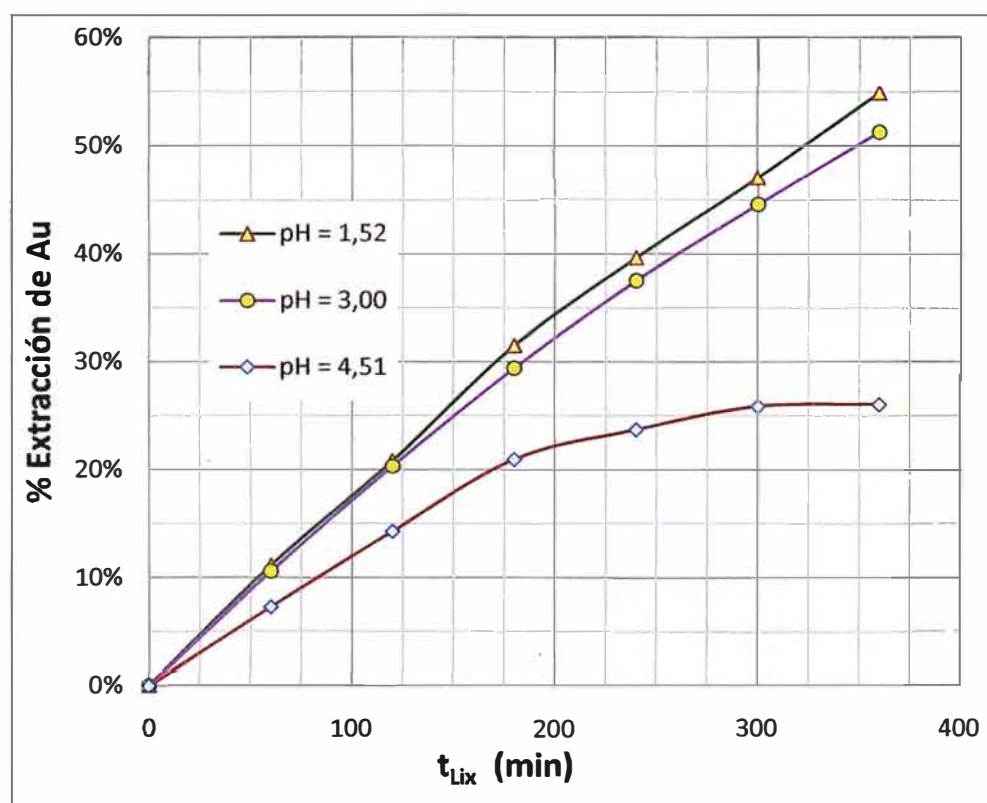


Gráfico IV-21. Efecto del pH en el porcentaje de disolución a Au. $[TU_L]_0 = 10,624\text{g/L}$, $[FDS]_0 = 4,376\text{g/L}$

B. Estudio de lixiviación por tiempos prolongados

B.1. Conversión de oro y modelo matemático de la etapa controlante

Con los datos mostrados en la tabla IV-15, calculamos las conversiones de oro. Luego, asumiendo que la etapa controlante está gobernada por reacción química y sigue el modelo del núcleo decreciente, calculamos la expresión $1-(1-X_{Au})^{1/3}$ para las primeras 8 h de lixiviación.

Tabla IV-36. Cálculo X_{Au} y $1-(1-X_{Au})^{1/3}$. Control por reacción.

Tiempo (Hrs)	C_{Au} (mol/L)	$[TU]_i$ (mol/L)	$[FDS]_i$ (mol/L)	X_{Au}	$1-(1-X_{Au})^{1/3}$
0	0,000E+0	0,13976	0,02879	0,0000	0,00000
2	1,957E-4	0,13956	0,02869	0,2286	0,08289
4	3,588E-4	0,13940	0,02861	0,4192	0,16565
6	4,929E-4	0,13926	0,02854	0,5757	0,24858
8	6,003E-4	0,13916	0,02849	0,7013	0,33152
10	6,742E-4	0,13908	0,02845	0,7876	0,40332
12	7,217E-4	0,13904	0,02842	0,8431	0,46062
14	7,719E-4	0,13899	0,02840	0,9017	0,53854
16	7,784E-4	0,13898	0,02840	0,9093	0,55064
18	7,931E-4	0,13896	0,02839	0,9264	0,58093
20	7,959E-4	0,13896	0,02839	0,9297	0,58721
22	7,973E-4	0,13896	0,02839	0,9314	0,59061
23	7,974E-4	0,13896	0,02839	0,9315	0,59084

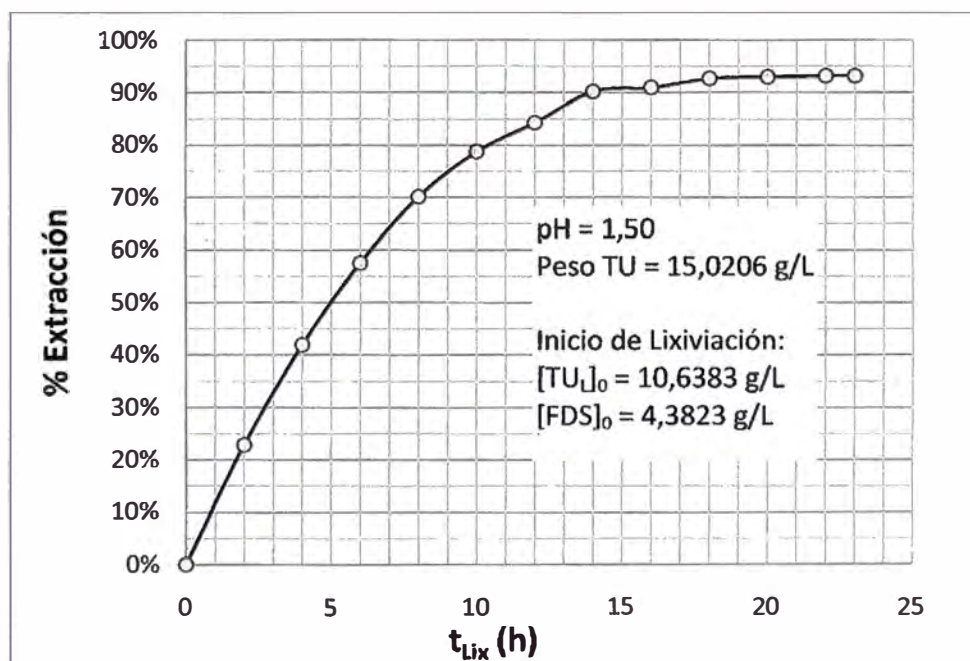


Gráfico IV-22. Lixiviación de oro por tiempos prolongados

El gráfico IV-23 muestra el comportamiento de la cinética de lixiviación de oro durante las primeras 8 h de reacción

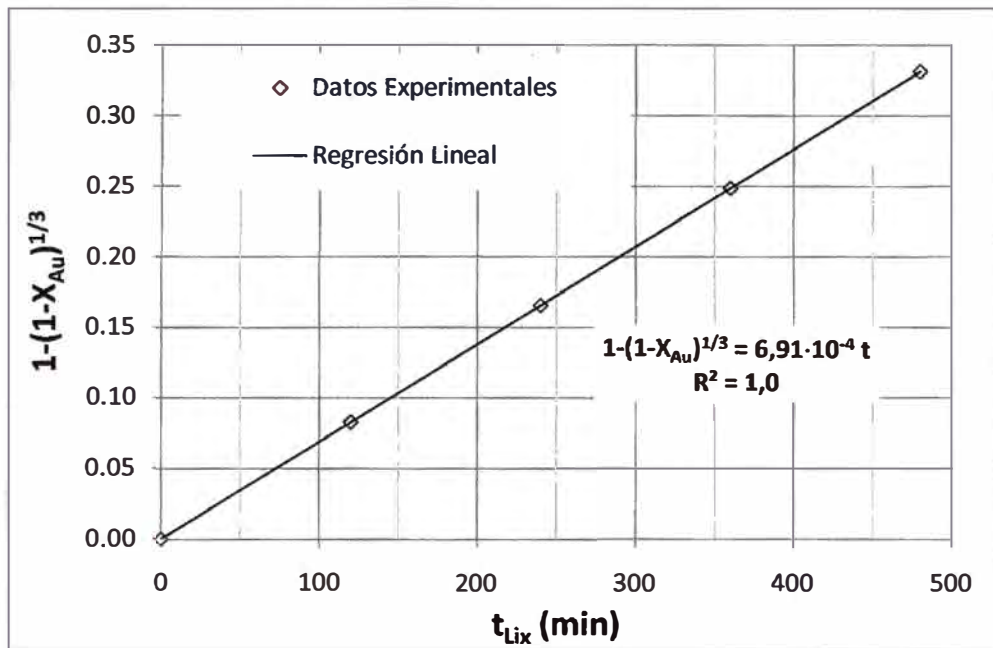


Gráfico IV-23. Modelo del Núcleo Decreciente controlado por reacción química en las primeras 8 h de lixiviación.

B.2. Modelos matemáticos de las etapas del proceso de lixiviación

El gráfico IV-24 muestra las etapas de la cinética de lixiviación:

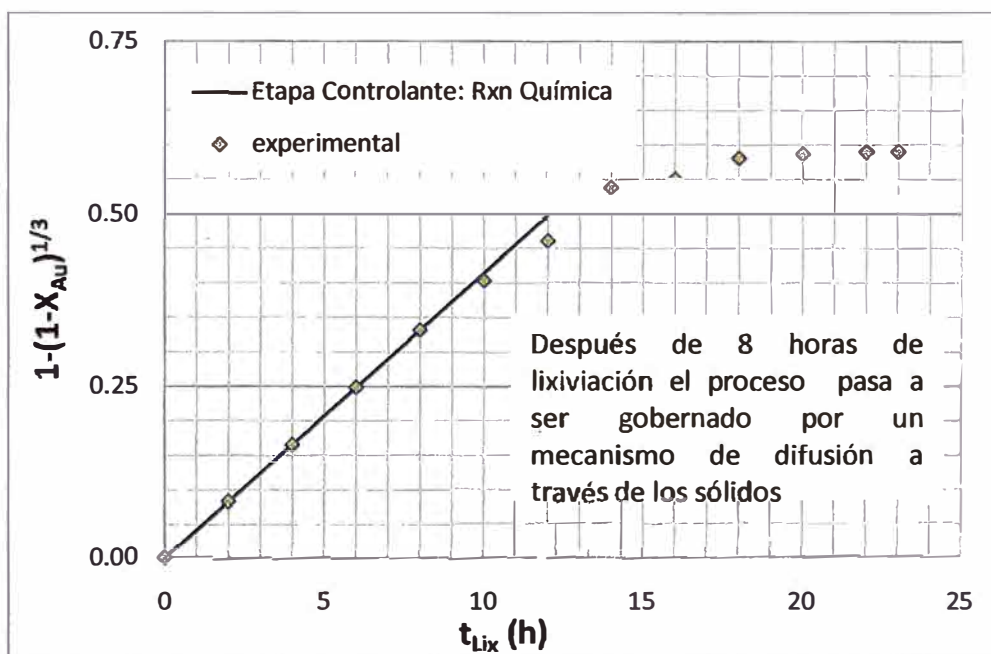


Gráfico IV-24. Etapas controlantes de la cinética de lixiviación de oro

B.3. Balance de masa en la lixiviación de Au con TU

Para efectuar la cuantificación del balance de materia para determinar el peso de TU consumido, se puede seguir dos criterios:

- 1°. Por determinación con titulaciones volumétricas con KIO_3 , los cuales son aproximados.
- 2°. Por balance estequiométrico de TU respecto a la concentración de oro en la solución el cuál fue determinado por absorción atómica en laboratorio externo.

En esta parte, para la evaluación del consumo de reactivos, tomaremos en cuenta los obtenidos por titulación volumétrica. Los resultados se muestran en la tabla IV-37.

Tabla IV-37. Balance de masa (volumetría) y teórico (estequiometria) de TU y Au después de la lixiviación.

Reactantes	KIO_3 (mL)	Reactivos TU y FDS		
		Real (g/L)	Teórico (g/L)	Total
TU _L	0,68	10,0271	10,5776	40,1083
TU _T	0,96	14,1559	14,8992	56,6234
FDS	0,28	4,1288	4,3216	16,5152
Au	--	0,1571	--	0,6283

El requerimiento de TU para una lixiviación de un concentrado aurífero de las características de la muestra tiene los siguientes componentes:

% Extracción en 23 h de Lixiviación:	93,15%
Masa Total remanente de TU:	56,6234 g
Masa de TU consumida por rxn con Au:	0,4856 g
Masa total real de TU consumida:	3,4589 g
Masa de TU consumida en rxns colaterales:	2,9733 g
Consumo porcentual de TU:	5,76%
Consumo global de TU:	1,73 kg / TM mineral

Para poder determinar de un modo más explícito el balance de de TU, encargamos un análisis del residuo sólido del concentrado obtenido después de la lixiviación. La tabla IV-38 muestra los resultados del análisis del residuo sólido de lixiviación:

Tabla IV-38. Análisis mineralógico del residuo sólido de lixiviación

Elemento	Concentración	Unidades
Azufre total (S)	18,96	%
Arsénico (As)	4,22	%
Antimonio (Sb)	0,23	%
Cobre (Cu)	0,84	%
Fierro (Fe)	28,53	%
Oro (Au)	23,05	g/TM
Plata (Ag)	2,62	g/TM

A partir de los resultados de la tabla IV-38, podemos discriminar el consumo de TU como consecuencia de todas las interacciones ocurridas durante el proceso de lixiviación. De este modo se tiene:

$$\% \text{ Extracción de Ag} = (52,36 - 2,62) * 100 / 52,36 = 95\%$$

$$\text{Masa de Ag extraída} = (52,36 - 2,62) * 2 / 1000 = 0,0995 \text{ g}$$

$$\text{Masa de TU consumida por Ag} = 0,2106 \text{ g}$$

$$\text{Masa S final} - \text{Masa S inicial} = (18,96 - 18,91) * 2000 / 100 = 1 \text{ g}$$

$$\text{Masa de TU convertida a S} = 1 * 76,12 / 32 = 2,3788 \text{ g}$$

$$\begin{aligned} \text{Masa de TU consumida en otras reacciones} &= 2,9733 - 2,3788 - 0,2106 \\ &= 0,3839 \text{ g} \end{aligned}$$

C. Electrodeposición

Para esta etapa experimental se utilizó el reactor 3 representado por el esquema de la figura IV-10 y que se muestra en la fotografía de la figura IV-11. Haciendo los cálculos respectivos con los datos de las tablas IV-16, IV-17 y IV-18, después de 4 h de electro-deposición se tiene:

Balance Metalúrgico:*Por Au:*

Masa inicial disuelta en solución impregnada:	0,3141 g
Masa final disuelta en solución impregnada:	0,1083 g
% de Au transferido a través de membrana:	65,5%
Masa de Au transferida a través de membrana:	0,2058 g
Masa residual de Au disuelto en catolito:	0,0071 g
Masa de Au electro-depositada en lana:	0,1987 g
% Eficiencia electrodeposición de Au:	96,5%
% Eficiencia de Electrodiálisis de Au:	63,3%
%Recuperación Global Au:	58,9%

Por Ag:

Masa inicial disuelta en solución impregnada:	0,0497 g
Masa final disuelta en solución impregnada:	0,0225 g
% de Ag transferido a través de membrana:	54,8%
Masa de Ag transferida a través de membrana:	0,0273 g

Por TU:

Licor de lixiviación (2 litros):

[TU _T] en licor de lixiv. inicio de electrodeposición:	14,1559 g/L
[TU _T] en solución barren final de la prueba:	14,0084 g/L
(1) Masa total perdida de TU en licor de lixiviación:	0,2949 g
(2) AuTU ₂ ⁺ transferido a través de membrana:	1,045 x 10 ⁻³ moles
(3) Masa de TU transferida como complejo AuTU ₂ ⁺ :	0,1591 g

Catolito:

[TU _T] inicio de electrodeposición:	10,0005 g/L
[TU _T] final de electrodeposición:	10,8381 g/L
(3) Masa total de TU ganada en el catolito:	0,4188 g
(4) Masa total de TU en reacción [(1)+(2)]:	0,4540 g
TU consumido en electrodeposición {(4)-(3)}:	0,0352 g

Consumo específico de TU:

Electrodeposición: 0,0352 kg TU / TM mineral

Lixiviación: 1,7294 kg TU / TM mineral

Consumo total de TU: 1,7647 kg / TM mineral

Por H_2SO_4 (5 mL \leftrightarrow 10,6311 g):

Pre-lixiviación (0,5% v/v solución): 10 mL / kg de mineral

Preparación de solución lixivante: 1,3 mL / kg de mineral

Preparación del catolito (oxidación): 0,35 mL (pH = 1,4, V = 0,5 L)

Control de pH catolito (oxidación): 0,4 mL (2,5 h oxidación)

Lixiviación (regulación de pH): 0,0 mL (constante)

Electrodeposición

En catolito (para control pH = 1,5): 0,6 mL (en 4 h)

En anolito (pH inicial = 10,5): 0,3 g de NaOH

Requerimiento total de H_2SO_4 : 12,65 mL / kg mineral

Consumo neto de H_2SO_4 : 11,00 mL / kg mineral

Finalmente:

Consumo neto de H_2SO_4 : 11,00 L / TM mineral

23,39 kg / TM mineral

Consumo neto de NaOH: 0,3 kg / TM mineral

D. Discusión de Resultados.

- (1) Los gráficos IV-1 y IV-11 indican que al usar un electrodo rígido de grafito para electro-oxidar en condiciones reversibles la TU, el potencial impuesto por la fuente de corriente continua debe ser aproximadamente como máximo 4,5 V. Sin embargo, si se usara un electrodo fabricado con otro(s) material(es), el potencial impuesto por la fuente será diferente ya que la polarización y la energía de activación son propios del tipo de material del que está compuesto el electrodo, los cuales no fueron determinados por que están fuera del alcance de este trabajo.

- (2) En la determinación de la constante cinética ($k_m A/V_R$) en las reacciones de electro-oxidación de TU, un método más riguroso con fines de investigación sería la determinación de la conversión de X_{TU} a partir de las concentraciones del reactivo determinadas por titulaciones potenciométricas con KIO_3 . Sin embargo, el grado de conversión de TU alcanzado en 2,5 h de oxidación está dentro del promedio con el que varios investigadores realizaron pruebas de lixiviación usando oxidantes químicos para formar FDS en un nivel deseado.
- (3) Las pruebas de lixiviación nos muestra que cuanto más alto es la concentración de TU, más alto es la velocidad de lixiviación inicial de oro. Este comportamiento no es igual respecto al FDS, ya que solo cuando la concentración es mayor o igual a 4 g/L aumenta apreciablemente la velocidad de disolución. En cuanto al efecto del pH, este tiene efecto positivo en el rango de 1,5 a 3,0; a mayores valores, el porcentaje de extracción se ve afectado probablemente por una reducción drástica de la concentración de TU.
- (4) El incremento de concentración de TU total en el catolito durante la electrodeposición se debe fundamentalmente a la reducción del complejo $[AuTU_2]^+$ sobre el cátodo y, a la reducción del FDS que se transportó desde el licor de lixiviación hasta el catolito a través de la membrana catiónica y se redujo sobre el cátodo.

CAPITULO V

ESTUDIO DE PRE-FACTIBILIDAD PARA INSTALACION DE UNA PLANTA DE PROCESO CON CAPACIDAD DE 25 TM/DIA

Teniendo en consideración la cinética de lixiviación de oro con Tiourea, se puede presumir que la cantidad de mineral procesada vía Tiourea es al menos el doble que la cantidad procesada vía Cianuración. Esto quiere decir por ejemplo que mientras con el proceso de tiourea se podría procesar 25 TM de mineral por día, con el proceso de cianuración sólo podríamos tratar alrededor de 12,5 TM/día. Esto representa una gran ventaja ya que al hacer una evaluación económica, el horizonte de proyecto en el caso de la tiourea sería la mitad del proceso de cianuración.

Otra de las ventajas es que el proceso de tiourea es menos susceptible a las interferencias de los materiales refractarios y esto significa un mayor grado de disolución de oro, lo que a la postre conduce a una mayor rentabilidad ya que se puede extraer mas producción de oro por cada TM de mineral.

Una ventaja adicional del proceso propuesto es la electrodeposición directa del oro a partir de los licores de lixiviación, lo cual se logra vía concentración del electrolito $[AuTU_2]^+$ por electrodiálisis. En este sentido se puede obviar el proceso de desorción de carbón activado para la elución de los complejos valiosos.

Por lo expuesto anteriormente se puede estimar un estudio de pre factibilidad comparando ambos procesos, para lo cual se debe tener en cuenta los siguientes supuestos:

Ley Au	0,5 Oz/TM
Precio internacional de Au	800 \$/Oz
Costo de Producción de Mineral + Transporte (US \$/TM)	110 \$/TM
Días de Operación por año	336 días
Capacidad de Planta (TM/Día)	25 TM/Día

La inversión estimada para cada proceso es de acuerdo a los siguientes items:

1. PRESUPUESTO ESTIMADO DE EQUIPOS

EQUIPOS	TU (US \$)	CN (US \$)
TOLVA GRUESOS	2 500	2 500
FAJA TRANSPORTADORA	3 000	3 000
CHANCADORA	7 000	7 000
FAJA TRANSPORTADORA	2 500	2 500
TOLVA DE FINOS	2 000	2 000
FAJA TRANSPORTADORA	2 000	2 000
MOLINO DE BOLAS 4 X 5	18 000	18 000
BOMBA DE PULPA 2 X 2 1/2	2 400	2 400
HIDROCICLON D6	1 500	1 500
MESA GRAVIMETRICA	5 000	5 000
ESPESADOR	15 000	
TANQUES DE 3 m X 3,5 m	60 000	15 000
FILTRO PRENSA	15 000	
DESORCION		18 000
2 CONTROLADORES DE pH	14 000	
1 CONTROLADOR REDOX	7 000	
CELDA DE ELECTRODIALISIS	5 000	
CELDA ELECTROQUIMICA		1 000
RECTIFICADOR DE CORRIENTE	2 500	2 500
FUNDICION Y REFINACION	3 000	3 000
BOMBAS DE AC. INOXIDABLE	2 100	2 100
REACTOR ELECTRO-OXIDACION	3 000	
MEMBRANAS DE INTERCAMBIO IONICO (3,5 m ²)	3 500	
TUBERIAS Y ACCESORIOS	1 500	1 500
GENERADOR ELECTROGENO	70 000	70 000
RELAVERA	35 000	35 000
LABORATORIO	25 000	25 000
OTROS	30 750	21 900

2. COSTOS OPERATIVOS

COSTO DE PROCESO (MAQUILA) (US \$/TM)	85	80
COSTO TOTAL PRODUCCION (US \$/TM)	195	190

CAPITAL DE TRABAJO		
DIAS	7	
INVERSION INICIAL EN TIOUREA	11 250	
TOTAL CAPITAL DE TRABAJO	45 375	33 250

3. PRODUCCION SUPUESTA DE ORO

Total Au/Día	12,5	12,5
Recuperación	80%	70%
Total Au por año (Onzas Troy)	3 360	2 940

4. FLUJO DE CAJA ECONOMICO ESTIMADO DE PROCESO DE TIOUREACION Y CIANURACION

TECNOLOGIA	TU	CN	
Inversión en Activos Fijos (US\$)	350 000	250 000	
Costo de Instalación (US\$)	51 000	36 000	
Capital de Trabajo (US\$)	45 000	33 000	
Costo de Producción (MUS\$/Año)	1 638	1 596	
Gastos en Ventas (US\$/Año)	79 800	79 800	
Costo de Mantenimiento (US\$/Año)	49 140	47 880	
Vida Útil	5 Años		
Valor de Recupero (US\$)	75 000	40 000	I.R. = 30,0%
Depreciación (US\$)	70 000	50 000	T.D. = 13,3%

Año	TIOUREA					CIANURO						
	0	1	2	3	4	5	0	1	2	3	9	5
Inversión Inicial (US \$)	446 000						319 000					
Ingresos (MUS \$)		2 688	2 688	2 688	2 688	2 688		2 352	2 352	2 352	2 352	2 352
Egresos (MUS \$)		1 766,9	1 766,9	1 766,9	1 766,9	1 766,9		1 723,7	1 723,7	1 723,7	1 723,7	1 723,7
Flujo antes de I R (US \$)		921 060	921 060	921 060	921 060	921 060		628 320	628 320	628 320	628 320	628 320
I. R. (US \$)		276 318	276 318	276 318	276 318	276 318		188 496	188 496	188 496	188 496	188 496
Flujo después de I R (US \$)		644 742	644 742	644 742	644 742	644 742		439 824	439 824	439 824	439 824	439 824
Venta Activos Fijos (US \$)						75 000						40 000
Retorno Cap. Trabajo (US \$)						33 750						33 000
Escudo Fiscal (US \$)		21 000	21 000	21 000	21 000	21 000		15 000	15 000	15 000	15 000	15 000
Flujo Neto de Fondos	-446 000	665 742	665 742	665 742	665 742	774 492	-319 000	454 824	454 824	454 824	454 824	527 824

$$TIR_{TIOUREA} = 148\%$$

$$VPN = \text{US } \$ 1\,709\,424$$

$$VPN_{\text{Ingresos}} = \text{US } \$ 2\,382\,778$$

$$B/C = 5,3$$

$$TIR_{CIANURO} = 141\%$$

$$VPN = \text{US } \$ 1\,154\,616$$

$$VPN_{\text{Ingresos}} = \text{US } \$ 1\,627\,180$$

$$B/C = 5,1$$

CAPITULO VI

OBSERVACIONES, CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- [1] El electrodo en el que se llevó a cabo la electro-oxidación de TU, consta de una varilla de grafito usada en procesos de electro-erosión. Esta varilla fué unida por uno de sus extremos a un alambre de cobre con una resina epóxica permitiendo que estuvieran en contacto en forma permanente. En la etapa de oxidación se pudo notar que el potencial en el cual la corriente anódica alcanza su valor máximo, es 4,5 voltios, lo cual difiere con el valor hallado por algunos investigadores con otros tipos de electrodos (Pt, Ti, Au).

Conclusión.- Se puede comprobar que el potencial de oxidación de la TU depende del material usado como electrodo de trabajo.

Recomendación.- A escala industrial, para tener seguridad de obtener datos más confiables, es recomendable realizar las pruebas con electrodos diseñados por algún fabricante los cuales están acoplados al alambre conductor con soldadura que tienen buena conductividad.

- [2] En la etapa de oxidación de Tiourea, se observó una permanente formación de burbujas sobre la superficie del cátodo los cuales al desprenderse y salir al ambiente tenían un olor característico a Hidrógeno. Al mismo tiempo se podía el incremento continuo en el valor de pH de la solución.

Conclusión.- Se deduce que en la superficie del cátodo se lleva a cabo la reacción de reducción del hidrógeno.

Recomendación.- Para regular el pH (mantener constante) se sugiere adicionar cada cierto tiempo una dosis de ácido sulfúrico.

- [3] Cuando la FEM estuvo por encima de 4,5 V, se pudo notar una ligera evolución de gas desde el ánodo y una caída de la corriente anódica. Además se pudo percibir un olor característico a gases sulfhídricos lo que indica descomposición de la Tiourea.

Conclusión.- Es evidente que por encima de 4,5 V se lleva a cabo la reducción de oxígeno formando una especie de colchón sobre la superficie del electrodo el que se comporta como un aislante evitando un flujo normal de corriente.

Recomendación.- Cuando se efectúa la electro-oxidación de la Tiourea con electrodos del mismo tipo usado en esta investigación, entonces el máximo valor de la FEM aplicado por el Rectificador de corriente debería ser 4,5 V. Para otros tipos de electrodos, se sugiere hacer pruebas preliminares a fin de determinar el potencial de oxidación

- [4] En las pruebas de electro-oxidación se pudo observar que el grado de conversión de TU a FDS, es proporcional al tiempo de electrólisis de la solución madre.

Conclusión:- Si fuera posible incrementar el flujo de corriente manteniendo la FEM constante, el tiempo de oxidación podría ser menor. Para ello la solución electrolítica debería contener mas iones disueltos, pero ello implicaría la adición de algún agente químico oxidante que podría afectar a la Tiourea.

Recomendación.- Se sugiere probar con un rectificador de corriente que ofrezca menor resistencia eléctrica lo que podría proporcionar mayor flujo de corriente de electrones hacia el electrolito.

- [5] El orden de reacción de la velocidad de disolución de oro es 1 respecto a la concentración inicial de TU y, 0,5 respecto a la concentración de FDS.

Conclusión.- Se comprueba experimentalmente los resultados de la investigación efectuada por J.D. Miller en Marzo de 1999, tal como se indica en la ecuación (E2).

Recomendación.- Se sugiere verificar esta ecuación realizando pruebas experimentales con otro tipo de concentrado y usando ánodos de otras características.

- [6] En los gráficos de las pruebas experimentales realizadas con soluciones de diferente concentración de TU se puede observar que cuanto más alto es la cantidad de Tiourea disuelta, es mayor la velocidad de disolución de oro..

Conclusión.- La velocidad de disolución de oro es proporcional a la concentración inicial de Tiourea en la solución lixivante.

Recomendación.- Por cuestiones de economía es recomendable trabajar con una concentración inicial de TU disuelta en el orden de 15 g/L.

- [7] En el gráfico IV-21 se puede observar que las curvas de lixiviación a pH igual a 1,5 y 3 tienen muy poca diferencia una de la otra, comparándola con la prueba realizada a pH igual a 4,5.

Conclusión.- Para un mineral aurífero pre-tratado con ácido, el % de disolución de oro es independiente del pH en el rango de 1,5 a 3.

Recomendación.- es aconsejable operar con valores de pH cercano a 1,5 para mantener un margen de seguridad ante subidas imprevistas de este parámetro de control.

- [8] En todos los casos estudiados, se observa en los gráficos que las curvas experimentales $1-(1-X_{Au})^{1/3}$ vs t_{Lix} forman una línea recta durante las primeras horas de lixiviación. Posteriormente en el gráfico IV-24 se observa que después de 8 h la pendiente de la curva decae hasta aproximarse a una línea horizontal.

Conclusión.- la cinética de disolución de oro sigue el modelo de la esfera decreciente controlado por reacción química durante las primeras 8 horas de lixiviación, donde el gráfico es una línea recta y se comporta de acuerdo a $1-(1-X_{Au})^{1/3} = f(t_{Lix})$. Después de 8 h, la reacción se hace más lenta ya que la concentración de oro libre ha disminuido notablemente, por lo que la reacción pasa a ser controlada por difusión de la Tiourea a través de los

sólidos hasta alcanzar las partículas de oro. Esto se muestra en el gráfico IV-24.

Recomendación.- Sería recomendable estudiar el comportamiento de la reacción desde el instante en que la velocidad de disolución de oro decae. De este modo se podría verificar si en esta etapa la reacción obedece el modelo matemático de difusión a través de los inertes.

- [9] En todas las pruebas de lixiviación, se observó que el pH de la pulpa se mantuvo casi inalterable.

Conclusión.- el pre-tratamiento ácido de los sólidos influyen en el tratamiento final ya que de esta manera se puede eliminar las especies que consumen ácido. Esto se pudo verificar durante la etapa de lixiviación ya que no fue necesario regular el pH periódicamente para mantener la acidez protectora de Tiourea

Recomendación.- A escala industrial, para evitar la etapa de pre tratamiento ácido, es aconsejable instalar un sistema automatizado para controlar el pH

- [10] El porcentaje de disolución alcanzado fue de de 93,15% para el oro y 95% para la plata en 23 h de operación.

Conclusión.- se puede comprobar experimentalmente que la lixiviación de concentrados sulfurosos de oro se lleva cabo con bastante eficiencia por el método Acido-Tioureaación, obteniéndose niveles de disolución satisfactorios en menos de 24 h, comparado con tiempos más prolongados requeridos por la cianuración para los mismos tipos de mineral los cuales son reportados en Plantas Metalúrgicas.

Recomendación.- Para verificar la eficiencia de disolución de oro y/o plata usando el método propuesto, se sugiere realizar pruebas de lixiviación paralelamente con los mismos tipos de mineral usando soluciones de TU y NaCN y operando en condiciones óptimas de: pH, concentración de reactivos, velocidad de agitación, relación sólido/líquido.

- [11] Comparando las tablas IV-1 y IV-38, se puede observar que las concentraciones de S, As, Sb, Cu y Fe se mantienen casi inalterables.

Conclusión.- El efecto de los agentes cianicidas sobre la disolución de oro por Tiourea es mínimo, ello se demuestra por la escasa variación de concentración respecto al análisis inicial de estos elementos.

Recomendación.- Para tener mayor seguridad de los efectos negativos de los agentes cianicidas son despreciables en el caso de la tioureación, se debería realizar pruebas de lixiviación con minerales sin pre-tratamiento ácido. Pero se debe tener en consideración que el pH de la solución durante la lixiviación debe mantenerse constante.

- [12] En los resultados del balance metalúrgico se observa que el consumo de Tiourea es relativamente bajo (1,76 kg TU / TM mineral) en comparación al consumo de cianuro reportados en pruebas de cianuración con minerales del mismo tipo (entre 5 a 10 kg de NaCN / TM de mineral).

Conclusión.- El bajo índice de consumo de TU en la lixiviación de oro y la posibilidad de regenerar la mayor parte de ella durante la electrodeposición, muestran que esta tecnología es una alternativa viable para su uso a nivel comercial en los procesos de beneficio de minerales auríferos previamente concentrados.

Recomendación.- En casos reales, el consumo podría incrementarse levemente si no se efectúa un pre tratamiento al mineral, lo cual no significa que el proceso no sea viable.

- [13] En las pruebas de electrodeposición efectuadas por investigadores C. M. Juárez y A. J. B. Dutra (año 2000), la membrana catiónica usada fue de la marca Dupont tipo Nafion 417 la que según catálogo tiene una resistencia superficial entre 3,0 y 3,5 Ω/cm^2 y un espesor de 0,43 mm. En la prueba realizada en la presente Tesis, se usó una membrana catiónica marca Sybron Chemicals tipo IONAC MC-3470 cuya resistencia superficial está entre 10 a 25 Ω/cm^2 con un espesor de 15 mils (0,38 mm); por lo que se

puede deducir que la membrana tipo Nafion tiene mejores características de permeabilidad eléctrica y duración que la MC-3470 que permiten mayor facilidad de transferencia de cationes.

Conclusión.- De lo anterior se puede deducir el motivo por el cual, sólo el 65,5% de iones Au-Tu, lograron atravesar la membrana catiónica hacia el compartimento catódico a pesar que se empleó 4 horas en comparación al empleado por Juárez y Dutra (2 h). Otra causa probable para una escasa transferencia de iones a través de la membrana es el área de transferencia reducida en comparación al volumen del tanque contenedor del licor de lixiviación. Lo anterior no aplica a la membrana aniónica, porque en este caso, el objetivo es impedir el paso del DSF protonado hacia el ánodo, y cuanto mayor resistencia tenga es mejor porque se evita mayor oxidación de Tiourea.

Recomendación.- A nivel comercial se sugiere usar las membranas Nafion por ser más eficientes. A escala industrial, habría que diseñar un sistema de intercambio de iones similar al de un equipo tubular de ósmosis inversa para tener mayor área de transferencia pero conservando los mismos principios de la electrodiálisis.

Conclusión general:

La lixiviación de minerales auríferos con Tiourea es una alternativa bastante interesante por la viabilidad económica que muestra una rentabilidad bastante alta en las actuales circunstancias y porque se ha demostrado que representa un menor riesgo de contaminación respecto a la cianuración.

Anexos

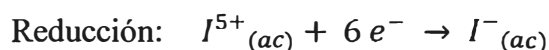
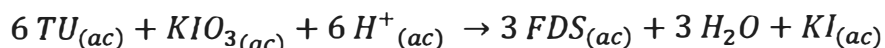
ANEXO I

MÉTODO ANALÍTICO PARA CUANTIFICACIÓN DE TIOUREA

Un método bastante práctico y aproximado para cuantificar la concentración de tiourea en una solución es la Volumetría para el cual se utiliza Yodato de Potasio 0,1 N como solución titulante y como indicador una solución acuosa de almidón al 0,2%. El punto final queda determinado por el viraje de color desde incoloro hacia azul violáceo. Los criterios de cuantificación son:

1). Tiourea libre

La concentración de Tiourea libre en una solución ácida se determina titulando con una solución 0,1 N de Yodato de Potasio utilizando como indicador almidón acuoso al 0,2%. La reacción estequiométrica es:



De donde se tiene:

$$Peso_{TU} = \left(\frac{PM}{\theta} \right)_{TU} (M \cdot \theta \cdot V)_{KIO_3}$$

En las reacciones de oxidación y reducción la TU pierde 1 electrón y el KIO_3 gana 6 electrones. Por lo tanto $\theta_{TU} = 1$ y $\theta_{KIO_3} = 6$.

2). Tiourea total

Para determinar Tiourea total (TU libre + FDS), primero se reduce el FDS a TU con una pizca de zinc en polvo, se deja cinco minutos y se filtra el zinc en exceso. Luego, se titula la Tiourea con el yodato. De esta forma se puede determinar la concentración del FDS por diferencia entre la TU libre y TU total.

ANEXO II

REACCIONES QUIMICAS

Dependiendo del número de fases involucrado en las reacciones, existen dos tipos de reacciones químicas:

a) *Reacciones homogéneas:*

Donde todas las sustancias reaccionantes se encuentran en una sola fase: gaseosa, líquida o sólida. Si la reacción es catalizada, entonces el catalizador también deberá estar en la misma fase. Típicamente en los sistemas homogéneos, la velocidad de reacción está basada en la unidad de volumen del fluido reaccionante. De este modo, la velocidad de reacción con respecto a un componente cualquiera se expresa por:

$$r_A = \frac{1}{V} \left(\frac{dN_A}{dt} \right)_{\text{por reacción}} = \frac{\text{moles de A que aparecen por reacción}}{(\text{unidad de volumen}) \cdot (\text{unidad de tiempo})}$$

b) *Reacciones heterogéneas:*

Donde están involucrados dos a más fases. Es indiferente que la reacción heterogénea tenga lugar en una, dos, o más fases, o en la interfase, o si los reactantes y los productos están distribuidos entre las fases o están todos contenidos en una sola fase; lo único que interesa es que se necesitan, al menos, dos fases para que la reacción transcurra del modo que lo hace.

La ecuación cinética de una reacción heterogénea, en general toma en cuenta más de un proceso al incorporar en una ecuación cinética global los distintos procesos que implican tanto etapas de transporte físico como etapas de reacción. Por lo tanto, la velocidad global de reacción, simplemente será la suma de todas las velocidades individuales de cada proceso, esto es:

$$r_{\text{global}} = \sum_{i=1}^n r_i$$

Una reacción controlada por transporte de materia, está definido por:

$$Q_{transporte} = \frac{1}{S} \frac{dN_A}{dt}$$

Y la etapa de reacción se define por:

$$Q_{reacción} = r_A'' = \frac{1}{S} \frac{dN_A}{dt}$$

Es decir, la velocidad de reacción en un sistema heterogéneo se basa en la unidad de superficie.

En una reacción sólido-fluido con densidad constante de la fase fluida, el proceso se puede llevar a cabo en un reactor de volumen constante, en este caso se tiene:

$$V_R \frac{dC_A}{dt} = -k_m S C_A^n$$

Donde

V_R : Volumen del reactor

C_A : Concentración del reactivo A en un tiempo cualquiera

k_m : Coeficiente de transporte de materia

S : Superficie de la fase sólida

n : Orden de reacción

Tanto la reacción de electro-oxidación de TU como la disolución de oro, corresponden a reacciones heterogéneas de volumen constante. Por lo tanto, la ecuación anterior es aplicable tanto a la oxidación electroquímica de la TU como a la lixiviación del oro.

ANEXO III

MODELOS DE REACCIONES DE DISOLUCIÓN DE SÓLIDOS

En términos generales, la extracción de un metal por medios lixiviantes se lleva a cabo en un sistema sólido-líquido. Existen diferentes modelos que describen el comportamiento cinético del proceso, entre los cuales los más usados son de conversión progresiva y de núcleo decreciente o sin reaccionar.

Modelo de Conversión progresiva:

Se aplica a partículas porosas, en el cual se considera que el líquido lixiviante penetra y reacciona simultáneamente en toda la partícula, pero lo más probable es que las velocidades de reacción son diferentes en distintos puntos de la partícula, debido a los perfiles de concentración de los reactivos y productos. Por lo tanto, el reactante sólido se está convirtiendo continua y progresivamente en toda la partícula tal como se muestra en la figura A III-1:

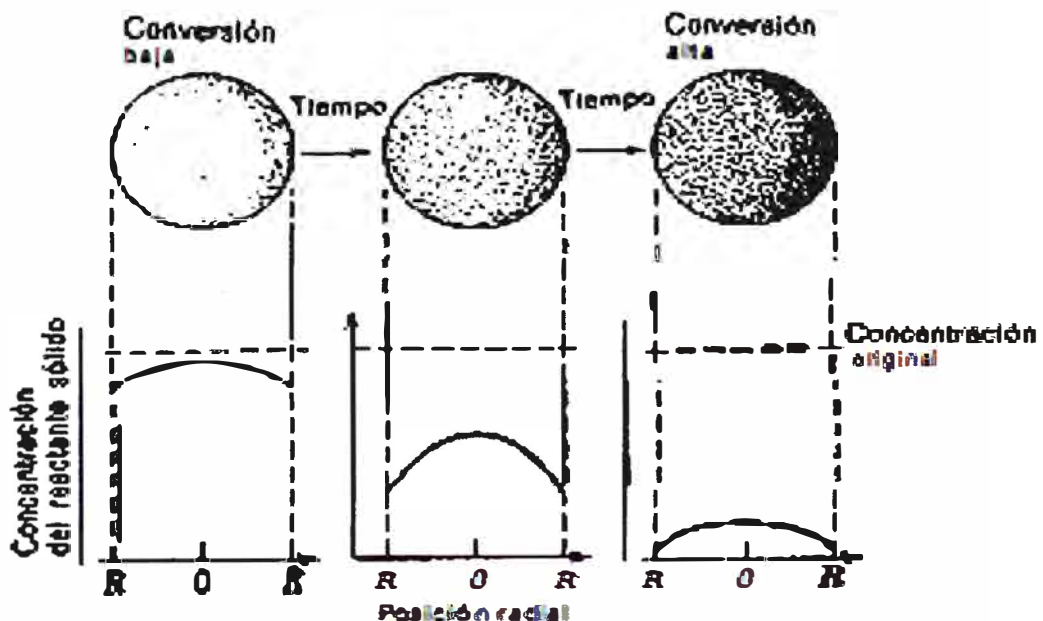


Figura A III-1: Modelo de Conversión Progresiva. La reacción se desarrolla en forma continua en toda la partícula sólida.

Modelo de núcleo sin reaccionar:

En este caso la reacción tiene lugar primero en la superficie exterior de la partícula sólida, después la zona de reacción se desplaza hacia el interior del sólido dejando atrás material completamente convertido y sólido inerte (cenizas). De este modo durante la reacción existirá un núcleo de material sin reaccionar cuyo tamaño irá disminuyendo a medida que transcurre la reacción.

ELECCION DEL MODELO:

El modelo de núcleo decreciente se aplica a partículas no porosas y ha demostrado, en la mayoría de los casos y con base en evidencia experimental, ser el que representa con más fidelidad el comportamiento real de lixiviación en concentrados minerales.

Se pueden considerar dos casos diferentes en relación con este modelo. El primero de ellos supone que la formación continua de producto sólido y material inerte (ceniza), sin desprendimiento de escamas, mantendría invariable el tamaño de la partícula. En el segundo, el tamaño de la partícula varía en función del desarrollo de la reacción, debido a la formación de productos gaseosos, el desprendimiento de escamas de los sólidos, etc. (mejor conocido como el modelo de partícula decreciente).

La lixiviación selectiva de metales preciosos de minerales y concentrados sulfurados, tiene un comportamiento que se adapta al modelo de núcleo decreciente, puesto que las partículas minerales no son porosas. Además, dado que la partícula contiene más de 90% de materiales inertes a las reacciones de lixiviación, estos constituyen, junto con los productos de la reacción, una capa de inertes, formando una estructura porosa firme. De este modo la partícula conserva su forma y tamaño durante el transcurso del proceso (ver figura A III-2).

En este sistema se considera que la reacción presenta las cinco etapas siguientes:

1. Transporte del agente lixivante (TU) desde el seno de la solución a la parte exterior de la partícula.
2. Difusión del agente lixivante (tu) a través de la capa de sólidos inertes y sulfuros hasta el núcleo o superficie de reacción.
3. Reacción del lixivante (TU) con el oro en la superficie sólida del núcleo.
4. Difusión del oro iónico y otros productos de la reacción formados, a través de la capa de inertes hacia la superficie exterior del sólido.
5. Transporte de los productos disueltos desde la superficie de la partícula al seno de la solución.

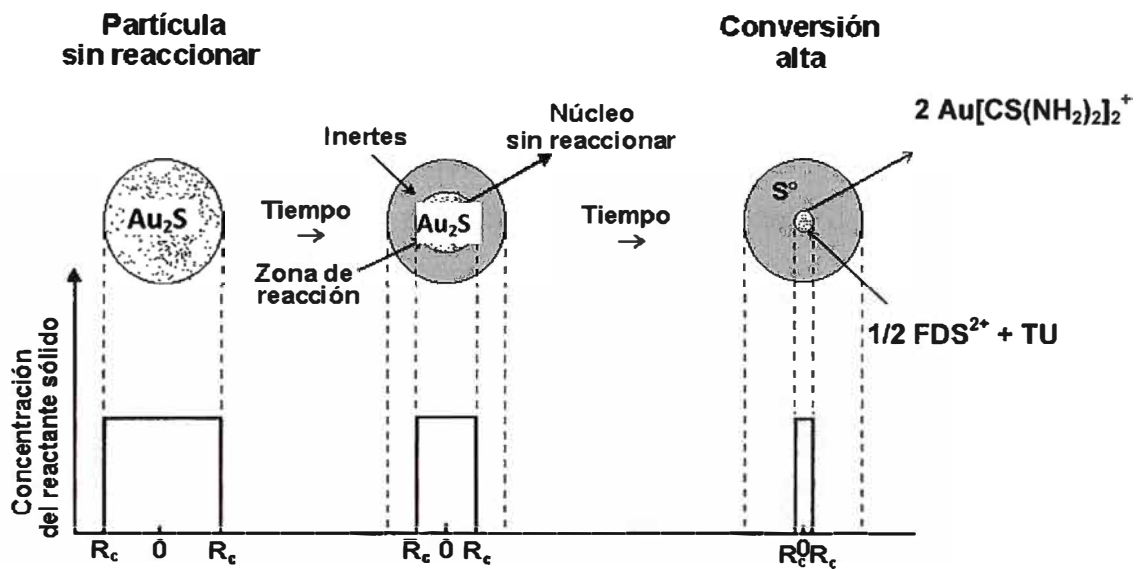


Figura A III-2: Modelo del núcleo decreciente

Si bien todos estos procesos ocurren, cualquiera o una combinación de los mismos pueden controlar la velocidad de reacción de la lixiviación.

La formulación del modelo matemático tradicional usado hasta la fecha para verificar el paso controlante de un sistema a partir de datos experimentales se basa además en las siguientes suposiciones (Levenspiel, 1972).

- a) El sistema se considera isotérmico, es decir, que no existe gradiente de temperatura entre la solución lixivante y la partícula sólida.

- b) Se considera que la partícula del mineral es aproximadamente esférica y mantiene esta forma y tamaño durante toda la lixiviación.
- c) Dadas las bajas concentraciones de reactivo y producto en la solución, se puede despreciar el flujo neto del líquido debido a la difusión en los poros.
- d) Se considera una cinética irreversible de primer orden con respecto a la concentración del agente lixivante (TU) del tipo:



Donde a y b son coeficientes estequiométricos.

- e) El agente lixivante (TU) se encuentra en exceso estequiométrico, por ende puede considerarse que la concentración es constante durante todo el tiempo de lixiviación.
- f) Se considera que el sistema se encuentra en estado pseudo-estacionario. Esto implica que la difusión a través de la capa de inertes es rápida comparada con la velocidad de desplazamiento del plano de reacción.

En este trabajo, la agitación utilizada es suficiente para poder despreciar la resistencia por la transferencia de masa en la película de fluido externa al sólido. Por eso, las concentraciones de las especies químicas en la superficie de la partícula son consideradas iguales a las del seno de la solución.

Para estas partículas esféricas de tamaño constante el tiempo de lixiviación para alcanzar una conversión determinada, X_B , varía de acuerdo con la etapa controlante. Estas funciones se muestran en la tabla A III-1.

Dado que las resistencias actúan en serie, el tiempo necesario para alcanzar cualquier grado de conversión es igual a la suma de los tiempos necesarios, si cada resistencia actuara aisladamente.

Finalmente, con el objeto de la determinación de la cinética y de las etapas controlantes de la velocidad en una reacción sólido-fluido, se grafica la conversión de las partículas (expresiones de la tabla A III-1) con respecto al tiempo, dando una línea recta que pasa a través del origen cuando alguna de las etapas controla.

Partícula de Tamaño Constante	Controlada por difusión en la película	Controlada por difusión en las cenizas	Controlada por reacción
<p>Esfera</p> $X_B = 1 - \left(\frac{R_c}{R_p}\right)^3$ <p>Donde:</p> <p>R_c: radio del núcleo sin reaccionar</p> <p>R_p: radio de la partícula</p>	$\frac{t_{Lix}}{\tau} = X_B$ $\tau = \frac{\rho_B R_p}{3 b k_g C_{Ag}}$ <p>Donde:</p> <p>ρ_B: densidad molar del oro en el mineral</p> <p>k_g: coeficiente de transferencia de masa</p> <p>b: coeficiente estequiométrica</p>	$\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B)$ $\tau = \frac{\rho_B R_p^2}{6 b D_e C_{Ag}}$ <p>Donde:</p> <p>D_e: difusividad efectiva de A en la capa de inertes</p> <p>C_{Ag}: concentración de A en el seno del fluido</p>	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$ $\tau = \frac{\rho_B R_p}{b k_s C_{Ag}^n}$ <p>Donde:</p> <p>k_s: constante cinética</p> <p>n: orden de reacción</p>

Tabla A III-1. Expresiones conversión-tiempo para partículas esféricas de tamaño constante⁽¹⁸⁾.

En esta investigación se asume que cuando las partículas de oro se encuentran en estado libre, la disolución estará controlada por *reacción química*; pero cuando las partículas de oro forman parte de un conglomerado junto a otras partículas inertes, la disolución está gobernada por *difusión a través de las cenizas*.

ANEXO IV

ELECTRODIALISIS

Es un procedimiento de separación que tiene por objeto concentrar (o diluir) disoluciones de electrolitos mediante el uso de membranas de intercambio iónico y la aplicación de un potencial eléctrico.^[23]

La electrodiálisis tiene bastante aplicación en el tratamiento de aguas, pero últimamente se están probando con mucho éxito en los circuitos de electro-obtención de iones metálicos.

Bajo los efectos de una corriente eléctrica los aniones y cationes pasan por las membranas (véase figura A IV-1) y forman una solución electrolítica concentrada, lo que separa las impurezas del agua residual que está siendo tratada.

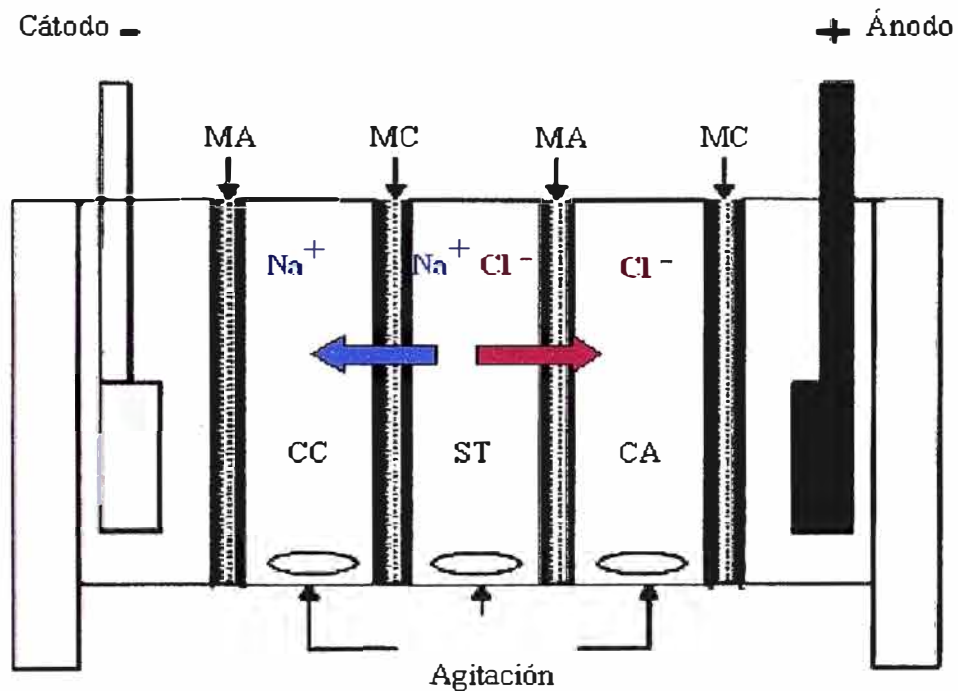


Figura A IV-1. Funcionamiento de un Módulo de Electrodiálisis ^[24]

Las unidades de electrodiálisis (véase figura A IV-3) consisten en lotes de membranas alternas de intercambio de cationes e intercambio de aniones,

(frecuentemente dos membranas o más que están colocadas a manera de una pila en forma análoga al intercambiador de calor), que son permeables a los cationes y aniones respectivamente.^[25]

Toda la pila se coloca entre una serie de electrodos de corriente Directa (CD) que forman un campo eléctrico, bajo cuya influencia los cationes migran en dirección de la corriente eléctrica, esto es, al polo negativo y pasan a través de la membrana catiónica hacia la solución salina de lavado, que se recicla durante la operación. Los aniones migran en dirección opuesta de la corriente eléctrica, es decir, hacia el polo positivo y pasan a través de la membrana aniónica hacia la solución salina de lavado.^[26]

Una Celda de Electrodiálisis de tres compartimentos tal como se usa en esta investigación tiene la forma de la figura A IV-2.

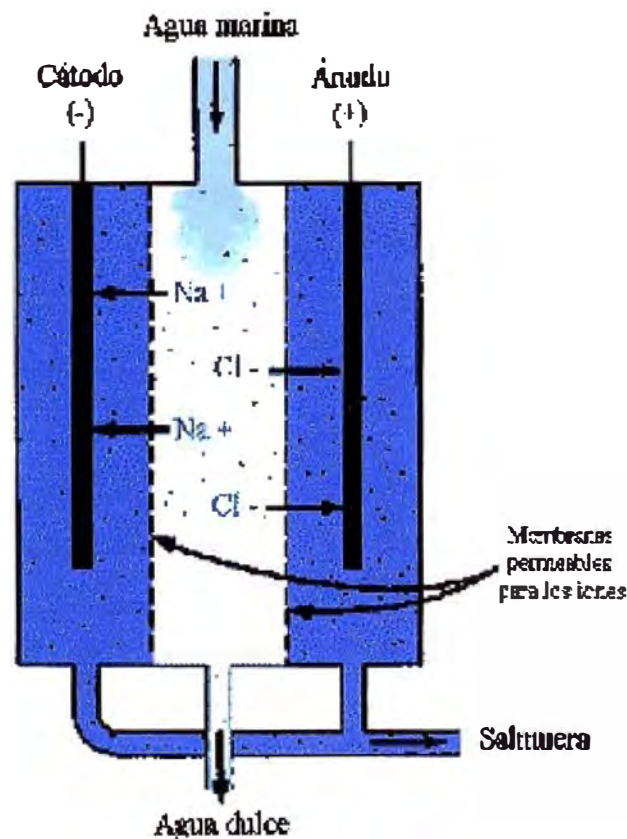


Figura A IV-2. Celda de Electrodiálisis de tres compartimentos^[27]

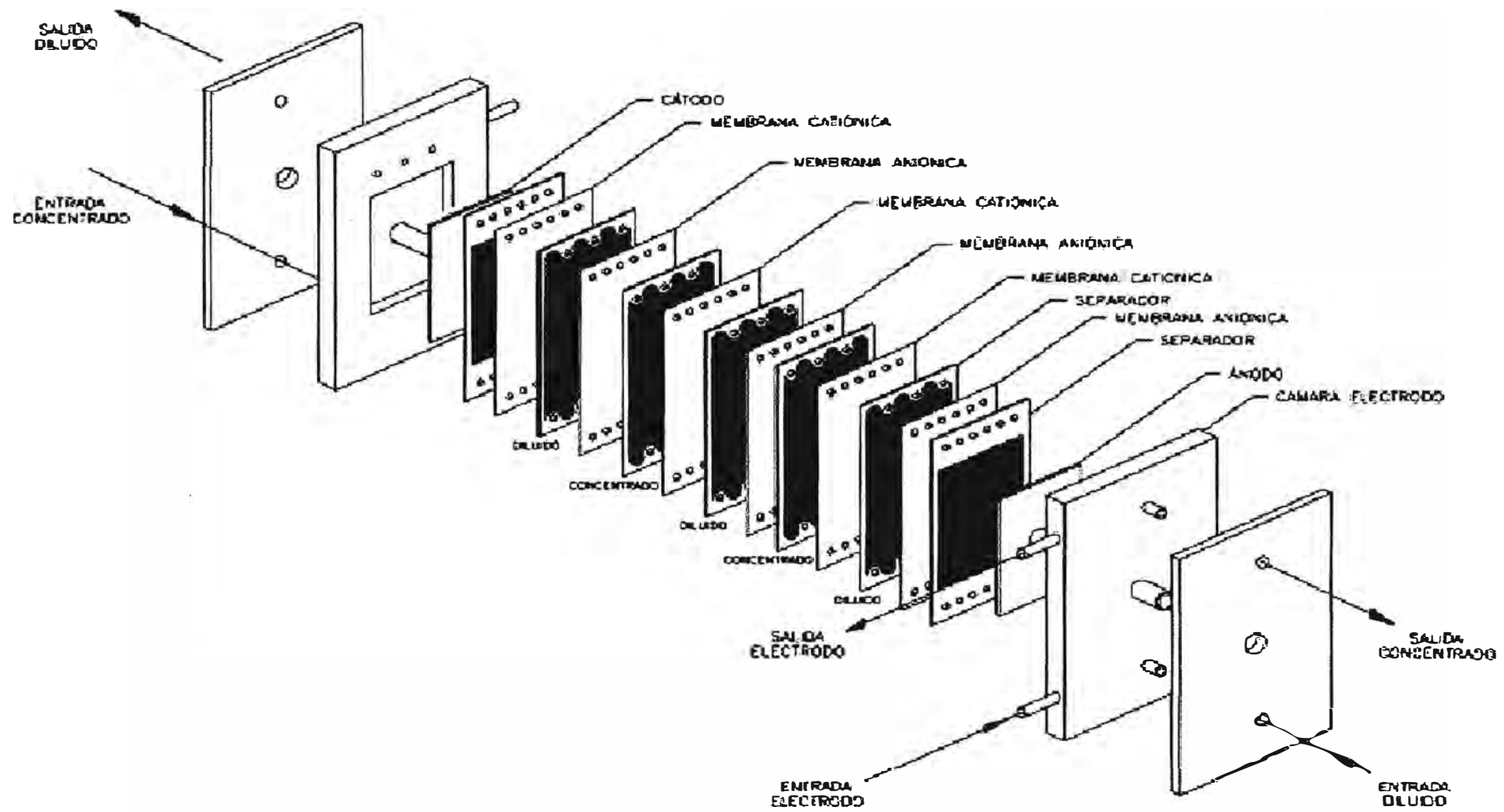


Figura A IV-3. Esquema de una unidad de Electrodiálisis aplicado a escala industrial [28]

ANEXO V

DETERMINACION DEL ORDEN DE REACCION POR EL METODO DE LOS MINIMOS CUADRADOS

1. Regresión Lineal por el Método de Mínimos Cuadrados

1.1. Regresión Lineal:

Se define como un procedimiento mediante el cual se trata de determinar si existe o no relación de dependencia entre dos o más variables. Es decir, conociendo los valores de una o más variables independientes, se trata de estimar los valores, de una variable dependiente. La regresión lineal puede ser simple o múltiple.

Regresión Lineal Simple.- cuando una variable independiente ejerce influencia sobre otra variable dependiente. Ejemplo: $y = f(x)$

Regresión Lineal Múltiple.- Este tipo se presenta cuando dos o más variables independientes influyen sobre una variable dependiente. Ejemplo: $y = f(x_1, x_2, \dots, x_3)$.

1.2. Regresión Logarítmica:

$$y = f(\ln(x)).$$

1.3. Análisis de Regresión Lineal:^[29]

Si en una investigación se efectúan i pruebas y se obtienen i resultados experimentales de y a partir de i datos de \mathbf{x}_k , entonces el análisis de regresión lineal de estas pruebas experimentales se puede realizar mediante la siguiente ecuación de regresión:

$$y_i = a_0 + a_1 x_{1i} + a_2 x_{2i} + a_3 x_{3i} + \dots + a_k x_{ki}$$

en donde k es el número de variables independientes y $a_0, a_1, a_2, \dots, a_k$; son parámetros constantes que se determinan a partir de los datos

experimentales generando un sistema de $k+1$ ecuaciones por el método de mínimos cuadrados. Este sistema de ecuaciones está dado por:

$$\begin{aligned} n a_0 + a_1 \sum_{i=1}^n x_{1i} + a_2 \sum_{i=1}^n x_{2i} + \dots + a_k \sum_{i=1}^n x_{ki} &= \sum_{i=1}^n y_i \\ a_0 \sum_{i=1}^n x_{1i} + a_1 \sum_{i=1}^n x_{1i}^2 + a_2 \sum_{i=1}^n x_{2i} x_{1i} + \dots + a_k \sum_{i=1}^n x_{ki} x_{1i} &= \sum_{i=1}^n y_i x_{1i} \\ a_0 \sum_{i=1}^n x_{2i} + a_1 \sum_{i=1}^n x_{1i} x_{2i} + a_2 \sum_{i=1}^n x_{2i}^2 + \dots + a_k \sum_{i=1}^n x_{ki} x_{2i} &= \sum_{i=1}^n y_i x_{2i} \\ a_0 \sum_{i=1}^n x_{ki} + a_1 \sum_{i=1}^n x_{1i} x_{ki} + a_2 \sum_{i=1}^n x_{2i} x_{ki} + \dots + a_k \sum_{i=1}^n x_{ki}^2 &= \sum_{i=1}^n y_i x_{ki} \end{aligned}$$

Estas ecuaciones se pueden resolver para $a_0, a_1, a_2, \dots, a_k$ mediante cualquier método apropiado para resolver sistemas de ecuaciones lineales.

2. Orden de Reacción por el Método de Mínimos Cuadrados

Dada la siguiente reacción química: $a A + b B + c C \rightarrow d D$

y, si consideramos que la velocidad de reacción de A depende de las concentraciones de B y C, entonces se tiene que:

$$-r_A = k C_B^n C_C^m$$

Esta ecuación se puede linealizar tomando logaritmos a ambos miembros y expresándolo de la siguiente manera:

$$\ln(-r_A) = \ln k + n \ln C_B + m \ln C_C$$

La ecuación anterior tiene la siguiente forma:

$$y = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2$$

Aplicando mínimos cuadrados se tiene el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\begin{aligned} n a_0 + a_1 \sum_{i=1}^n x_{1i} + a_2 \sum_{i=1}^n x_{2i} &= \sum_{i=1}^n y_i \\ a_0 \sum_{i=1}^n x_{1i} + a_1 \sum_{i=1}^n x_{1i}^2 + a_2 \sum_{i=1}^n x_{2i} x_{1i} &= \sum_{i=1}^n y_i x_{1i} \\ a_0 \sum_{i=1}^n x_{2i} + a_1 \sum_{i=1}^n x_{1i} x_{2i} + a_2 \sum_{i=1}^n x_{2i}^2 &= \sum_{i=1}^n y_i x_{2i} \end{aligned}$$

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

PÁGINAS WEB:

- [1] www.igme.es/internet/recursosminerales/panoramaminero/minerales/oro03.htm
- [2] www.minem.gob.pe/publicacion.php?idSector=1&idPublicacion=6.
Anuario Minero 2008, Anexo Estadístico.
- [3] www.snmpe.org.pe/pdfs/Informe_Quincenal/EEES-IQ-08-2004-IA.pdf
- [4] http://pe.kalipedia.com/fotos/oro-nativo.html?x=20070417klpcnatun_41.Ies
- [5] http://images.google.com.pe/imgres?imgurl=http://img.mercadolibre.com.pe/jm/img%3Fs%3DMPE%26f%3D7735567_3130.jpg%26v%3DP&imgrefurl=http://articulo.mercadolibre.com.pe/MPE-7735567-mina-de-oro-a-seis-h.
- [6] <http://www.youtube.com/watch?v=nG9IptCOrzA&feature=related>
- [7] http://www.elestanque.com/articulos/contaminacion_esquel.html
- [8] http://news.bbc.co.uk/hi/spanish/business/newsid_2592000/2592367.stm
- [9] <http://www.skyscrapercity.com/showthread.php?t=271077&page=18>
- [10] http://sisbib.unmsm.edu.pe/BibVirtualData/libros/ecología/Oro_del_Peru
- [11] <http://www.gama-peru.org/libromedmin/capitulo/5/5-4-2-1-6.htm>
- [12] www.youtube.com/user/fhruschka
- [13] http://geco.mineroartesanal.com/tiki-browse_image.php?galleryId=7&sort_mode=created_desc&imageId=110&scalesize=500
- [14] www.gama-peru.org/libromedmin/capitulo/5/5-3-1.htm

- [15] www.gama-peru.org/libromedmin/capitulo/5/5-6-2.htm
- [16] http://www.flickr.com/photos/on_om/1132742236/
- [17] http://www.copper.rs/copper_ore.html
- [18] <http://www.drm.cl/softdrm.htm>
- [19] http://www.arasi.com.pe/conte_descrip_proce.htm
- [20] http://www.pacificrim.com.sv/s/El_Uso_del_Cianuro_en_la_Mineria_de_Oro.asp
- [21] www.conicet.gov.ar/diarios/2005/julio/012.php
- [22] www.pucp.edu.pe/acad/ciuf/metalurgia/E/pdf/Evaluacion.pdf
- [23] <http://emhd.es/doc/presentacion.ppt>
- [24] http://cabierta.uchile.cl/revista/29/mantenedor/sub/educacion_4.pdf
- [25] www.aguamarket.com/diccionario/terminos.asp?Id=755
- [26] www.geafiltration.com/Espanol/electrodialisis.htm
- [27] http://www.ucm.es/info/diciex/proyectos/agua/mares_central.html
- [28] <http://www.infoambiental.es/html/files/pdf/amb/iq/361/04articulo.pdf>
- [29] www.uesiglo21.edu.ar/site/departamentos/.../UNIDAD07.pdf

TEXTOS Y ARTICULOS:

- (1) EDGAR B. ALACALÁ C., ALFREDO FLORES C., ARTURO BELTRÁN A. Manual de Entrenamiento en Concentración de Minerales. Sección V. *Servicio Nacional de Geología y Técnico de Minas – SERGEOTECMIN. Bolivia.* www.sergeomin.gov.bo/Documentos/
- (2) SACC INGENIEROS SRL. Metalurgia del Oro en la Franja Aurífera Palpa-Ocoña. *Módulos de Capacitación Técnico Ambiental. Mollehuaca, Ica, Lima, 2004.* Geco.mineroartesanal.com/tiki-download_wiki_attachment.php?attId=135

- (3) STEPHEN GOS, ANDREAS RUBO. The Relevance of Alternative Lixiviants With Regard to Technical Aspects, Work Safety and Environmental Safety. *Degussa AG, Rodenbacher Chaussee 4, Hannau, Germany.*
- (4) JINSHAN LI, JAN D. MILLER. A Review of Gold Leaching in Acid Thiourea Solutions. *Department of Metallurgical Engineering. University of Utah. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. 2006*
- (5) TECSUP VIRTUAL. Hidrometalurgia del Oro.
- (6) FIDEL MISARI. Metalurgia del Oro. V-I.
- (7) FIDEL MISARI. Metalurgia del Oro. V-II.
- (8) ROBERTO DE B. EMERY TRINDATE. Tiouréia e Bromo como Lixiviantes Alternativos à Cianetação do Ouro. *Série Tecnologia Mineral, Rio de Janeiro, n. 67, 1994.*
- (9) G. DESCHENES. Investigation on the Potential Techniques to Recover Gold From Thiourea Solution. *Gold Metallurgy, Mineral Sciences Laboratories. CANMET, Energy, Mines and Resources Canada.*
- (10) J. LI, J.D. MILLER. Reaction Kinetics for Gold Dissolution in Acid Thiourea Solution Using Formamidine Disulfide as Oxidant. *SME Annual Meeting. Preprint 99-62. 1999, Denver, Colorado.*
- (11) S. AGUAYO SALINAS, M.A. ENCINAS ROMERO, I. GONZALES. Electrochemical Dissolution of Calaverite (AuTe₂) in Thiourea Acidic Solutions. 1996. *Journal of Applied Electrochemistry 28 (1998) 417-422.*
- (12) HARVANOVÁ J. The Electrochemical Study of Thiourea Behaviour by Cyclic Voltamperometry. *Acta Metallurgica Slovaca, 4, Special Issue 4/2001, (58 – 61).*
- (13) HONGGUANG ZHANG, IAN M. RITCHIE, AND STEVE R. LA BROOY. Electrochemical Oxidation of Gold and Thiourea in Acidic

- Thiourea Solutions. *Journal of The Electrochemical Society*. **148** (10) D146-D153 (2001)
- (14) A. E. BOLZÁN, T. IWASITA, A. J. ARVIA. In situ FTIRRAS study of the electro-oxidation reactions of thiourea and gold in aqueous acid solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 554-555 (2001) **49-60**. Science Direct.
- (15) C. M. JUAREZ, A. J. B. DUTRA. Gold Electrowinning from Thiourea Solutions. *Minerals Engineering*, Vol. 13, No. 10-11, pp. 1083-1096, 2000. Elsevier Science Ltd.
- (16) ZHU Ping, GU Guo-bang, JIA Bao-qiong. SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY. Recovery of Gold from Gold-leaching Acidic Thiourea Solution by P507 Extraction and Na₂SO₃ Stripping. *The Chinese Journal of Process Engineering*, Vol. 2, No. 2, Apr 2002.
- (17) JL GARDEA-TORRESDEY, K.J. TIEMANN, G. GAMEZ, K. DOKKEN, M.J. YACAMAN. Innovative Technology to Recover Gold(III) from Aqueous Solution by Using Medicago Sativa (Alfalfa). *University of Texas at El Paso. Department of Chemistry and Environmental Sciences and Engineering. Proceedings of the 1998 Conference on Hazardous Waste Research*.
- (18) OCTAVE LEVENSPIEL. Ingeniería de las Reacciones Químicas. Segunda Edición. Editorial Reverte. 1986.
- (19) OROPEZA M. T. PONCE DE LEÓN, C., Y GONZÁLEZ, I., "Principios y Aplicaciones de los Procesos Electroquímicos". Universidad Autónoma Metropolitana. Unidad Iztapalapa, 2000.

GLOSARIO

Alúmina

La **Alúmina** es el óxido de aluminio (Al_2O_3). Junto con la sílice, es el ingrediente más importante en la constitución de las arcillas y los barnices, confiriéndoles resistencia y aumentando su temperatura de maduración. Es un material cerámico muy versátil, sus propiedades la hacen especialmente apta para aplicaciones en donde la temperatura es un factor crítico (tiene un punto de fusión mayor que el aluminio), además de su relativa facilidad para adaptarse a diversos trabajos y usos. Su dureza ha permitido darle forma a la industria del abrasivo, que es de las más antiguas, y rentables. El óxido de aluminio existe en la naturaleza en forma de corindón y de esmeril. Tiene la particularidad de ser más duro que el aluminio.

Amalgama.

En química se denomina así a la mezcla homogénea entre el mercurio (metal líquido) y cualquier otro metal noble (plata, oro, platino, paladio, rodio).

Anolito

Solución electrolítica del compartimento anódico de una celda electroquímica.

Arsenopirita

Es un mineral perteneciente a la familia de los sulfuros que tiene como fórmula FeAsS . Contiene aproximadamente 46% de arsénico, 34.3% de hierro y un 19.7% de azufre, junto a otros minerales. Se encuentra en yacimientos magmáticos de diferentes tipos y metamórficos. Se usa para la extracción de arsénico y puede ser explotable por su contenido de oro, plata y níquel. Tiene un color blanco a gris azulado con brillo metálico. La arsenopirita forma cristales prismáticos con caras estriadas

Bulk flotation

Recuperación por flotación de todas las especies valiosas en un solo concentrado.

Calcopiritas

Mineral perteneciente a la familia de los sulfuros (mena metálica) que tiene como fórmula química CuFeS_2 . Es de color amarillo latón -parecido al de la pirita, pero más intenso-, con matices verdosos, a menudo con pátina abigarrada, brillo metálico y raya negra verdosa. Es un mineral frágil, de exfoliación apenas perceptible y fractura concooidal. Cristaliza en el sistema tetragonal, con cristales pseudotetraédricos y pseudooctaédricos, por maclado polisintético a menudo con formas difíciles de identificar, por lo general compactas. Se presenta en granitos y filones de casiterita, en filones hidrotermales, en pegmatitas, en pizarras negras. Su origen es magmático, hidrotermal y sedimentario, en asociación con esfalerita, galena, tetraedrita, pirita y muchos otros sulfuros.

Carbón activado.

Por muchos años las propiedades adsorbentes del carbón fueron conocidas y se estudiaron, inclusive, antes que se ideara la expresión de carbón activado.

El carbón activado puede ser obtenido a partir de una variedad de materias primas, incluyendo cáscaras de nuez, pepas de frutas, madera, carbón bituminoso y cáscaras de coco, pero este último es el que se usa preferentemente en la recuperación de oro.

Carbón Vítreo

El carbón vítreo es un material de gran utilidad en electroquímica debido a sus propiedades conductoras y su estabilidad frente a ácidos y bases fuertes en un amplio rango de temperaturas. Para sus usos prácticos, se requiere aumentar el área electroquímicamente activa con acceso adecuado de reactivos desde la disolución. Una manera de realizarlo es creando macro poros (>50 nm de

diámetro según IUPAC) en el material. De esta manera puede aplicarse en electrodos porosos, filtros de absorción, soportes catalíticos, etc.

Catolito.

Solución electrolítica del compartimento catódico de una celda electroquímica. Está en contacto con el cátodo.

Cuarzo

El Cuarzo es un mineral compuesto por dióxido de silicio. Tiene tanta dureza que puede rayar los aceros comunes. Su tenacidad es frágil. El cuarzo se forma mediante la cristalización lenta de los magmas terminales muy ácidos. Su forma cristalización es hexagonal en las formas de alta temperaturas (superior a 537°C).

El cuarzo es químicamente muy inerte y resiste la meteorización que provoca la intemperie. Otras propiedades son las siguientes; Cuando se comprime se produce una diferencia de tensión y de forma recíproca, reacciona mecánicamente cuando se somete a un cierto voltaje, lo que hace de este mineral un elemento de gran utilidad para muchos transductores, desde mecheros hasta altavoces. Otra característica es su capacidad de presentar un comportamiento resonante. El cuarzo también tiene termoluminiscencia, que es la capacidad de emitir luz cuando es calentado. Se utiliza como abrasivo empleándose en la fabricación de lijas, discos o bloques, y en sistemas de abrasión por chorro de agua a presión. Por inhalación causa silicosis y en la actualidad está siendo sustituido por otros abrasivos de menor riesgo, menos en los países subdesarrollados. El cuarzo es el mineral más abundante en la corteza terrestre y también el mineral de formación de roca más importante. Se presenta como componente de granitos, cuarzo piritas, gneis, pegmatitas; en drusas en pegmatitas, en filones de filones pneumatolíticos; como ganga en filones metalíferos, en rocas de sedimentación, en geodas alpinas. Su origen es magmático en diferentes tipos de rocas, principalmente en granitos, pegmatitas graníticas y rocas, principalmente en granitos, pegmatitas graníticas y rocas graníticas y rocas volcánicas, metamórfico en varios tipos de rocas,

principalmente en cuarcitas y esquistos de mica; hidrotermal en diferentes tipos de venas metalíferas y de tipo alpino; secundario en la zona de oxidación de yacimientos metalíferos; también en diferentes tipos de rocas sedimentarias y en rocas sedimentarias y en restos orgánicos, además de en placeres.

Electroplating

Palabra inglesa cuyo significado en español es Galvanoplastia. es un proceso de revestimiento que utiliza corriente eléctrica para reducir los cationes de un material que desee de una solución y un abrigo de objeto conductor con una fina capa del material, como un metal. Galvanoplastia se utiliza principalmente para depositar una capa de material de conferir una característica deseada (por ejemplo, la abrasión y resistencia al desgaste, la protección a la corrosión, la lubricidad, cualidades estéticas, etc.) a una superficie que de lo contrario carece de esa propiedad.

El proceso utilizado en el revestimiento se llama **electrodeposición**. Es similar a una pila galvánica actuando en sentido inverso. La parte a ser plateado es el cátodo del circuito En una técnica, el ánodo es del metal plateado en la parte Ambos componentes se sumergen en una solución denominada electrolito que contenga uno o más metales disueltos las sales, así como los iones de otros que permitan el flujo de electricidad. Un rectificador suministra corriente al ánodo, la oxidación de los átomos de metal que lo componen y que les permite que se disuelva en la solución. En el cátodo, los iones metálicos disueltos en la solución electrolítica se reducen en la interfase entre la solución y el cátodo.

Energía de activación

La energía de activación (E_a) en química y biología es la energía que necesita un sistema antes de poder iniciar un determinado proceso. La energía de activación suele utilizarse para denominar la energía mínima necesaria para que se produzca una reacción química dada. Para que ocurra una reacción entre dos moléculas, éstas deben colisionar en la orientación correcta y poseer una cantidad

de energía mínima. A medida que las moléculas se aproximan, sus nubes de electrones se repelen. Esto requiere energía (energía de activación) y proviene del calor del sistema, es decir de la energía traslacional, vibracional, etcétera de cada molécula. Si la energía es suficiente, se vence la repulsión y las moléculas se aproximan lo suficiente para que se produzca una reordenación de los enlaces de las moléculas.

Esfaleritas

La Blenda o Esfalerita está compuesta por sulfuro de Zinc. Por su aspecto se confunde con la galena. Es la principal mena de zinc. El sulfuro de zinc es incoloro, pero la blenda contiene siempre sulfuro ferroso, que la oscurece. En masas fibrosas o compactas son frecuentes las maclas. Si su contenido en hierro es alto se le llama marmatita, pero si ese contenido es bajo se le llama blenda acaramelada. Su origen es magmático (líquido en pegmatitas), hidrotermal en yacimientos de baja y alta temperatura, yacimientos sedimentarios hidrotermales; raramente sedimentario y metamórfico. Aparece combinado con galena, pirita, calcopirita, marcasita, fluorita, barita, cuarzo y otros.

Galvanostato

Es un potencióstato al que se le ha conmutado la retroalimentación desde la señal de voltaje de la celda. En consecuencia el instrumento controla la corriente más que el voltaje.

Hidrometalurgia

Parte de la Metalurgia que estudia los procesos de lixiviación selectiva de menas y posterior recuperación de valores desde la solución.

Ligante

Compuesto químico que tiene afinidad para acomplejarse con otro compuesto.

Limonitas

Limonita es un mineral que consiste en una mezcla de hidratado óxido-hidróxido del hierro (III) de la composición que varía. La fórmula genérica se escribe con frecuencia como $\text{FeO}(\text{el OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$, aunque esto no es enteramente exacto pues la limonita contiene a menudo una cantidad que varía de óxido comparada al hidróxido. Junto con hematita, ha sido minado como mineral para la producción de hierro. La limonita es pesada y de color marrón amarillento. Es una sustancia amorfa muy común sin embargo puede ser difícil encontrar cuando está minado con hematita y mineral del pantano.

La limonita se ha sabido para formar pseudomorphs después de otros minerales por ejemplo pirita, significar que el desgaste por la acción atmosférica químico transforma el cristal de la pirita en la limonita pero guarda la forma externa del cristal de la pirita. También se ha formado de los otros óxidos, hematita y magnetita del hierro; el carbonato siderita y los silicatos ricos del hierro

Materiales carbonosos.

Son minerales con alto contenido de carbón por ejemplo en forma de grafito. Tienen capacidad de adsorción de cualquier complejo iónico.

Membranas de intercambio iónico

Las membranas de intercambio iónico usadas en Electrodialisis son láminas delgadas, densas e insolubles, constituidas por un material polímero permeable a los iones que, colocadas entre dos soluciones, permite una transferencia selectiva de iones de una solución hacia la otra, bajo la acción de un campo eléctrico.

La pareja de membranas empleadas, se componen de una membrana catiónica y de una membrana aniónica. La membrana catiónica es un polímero que permite el paso preferente de los cationes, en particular de los cationes: K^+ , Ca^{++} . La membrana aniónica es un polímero que permite el paso preferente de los aniones, en particular del anión tartrato.

Metaestable

La metaestabilidad es la propiedad que un sistema con varios estados de equilibrio tiene de exhibir durante un considerable espacio de tiempo un estado de equilibrio débilmente estable. Sin embargo, bajo la acción de perturbaciones externas (a veces no fácilmente detectables) dichos sistemas exhiben una evolución temporal hacia un estado de equilibrio fuertemente estable. Normalmente la metaestabilidad es debida a transformaciones de estado lentas.

Microscopio electrónico de barrido (SEM -Scanning Electron Microscopy)

Es aquel que utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. También produce imágenes de alta resolución, que significa que características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta magnificación. La preparación de las muestras es relativamente fácil pues la mayoría de SEMs sólo requieren que estas sean conductoras.

En el microscopio electrónico de barrido la muestra es recubierta con una capa de carbón o una capa delgada de un metal como el oro para darle propiedades conductoras a la muestra. Posteriormente es barrida con los electrones acelerados que viajan a través del cañón. Un detector mide la cantidad de electrones enviados que arroja la intensidad de la zona de muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones, proyectados en una imagen de TV o una imagen digital. Su resolución está entre 3 y 20 nm, dependiendo del microscopio.

Mineral refractario.

Es una clasificación al que corresponden algunos minerales donde el material valioso (en nuestro caso el oro) se encuentra ocluida dentro de la matriz del mineral lo cual dificulta su liberación con una simple molienda y por lo tanto es difícil su recuperación por un proceso de cianuración convencional.

Minería a Tajo abierto

El minado (explotación) a Tajo Abierto o cielo abierto se realiza cuando los yacimientos son de gran tamaño, presentan una forma regular, y están ubicados en la superficie o cerca de ésta.

Este es un proceso eficiente en la medida en la que el costo de extraer el mineral (incluyendo la movilización de material no comercial que los cubre), sea menor que el precio de comercialización del mineral a extraer.

El tajo abierto se ve como un gran tazón y este se va construyendo en la medida en que la operación va avanzando, tanto lateralmente como en profundidad. A medida que se va trabando, se genera una especie de anfiteatro (por su forma escalonada) cuya forma puede ir cambiando en la medida en que avanza la operación.

Minería subterránea (Socavón)

La explotación de minerales de forma subterránea es la extracción a través de diversos métodos de ingeniería debajo de la superficie del terreno.

Este tipo de extracción se realiza cuando la cubierta de rocas (o material sin presencia de mineral) es de un espesor tal que el costo de removerlo para hacer un tajo abierto no es económico (como, por ejemplo, del interior de un cerro). Este tipo de explotación se usa cuando las zonas mineralizadas (comúnmente llamadas vetas) son angostas y profundas, por lo que es preferible hacer perforaciones en la roca para acceder a las mismas. Para acceder a las zonas mineralizadas se penetra la roca desde la superficie a través de perforaciones horizontales (túneles o galerías), verticales (piques o chimeneas), inclinadas (rampas), ubicadas en diferentes niveles con la finalidad de fragmentar (partir), cargar y transportar el mineral desde el interior hasta la superficie. Asimismo, es necesario también construir conductos de ventilación, rieles para carros mineros (de ser necesario), instalación de líneas de energía, accesos para el agua, servicios higiénicos, almacenes, entre otros.

Onza troy.

La onza troy es una unidad de masa usada antiguamente en Roma. Actualmente la onza troy se usa en la joyería y orfebrería y por lo tanto se usa en algunos casos para pesar monedas. La onza troy equivale exactamente a la doceava parte de una libra troy, y su factor de conversión a gramos es: 1 onza troy = 31,1034768 g.

Pirita.

Es un bisulfuro de hierro y su estructura se basa en fuertes enlaces covalentes S-S y enlaces iónicos Fe^{2+} y S_2^{2-} en coordinación octaédrica. Su fórmula es FeS_2 . Forma cristales cúbicos y pentadodecaedros con estriación en las caras. Tiene un color amarillo latón con brillo metálico. Tiene dureza alta y es muy pesado. No se raya con la punta del acero.

Tiene origen magmático y, por ello, aparecen accidentalmente en las rocas ígneas, aunque puede tener también origen metamórfico y presentarse en este último tipo de rocas.

Pirrotina

Es un mineral poco frecuente cuya composición es sulfuro de hierro (II) con un contenido variable de hierro: $\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$ ($x = 0$ to $0,2$). Se encuentra junto a la pentlandita en rocas ígneas básicas, en filones y en rocas metamórficas. También se encuentra a menudo junto a la pirita, marcasita y magnetita, o presente en los meteoritos llegados a la Tierra. El miembro final de la serie de minerales de fórmula FeS es conocido como troilita. La pirrotina es también llamada pirita magnética porque su color es similar a la pirita y es débilmente magnética. El magnetismo se incrementa cuando disminuye el contenido de hierro, y la troilita es no-magnética.

Polarización

Se llama polarización electroquímica a la reducción de la fuerza electromotriz de un elemento voltaico como consecuencia de las alteraciones que su propio

funcionamiento provoca en sus partes constituyentes, los electrodos y el electrolito. La reducción del voltaje que aparece en los bordes equivale a un aumento de la resistencia interna del elemento. Esta modificación es en parte transitoria, pues, tras interrumpirse la circulación de la corriente, es normal que se recupere, en parte y espontáneamente, la situación anterior al cabo de cierto tiempo (p. ej., por difusión de un gas en el electrolito), pero a la larga es acumulativa y termina por hacer inservible la celda. Naturalmente es un inconveniente serio, que priva de utilidad a los elementos voltaicos de estructura sencilla, ya que la corriente que pasa por el circuito externo disminuye continuamente, a veces con gran rapidez.

Potenciostato

Es un instrumento que controla la diferencia de voltaje entre un electrodo de trabajo y un electrodo de referencia que están sumergidos en una celda electroquímica.

Solución Barren

Es la misma solución de lixiviación a la que se le ha extraído todos los valores (oro y plata entre otros) por métodos de adsorción, precipitación o electrodeposición. Por lo general también tiene poca concentración de reactivo lixivante.

Solución madre

Es una solución que ha sido preparada disolviendo un reactivo específico con una determinada concentración y cuya composición se mantiene sin influencia de algún agente externo. En el caso de esta investigación, la solución madre es aquella que se prepara con ácido y Tiourea para electro-oxidarla posteriormente.

Preg robbing

Adsorción del oro lixiviado sobre material carbonoso natural, previniendo así su recuperación ya sea por precipitación con zinc o adsorción sobre carbón activado.

Voltamperometría.

Parte de la Química que estudia el comportamiento de las curvas intensidad-potencial de soluciones electrolíticas donde ocurren reacciones óxido-reducción.

Yacimiento filoniano

Es un tipo de mineralización que se presenta en forma de filones (vetas) incrustados entre dos capas de material estéril. Se forma a partir de materiales profundos de la corteza terrestre. Los pórfidos filonianos (roca eruptiva, compacta y dura) se producen al originarse filones o diques, es decir, masas magmáticas aisladas que se elevan verticalmente cortando los estratos o se introducen paralelamente a los mismos; los magmas arrastran otros materiales y los envuelven por lo que se aprecia la presencia de grandes cristales (fenocristales).

Yacimiento aluvial.

Se denomina con este término a los depósitos de algún tipo de material arrastrados por una corriente de agua. En minería de oro, se denomina yacimiento de oro aluvial a un depósito de oro que ha sido estratificado bajo la superficie de una corriente de agua (río o aluvión) formando estratos con carga aurífera. Este tipo de depósitos se originan por erosión o meteorización de los yacimientos filonianos lo que dan lugar a depósitos de arenas, gravas y conglomerados ricos en oro.