

Universidad Nacional de Ingeniería
Facultad de Ingeniería Geológica Minera y Metalúrgica



TESIS

**Recuperación del oro refractario de los sulfuros de hierro
mediante oxidación con ozono**

Para obtener el título profesional de Ingeniero Metalurgista

Elaborado por

Magdonio Gelacio Pisco Rabanal

 [0009-0006-0582-2013](https://orcid.org/0009-0006-0582-2013)

Asesor

Dr. Santiago Gualberto Valverde Espinoza

 [0009-0002-1830-2587](https://orcid.org/0009-0002-1830-2587)

LIMA – PERÚ

2025

Citar/How to cite	Pisco Rabanal [1]
Referencia/Reference	[1] M. Pisco Rabanal, <i>“Recuperación del oro refractario de los sulfuros de hierro mediante oxidación con ozono”</i> [Tesis de pregrado]. Lima (Perú): Universidad Nacional de Ingeniería, 2025.
Estilo/Style: IEEE (2020)	

Citar/How to cite	(Pisco, 2025)
Referencia/Reference	Pisco, M. (2025). <i>Recuperación del oro refractario de los sulfuros de hierro mediante oxidación con ozono</i> . [Tesis de pregrado, Universidad Nacional de Ingeniería]. Repositorio institucional Cybertesis UNI.
Estilo/Style: APA (7ma ed.)	

Dedicatoria

*A Dios por las oportunidades que me brinda, a mis padres
Maximiliano Segundo y Maria Eresbita que desde el cielo
cuidaron de mí, y a mi esposa Elvira por siempre estar
conmigo en todo momento y por la confianza depositada en
mí.*

Agradecimientos

Quiero agradecer al ingeniero Bonifacio Herrera por dar facilidades para el uso de su laboratorio de pruebas metalúrgicas en la ciudad de Caráz, donde tuve la oportunidad de realizar las pruebas de flotación, cianuración y gravimetría, y también por el apoyo en los análisis químicos en su laboratorio respectivo. Así mismo también agradezco al personal de dicho laboratorio por la colaboración en las diferentes etapas de las pruebas.

Resumen

El presente estudio tuvo como objetivo principal evaluar la eficiencia de la oxidación con ozono como pretratamiento para mejorar la recuperación del oro refractario encapsulado en sulfuros de hierro, presentes en un relave aurífero ubicado en la cuenca del río Santa. Los objetivos específicos se centraron en determinar el efecto del ozono sobre la oxidación de la pirita y arsenopirita, y evaluar la recuperación del oro mediante cianuración posterior al pretratamiento oxidante. La metodología empleada fue de tipo experimental aplicada, desarrollada en laboratorio. El proceso incluyó: (1) caracterización física, química y mineralógica del relave; (2) concentración de sulfuros auríferos mediante flotación; (3) aplicación de un pretratamiento de oxidación con ozono; y (4) pruebas comparativas de cianuración bajo tres escenarios: sin molienda ni oxidación, con molienda, y con molienda más oxidación. Se evaluaron la cinética de disolución, el consumo de reactivos y las recuperaciones finales de oro y plata. Los resultados mostraron que la cianuración directa del relave sin tratamiento previo obtuvo recuperaciones bajas debido al encapsulamiento del oro en sulfuros. La molienda mejoró ligeramente la liberación del oro, pero no fue suficiente para superar la refractariedad del mineral. En cambio, la oxidación con ozono transformó parcialmente la matriz sulfurada, generando porosidad y permitiendo exponer el oro encapsulado, lo que incrementó significativamente las recuperaciones metalúrgicas. Con este pretratamiento, la recuperación de oro aumentó hasta 56 %, duplicando los valores obtenidos en ausencia del proceso oxidante. Asimismo, se determinó la necesidad de un lavado previo del material oxidado, debido a la formación de lodos y subproductos que podrían interferir en la cianuración. En conclusión, la investigación demuestra que la oxidación con ozono es una alternativa técnica viable y eficaz para mejorar la recuperación del oro en minerales refractarios asociados a pirita y arsenopirita, representando una opción promisorio para operaciones de procesamiento de relaves sulfurados.

Palabras clave — Oro refractario, oxidación con ozono, sulfuros de hierro, cianuración.

Abstract

The present study aimed to evaluate the efficiency of ozone oxidation as a pretreatment to improve the recovery of refractory gold encapsulated in iron sulfides, present in a gold-bearing tailings deposit located in the Santa River basin. The specific objectives focused on determining the effect of ozone on the oxidation of pyrite and arsenopyrite and assessing gold recovery through cyanidation following the oxidizing pretreatment. The methodology employed was an applied experimental approach conducted at laboratory scale. The process involved: (1) physical, chemical, and mineralogical characterization of the tailings; (2) concentration of gold-bearing sulfides through flotation; (3) application of an ozone oxidation pretreatment; and (4) comparative cyanidation tests under three scenarios: without grinding or oxidation, with grinding, and with grinding plus oxidation. The dissolution kinetics, reagent consumption, and final gold and silver recoveries were evaluated. The results showed that direct cyanidation of the untreated tailings yielded low recoveries due to the encapsulation of gold within sulfides. Grinding slightly improved gold liberation but was insufficient to overcome the mineral's refractory nature. In contrast, ozone oxidation partially transformed the sulfide matrix, generating porosity and exposing the encapsulated gold, significantly increasing metallurgical recoveries. With this pretreatment, gold recovery increased to 56%, doubling the values obtained without oxidation. Additionally, a washing step after oxidation proved necessary due to the formation of slurry and reaction by-products that could interfere with cyanidation. In conclusion, the research demonstrates that ozone oxidation is a viable and effective technical alternative for improving gold recovery in refractory minerals associated with pyrite and arsenopyrite, representing a promising option for the processing of sulfide-rich tailings.

Keywords — Refractory gold, ozone oxidation, iron sulfides, cyanidation.

Tabla de Contenido

	Pág.
Resumen	v
Abstract	vi
Introducción	xii
Capítulo I. Parte introductoria del trabajo	1
1.1 Generalidades	1
1.2 Descripción del problema de investigación	2
1.3 Objetivo	4
1.3.1 Objetivo general	4
1.3.2 Objetivos específicos	4
1.4 Hipótesis	4
1.4.1 Hipótesis general	4
1.4.2 Hipótesis específicas	4
1.5 Operacionalización de variables	5
1.5.1 Variable Independiente	5
1.5.2 Variable dependiente	5
1.6 Antecedentes referenciales	8
1.6.1 Antecedentes internacionales	8
1.6.2 Antecedentes nacionales	11
Capítulo II. Marcos teórico y conceptual	14
2.1 Marco teórico	14
2.1.1 Acerca del ozono	15
2.1.2 Proceso de cianuración	15
2.1.3 Oro refractario	16
2.1.4 Caracterización	17
2.1.5 Caracterización del oro Submicroscópico	19

2.1.6 Caracterización del oro Superficial Preg-robing en la Materia Carbonácea (materia-c).....	20
2.1.7 Oro invisible	21
2.1.8 Minerales auríferos refractarios dobles	21
2.1.9 Oxidación	22
2.1.10 Oxidación de sulfuros.....	22
2.1.11 Oxidación de la piritita en muestras que contienen oro y plata, y oxidación de la pirita que se encuentra en el carbón.	23
2.1.12 Cianuración de oro.....	25
2.1.13 Métodos de cianuración	25
2.1.14 Disolución de oro	26
2.2 Marco conceptual.....	36
2.2.1 Oro refractario	36
2.2.2 Piritita (FeS_2)	36
2.2.3 Arsenopiritita (FeAsS)	36
2.2.4 Oxidación	36
2.2.5 Ozonización	36
2.2.6 Sulfatos.....	37
2.2.7 Cianuración.....	37
2.2.8 Pretratamiento oxidativo.....	37
2.2.9 Cinética de oxidación	37
2.2.10 Liberación de oro	37
Capítulo III. Desarrollo del trabajo de investigación	38
3.1 Metodología	38
3.1.1 Tipo de investigación.....	38
3.1.2 Nivel de investigación.....	38
3.1.3 Método de investigación.....	38
3.1.4 Diseño de investigación	39

3.1.5 Población y muestra.....	39
3.1.6 Técnicas e instrumentos de recolección de datos	40
3.1.7 Procedimiento experimental	41
3.2 Caracterización del relave	43
3.2.1 Gravedad específica.....	43
3.2.2 Análisis granulométrico	44
3.2.3 Leyes y valores metálicos por malla.....	46
3.3 Flotación de sulfuro aurífero refractario	50
3.4 Pruebas de cianuración.....	55
3.4.1 Primera prueba de cianuración: muestra sin moler ni oxidar	56
3.4.2 Segunda prueba de cianuración: muestra con etapa de molienda, sin oxidación. 60	
3.4.3 Tercera prueba de cianuración: muestra con molienda y oxidación	64
Capítulo IV. Análisis e interpretación de resultados	68
4.1 Evaluación de resultados	68
4.1.1 Caracterización del relave	68
4.1.2 Resultados de flotación del sulfuro aurífero refractario	68
4.1.3 Resultados del pretratamiento con ozono	69
4.1.4 Evaluación de los resultados de cianuración	69
4.1.5 Comparación global de los escenarios.....	70
4.2 Discusión de resultados	70
4.2.1 Comportamiento refractario del relave	70
4.2.2 Impacto de la molienda	70
4.2.3 Efecto metalúrgico de la oxidación con ozono.....	71
4.2.4 Discusión comparativa entre los tres escenarios.....	71
Conclusiones	73
Recomendaciones	74
Referencias bibliográficas	75

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1 : Matriz de consistencia.....	7
Tabla 2 : Gravedad específica del relave	43
Tabla 3 : Análisis granulométrico de la muestra del relave	44
Tabla 4 : Análisis granulométrico de la muestra del relave	45
Tabla 5 : Leyes por mallas del relave.....	46
Tabla 6 : Distribución de valores metálicos por mallas.....	48
Tabla 7 : Parámetros de flotación	50
Tabla 8 : Reactivos de flotación	51
Tabla 9 : Leyes de los productos de flotación	51
Tabla 10: Balance metalúrgico de flotación.....	53
Tabla 11: Parámetros generales operacionales de oxidación y lixiviación	56
Tabla 12: Parametros de cianuración – Prueba 1	56
Tabla 13: Datos de cianuración (cinética) – Prueba 1.....	57
Tabla 14: Balance metalúrgico y recuperación – Prueba 1	58
Tabla 15: Parametros de cianuración – Prueba 2	61
Tabla 16: Datos de cianuración (cinética) – Prueba 2.....	61
Tabla 17: Balance metalúrgico y recuperación – Prueba 2	62
Tabla 18: Parametros de cianuración – Prueba 3	65
Tabla 19: Datos de cianuración (cinética) – Prueba 3.....	65
Tabla 20: Balance metalúrgico y recuperación – Prueba 3	66

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1 : Imagen representativa de oro refractario.....	16
Figura 2 : Partícula de oro en una matriz de pirita y arsenopirita	17
Figura 3 : Diagrama Eh-pH del sistema S- H ₂ O a 25 °C.....	24
Figura 4 : Diagrama de estabilidad potencial – pH para el sistema Au – H ₂ O – CN ⁻ a 25 °C.....	29
Figura 5 : Ilustración de la naturaleza electroquímica de la solución de partículas de oro (120 μ diam.), en KCN, en presencia de oxígeno	30
Figura 6 : Representación esquemática de la disolución de oro en soluciones cianuradas por corrosión electroquímica	31
Figura 7 : Gráfico del análisis granulométrico de la muestra de relave	45
Figura 8 : Gráfico del análisis granulométrico de la muestra de relave molido	46
Figura 9 : Gráfico de las leyes por mallas del relave	47
Figura 10: Distribución de Valores Metálicos por Mallas: A y B.....	49
Figura 11: Gráfico de las leyes de cabeza, concentrado y relave	54
Figura 12: Leyes y recuperación del oro y plata en la primera prueba de cianuración	59
Figura 13: Leyes y recuperación de oro y plata en la segunda prueba de cianuración....	63
Figura 14: Leyes y recuperación de oro y plata en la tercera prueba de cianuración	67

Introducción

El tratamiento de minerales auríferos refractarios constituye uno de los mayores desafíos en la metalurgia extractiva del oro. En este tipo de materiales, el oro se encuentra encapsulado o íntimamente asociado a sulfuros de hierro, principalmente pirita y arsenopirita, lo que impide su liberación mediante procesos convencionales de cianuración. En consecuencia, las recuperaciones metalúrgicas suelen ser bajas, aun cuando se optimizan parámetros de operación como el pH, la concentración de cianuro o el tiempo de lixiviación. Esta problemática exige el empleo de pretratamientos que permitan romper la matriz sulfurada, exponer el oro y permitir su posterior recuperación.

En este contexto, la presente investigación evalúa el uso de la oxidación con ozono como pretratamiento para mejorar la recuperación del oro refractario contenido en los sulfuros de hierro de un relave aurífero ubicado en la cuenca del río Santa. El ozono, debido a su elevado potencial estándar de oxidación, es capaz de atacar directamente la estructura del Fe-S, generando compuestos oxidados más permeables y reduciendo la refractariedad del mineral. Asimismo, en comparación con técnicas tradicionales como la tostación, POX o biolixiviación, la oxidación ozonizada representa una alternativa más limpia, de menor impacto ambiental y potencialmente viable para plantas de pequeña y mediana minería.

La tesis se estructura en cuatro capítulos principales, cada uno orientado a desarrollar, analizar y sustentar el proceso aplicado.

El Capítulo I presenta la parte introductoria del trabajo. En él se exponen las generalidades de la investigación, la descripción del problema, los objetivos general y específicos, las hipótesis formuladas y la operacionalización de variables. Asimismo, se incluye una revisión detallada de antecedentes nacionales e internacionales que fundamentan el uso de oxidantes avanzados —especialmente el ozono— para el tratamiento de minerales refractarios. Este capítulo permite contextualizar la problemática y justificar la pertinencia del estudio.

El Capítulo II desarrolla el marco teórico y conceptual necesario para comprender los fenómenos fisicoquímicos asociados al procesamiento de minerales sulfurados refractarios. Se abordan conceptos claves como la naturaleza del oro refractario, su caracterización mineralógica, los mecanismos de oxidación de sulfuros, las reacciones de cianuración, los factores aceleradores y retardadores, y el comportamiento del oro submicroscópico e invisible. Asimismo, se presenta una revisión técnica sobre la acción oxidante del ozono y su interacción con minerales auríferos, lo cual sustenta científicamente la propuesta experimental del estudio.

El Capítulo III describe el desarrollo del trabajo de investigación. Se detalla la metodología aplicada, el tipo y nivel de investigación, el diseño experimental, la población y muestra, así como las técnicas e instrumentos empleados. Posteriormente, se presenta la caracterización integral del relave (gravedad específica, granulometría, leyes y distribución de valores), los ensayos de flotación para la concentración de sulfuros auríferos refractarios y las pruebas de cianuración bajo tres escenarios: sin molienda ni oxidación, con molienda, y con molienda más oxidación con ozono. Este capítulo constituye la base operativa y experimental del estudio.

El Capítulo IV está dedicado al análisis y discusión de resultados. Primero, se evalúan cuantitativamente los resultados obtenidos en la caracterización, flotación, oxidación y cianuración, comparando los tres escenarios experimentales. Luego, se discuten los hallazgos a la luz de la literatura científica, contrastando cómo la oxidación con ozono influye en la estructura de los sulfuros y en la mejora de la cinética y recuperación del oro. Este análisis permite validar las hipótesis planteadas y determinar la eficacia real del pretratamiento con ozono.

En conjunto, la investigación aporta evidencia experimental de que la oxidación con ozono es un pretratamiento eficiente para romper la refractariedad de minerales auríferos sulfurados, duplicando la recuperación de oro respecto a tratamientos convencionales. Asimismo, abre una nueva línea de investigación para el aprovechamiento de relaves con alto contenido de sulfuros y valor económico potencial.

Capítulo I. Parte introductoria del trabajo

1.1 Generalidades

El tratamiento de minerales auríferos refractarios constituye uno de los mayores desafíos dentro de la metalurgia extractiva, debido a la naturaleza compleja de los minerales que contienen oro finamente diseminado o encapsulado en matrices sulfuradas, principalmente pirita (FeS_2) y arsenopirita (FeAsS). En estos casos, la cianuración convencional resulta poco eficaz, alcanzando recuperaciones bajas debido a la imposibilidad de que la solución cianurada acceda al oro atrapado en la estructura cristalina de los sulfuros. Por ello, es imprescindible la aplicación de procesos de pretratamiento oxidativo que permitan liberar el oro antes de la etapa de lixiviación.

Tradicionalmente, los métodos de oxidación aplicados a minerales refractarios incluyen la oxidación a presión (POX), la oxidación bacteriana (BIOX), la tostación, así como diversas alternativas desarrolladas durante las últimas décadas para mejorar la eficiencia metalúrgica y reducir el impacto ambiental. Estas tecnologías han demostrado resultados variables según el tipo de mineral, su grado de refractariedad y las condiciones operativas específicas.

Un ejemplo ilustrativo dentro del contexto peruano lo constituye el proyecto ejecutado en 2014 por la Compañía Minera Lincuna S.A., orientado a la recuperación de oro refractario contenido en los relaves ubicados en el curso del río Santa, provincia de Recuay – Huaraz. En este caso, se optó por un esquema de pretratamiento basado en la oxidación bacteriana de los sulfuros auríferos refractarios, previa concentración por flotación. Los resultados preliminares evidenciaron la limitada capacidad del método convencional, con recuperaciones cercanas al 22 %, en contraste con la biolixiviación, que en pruebas de laboratorio alcanzaba valores superiores al 40 %.

No obstante, durante la ejecución industrial se presentaron dificultades operativas significativas. Entre las más relevantes, destacó la pasivación de la pirita, fenómeno que inhibía su oxidación y disminuía la tasa de reacción. Además, los elevados costos

asociados al mantenimiento y conservación de los cultivos bacterianos incrementaron la complejidad del proceso, comprometiendo su sostenibilidad técnica y económica. Como consecuencia, el proyecto fue finalmente paralizado y cancelado. Los análisis cristalográficos de rayos X confirmaron que el oro refractario se encontraba finamente encapsulado en pirita, justificando el intento de emplear un proceso biohidrometalúrgico orientado a la oxidación de sulfuros.

Frente a este tipo de limitaciones, surge la necesidad de explorar tecnologías de oxidación alternativas, más eficientes, económicamente viables y ambientalmente sostenibles. En este contexto, la oxidación con ozono se presenta como una opción prometedora para la ruptura selectiva de sulfuros de hierro, gracias a su alto poder oxidante, su capacidad para operar a condiciones moderadas y su potencial para mejorar la liberación del oro refractario antes de la cianuración o de su posterior recuperación metalúrgica.

1.2 Descripción del problema de investigación

Los minerales auríferos refractarios representan uno de los mayores desafíos para la metalurgia extractiva moderna debido a sus bajas recuperaciones y a la dificultad que presentan frente a los procesos convencionales de lixiviación cianurada. Este tipo de minerales, particularmente cuando el oro se encuentra íntimamente asociado o encapsulado en matrices sulfuradas como la pirita (FeS_2) y la arsenopirita (FeAsS), no responde adecuadamente a los tratamientos tradicionales. En muchos casos, la presencia del oro es tan fina que no puede ser detectada ni siquiera mediante técnicas avanzadas de microscopía, lo cual evidencia su naturaleza intramolecular dentro del mineral y no simplemente micrométrica o superficial.

Ante esta condición, la molienda ultrafina, comúnmente utilizada para mejorar la liberación del oro, resulta insuficiente, puesto que no se trata de liberar partículas de oro atrapadas entre granos minerales, sino de oro incorporado en la estructura cristalina del sulfuro. Asimismo, la simple sustitución del agente lixiviante (como tiosulfato, tiourea o incluso agua regia) tampoco soluciona el problema si no se incorpora una etapa previa de

oxidación capaz de romper la matriz sulfurada y exponer el oro a la acción química del cianuro. Esta oxidación es crucial para permitir la formación de complejos auro–cianuro y posibilitar su recuperación posterior mediante procesos como adsorción en carbón activado o cementación vía Merrill–Crowe.

En el contexto específico de la presente investigación, el material de estudio corresponde al relave aurífero ubicado en el curso del río Santa, distrito de Cayac, provincia de Recuay – Huaraz. Los muestreos realizados indican contenidos de oro entre 0.8 y 2.0 g/TM en el relave, alcanzando hasta 6 g/TM luego de un proceso de concentración por flotación. Para la plata, se registran valores promedio de 1.5 oz/TM en el relave y 12 oz/TM en el concentrado. Pese a su enriquecimiento por flotación, estos valores metálicos continúan siendo de difícil recuperación debido a la sólida asociación del oro con los sulfuros de hierro, principalmente pirita.

Dada esta problemática, surge la necesidad de evaluar tecnologías alternativas de pretratamiento que permitan oxidar la pirita aurífera de manera eficiente, rompiendo los enlaces que encapsulan al oro y favoreciendo su posterior recuperación mediante cianuración. Entre estas alternativas, la oxidación con ozono se presenta como un método emergente, con un elevado potencial oxidante, libre de residuos tóxicos y capaz de operar bajo condiciones moderadas. Sin embargo, su aplicación industrial en minerales refractarios aún no ha sido suficientemente investigada.

En función de la problemática descrita y considerando la necesidad de identificar un método de pretratamiento eficiente para liberar el oro encapsulado en los sulfuros de hierro, la presente investigación formula un problema general y dos problemas específicos.

¿En qué medida la oxidación con ozono mejora la recuperación del oro refractario encapsulado en sulfuros de hierro?

PE1:

¿Cómo influye la oxidación ozonizada en la descomposición de los sulfuros de hierro presentes en minerales auríferos refractarios?

PE2:

¿En qué grado mejora la recuperación del oro mediante cianuración tras el pretratamiento con ozono?

1.3 Objetivo

1.3.1 *Objetivo general*

Mejorar la recuperación del oro refractario oxidando previamente con gas ozono la matriz de sulfuro de hierro que lo contiene.

1.3.2 *Objetivos específicos*

OE1:

Determinar el efecto del ozono en la oxidación de los sulfuros de hierro presentes en minerales auríferos refractarios.

OE2:

Evaluar la recuperación del oro mediante cianuración posterior al pretratamiento con ozono.

1.4 Hipótesis

1.4.1 *Hipótesis general*

La etapa de oxidación con ozono de la matriz de sulfuro de hierro antes de someterlo a la etapa de lixiviación cianurada mejoraría la recuperación del oro refractario.

1.4.2 *Hipótesis específicas*

HE1:

El ozono oxidaría de manera efectiva los sulfuros de hierro, transformándolos en óxidos y sulfatos.

HE2:

La recuperación del oro mejoraría considerablemente después del pretratamiento con ozono.

1.5 Operacionalización de variables

1.5.1 *Variable Independiente*

X: Oxidación con ozono:

Corresponde al tratamiento oxidativo aplicado al concentrado sulfurado aurífero, donde el gas ozono actúa como agente oxidante para modificar la estructura mineralógica de la pirita y otros sulfuros de hierro, con el fin de exponer el oro encapsulado.

Esta variable se evalúa mediante parámetros operacionales y químicos como:

- Concentración de ozono (g/h, mg/L o g/m³)
- Tiempo de oxidación (min – h)
- pH del medio de oxidación
- Velocidad de agitación (rpm)
- Flujo de gas O₃/O₂ (L/min)
- Estado mineralógico antes y después de la oxidación
- Grado de descomposición del sulfuro (formación de óxidos/sulfatos)

1.5.2 *Variable dependiente*

Y1:

Descomposición/oxidación de los sulfuros: Evalúa en qué medida el ozono altera la estructura química de la pirita o arsenopirita.

Indicadores:

- Porcentaje de oxidación del sulfuro de hierro
- Formación de productos de oxidación (Fe³⁺, SO₄²⁻, compuestos férricos)
- Disminución del contenido de azufre total y pirítico
- Cambios mineralógicos evidenciados mediante XRD, XPS o Raman
- Solubilización de Fe y S durante la oxidación
- Variación del potencial redox (Eh)

Y2:

Recuperación del oro por cianuración: Evalúa si la oxidación con ozono mejora la disolución del oro durante la lixiviación.

Indicadores:

- Porcentaje de recuperación de oro en solución (%)
- Ley de oro en solución (mg/L) en función del tiempo de cianuración
- Ley de oro en relave cianurado (g/t)
- Cinética de disolución del oro (curvas Au vs. tiempo)
- Consumo de cianuro durante la lixiviación (kg/t)
- Consumo de cal (pH de estabilidad)

Y3:

Recuperación global del oro refractario.

Indicadores:

- Recuperación metalúrgica total de Au (%)
- Comparación de recuperaciones en tres escenarios (según el documento):
 - sin molienda ni oxidación
 - con molienda, sin oxidación
 - con molienda + oxidación con ozono
- Mejora (%) respecto al proceso convencional

Tabla 1

Matriz de consistencia

PROBLEMA	OBJETIVOS	HIPOTESIS	VARIABLE		INDICADORES
Problema general ¿En qué medida la oxidación con ozono mejora la recuperación del oro refractario encapsulado en sulfuros de hierro?	Objetivo general Mejorar la recuperación del oro refractario oxidando previamente con gas ozono la matriz de sulfuro de hierro que lo contiene.	Hipótesis general La etapa de oxidación con ozono de la matriz de sulfuro de hierro antes de someterlo a la etapa de lixiviación cianurada mejoraría la recuperación del oro refractario.		Y0: Dependiente / Efecto Descomposición/oxidación de los sulfuros	% oxidación, Fe disuelto, SO ₄ ²⁻ , XRD-XPS, Eh
Problema específico 1 ¿Cómo influye la oxidación ozonizada en la descomposición de los sulfuros de hierro presentes en minerales auríferos refractarios?	Objetivo específico 1 Determinar el efecto del ozono en la oxidación de los sulfuros de hierro presentes en minerales auríferos refractarios.	Hipótesis específica 1 El ozono oxidaría de manera efectiva los sulfuros de hierro, transformándolos en óxidos y sulfatos.	X1: Independiente / Causa Oxidación con ozono	Y1: Dependiente / Efecto Recuperación del oro por cianuración	% recuperación, Au en solución, Au en relave, consumo de NaCN
Problema específico 2 ¿En qué grado mejora la recuperación del oro mediante cianuración tras el pretratamiento con ozono?	Objetivo específico 2 Evaluar la recuperación del oro mediante cianuración posterior al pretratamiento con ozono.	Hipótesis específica 2 La recuperación del oro mejoraría considerablemente después del pretratamiento con ozono.		Y2: Dependiente / Recuperación global del oro refractario	Recuperación total, mejora vs. convencional

Nota: Fuente elaboración propia

1.6 Antecedentes referenciales

1.6.1 Antecedentes internacionales

Habashi, F. (2014). "Gold Refractory Ores: Challenges and Opportunities in Hydrometallurgy". Habashi analiza en detalle la problemática asociada al tratamiento de minerales auríferos refractarios, destacando que la presencia de oro en forma submicroscópica dentro de sulfuros como la pirita y la arsenopirita constituye la principal limitante para su recuperación. El autor describe que dicho encapsulamiento genera barreras físicas y químicas que impiden el contacto entre el oro y las soluciones cianuradas. Señala que aun con altos consumos de cianuro y tiempos prolongados, las recuperaciones no superan el 30–40 %. Además, argumenta que los métodos convencionales de preoxidación (tostación, oxidación a presión, oxidación bacteriana) presentan restricciones relevantes: altos costos energéticos, estrictos controles ambientales y largos tiempos de retención. En este contexto, Habashi identifica la necesidad de tecnologías oxidantes emergentes con mayor eficiencia y menor impacto ambiental, destacando al ozono por su elevado potencial redox (2.07 V), su rápida cinética de reacción con sulfuros y porque permite operar a temperatura y presión moderadas, reduciendo los costos operativos.

Li, D. et al (2011). "Oxidative Treatment of Refractory Gold Concentrates Using Ozone in Acidic Solutions". En este estudio experimental, los autores aplican ozono como agente oxidante principal en un medio ácido para descomponer sulfuros auríferos refractarios. Los ensayos demostraron que el ozono es altamente eficiente en la ruptura de la estructura cristalina de la pirita, logrando niveles de oxidación muy superiores a los obtenidos con oxígeno molecular. Esta degradación estructural mejora de manera sustancial la exposición del oro submicroscópico, facilitando su posterior lixiviación. La investigación concluye que el ozono, incluso sin otros oxidantes auxiliares, representa un pretratamiento prometedor para mejorar la recuperación metalúrgica del oro.

Lv, X. et al. (2021). "Active Destruction of Pyrite Passivation by Ozone Oxidation of a Biotic Leaching System". Lv y colaboradores investigan el comportamiento de la pirita

durante la biolixiviación y demuestran que, aunque la oxidación bacteriana permite iniciar la disolución del sulfuro, esta se ve fuertemente limitada por la formación de una capa pasivante de azufre elemental que bloquea la continuidad del proceso. Para superar este efecto, el estudio introduce una etapa de activación con ozono, demostrando mediante XPS, XRD y espectros Raman que el ozono elimina la película de S^0 y reactiva la superficie de la pirita. Los experimentos muestran que la incorporación del ozono incrementa significativamente la cinética de disolución del Fe–S, permitiendo continuar la degradación del sulfuro y facilitando la exposición de metales valiosos como el oro. El trabajo concluye que la combinación de biolixiviación y ozono podría representar una alternativa industrial eficaz para el tratamiento de minerales refractarios y la desulfuración de carbones.

Miller, J. & Zhao, Y. (2018). "Ozone as an Oxidant in Mineral Processing: Reaction Mechanisms and Applications". Miller y Zhao estudian en profundidad los mecanismos químicos involucrados en la reacción del ozono con sulfuros metálicos. Identifican que el ozono exhibe uno de los mayores potenciales oxidantes estándar entre los agentes no metálicos, permitiendo oxidar directamente sulfuros a sulfatos y óxidos sin necesidad de altas temperaturas ni presión. A través de ensayos termoanalíticos y electroquímicos, los autores demostraron que el ozono rompe la estructura cristalina de la pirita más rápidamente que otros oxidantes (H_2O_2 , Cl_2 , Fe^{3+}). También exponen que la oxidación con ozono evita la generación de SO_2 , uno de los contaminantes más problemáticos de los procesos de tostación. Finalmente, el estudio plantea su viabilidad industrial, señalando que el uso continuo de generadores de ozono in situ permite minimizar costos logísticos y controlar mejor las condiciones de oxidación.

Ochirkhuyag, L. (2017). "Decomposition of Pyrite by Ozone for Gold Extraction". Este estudio evaluó experimentalmente la oxidación de pirita usando ozono en ambientes acuosos. Los resultados demostraron que el ozono degrada progresivamente los enlaces Fe–S, generando sulfato, óxidos férricos y una estructura porosa residual. Este deterioro estructural expone oro encapsulado, facilitando su disolución durante la cianuración posterior. Los ensayos reportaron incrementos notables en la reactividad del mineral,

evidenciados mediante espectroscopía Raman y análisis DRX, donde se observaron cambios en las fases sulfuradas y la formación de compuestos oxigenados. El autor concluye que, al combinar preoxidación con ozono y cianuración, la recuperación del oro puede superar el 80 %, duplicando los valores obtenidos mediante cianuración directa. Asimismo, destaca que el ozono no genera gases tóxicos ni residuos peligrosos, por lo que constituye una alternativa sostenible para el procesamiento de minerales refractarios.

Rodríguez-Rodríguez, C. et al (2018). "Arsenopyrite Oxidation with Ozone: Stoichiometry and Kinetics". Rodríguez-Rodríguez y colegas realizan un análisis detallado sobre la oxidación de la arsenopirita en medio ácido utilizando ozono como agente oxidante. A través de estudios cinéticos y estequiométricos, determinaron que la reacción está controlada por la velocidad química y alcanza un 60 % de oxidación en solo una hora, muy por encima del 2 % logrado con oxígeno puro en seis horas. La investigación confirma, mediante DRX y análisis de disolución, que el ozono transforma la arsenopirita en Fe^{3+} , sulfatos y ácido arsénico, facilitando la apertura de la matriz mineral. Los resultados evidencian que la eficiencia del proceso aumenta al incrementar la concentración de ozono y al disminuir el tamaño de partícula, lo que posiciona al ozono como un oxidante altamente eficaz para minerales con contenido de arsénico.

Takashi, K. (2021). "Ozone-Induced Oxidation of Fe-S Minerals Prior to Gold Leaching". Takashi evalúa la oxidación de sulfuros de hierro en condiciones controladas usando ozono como agente principal. Mediante análisis mineralógico avanzado (XPS, SEM-EDS, DRX), se evidenció la transformación de pirita en fases como hematita, jarosita y goethita, generando un aumento sustancial de la porosidad y la permeabilidad del mineral. Estas modificaciones favorecen la difusión del cianuro durante la lixiviación, incrementando la velocidad de disolución del oro. El estudio reporta que los tratamientos con ozono permitieron incrementos de hasta 60 % en la recuperación del oro respecto a la cianuración directa, y señala que esta tecnología tiene un potencial elevado para sustituir procesos de preoxidación más costosos, especialmente en plantas de pequeña y mediana escala.

1.6.2 Antecedentes nacionales

Cárdenas, R. (2017). "Oxidación controlada de sulfuros auríferos provenientes de relaves mineros". Cárdenas investigó la oxidación controlada de pirita y arsenopirita provenientes de relaves auríferos, con el fin de liberar el oro atrapado en dichas matrices sulfuradas. Utilizando DRX, FRX y espectroscopía Mössbauer, determinó que el oro se encontraba principalmente en forma submicroscópica dentro de la estructura cristalina de la pirita. Los ensayos demostraron que la liberación del oro depende directamente del grado de oxidación de la matriz sulfurada. Aunque se logró mejorar la recuperación tras la oxidación, el autor concluyó que los oxidantes tradicionales requieren altas concentraciones, temperaturas elevadas o tiempos prolongados, lo cual compromete su viabilidad técnica y económica. Señala que el reto para la metalurgia moderna es identificar agentes oxidantes más selectivos, rápidos y ambientalmente sostenibles, destacando al ozono como una alternativa con potencial para procesar relaves y minerales refractarios.

Malpartida, J. A. (2019). "Análisis del incremento de la oxidación de sulfuros con alto contenido de oro para mejorar la recuperación metalúrgica en Minaspata". Malpartida desarrolla una planta piloto para evaluar la oxidación con ozono en minerales sulfurados auríferos del centro minero Minaspata, aplicando dos métodos: oxidación directa e indirecta. En la modalidad directa, el ozono se burbujeó directamente en la pulpa, mientras que en la modalidad indirecta se saturó previamente el agua con ozono antes de mezclarla con la muestra. Los resultados mostraron que la oxidación directa fue más eficiente, especialmente para la muestra con menor contenido de arsenopirita. La recuperación de oro alcanzó 35.3 % en la muestra B, mientras que la muestra A, más arsenopiritosa, presentó baja reactividad. El estudio concluye que el ozono mejora la recuperación de oro y plata en sulfuros refractarios, pero su rendimiento depende fuertemente de la mineralogía inicial y del tiempo de exposición al oxidante.

Mamani, E. & Quispe, L. (2019). "Estudio del comportamiento de sulfuros de hierro en procesos de preoxidación para mejorar la recuperación de oro". Este estudio comparó diversas técnicas de preoxidación aplicadas a sulfuros auríferos refractarios, incluyendo

oxidación alcalina, cloración, aireación presurizada y otros métodos convencionales. Los resultados evidenciaron que los sulfuros de hierro (pirita, arsenopirita y pirrotita) presentan una alta resistencia a la oxidación parcial, generando solo transformaciones superficiales que no exponen completamente el oro encapsulado. Debido a ello, las recuperaciones obtenidas tras la cianuración continuaron siendo bajas (< 40 %). Los autores concluyen que los métodos tradicionales no logran romper eficazmente los enlaces Fe-S, y recomiendan explorar agentes oxidantes más potentes y selectivos. El ozono es identificado como un candidato idóneo por su elevada reactividad, rápida cinética y capacidad para convertir sulfuros en sulfatos y óxidos sin requerir presión o temperaturas extremas.

MINEM – Perú (2020). “Informe sobre tecnologías alternativas para el procesamiento de minerales refractarios en operaciones de pequeña escala”. El informe evalúa la problemática del tratamiento de minerales refractarios en el Perú, especialmente en operaciones artesanales y de pequeña minería. Evidencia que los minerales asociados a pirita y arsenopirita presentan recuperaciones menores al 40 % mediante cianuración convencional. El MINEM analiza distintas tecnologías de preoxidación y concluye que procesos como POX, BIOX y tostación son poco accesibles para operaciones de menor escala debido a sus altos costos y requerimientos técnicos. El documento destaca al ozono como una tecnología emergente con alto potencial, debido a su elevado poder oxidante, su capacidad para degradar estructuras sulfuradas y el hecho de que no genera residuos peligrosos. Además, su aplicación a temperatura ambiente representa un ahorro energético significativo, lo cual lo convierte en una alternativa viable para relaves y minerales complejos.

Pacheco, E. L. (2017). “Estudio de la oxidación de un mineral sulfurado aurífero refractario en medio acuoso para incrementar la disolución de oro”. Pacheco realiza un estudio comparativo aplicando tres oxidantes—ácido nítrico, peróxido de hidrógeno y ozono—sobre un mineral aurífero refractario procedente del sector La Fortuna (Azuay). Los resultados mostraron que sin preoxidación la recuperación de oro y plata fue mínima,

mientras que el tratamiento con HNO_3 alcanzó recuperaciones de 80.4 % de oro y 29.5 % de plata. El ozono, aplicado en sistemas previamente saturados, permitió mejorar la recuperación del oro hasta 44.8 %, mostrando un efecto significativo pese a que su solubilidad limitada en agua reduce su eficiencia. El estudio destaca que, aunque el ozono no supera a oxidantes fuertes como el ácido nítrico, constituye una alternativa ambientalmente más segura y con alto potencial de optimización para sulfuros refractarios.

Ramírez, M. (2022). “Aplicación de agentes oxidantes en el pretratamiento de minerales auríferos refractarios”. Ramírez evaluó el uso de diversos agentes oxidantes, como peróxido de hidrógeno, permanganato de potasio e hipoclorito de sodio, para mejorar la recuperación de oro en minerales refractarios. Aunque los agentes lograron degradar parcialmente los sulfuros de hierro, su efectividad dependió de condiciones severas de operación: pH controlado, altas temperaturas o consumo elevado de reactivos. Esto limitó su aplicabilidad industrial. El estudio concluye que se requiere un oxidante más potente y con mayor selectividad hacia los sulfuros de hierro. El autor destaca al ozono como una alternativa superior, debido a su alta energía oxidante, rápida cinética de reacción y ausencia de residuos tóxicos. Recomendando desarrollar investigaciones aplicadas que permitan definir parámetros óptimos (pH, concentración, tiempo de exposición) para la oxidación de pirita aurífera usando ozono.

Capítulo II. Marcos teórico y conceptual

2.1 Marco teórico

Los minerales de oro refractario se caracterizan por la presencia de partículas de oro ultrafinos diseminadas en las especies mineralógicas que conforman el mineral, u ocluidos como solución sólida dentro de la matriz de la especie mineralógica acobijante. Existen casos de minerales refractarios epitermales de grano microscópico donde las partículas de oro no son visibles macroscópicamente y no pueden ser detectados por los microscopios ópticos y ni siquiera por los microscopios electrónicos como la microsonda electrónica de barrido EPMA y otros microscopios avanzados, dando surgimiento al término de “oro invisible” que solo puede ser detectado mediante análisis químico o por la tecnología NanoSIMS.

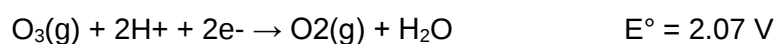
Las especies mineralógicas que acompañan al oro metálico y que le dan la característica de refractario generalmente son: arsenopirita, pirita, sulfuros de cobre, material carbonáceo, en diferentes fases y en otros casos, esfalerita, tetraedrita, boulangerita, así como también, calcopirita, jamesonita, pirrotita, las gangas como cuarzo, carbonatos y los minerales arcillosos, como sericita y saussurita y la forma en que se encuentra el oro encapsulado en estas especies mineralógicas. Estos minerales obstruyen a la extracción del oro por cianuración estándar y usualmente reciben tratamientos especializados de molienda ultrafina para tener una cianuración más eficiente, conllevando un incremento en el consumo de energía, mayor consumo de cianuro, excediendo los límites de contaminación tanto de aguas, así como de suelos.

La presencia de la arsenopirita y la pirita, durante la cianuración pueden formar diferentes compuestos de azufre y arsénico que consumen oxígeno, así como cianuro generando problemas durante la cianuración, por otro lado, la pirrotita forma compuestos que se adsorben sobre la superficie del oro obstruyendo la cianuración; todos estos factores hacen que la velocidad de disolución sea disminuida. Y finalmente, tenemos las especies mineralógicas que generan el preg-robbing como la sericita y los materiales

carbonáceos; en este último se presentan los minerales doblemente refractarios que hacen más difícil el proceso de cianuración.

2.1.1 Acerca del ozono

El Ozono (O₃) es un gas con un alto poder oxidativo y puede oxidar a los minerales sulfurosos que encapsulan al oro y a la plata. La reacción del Ozono es la siguiente:



El alto poder de oxidación del Ozono ha demostrado ser eficaz en la oxidación y disolución de minerales que contienen oro y plata encapsulados, por otro lado, como se mencionó anteriormente, la refractariedad de una mena no solo puede estar relacionada con la encapsulación de los valores metálicos, sino también con la presencia de elementos que inhiben su disolución. En estos casos, la oxidación previa de estos componentes puede mejorar la extracción del oro por cianuración (Silva, 2023).

Una oxidación previa con Ozono es una alternativa para los minerales refractarios de oro y plata, debido a que no genera problemas ambientales como la formación de SO₂ en los tratamientos de oxidación por tostación de sulfuros; además los costos de una etapa de pretratamiento con Ozono en una planta de cianuración son menores en comparación a otros procesos de lixiviación como la oxidación a presión y la biooxidación (Rodriguez et al., 2014).

2.1.2 Proceso de cianuración

Comúnmente en los minerales auríferos la tecnología de cianuración permite recuperar más del 97% del oro, pero en los minerales auríferos refractarios las recuperaciones son bajas, menores al 80%, por lo que estos minerales requieren de tratamientos especializados por etapas como son la preconcentración y la preoxidación para finalmente exponer el oro a la acción lixivante del cianuro donde el mejoramiento de la recuperación esta enlazado a la rentabilidad. Un tratamiento con mercurio solo alcanza valores de 60% además este metal liquido pesado genera daños al medio ambiente, así como a la salud pública. Pero el problema al uso de mercurio no termina con el uso del cianuro, debido a que este lixivante es un veneno bastante toxico que en contacto con

nuestro entorno también acarrea daños irreparables a la salud humana y al medio ambiente, pues aún en dosis bajas afectan al aparato respiratorio, y al sistema cardiovascular, gastrointestinal, neurológico, ocular y dérmico, ya que puede absorberse al contacto con la piel, resultando mortal la inhalación de concentraciones de 401 mg/m³.

Estos efectos nocivos pueden durar meses o años, y con los riesgos de afectar a los sistemas reproductivos, hipertiroidismo, daños permanentes en el sistema nervioso, además del padecimiento de cáncer.

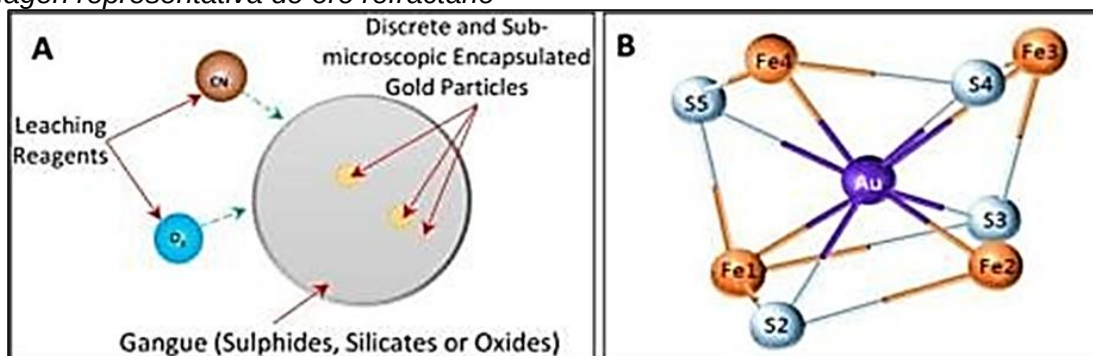
Los procesos de cianuración comunes se realizan directamente sobre los minerales mediante ataque químico, siendo la agitación, temperatura y presión los parámetros usados en la cinética de estos procesos complementados con el uso de reactivos, siendo el tiempo de lixiviación es el factor decisivo para seleccionar el método de cianuración que nos de mayor rentabilidad para un cierto tipo de mineral. (Portal, 2006, p. 179).

2.1.3 Oro refractario

Un mineral se considera refractario, cuando en un proceso convencional de cianuración sus valores de oro y plata directamente no se recuperan en forma económica. Dicha refractariedad se puede describir como una limitación estructural de ciertos minerales que no permite el acceso de las soluciones lixiviantes hacia la interfase de reacción, impidiendo el contacto sólido-líquido; también puede involucrar la presencia de elementos consumidores de cianuro que interfieren el proceso de cianuración del oro y plata (Misari, 2010).

Figura 1

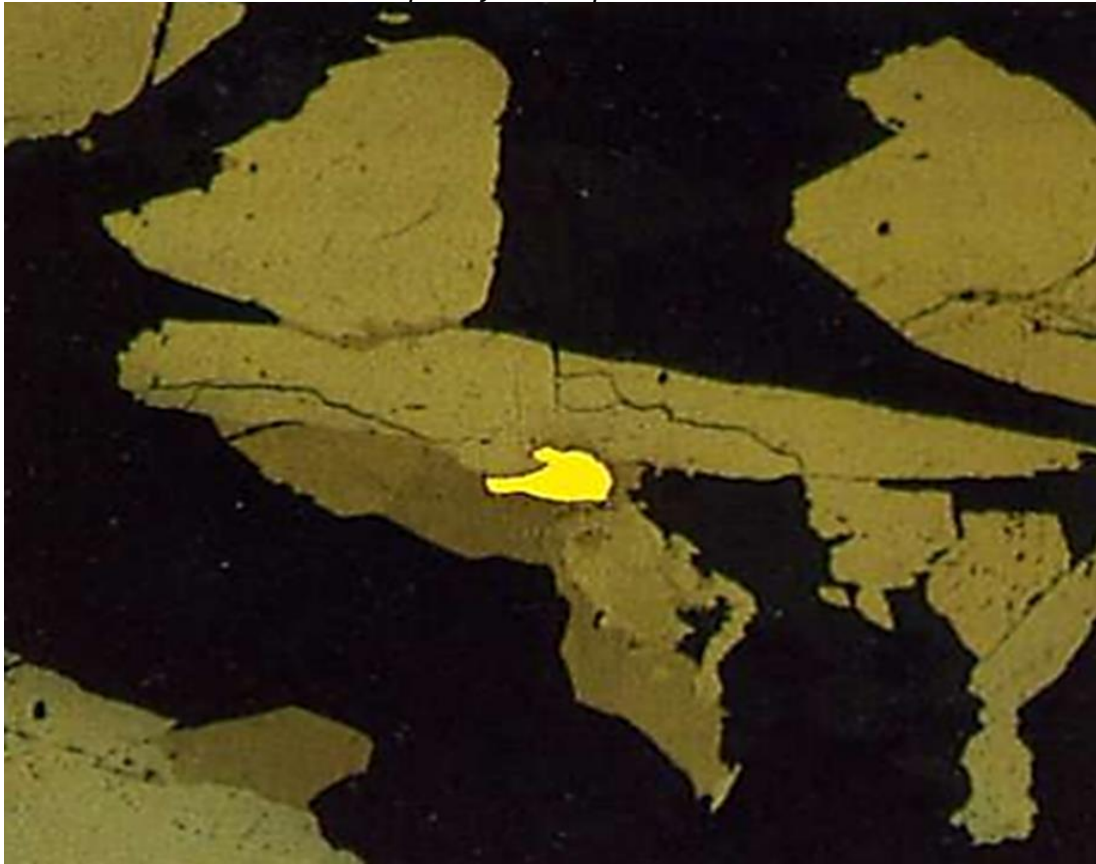
Imagen representativa de oro refractario



Nota: (A) oro bloqueado físicamente en el mineral de la ganga; (B) oro bloqueado químicamente en el sitio de la red intersticial de la pirita (Asamoah et al., 2014)

Figura 2

Partícula de oro en una matriz de pirita y arsenopirita



Nota: Fuente Misari, 2010

2.1.4 Caracterización

Para determinar el tipo de mineral a la que nos enfrentamos, debemos realizar previamente la caracterización mineralógica, química y textural del mineral para conocer los datos sobre la distribución del oro en las menas, tipo de minerales a la que están ligados, de modo que se pueda buscar el tratamiento más adecuado.

Según (Escobar et al., 2010) la caracterización mineralógica es una herramienta indispensable en la evaluación de procesos de beneficio del oro, debido a que complementa los análisis químicos, ya que por sí solos no permiten identificar totalmente los motivos de las dificultades que se presentan durante el tratamiento, ni pueden evitar operaciones innecesarias que elevan los costos, por lo que la caracterización mineralógica informa sobre las especies minerales que conforman un mineral y sus características, de modo que podemos identificar las causas de las dificultades que se presentan en el desarrollo de los procesos.

Para determinar la composición mineralógica, recurrimos a técnicas instrumentales de identificación mineralógica como son: la microscopía óptica, la microscopía electrónica y la difracción de Rayos X, estas técnicas se utilizan en forma conjunta, puesto que una sola técnica no suministra toda la información necesaria.

2.1.4.1 Microscopía óptica. El microscopio óptico de luz reflejada y transmitida permite identificar sulfuros, silicatos, óxidos y demás minerales contenidos en una sección delgada pulida, aprovechando sus propiedades ópticas de: color, pleocroísmo, anisotropía y reflexiones internas, entre otras. Por lo que, la información obtenida mediante esta técnica, puede establecer:

- Composición mineralógica de la mena
- Ocurrencia del oro
- Distribución del tamaño de grano del oro, de los minerales huésped y de la ganga.
- Tipo de mineral huésped y ganga
- Asociaciones minerales
- Relaciones texturales y secuencias de deposición
- Alteraciones químicas

Estos rasgos son fotografiados a través del microscopio y pueden ser grabados en medio magnético utilizando analizador de imágenes, que pueden utilizarse para establecer los procesos adecuados de extracción de oro.

(Draper et al., 2010) clasifican las técnicas de caracterización mineral en dos grupos:

El primer grupo

Se refieren a las técnicas más usadas y los denominan “técnicas convencionales”, entre ellas tenemos:

- Difracción de polvo de rayos X y difracción cuantitativa de rayos X
- Microscopio electrónico de barrido con analizador de energías (SEM- EDS)
- Catodoluminiscencia
- Microsonda electrónica (EMP)

El segundo grupo

Abarcan las técnicas más avanzadas y de mayor costo, denominándolo “técnicas no convencionales” e incluyen a:

- Emisión de rayos X inducida por partículas (Micro-PIXE)
- Espectrometría de masas de iones secundarios (SIMS)
- Espectrometría de masas de plasma acoplado inductivamente por ablación láser (LA- ICP-MS)

El uso de estos equipos se realiza teniendo en cuenta el grado de precisión que se quiera tener y de acuerdo a las necesidades que se presentan, así, para trabajos de investigación mayormente son usados los equipos con técnicas más avanzadas. Entre ellas tenemos:

2.1.4.2 Microsonda electrónica. Según (Microsonda electrónica y SEM | Petróleo y Gas | SGS Perú, s. f.), El microscopio electrónico de barrido (SEM) realiza análisis mineralógicos y sus tendencias mineralógicas principales; de manera rápida, analiza la composición química del mineral y su composición cuantitativa, el tamaño de grano del mineral, la liberación y su asociación. Los proyectos de análisis pueden incluir:

- Identificación de minerales, su composición química o fases particuladas
- Análisis de trazas de elementos sustituidos en componentes principales (p. ej., hierro en esfalerita, oro en pirita)
- Especiación de los diversos componentes
- Generación de mapas de rayos X con gran aumento, para verificar la distribución metálica la textura y composición de substratos complejos

2.1.5 Caracterización del oro Submicroscópico.

Se utiliza la espectrometría de masas de iones secundarios (SIMS). Según (SIMS, s. f.) esta técnica nos da una alta sensibilidad para todos los elementos químicos con niveles de detección hasta ppb y una alta resolución lateral de imágenes hasta 40 nm. La primera monocapa superior de la muestra se realiza mediante el SIMS estático (S-SIMS), que proporciona caracterización molecular, mientras que el SIMS dinámico (D-SIMS),

realiza la investigación de la composición volumétrica y la distribución en profundidad de los elementos con una resolución de profundidad que van desde sub-um hasta decenas de μm .

En la caracterización del oro submicroscópico (Dimov & Hart, 2017) manifiestan que el D-SIMS es usado para detectar cuantitativamente metales valiosos como el oro refractario encapsulado dentro de la estructura cristalina del mineral, especialmente en los minerales sulfurados, como el oro invisible, el oro ultrafino diseminado como el oro coloidal ($< 0.5 \mu\text{m}$), además de la composición de los elementos químicos, sus isotopos y las moléculas de las capas atómicas superiores.

Para la caracterización del oro submicroscópico, la superioridad de la técnica SIMS esta sobre cualquier otra técnica de micro haz, por las características siguientes:

2.1.5.1 Sensibilidad. Los límites de detección están en el rango de 0,2 ppm y una resolución de $1 \mu\text{m}$ para las capacidades de imagen.

2.1.5.2 Precisión. Implantando estándares de iones específicos de minerales es donde se basa la cuantificación de los datos D-SIMS, resultando en la eliminación de cualquier efecto de la matriz mineral.

La valiosa información sobre el tipo de oro submicroscópico en cada portador se obtiene de los datos proporcionados por D-SIMS.

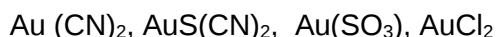
2.1.6 Caracterización del oro Superficial Preg-robing en la Materia Carbonácea (materia-c).

La caracterización del oro superficial preg-robado en la materia-c, se realiza mediante espectrometría de masas de iones secundarios por tiempo de vuelo (TOF-SIMS) sobre una superficie preparada, obteniendo un análisis superficial no destructivo, con una sensibilidad de detección en rangos muy bajos de ppm/ppb.

Los datos obtenidos ayudan a obtener la perspectiva sobre la química y el origen de las pérdidas de oro que se dan durante los procesos.

El procedimiento tiene dos objetivos diferentes:

2.1.6.1 Detección de la especiación. De las diferentes formas de oro preg-robado en la materia-c como el oro metálico Au^0 y simultáneamente sus compuestos como:



2.1.6.2 Cuantificación de las formas de oro preg-robado. Basada en estándares específicos de elementos y compuestos con límites de detección establecidos para el oro metálico superficial y el oro compuesto en el rango de ppm en carbón activado.

2.1.7 Oro invisible

Según (Volkov & Sidorov, 2017), el oro ultrafino disperso y asociado a la arsenopirita o a la pirita, así como las rocas mineralizadas con impregnaciones de oro libre muy pequeños, cuyos tamaños van desde unas céntimas de milímetro hasta las nanounidades, reciben la denominación de oro invisible, término que también abarca al oro que se ubica como inclusiones en la estructura cristalina de los sulfuros, y al oro ultrafino disperso con tamaños que van desde 1 μm hasta 10 μm , y que no pueden ser detectados por microscopios ópticos e incluso por la microscopia electrónica.

El oro invisible está extendido en los sulfuros primarios con una variedad de composiciones mineralógicas como en los pórfidos de cobre, cobre-níquel y en los sulfuros volcanogénicos (VMS) o epitermales de baja sulfuración, prevaleciendo en los depósitos mesotérmicos de minerales diseminados.

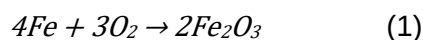
2.1.8 Minerales auríferos refractarios dobles

Según (Bazhko & Yahorava, 2017), los materiales carbonáceos asociados a los sulfuros mineralizados con presencia de oro submicroscópicos invisibles, son considerados minerales refractarios dobles, así tenemos los Minerales tipo Carlin Trend District (Baron et al., 2016) caracterizado por la presencia de oro submicroscópico invisible y finamente diseminado dentro de la matriz rica en sulfuro como la pirita, arsenopirita y marcasita ocluidos en material carbonáceo, y, debido a estos materiales carbonáceos y sulfurados la recuperación del oro se vuelve más dificultoso, puesto que el material carbonáceo puede encapsular y/o adsorber el oro cianurado de la solución, obstruyendo así al carbón activado agregado; originando el llamado efecto preg-robbing.

2.1.9 Oxidación

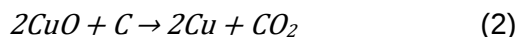
La palabra oxidación define a la reacción química de cualquier elemento con el oxígeno, para producir óxido, es la ganancia de oxígeno a costa de perder electrones, aumentando el número de oxidación del elemento que se oxida.

La oxidación del hierro produce herrumbre, que llega a ser el óxido de hierro (III)



La reducción se refiere a la eliminación del oxígeno de un óxido, dejando puro al elemento, reduciendo su masa y volumen respecto al material original.

El cobre es el metal más común que se reduce a su forma pura o metálica, y puede obtenerse calentando el óxido en presencia de carbón.



Por lo que podemos decir que, oxidación es el proceso donde un elemento pierde electrones aumentando su número de oxidación y reducción es cuando un elemento gana electrones disminuyendo su número de oxidación.

2.1.10 Oxidación de sulfuros

2.1.10.1 Oxidación con ozono. El ozono tiene un alto potencial de oxidación (2,07 V) en comparación al potencial del peróxido de hidrógeno (1,77 V) y el cloro (1,4 V (Hill y Rice 1997; Antwerp y Lincoln 1987, citado por Carrillo Pedroza et al., 2012), y los sulfuros, como piritita, arsenopiritita, pirrotita y calcopiritita, se pueden oxidar a sulfato en presencia de este gas en condiciones muy ácidas ($pH < 2$), donde se podría disolver metales como iones Fe y Cu, por lo que la lixiviación oxidativa con ozono es importante en sulfuros de cobre-hierro, y sulfuros con contenidos de oro y plata, además de los sulfuro de hierro que contiene carbón (Carrillo Pedroza et al., 2012). Según (Li et al., 2009) el poder de oxidación del ozono se comprueba en la oxidación de un concentrado de oro refractario de alto contenido de arsénico y azufre, que en combinación con los iones férricos Fe^{+3} en medio ácido aumentan la extracción del oro y plata de la solución.

2.1.10.2 Oxidación por iones férricos. Los iones férricos Fe^{+3} por si solos no son oxidantes efectivos y, ante la presencia de la piritita y arsenopiritita la extracción férrica

es mínima, y la disolución del sulfuro es despreciable, por lo que el sulfato férrico tiene poco efecto sobre la oxidación de concentrado de oro refractario con alto arsénico.

2.1.10.3 Oxidación por iones férricos y oxígeno. La oxidación con iones férricos en presencia de oxígeno da mejores resultados para la extracción férrica, pero es ineficaz para la disolución del azufre, por los bajos resultados obtenidos

2.1.10.4 Oxidación por iones férrico y ozono. En cambio, los iones férricos en compañía del ozono son oxidantes eficaces, la extracción férrica y la disolución del azufre aumentan enormemente, atribuyendo la eficiencia oxidativa al alto potencial oxidativo del ozono, por lo que los oxidantes O_3 y Fe^{+3} son una buena alternativa para mejorar la extracción férrica y azufre y por consiguiente mejorar los resultados en la recuperación de oro y plata de minerales con alto contenido de arsenopirita.

En la disolución de Au y Ag, un pretratamiento de 20 minutos de oxidación con ozono aumentó la disolución del oro en la cianuración, siendo los valores de 85% y 76% sin pretratamiento, mientras que con un pretratamiento con ozono llegó al 92% y 97%

Los resultados indican que el ozono introducido en el lodo reacciona químicamente con el azufre de la pirita, aumentando el potencial de oxidación del lodo.

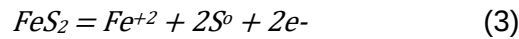
En la remoción de los sulfuros del carbón, el azufre puede disminuirse mediante tratamientos con ozono y peróxido de hidrógeno (Carrillo et al. 2009), se puede conseguir una disminución significativa del azufre pirítico en el carbón, y se puede obtener un carbón más limpio si se lava la muestra con agua antes del tratamiento con ozono.

2.1.11 Oxidación de la pirita en muestras que contienen oro y plata, y oxidación de la pirita que se encuentra en el carbón.

Esta oxidación se da en dos pasos básicos:

- Disolución de la pirita en iones Fe^{+2} mediante la formación de una capa deficiente en hierro, rica en iones de azufre.
- Oxidación posterior de esta capa, formando sulfuros de menor contenido en hierro que finalmente se convierten en azufre elemental.

Este mecanismo general se describe en las siguientes reacciones químicas.



El azufre elemental es estable a pH y potencial redox bajos y puede ser oxidado a sulfato por ozono a potenciales más altos, según la ecuación:

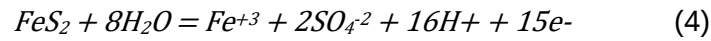
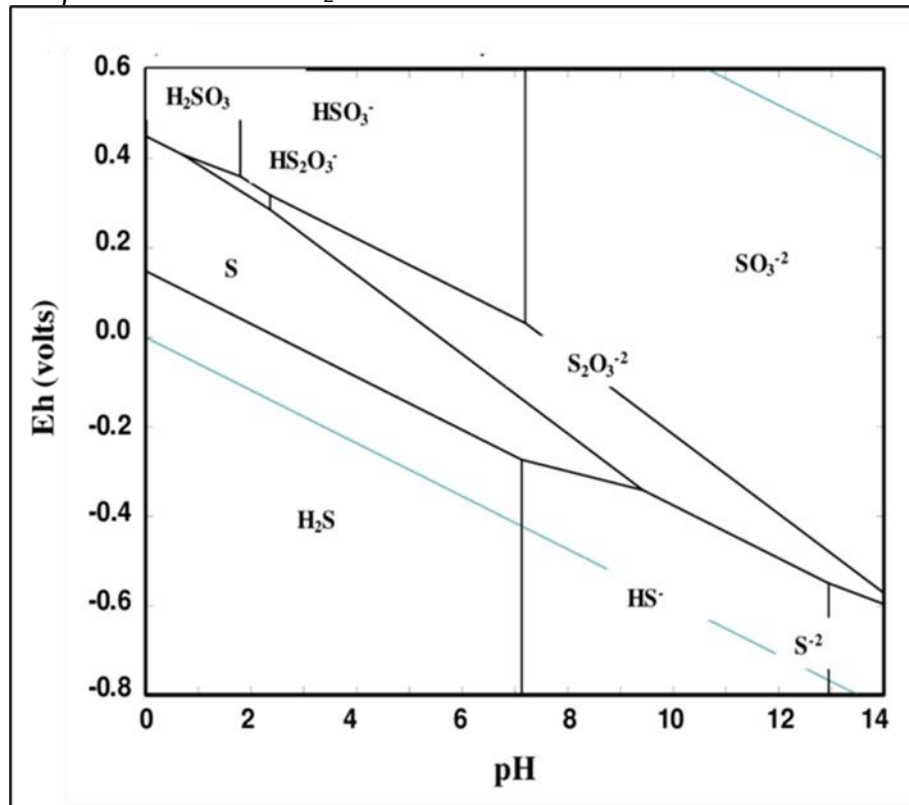


Figura 3

Diagrama Eh-pH del sistema S- H₂O a 25 °C



Nota: Fuente Rodríguez-Rodríguez, 2014

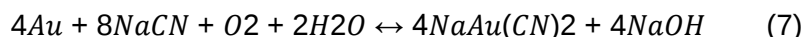
La oxidación con ozono de la pirita se produce mediante las siguientes ecuaciones:



Estas reacciones indican que el ozono es un fuerte oxidante para eliminar la pirita y su disolución se ve favorecida por el medio ácido, además, el ozono permite trabajar a presión y temperaturas atmosféricas, obteniendo al O₂ como único subproducto (Rodríguez-Rodríguez et al., 2014).

2.1.12 Cianuración de oro

Las reacciones que se producen durante la disolución del oro en las soluciones de cianuro en condiciones normales, fueron definidas por la ecuación general de Elsner.



Manteniendo un adecuado abastecimiento de oxígeno a la solución durante el proceso de reacción y si además el oro esta libre y expuesto a la acción lixivante del cianuro de sodio y sin ninguna impureza que retarden o inhiban la reacción, en estas condiciones el oro se disuelve con facilidad. (Vargas, 1980, p. 33).

2.1.13 Métodos de cianuración

Tenemos:

- Cianuración tipo Dump leaching.
- Cianuración tipo Heap leaching.
- Cianuración tipo Vat leaching.
- Cianuración tipo Agitación.

En todos estos métodos se obtendrá una solución cargada de oro y su recuperación se logra con la técnica del Carbón Activado ya sea como carbón en columna (CIC) o carbón en pulpa (CIP). Otra forma de recuperar el oro de la solución es mediante el proceso Merrill Crowe, donde el oro es precipitado con polvo de Zinc. (Aduviri, 2009, p. 34).

El tiempo en la disolución del oro y la mineragrafía del mineral son los factores que se toman en cuenta en la elección del método de cianuración cuyo objetivo es la recuperación del oro, y su rentabilidad que genera.

2.1.13.1 Cianuración por agitación. En estas operaciones la pulpa se somete a una agitación con el objetivo de acelerar el proceso de disolución de las partículas de oro expuestas a la acción del agente lixivante. (Lara Monge, s.f, p. 2).

En una cianuración común por agitación los minerales mayormente se muelen a tamaños de 105 μm (m150) y en el caso de minerales refractarios la molienda es más fina generalmente 80% -m200 (< 74 μm), con respecto al tiempo de agitación, esta es variable

en la solución cianurada y va desde horas hasta días, siendo mayor en los minerales refractarios. El pH de cianuración en todos los casos va desde 10.5 a 11.5.

Los ensayos de laboratorio, nos permiten determinar los parámetros de lixiviación y optimizarlos para obtener un tratamiento eficiente y económico de la mena (Tapara, 2018,), dichos parámetros a determinar son:

- Consumo de cianuro
- Consumo de cal
- Grado de molienda
- Tiempo de lixiviación
- Concentración del cianuro en la solución.
- Dilución de la pulpa.

El contacto entre la partícula valiosa de la mena con la solución cianurada alcalina produce la disolución del oro, donde la velocidad de disolución depende de las rpm de agitación, de la liberación de la partícula de oro, y su exposición a la acción lixivante del cianuro. En la practica una cianuración adecuada se da en partículas de tamaño de $<105\ \mu\text{m}, 37\ \mu\text{m}>$, en la cual disminuye el tiempo de lixiviación, aumentando la disolución del oro, manteniendo constante un pH de 11.

2.1.14 Disolución de oro

El oro no se oxida a temperatura ordinaria, no es soluble en ácidos: clorhídrico, nítrico, ni sulfúrico. Se disuelve en agua regia, lo que puede ser dificultada por la presencia de la plata mediante la formación de cloruro de plata que cubre la superficie del metal.

La base del proceso de cianuración, es que soluciones diluidas de cianuro de sodio, tienen una acción disolvente preferencial sobre las partículas de oro metálico seguido sobre la plata y otros metales que pueden encontrarse en los minerales de oro. El termino de cianuro se refiere al cianuro de sodio, NaCN, siendo el ion cianuro CN^- el que realiza la acción disolvente o fuerza disolvente, y la base alcalina del sodio, potasio o calcio, simplemente da la estabilidad química al compuesto. (Tecsop, 2009, p. 20).

2.1.14.1 Factores que afectan la disolución de oro.

2.1.14.1.1 Tamaño de la partícula. En la práctica cuando los minerales contienen oro libre grueso, este es separado por equipos gravimétricos, antes de la cianuración, debido a que las partículas gruesas no pueden ser disueltas completamente en el tiempo establecido del proceso de lixiviación. Comúnmente los equipos gravimétricos se utilizan en los circuitos de molienda donde se colectan las partículas de oro comprendidas entre las mallas 18 y 65, es decir entre 1000 y 250 μm . Un tamaño de partícula de oro de 45 μ , tarda un promedio de 12 horas en disolverse, y una de 150 μ se disuelve en un aproximado de 48 horas y la plata en los mismos rangos de tamaño, para disolverse tarda el doble de tiempo (Tecsups, 2009, p. 21).

2.1.14.1.2 Concentración del cianuro. En una solución cianurada la solubilidad del oro es directamente proporcional a la concentración del cianuro. La solubilidad es lenta en una solución de 0.005% NaCN y aumenta enormemente cuando contiene 0.01% NaCN, siendo la concentración de 0.25% NaCN donde el oro alcanza su mayor disolución. En la práctica una concentración de 0.05 a 0.07% NaCN es más eficaz en la disolución del oro, siendo la concentración de 0.05% la más usada para el tratamiento de menas de oro, y para concentrados de oro y plata las concentraciones entre 0.3 y 0.7% de NaCN es más efectiva, aunque también se emplea el KCN. (Marsdens & House, 1993).

Para minerales de plata la concentración de cianuro usado en la lixiviación es siempre mayor respecto a los minerales de oro, siendo una práctica común mantener una solución entre 0.20 a 0.40% de NaCN libre. La presencia de elementos cianicidas hacen que la concentración de NaCN en la solución se incremente (Astucuri, 1979, p. 110).

La variedad de técnicas de lixiviación hace que la fuerza de la solución sea variable alterando la velocidad de disolución del oro. (Tecsups, 2009, p. 22).

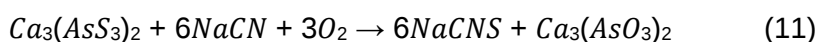
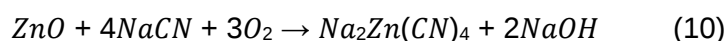
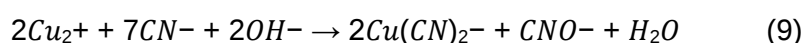
2.1.14.1.3 Concentración de oxígeno. En una lixiviación estándar con cianuro el uso del oxígeno como agente oxidante es indispensable para la disolución del oro y plata, siendo el aire atmosférico la fuente de oxígeno utilizado en el proceso de cianuración (Flores, 2016, p. 54).

2.1.14.1.4 Temperatura. El incremento de la temperatura aumenta la actividad de la solución, por lo que se incrementa la velocidad de disolución del oro, mientras que la cantidad de oxígeno disuelto en la solución disminuye debido a que la solubilidad de los gases decrece al aumentar la temperatura, siendo la temperatura óptima 85 °C donde se alcanza el máximo grado de disolución. aunque en la Práctica, el uso de soluciones calientes para la extracción del oro no es económica por el elevado costo. (Tecsup, 2009, p. 23).

2.1.14.1.5 Alcalinidad de la solución. La descomposición del cianuro se logra mediante la adición de cal hasta llegar a la alcalinidad protectora y beneficia también sedimentando las lamas o partículas finas. En algunos casos específicos, la alcalinidad protectora se mantiene mediante el uso de hidróxido de sodio o carbonato de sodio; aunque estos álcalis generalmente no son efectivos como agentes de sedimentación. (Tecsup, 2009, p. 26).

2.1.14.1.6 La influencia de compuestos extraños del mineral en el proceso de cianuración. La velocidad de disolución del oro por cianuro está controlada por la difusión, pero en la lixiviación industrial con cianuro, las sustancias consumidoras de oxígeno pueden afectar decididamente la velocidad de extracción del oro. La pirrotita y la pirita, y en menor grado, el cobre, el zinc y todos los metales fundamentales además del arsénico y minerales de antimonio, consumen cianuro.

Algunas de las reacciones de cianicidas conocidas, se citan a continuación:



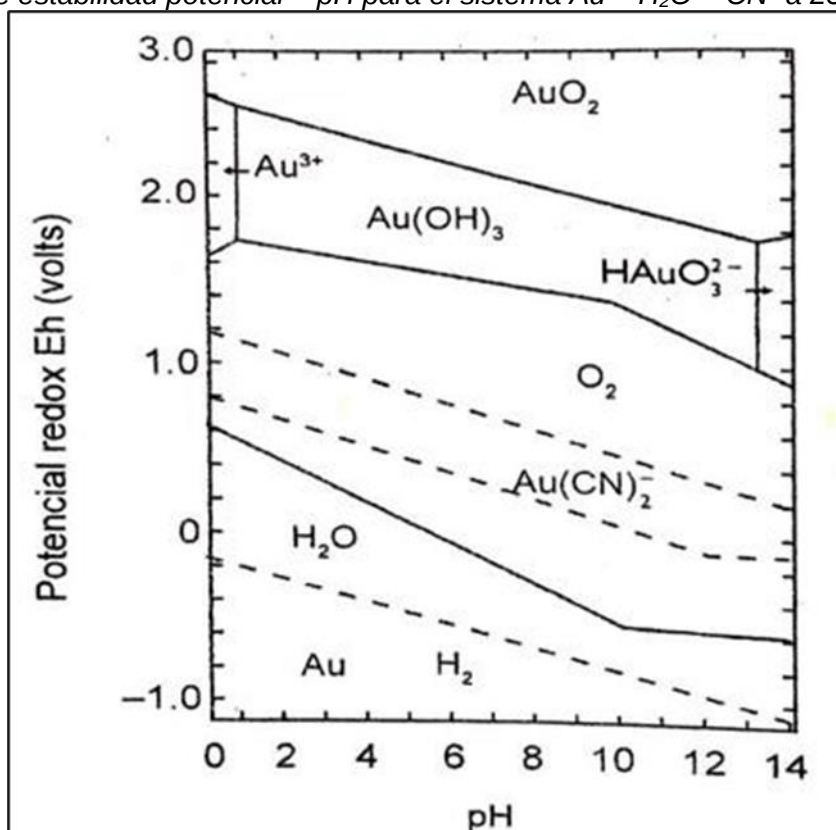
Los iones de metales comunes (Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , y Zn^{2+}), con el cianuro forman complejos estables, consumiéndolo, reduciendo su actividad y retardando la cianuración del oro. (Tecsop, 2009, p. 30).

2.1.14.1.7 Termodinámica de la cianuración. Representadas clásicamente en los diagramas de Pourbaix (figuras 2) que relacionan el potencial de óxido - reducción (Eh) de metal con el pH del medio. Estos diagramas muestran que los compuestos como $\text{Au}(\text{OH})_3$, AuO_2 , HAuO_2^- y también el ion Au^{3+} , requieren para formarse elevados potenciales redox, superiores al de la descomposición del oxígeno.

Por lo tanto la lixiviación del oro metálico es muy difícil a causa de la gran estabilidad de este último. (Misari, 2010, p. 15).

Figura 4

Diagrama de estabilidad potencial – pH para el sistema $\text{Au} - \text{H}_2\text{O} - \text{CN}^-$ a 25 °C



Nota: Fuente Misari, 2010

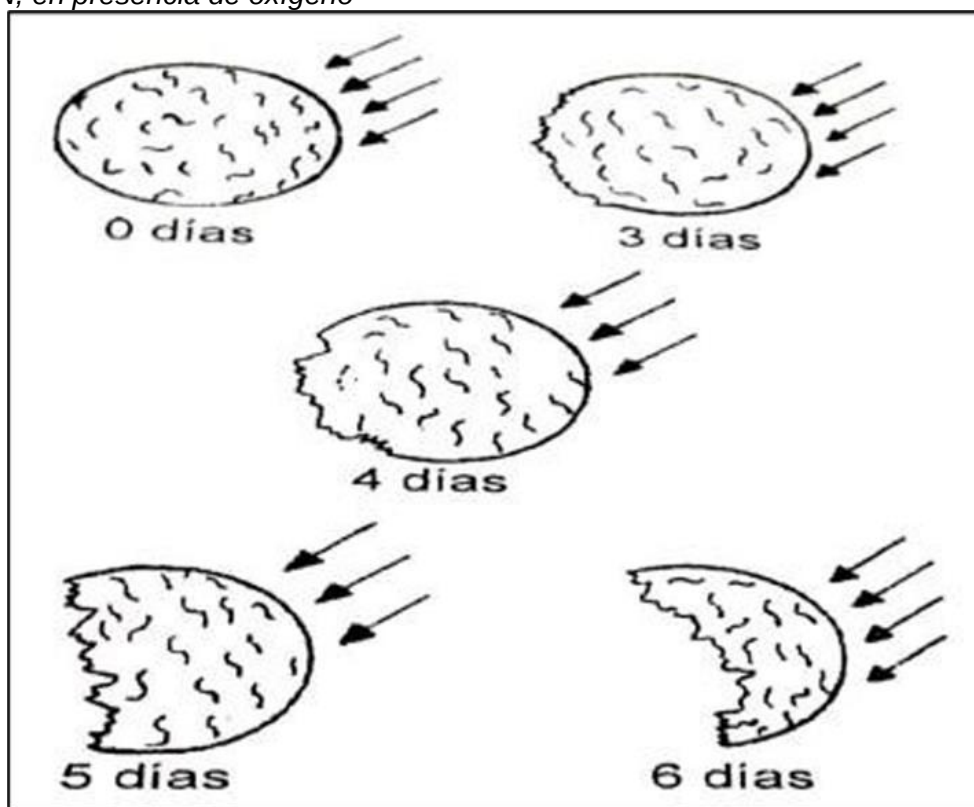
En el diagrama $\text{Au} - \text{H}_2\text{O} - \text{CN}^-$, la reacción $\text{Au}(\text{OH})_3 + 3\text{e}^- = \text{Au} + 3\text{OH}^-$, se lleva a cabo dentro de los límites de estabilidad agua. El área de estabilidad del complejo aurocianuro está limitado por una recta que inicialmente muestra una pendiente

pronunciada (efecto de la hidrólisis del cianuro a pH menor a 9), tomándose luego casi horizontal debido a la acción oxidante del oxígeno en medio básico; hecho que a su vez permite que se haga efectiva la reacción de lixiviación por formación de aurocianuros. En el mismo grafico se puede observar que los compuestos $\text{Au}(\text{OH})_3$, Au^{+3} , y HAuO_2

2.1.14.1.8 Mecanismo electroquímico. La lixiviación puede llevarse a cabo mediante mecanismos diversos, tanto físicos como químicos y electroquímicos, en el caso específico de la cianuración se ha podido establecer que la disolución está regida por los principios electroquímicos de la corrosión. Fue Thompson (1947) quien demostró este hecho utilizando para ello pequeñas esferas de oro y una solución solidificada como soportes de estas. Haciendo circular una corriente de KCN libre de aire constató, al cabo de tres días, una ligera corrosión en el lado opuesto al de la incidencia del flujo (figura 4); después de otros tres días, la partícula de oro había sido reducida a la mitad. (Misari, 2010, p. 15).

Figura 5

Ilustración de la naturaleza electroquímica de la solución de partículas de oro ($120\ \mu\text{ diam.}$), en KCN, en presencia de oxígeno



Nota: Fuente: Misari, 2010

La explicación esquemática de este fenómeno se facilita mediante el grafico de la figura 5; 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:

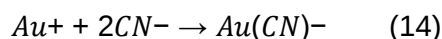
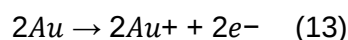
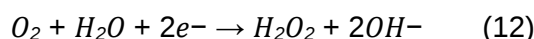
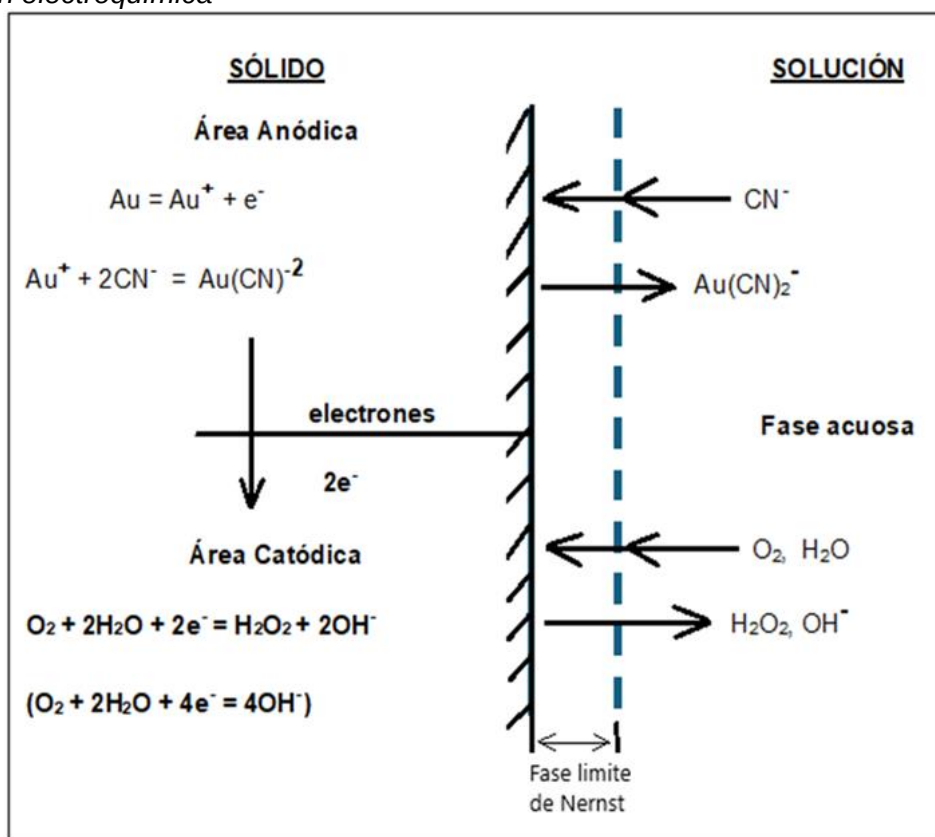


Figura 6

Representación esquemática de la disolución de oro en soluciones cianuradas, por corrosión electroquímica



Nota: Fuente Misari, 2010

El experimento demuestra que existe un flujo de electrones entre la fase líquida, en la que se encuentra el oxígeno disuelto y el cianuro, y la fase sólida construida por el oro. La capa límite de Nernst o capa de difusión de Nernst, situada entre ambas fases tiene un espesor variable según el método de lixiviación y la velocidad de agitación. (Misari, 2010, p. 16).

2.1.14.1.9 Cinética de la reacción. La etapa de menor velocidad es denominada etapa controlante, y es donde se lleva a cabo la reacción, por lo que es importante identificar esta etapa para incrementar su rapidez.

Una reacción fisicoquímica donde están involucradas una fase sólida y otra líquida, se realiza en cinco etapas y son las siguientes:

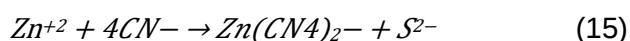
- Difusión de los reactantes desde la solución hasta la interfase líquido-sólido
- Adsorción de los reactantes en la superficie del sólido.
- Reacción en la superficie del sólido.
- Desorción de los productos de la reacción de la superficie del sólido.
- Difusión de estos productos de la interfase sólido – líquido a la solución.

El tiempo en que se desarrollan las etapas 1 y 5 es controlado por la velocidad de difusión, mientras que el de las etapas 2,3, y 4 es función de la rapidez de los procesos químicos. Una difusión lenta requiere una mayor agitación para acelerar la reacción; pero si la reacción química es retardada por los procesos químicos, es necesario incrementar la temperatura. (Misari, 2010, p. 18).

2.1.14.2 Efectos aceleradores y retardadores. Haden investigo por primera vez, en 1938, el efecto de algunos elementos que aceleran la disolución de oro en la solución cianurada; posteriormente otros investigadores observaron que las sales de plomo y mercurio en pequeñas cantidades aceleran el proceso de disolución confirmando los estudios de Haden. Otros también determinaron que las sales de bismuto y talio producían el mismo efecto. Esta aceleración de disolución puede ser atribuido a una alteración de la capa límite de Nernst, que, al disminuir su espesor, acelera el proceso de disolución; debido a que la etapa que controla el mecanismo de la cianuración es la difusión. Además, también comprobaron, que, aumentando las cantidades de plomo, se lograba retardar el proceso. Tal fenómeno de retardación en la cianuración puede deberse también a la acción de otros cationes como Fe^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} y Ba^{2+} , siendo los dos últimos, efectivos a valores altos de alcalinidad. (Misari, 2010, p. 20).

2.1.14.1.1 Consumo de cianuro libre. En una solución cianurada, algunos elementos consumen cianuro libre, que puede afectar el proceso de lixiviación y la recuperación de metales como el oro. Entre estos elementos, se encuentran el hierro, el cobre, el mercurio, y el azufre, otros metales, como el cobalto, el níquel, el zinc y el cadmio, también pueden formar complejos de cianuro, reduciendo la concentración de cianuro libre en la solución y afectando la eficiencia de la lixiviación cianurada, aumentando desde luego el costo de la operación al requerir mayores cantidades de cianuro para lograr la misma eficiencia de lixiviación, por lo que es importante remover estos elementos, mediante tratamientos de precipitación, oxidación, o adsorción para optimizar el proceso de cianuración

El zinc tiene mayor afinidad por los iones cianuro que muchos otros metales, incluyendo el oro y la plata, y forma complejos cianurados a partir de iones solubles:



El Cobre en presencia de cianuro forma complejos como $Cu(CN)_2^{-}$, $Cu(CN)_3^{2-}$ y $Cu(CN)_4^{3-}$, estos complejos pueden estar en equilibrio con el ion cianuro libre y el ácido cianhídrico no disociado.

El Azufre de los sulfuros de las menas, puede reaccionar con el cianuro formando tiocianato (SCN^{-}), por lo que una oxidación de los compuestos de azufre a iones de sulfato puede evitar el consumo de cianuro libre.

El Hierro puede formar complejos estables con el cianuro, por lo que una oxidación del hierro a óxido de hierro (III) y posterior precipitación como hidróxido de hierro podría evitar la pérdida de cianuro al formar complejos de cianuro de hierro.

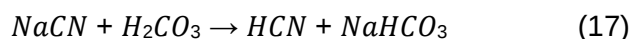
A pH menores a 10.0 el cianuro de la solución también se pierde por formación del ácido cianhídrico, donde el cianuro se hidroliza de la siguiente manera.



Según Misari (2010), en las soluciones cianuradas, la hidrólisis del cianuro depende primeramente de la cantidad de álcali libre en la solución; si este álcali es considerable, la descomposición del cianuro podría ser insignificante.

Generalmente para evitar pérdida de cianuro se adiciona cal a una pulpa cianurada, y ayuda a eliminar cualquier constituyente ácido del mineral y la formación del ácido cianhídrico.

La presencia de dióxido de carbono del aire presentes en la solución cianurada forma el ácido carbónico H_2CO_3 que es más fuerte que el ácido cianhídrico, y descompone a las soluciones de cianuro, de acuerdo a la siguiente reacción:



Efecto de la concentración de cianuro sobre la velocidad de disolución

Según J. S. Marclaurin, citado por Misari (2010), la velocidad de disolución de oro en soluciones de cianuro logra un máximo, pasando desde una solución concentrada hasta soluciones diluidas, según el autor este valor máximo alcanzado se logra utilizando una solución cuya concentración es de 0.25% de NaCN. Existen otras variaciones en las concentraciones de cianuro encontrados por otros investigadores, pero quizás sea debido a la variedad de técnicas empleadas que también incluyen factores como el radio de volumen de solución a superficie de contacto del oro, velocidad de agitación y velocidad de aireación. (p. 25).

2.1.14.1.2 Efecto del tamaño de partícula sobre la velocidad de disolución.

Basky et al. Encontraron que la velocidad máxima de disolución de oro fue de 3.25mg/cm²/h. Los cálculos muestran una penetración de 1.68 micrones en cada lado de una partícula plana de oro o una reducción total en espesor de 3.26 micrones por hora. Así una pieza de oro de 44 micrones de espesor (malla 325) tomaría no menos que 13 horas y una pieza de 1.19 micrones de espesor (malla 100) tomaría un tiempo no mayor de 44 horas para disolver, bajo condiciones de toda planta, la velocidad de disolución depende de la asociación mineragráfica del oro. (Misari, 2010, p. 27).

2.1.14.1.3 Efecto de la alcalinidad sobre la disolución de oro. El pH es un parámetro importante en las reacciones químicas, especialmente en la lixiviación de metales pesados como el oro. Una alcalinidad con un pH demasiado alto, especialmente mayores a 11.5, puede afectar la disolución del oro debido a la formación de una película de peróxido de calcio en la superficie del metal, lo cual reduce su velocidad de disolución, y por otro lado a pH menores a 10.5 se pierde el cianuro por hidrólisis o por reacciones con el dióxido de carbono del aire, dicha pérdida de los iones cianuro disminuye la velocidad de disolución del oro, por lo que el pH alcalino se debe mantener entre 10 y 11.5 y además en este rango de pH, la mayor parte del cianuro libre está en forma de anión cianuro (CN^-), que inhibe la pérdida de cianuro por volatilización.

En el caso de la desorción de oro del carbón activado, esta se realiza a pH alcalino alcóholicos de 10 y 12, lo que implica poner al carbón activado en contacto con el líquido de extracción a temperaturas mayores de 100°C , donde los complejos cianurados de oro se desorben del carbón activado poniéndolo al contacto con el líquido de extracción pasando el oro a la solución y formando un electrolito rico en oro que pasa a electrodeposición en cátodos de lana de acero y se recupera fundiendo el cátodo previo lavado con ácido.

Otras de las funciones importantes del hidróxido de calcio en la cianuración es que descompone los bicarbonatos del agua antes de ser usados en la cianuración y neutraliza los compuestos ácidos como las sales ferrosas, sales férricas y sulfatos de magnesio antes de adicionar al circuito el cianuro. También neutraliza los constituyentes ácidos del mineral y los compuestos ácidos que resultan de la descomposición de otras especies mineralógicas presentes en las soluciones de cianuro.

En el caso de los minerales que contienen telururos, la descomposición aumenta directamente con la alcalinidad mejorando la extracción de oro (Misari, 2010, p. 28)

2.1.14.1.4 Efecto de la temperatura sobre la cianuración. A temperaturas entre 0°C y 100°C . la solubilidad del oro de una solución de 0.25% de KCN, Julián y Smart encontraron que la velocidad de disolución máxima se da a 85°C , además el contenido de

oxígeno de la solución a esta temperatura fue menor que la mitad del contenido de oxígeno a una temperatura de 25°C. afirmando que el oxígeno es esencial en la capacidad de un electrodo para absorber o retener hidrogeno en su superficie en la cual es menor en una solución calentada que en una solución fría (Misari, 2010, p. 29).

2.2 Marco conceptual

2.2.1 Oro refractario

Se denomina oro refractario al mineral aurífero cuyo oro está encapsulado, finamente diseminado o químicamente asociado a matrices minerales como sulfuros de hierro (pirita, arsenopirita), carbón orgánico o sílice, lo que impide su recuperación mediante cianuración convencional. Requiere un pretratamiento oxidante para liberar el oro antes de su lixiviación.

2.2.2 Pirita (FeS_2)

Mineral sulfurado de hierro con estructura cristalina cúbica que comúnmente encapsula oro en forma submicroscópica. Su elevada estabilidad química y dureza dificultan la liberación del oro, siendo necesario un proceso de oxidación previa para romper la matriz cristalina y exponer el metal precioso.

2.2.3 Arsenopirita ($FeAsS$)

Sulfuro de hierro y arsénico considerado uno de los principales portadores de oro refractario. El oro se encuentra atrapado en su estructura cristalina o formando inclusiones microscópicas. Su oxidación controlada es fundamental para evitar la liberación de arsénico al ambiente.

2.2.4 Oxidación

Proceso químico mediante el cual un compuesto pierde electrones y aumenta su estado de oxidación. En el caso de los sulfuros de hierro, la oxidación destruye la matriz sulfurada, generando óxidos y sulfatos que permiten liberar el oro atrapado.

2.2.5 Ozonización

Técnica de oxidación avanzada que emplea ozono (O_3) como agente oxidante. Gracias a su elevado potencial de oxidación (2.07 V), el ozono puede descomponer

sulfuros metálicos a condiciones moderadas de temperatura y presión, generando especies más estables como hematita o sulfatos y mejorando la exposición del oro.

2.2.6 Sulfatos

Compuestos químicos derivados de la oxidación de sulfuros, caracterizados por la presencia del anión sulfato (SO_4^{2-}). La formación de sulfatos en el pretratamiento indica que la oxidación de los sulfuros fue efectiva y que la matriz se ha vuelto más porosa, favoreciendo la lixiviación del oro.

2.2.7 Cianuración

Proceso hidrometalúrgico de lixiviación que utiliza soluciones de cianuro para disolver oro y plata, formando complejos solubles como $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$. Constituye la técnica más empleada industrialmente para la recuperación del oro, siempre que este se encuentre expuesto o mínimamente liberado.

2.2.8 Pretratamiento oxidativo

Conjunto de procesos fisicoquímicos aplicados antes de la lixiviación para modificar la estructura de minerales refractarios, eliminando agentes que consumen cianuro o liberando el oro encapsulado. Puede incluir tostación, biooxidación, oxidación a presión, o sistemas alternativos como la ozonización.

2.2.9 Cinética de oxidación

Rama de la cinética química que estudia la velocidad de las reacciones de oxidación y los factores que la afectan, como concentración del oxidante, temperatura y área superficial. En la metalurgia del oro, la cinética de oxidación permite determinar la eficiencia de un agente oxidante como el ozono.

2.2.10 Liberación de oro

Proceso mediante el cual el oro atrapado en la matriz mineral queda expuesto físicamente, ya sea por destrucción de la estructura mineral o por disolución de minerales acompañantes. La liberación de oro es un requisito indispensable para lograr una recuperación eficiente mediante cianuración.

Capítulo III. Desarrollo del trabajo de investigación

3.1 Metodología

3.1.1 Tipo de investigación

La presente investigación es de tipo aplicada, debido a que busca generar conocimiento orientado a resolver un problema técnico específico: mejorar la recuperación del oro refractario contenido en sulfuros de hierro mediante un pretratamiento oxidativo con ozono. El estudio se centra en evaluar experimentalmente la eficacia del ozono como agente oxidante y en determinar su impacto en la cianuración posterior, con el fin de establecer su viabilidad para su posible implementación en un proceso metalúrgico real.

3.1.2 Nivel de investigación

El nivel de investigación es explicativo–experimental, ya que se manipulan deliberadamente las condiciones de tratamiento del mineral (molienda, oxidación con ozono, cianuración) con el objetivo de identificar la relación causa–efecto entre la oxidación ozonizada y la recuperación del oro refractario. Asimismo, es explicativa porque permite comprender los mecanismos químicos involucrados en la ruptura de la matriz sulfurada y su influencia sobre la extracción del oro.

3.1.3 Método de investigación

El método empleado es experimental en laboratorio, siguiendo un enfoque cuantitativo. Se utilizaron procedimientos metalúrgicos estándar (caracterización, molienda, flotación, oxidación y cianuración) con un control estricto de variables operativas, tales como:

- Tiempo de molienda
- pH de oxidación
- Concentración y flujo de ozono
- Tiempo de reacción
- Tamaño de partícula
- % de sólidos en pulpa

- Concentración de cianuro
- Tiempo de lixiviación

Este método permite evaluar de manera sistemática el comportamiento del mineral frente a diferentes etapas de pretratamiento y cuantificar los cambios en la recuperación metalúrgica del oro.

3.1.4 *Diseño de investigación*

El diseño corresponde a un diseño experimental puro con manipulación controlada de la variable independiente (oxidación con ozono) y medición precisa de las variables dependientes (grado de oxidación del sulfuro, recuperación de oro y plata).

El estudio se estructuró en tres escenarios experimentales, según se describe en el documento base:

- **Escenario 1:**

Cianuración directa del relave sin molienda ni oxidación.

- **Escenario 2:**

Cianuración del relave molido, sin oxidación.

- **Escenario 3:**

Cianuración del relave molido y sometido a oxidación con ozono.

Este diseño permite comparar el impacto real de la oxidación ozonizada sobre la recuperación del oro, aislando el efecto de los procesos intermedios.

3.1.5 *Población y muestra*

3.1.5.1 Población. La población está constituida por el total del relave aurífero depositado en el río Santa, en la jurisdicción del distrito de Ticapampa, provincia de Recuay (Ancash). Dicho relave contiene sulfuros de hierro auríferos refractarios —principalmente pirita y arsenopirita— con contenidos de oro entre 0.8 y 2.0 g/t en el relave y hasta 6 g/t en el concentrado obtenido por flotación, según los resultados documentados .

Este conjunto representa la totalidad del material potencialmente procesable bajo las condiciones establecidas.

3.1.5.2 Muestra. La muestra corresponde a porciones representativas del relave recolectadas mediante muestreo manual y ensayadas en laboratorio. Para las pruebas metalúrgicas se realizaron:

- Ensayos de caracterización mineralógica y granulométrica.
- Flotación para concentración de sulfuros auríferos.
- Oxidación con ozono utilizando 500 g de muestra por prueba, bajo condiciones controladas de pH, agitación y flujo de ozono, tal como describe el documento experimental.
- Pruebas de cianuración con soluciones alcalinas de NaCN al 0.25 %, pH 10.5–11.0, y 35 % de sólidos.

3.1.6 Técnicas e instrumentos de recolección de datos

Para la recolección, registro y análisis de datos se emplearon técnicas de observación directa, medición cuantitativa y análisis instrumental, aplicadas a cada etapa del proceso metalúrgico (caracterización, flotación, oxidación y cianuración). Las técnicas utilizadas incluyen:

Técnicas de análisis físico-químico y mineralógico

- Difracción de Rayos X (XRD) para identificar las fases mineralógicas presentes antes y después de la oxidación.
- Microscopía óptica y estereoscópica para observar textura, asociaciones mineralógicas y grado de liberación.
- Análisis químico por absorción atómica y/o ensayo al fuego para determinar el contenido de oro y plata.
- Granulometría por tamizado para definir el tamaño de partícula antes y después de la molienda.
- Determinación de gravedad específica utilizando picnómetro.

Técnicas de análisis de procesos metalúrgicos

- Determinación de leyes por lote (cabeza, concentrado y relave).
- Cálculo de recuperaciones metalúrgicas (Au y Ag).

- Análisis de masa y balance metalúrgico para cada etapa.
- Medición de pH, temperatura y concentración de reactivos.

Instrumentos de laboratorio utilizados

- Picnómetro para gravedad específica.
- Tamices ASTM y mallas Tyler.
- Agitadores mecánicos (300–800 rpm).
- Reactores para oxidación con ozono.
- Generador de ozono (1.2 g O₃/h) con flujo O₃/O₂ de 3 L/min.
- Filtración por vacío.
- Balanza electrónica de precisión.
- pH-metro digital.
- Vidriería (beakers, probetas, matraces aforados).
- Equipos metalúrgicos para flotación y cianuración.

Estas técnicas permitieron obtener datos cuantitativos precisos para el análisis comparativo de los efectos de la oxidación con ozono.

3.1.7 Procedimiento experimental

El procedimiento experimental se desarrolló en laboratorio siguiendo una secuencia de operaciones metalúrgicas orientadas a evaluar el efecto de la oxidación con ozono sobre la recuperación del oro refractario presente en sulfuros de hierro. Para ello se estableció un protocolo dividido en cinco etapas principales: preparación de la muestra, caracterización, concentración por flotación, preoxidación con ozono y cianuración.

Etapas 1:

Muestreo y preparación del material

Se recolectó una muestra representativa del relave aurífero proveniente del río Santa. El material fue homogenizado y reducido mediante técnicas estandarizadas de cuarteo para obtener porciones adecuadas para los ensayos. El material seleccionado fue secado, pesado y preparado para las fases posteriores del estudio.

Etapas 2:

Caracterización física, química y mineralógica

El material fue sometido a pruebas de caracterización para determinar sus propiedades físicas (granulometría, densidad), químicas (leyes de oro, plata y elementos asociados) y mineralógicas (identificación de especies sulfuradas y ganga). Esta información permitió establecer el tipo de oro presente; libre, asociado o encapsulado, y definir la naturaleza refractaria del mineral.

Etapas 3:

Concentración de sulfuros auríferos mediante flotación

Se realizó una etapa de flotación con el propósito de concentrar las especies sulfuradas portadoras de oro, principalmente pirita y arsenopirita. La operación consistió en acondicionar la pulpa, adicionar colectores y espumantes, y ejecutar las etapas rougher y scavenger. El resultado fue un concentrado enriquecido en sulfuros auríferos y un relave final. El concentrado obtenido fue el material base para el proceso de oxidación.

Etapas 4:

Preoxidación del concentrado con ozono

El concentrado de sulfuros auríferos fue sometido a una etapa de oxidación en medio acuoso utilizando ozono como agente oxidante. La operación se realizó en un reactor cerrado donde se controlaron variables como agitación, pH y tiempo de exposición. El objetivo de esta etapa fue transformar parcial o totalmente los sulfuros de hierro, generando compuestos oxidados más permeables y capaces de liberar oro encapsulado. Tras la oxidación, el sólido fue filtrado y lavado para eliminar subproductos solubles.

Etapas 5:

Cianuración del material preoxidado

El material oxidado y lavado fue posteriormente sometido a una etapa de lixiviación cianurada bajo condiciones alcalinas. Durante la cianuración se monitorearon parámetros como la concentración del agente lixiviante, el pH, el tiempo de contacto y la evolución del

oro disuelto. Finalmente, se filtró la solución, se determinó la concentración de metales valiosos y se calculó la recuperación del oro y la plata.

3.2 Caracterización del relave

3.2.1 Gravedad específica

La determinación de la gravedad específica del relave constituye un parámetro fundamental para comprender el comportamiento físico del material durante las operaciones metalúrgicas posteriores. Para su evaluación se empleó el método del picnómetro, cuyos resultados se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2

Gravedad específica del relave

P	W	M	S	GE
19.86	47.08	24.73	50.41	3.16
19.91	47.15	28.95	53.76	3.72
21.88	49.67	38.19	61.72	3.83
Promedio =				3.570

Nota: Cálculos realizados por el método del picnómetro

$$G.E. = \frac{M-P}{M-P+W-S} \quad (18)$$

Donde:

P = Peso del Picnómetro

W = Peso del Picnómetro + Agua

M = Peso del Picnómetro + Mineral

S = Peso del Picnómetro + Mineral + Agua

Los valores obtenidos muestran una gravedad específica promedio de 3.57, lo que confirma la presencia significativa de minerales sulfurados de alta densidad, como pirita y arsenopirita. Este resultado es consistente con la naturaleza refractaria del relave y respalda la necesidad de procesos de pretratamiento para liberar el oro contenido en la matriz sulfurada.

3.2.2 Análisis granulométrico

El análisis granulométrico del relave bruto permite evaluar la distribución del tamaño de partículas tal como se presenta en su estado original. Este análisis es esencial para determinar el grado de liberación inicial del mineral valioso y definir la necesidad de procesos de reducción de tamaño antes de las etapas de concentración y lixiviación. La Tabla 3 muestra la distribución granulométrica del relave sin molienda.

Tabla 3

Análisis granulométrico de la muestra del relave

MALLA	μm	PESO (g)	% RETENIDO	% ACUMULADO	% PASANTE	80% PASS (μm)	50% PASS (μm)
0	700						
30	600	98.68	4.933	4.93	95.07	0	0
60	250	196.74	9.835	14.77	85.23	220.51	0
100	150	354.65	17.730	32.50	67.50	0	0
200	75	338.73	16.934	49.43	50.57	0	0
270	53	486.9	24.341	73.77	26.23	0	74.48
400	38	372.8	18.637	92.41	7.59	0	0
600	10	151.82	7.590	100.00	0	0	0
TOTAL		2000.32	100.00				

Nota: Análisis granulométrico y el 80% del tamaño de partícula

Los resultados indican que el material presenta una fracción significativa retenida en mallas gruesas, con un tamaño aproximado del 80 % pasante alrededor de 220 μm. Esta característica sugiere que el relave requiere molienda adicional para lograr una adecuada liberación de las especies auríferas y maximizar la eficiencia de la flotación y cianuración.

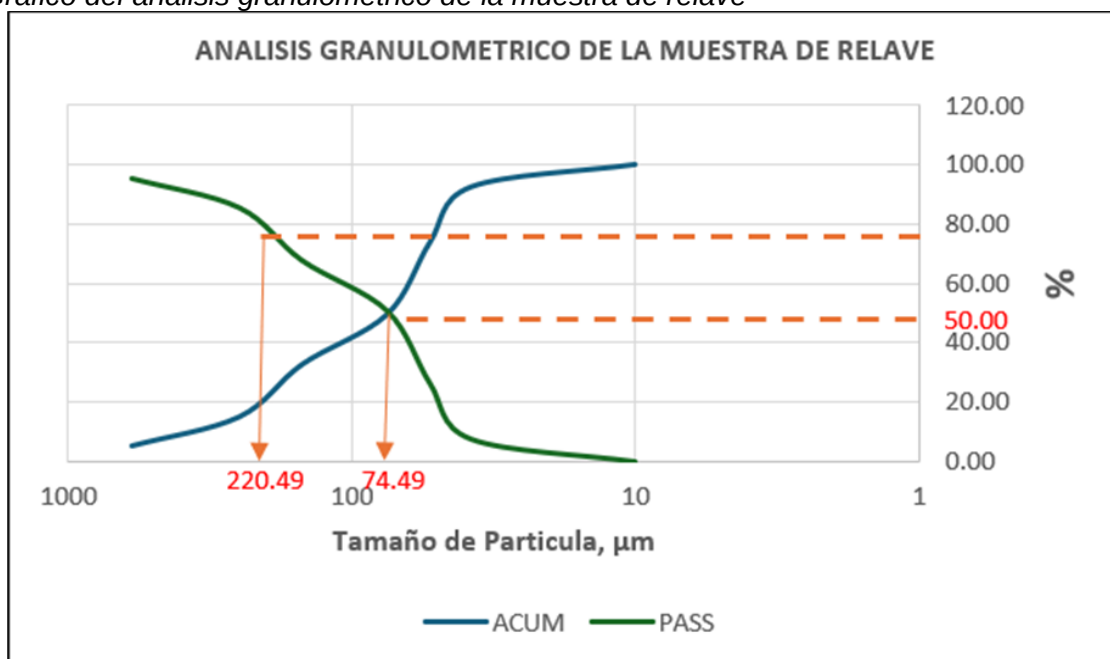
Posterior al proceso de molienda, se evaluó nuevamente la granulometría con el fin de verificar la reducción de tamaño y su efecto sobre la liberación del mineral refractario. La Tabla 4 presenta la distribución granulométrica de la muestra molida, obtenida bajo un tiempo de molienda predeterminado.

Tabla 4*Análisis granulométrico de la muestra del relave*

MALLA	μm	PESO (g)	% RETENIDO	% ACUMULADO	% PASANTE	80% PASS (μm)	50% PASS (μm)
30m	600	10.52	0.53	0.53	99.47	0	0
60 m	250	72.38	3.62	4.14	95.86	0	0
100 m	150	108.32	5.41	9.56	90.44	97.13	0
200 m	75	296.37	14.81	24.37	75.63	0	0
270 m	53	565.23	28.25	52.62	47.38	0	55.04
400 m	38	558.95	27.94	80.56	19.44	0	0
< 400 m	10	388.86	19.44	100.00	0.00	0	0
TOTAL		2000.63	100				

Nota: Muestra molida en un tiempo de 10 minutos

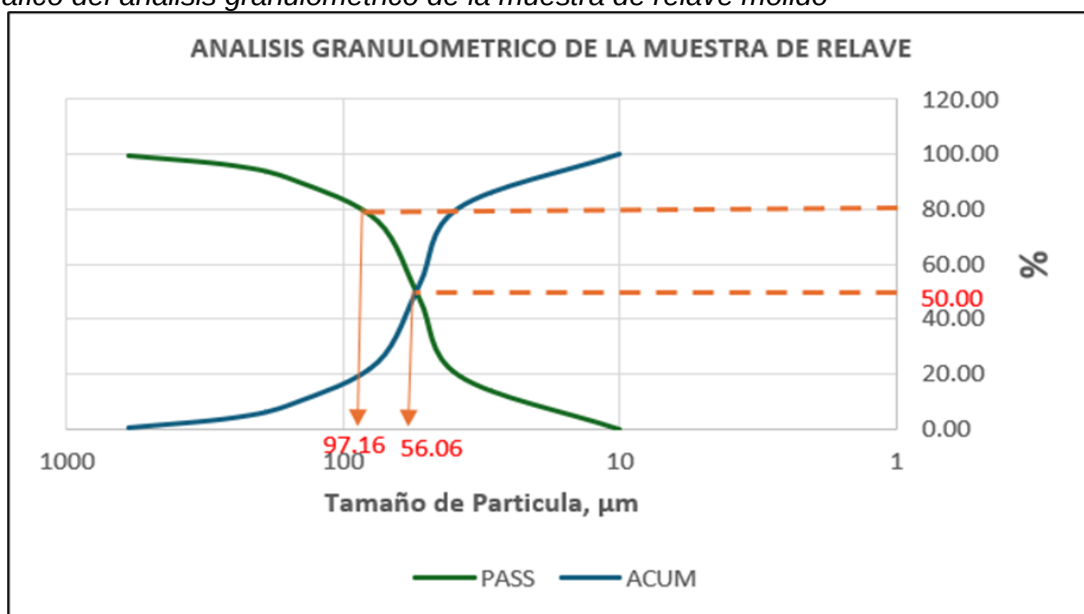
El análisis evidencia una disminución significativa en el tamaño de partícula, alcanzando un 80 % pasante a aproximadamente 97 μm. Este nivel de molienda es adecuado para favorecer la exposición del oro asociado a sulfuros finos y mejorar la respuesta en los procesos metalúrgicos posteriores.

Figura 7*Gráfico del análisis granulométrico de la muestra de relave*

Nota: Fuente elaboración propia

Figura 8

Gráfico del análisis granulométrico de la muestra de relave molido



Nota: Fuente elaboración propia

3.2.3 Leyes y valores metálicos por malla

La Tabla 5 presenta los ensayos de oro, plata, cobre, hierro y arsénico obtenidos para cada fracción granulométrica del relave molido. Este análisis permite identificar la distribución de los metales valiosos y elementos asociados a lo largo de las distintas mallas, aspecto clave para la comprensión del comportamiento del mineral durante la flotación y la lixiviación.

Tabla 5

Leyes por mallas del relave

MALLA	µm	PESO		ENSAYES				
		(g)	%	Au	Ag	Cu	Fe	As
				g/tm	Oz/tm	%	%	%
30 m	600	10.52	0.526	0	0	0	0.02	0.08
60 m	250	72.38	3.618	0.639	0.83	0.037	11.37	1.16
100 m	150	108.32	5.414	0.891	1.04	0.03	6.08	2.12
200 m	75	296.37	14.814	0.92	1.73	0.051	7.13	3.19
270 m	53	565.23	28.253	1.649	2.31	0.056	15.87	5.14
400 m	38	558.95	27.939	1.998	1.81	0.049	17.87	7.54
< 400 m	10	388.86	19.437	1.789	1.46	0.049	17.32	7.83
TOTAL		2000.63	100.00	1.28	1.34	0.046	10.11	3.6

Nota: Estos análisis de leyes se realizó sobre la muestra de relave molido

Los resultados muestran que las leyes más altas de oro y plata se concentran en las fracciones finas (mallas 270 y 400), las cuales también presentan mayor contenido de sulfuros de hierro y arsénico.

El figura correspondiente a esta tabla permite visualizar de manera clara la tendencia de enriquecimiento de oro, plata y sulfuros en las fracciones de menor granulometría, facilitando la interpretación global de la distribución metálica.

Figura 9

Gráfico de las leyes por mallas del relave



Nota: Fuente elaboración propia

La representación gráfica confirma la concentración progresiva de metales valiosos en mallas finas, reforzando la importancia del control granulométrico y la adecuada molienda para optimizar la liberación y posterior recuperación del oro refractario.

La Tabla 6 muestra la distribución de los valores metálicos por malla, considerando tanto las leyes como los contenidos y la participación porcentual de cada fracción en la masa total del relave. Este análisis es crucial para identificar dónde se concentra el mayor porcentaje del metal a recuperar y para orientar la estrategia de concentración y pretratamiento.

Tabla 6

Distribución de valores metálicos por mallas

DISTRIBUCION DE VALORES METALICOS																		
MALLA		PESO		ENSAYES					CONTENIDO METALICO					DISTRIBUCION METALICA				
				g/t	Oz/t	%	%	%										
TYLER	µm	g	%	Au	Ag	Cu	Fe	As	Au	Ag	Cu	Fe	As	%Au	%Ag	%Cu	%Fe	%As
30 m	600	10.52	0.5	0.000	0.00	0.000	0.02	0.08	0.00	0.00	0.000	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
60 m	250	72.38	3.6	0.639	0.83	0.037	11.37	1.16	2.31	103.45	0.001	0.41	4.20	1.48	1.69	2.70	2.81	0.73
100 m	150	108.32	5.4	0.891	1.04	0.030	6.08	2.12	4.83	193.61	0.002	0.33	11.49	3.09	3.16	3.28	2.25	2.01
200 m	75	296.37	14.8	0.920	1.73	0.051	7.13	3.19	13.63	880.53	0.008	1.06	47.21	8.72	14.39	15.25	7.21	8.27
270 m	53	565.23	28.3	1.649	2.31	0.056	15.87	5.14	46.58	2235.66	0.016	4.48	145.27	29.82	36.54	31.93	30.63	25.44
400 m	38	558.95	27.9	1.798	1.81	0.049	17.87	7.54	50.24	1734.42	0.014	4.99	210.71	32.16	28.34	27.63	34.11	36.90
-600 m	10	388.86	19.4	1.989	1.46	0.049	17.32	7.83	38.65	971.39	0.010	3.37	152.13	24.74	15.87	19.22	23.00	26.64
CAB. CALCULADA		2000.63	100	1.562	1.78	0.050	14.64	5.71	156.24	6119.05	0.050	14.64	571.07	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
CAB. ENSAYADA				1.48	1.34	0.046	10.11	3.60										

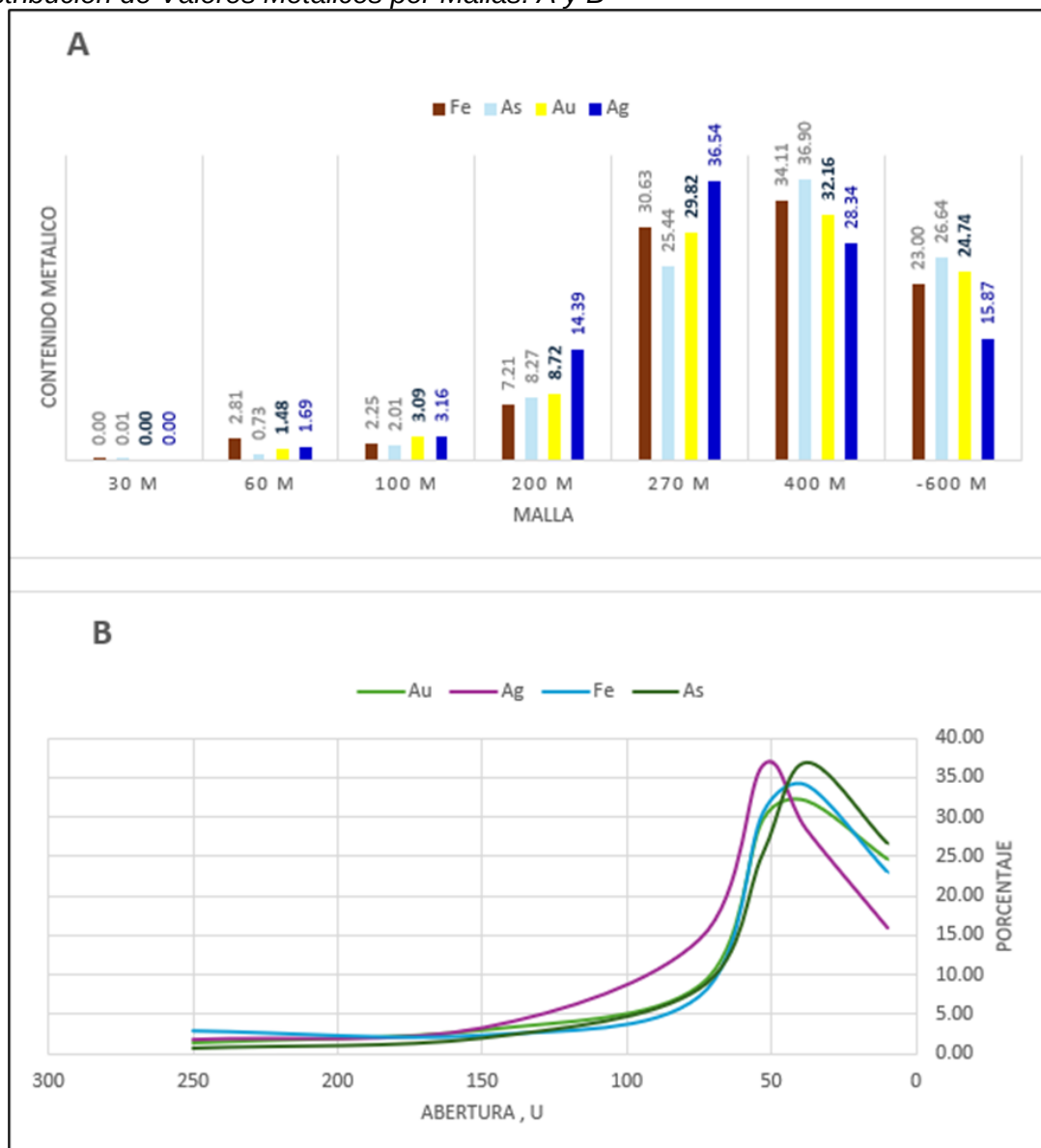
Nota: Fuente elaboración propia

La distribución revela que el mayor porcentaje del oro y otros metales se ubica en las fracciones finas, particularmente entre las mallas 270 y 400, lo que coincide con el comportamiento típico de minerales refractarios donde el oro se encuentra íntimamente asociado a sulfuros micronizados. Estos resultados corroboran que las etapas de molienda y oxidación son determinantes para mejorar la recuperación metalúrgica.

La Figura 10 presenta la distribución gráfica de los valores metálicos, permitiendo identificar visualmente el comportamiento del oro y otros elementos en función del tamaño de partícula.

Figura 10

Distribución de Valores Metálicos por Mallas: A y B



Nota: No se considera el cobre debido a que sus leyes son demasiado bajas.

El gráfico evidencia de manera clara la acumulación de oro en fracciones finas y su asociación directa con sulfuros de hierro, reforzando el carácter refractario del material y justificando el uso de un pretratamiento oxidativo con ozono para liberar el mineral valioso.

3.3 Flotación de sulfuro aurífero refractario

La flotación constituye una etapa clave para la concentración de las especies sulfuradas que hospedan el oro refractario, principalmente pirita y arsenopirita. El objetivo de esta operación es obtener un concentrado rico en sulfuros auríferos sobre el cual posteriormente se aplicará el pretratamiento de oxidación con ozono. A continuación se presentan los parámetros, reactivos y resultados metalúrgicos obtenidos durante esta etapa del proceso.

Tabla 7

Parámetros de flotación

Peso Seco	2000.0 gr
Agua	4000 cc
%S	33.3
%m-200	59
pH natural	6.2
Adición de H ₂ SO ₄	200 mg
pH de Flotación	5.5
Agitación	300 rpm

Nota: Fuente elaboración propia

La Tabla 7 resume las condiciones operacionales utilizadas en la etapa de flotación del relave. Estos parámetros permiten generar una pulpa con las características adecuadas para que los colectores y activadores actúen eficientemente sobre las especies sulfuradas, promoviendo la adherencia de los sulfuros auríferos a las burbujas de aire.

Tabla 8*Reactivos de flotación*

ETAPA	H ₂ SO ₄	CuSO ₄	A-208	A-404	Z-6	D-250	pH	Tiempo min.
	g/Tm	g/Tm	g/Tm	g/Tm	g/Tm	g/Tm		
Muestra de Relave							6.2	
Acondicionamiento	200							2
Acondicionamiento		40					5.5	2
Acondicionamiento			50	30	80		5.5	2
Acondicionamiento						10		2
Flotación Rougher							5.5	4
Scavenger			15	10	40		5.5	2
Acondicionamiento						5		2
Flotación Scavenger							5.5	4
TOTAL	200	40	65	40	120	15		20

Nota: La dosis de los reactivos está en base a experiencias de flotación de sulfuros auríferos

En la Tabla 8 se detallan los reactivos empleados durante las diferentes etapas de acondicionamiento, flotación rougher y scavenger. La correcta dosificación de activadores, colectores y espumantes es fundamental para optimizar la selectividad hacia las especies sulfuradas que hospedan el oro.

Tabla 9*Leyes de los productos de flotación*

PRODUCTO	PESO (g)	% PESO	LEYES					RECUPERACIÓN (%)				
			Ag	Au	As	Cu	Fe	Ag	Au	As	Cu	Fe
			(g/Tm)	(g/Tm)	(%)	(%)	(%)					
Concentrado	420.4	21	131.2	6.28	10.3	0.15	42.92	61.5	89.6	81.6	68.6	79.9
Medios	82.05	4.1	78.36	1.23	3.5	0.07	9.35	7.2	3.4	5.4	6.0	3.4
Relave	1499.0	74.9	18.71	0.14	0.46	0.02	2.51	31.3	7.0	13.0	25.4	16.7
Cabeza Calculada	2001.5	100	44.79	1.47	2.65	0.05	11.28	100	100	100	100	100
Cabeza Ensayada	2000		40.39	1.41	3.46	0.04	10.71					

Nota: Fuente elaboración propia

La Tabla 8 presenta las leyes químicas y las recuperaciones obtenidas para los productos resultantes de la flotación: concentrado, intermedio y relave. Esta información permite evaluar la eficiencia del proceso en términos de enriquecimiento de metales valiosos y descarte de ganga.

Los resultados indican que el concentrado sulfurado contiene las mayores leyes de oro y plata, representando más del 60 % del oro total del sistema. El relave mantiene leyes muy bajas, evidenciando una buena selectividad del proceso. Esto confirma que la flotación fue adecuada para obtener un concentrado enriquecido que servirá como base para el pretratamiento de oxidación.

Tabla 10

Balance metalúrgico de flotación

PRODUCTO	PESO	%PESO	LEYES					CONTENIDO METALICO (mg)					RECUPERACIÓN (%)				
			Ag	Au	As	Cu	Fe	Ag	Au	As	Cu	Fe	Ag	Au	As	Cu	Fe
			(g/Tm)	(g/Tm)	(%)	(%)	(%)										
Concentrado	420.40	21.00	131.20	6.28	10.30	0.15	42.92	27.58	1.32	21.65	0.32	90.21	61.53	89.58	81.57	68.59	79.93
Medios	82.05	4.10	78.36	1.23	3.50	0.07	9.35	3.22	0.05	1.44	0.03	3.84	7.18	3.44	5.41	6.00	3.40
Relave.	1499.02	74.90	18.71	0.14	0.46	0.02	2.51	14.03	0.10	3.46	0.12	18.82	31.30	6.98	13.02	25.41	16.67
Cabeza Calculada	2001.50	100.00	44.79	1.47	2.65	0.05	11.28	44.82	1.47	26.54	0.47	112.86	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Cabeza Ensayada	2000.00		40.39	1.41	3.46	0.04	10.71										

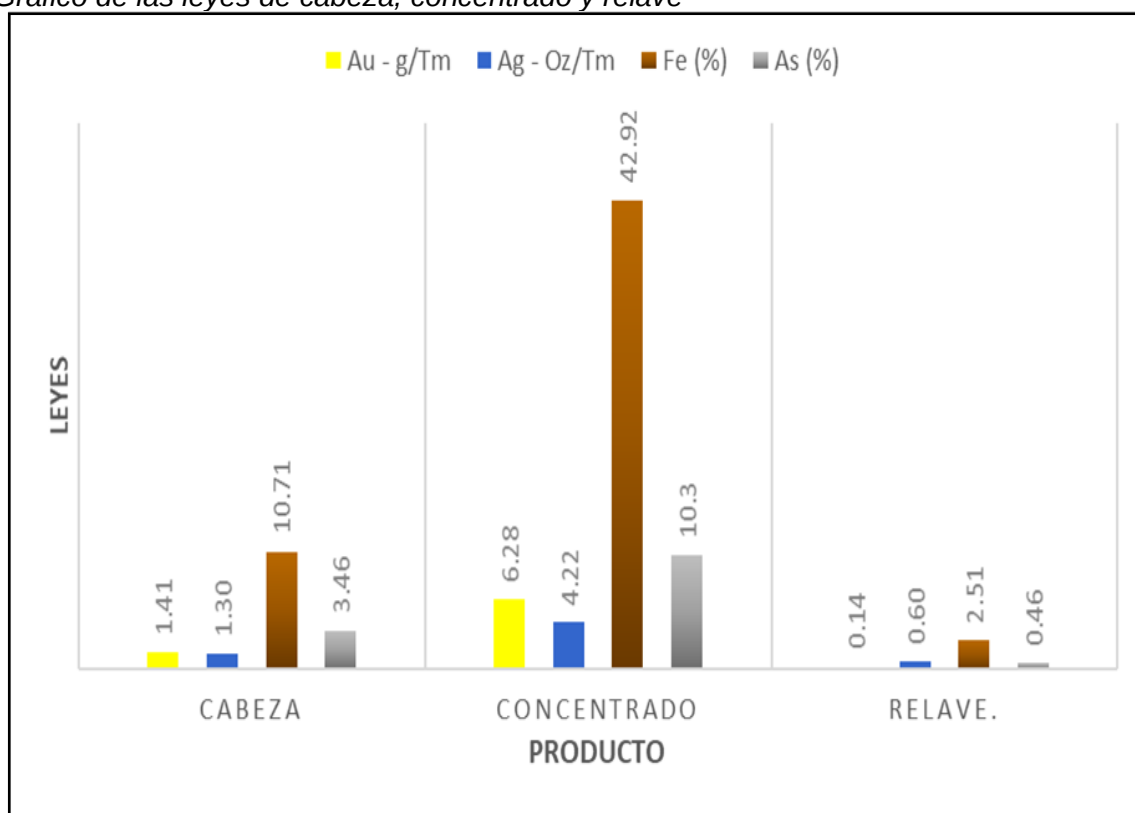
Nota: Fuente elaboración propia

La Tabla 10 muestra el balance metalúrgico correspondiente a la etapa de flotación, incluyendo pesos, leyes, contenidos metálicos y recuperaciones. Este balance permite verificar la coherencia de los resultados y cuantificar la eficiencia global del proceso.

El balance metalúrgico demuestra que la flotación logró recuperar aproximadamente 90 % de Ag, 61 % de Au, 82 % de As y 80 % de Fe en el concentrado. Estos valores son consistentes con la naturaleza sulfurada del mineral y evidencian que la mayor parte de los elementos valiosos se concentra efectivamente en la fracción flotada. Ello confirma la pertinencia de aplicar un pretratamiento oxidativo exclusivamente al concentrado, optimizando el proceso metalúrgico total.

Figura 11

Gráfico de las leyes de cabeza, concentrado y relave



Nota: No se considera el cobre por tener leyes demasiado bajas

La Figura 11 representa gráficamente la comparación entre las leyes del mineral de cabeza, el concentrado y el relave, facilitando la visualización del efecto de la flotación sobre la distribución de los metales.

El gráfico evidencia un enriquecimiento notable de oro y plata en el concentrado, mientras que el relave presenta valores significativamente menores. Esta tendencia confirma el adecuado desempeño de la flotación para separar la fracción sulfurada aurífera de la ganga silícea, justificando la continuidad del proceso mediante la oxidación con ozono.

3.4 Pruebas de cianuración

La etapa de cianuración constituye el proceso fundamental para evaluar la eficiencia de extracción del oro y la plata contenidos en el mineral refractario tratado. Debido a que el oro en este tipo de relaves se encuentra mayoritariamente encapsulado en sulfuros de hierro —principalmente pirita y arsenopirita—, la lixiviación cianurada presenta limitaciones significativas cuando no se aplica un pretratamiento adecuado.

Con el propósito de determinar el impacto real de la molienda y de la oxidación con ozono en la liberación del oro, se desarrollaron tres escenarios experimentales:

- Cianuración directa del relave sin molienda ni oxidación,
- Cianuración del material previamente molido y
- Cianuración del material sometido tanto a molienda como a oxidación con ozono.

La comparación entre estos tres casos permite establecer con claridad el efecto de cada etapa sobre la recuperación metalúrgica.

La Tabla 11 resume los parámetros generales empleados en las etapas de oxidación y lixiviación del concentrado sulfurado aurífero. Estos parámetros constituyen la base operativa común para las tres pruebas de cianuración, diferenciándose únicamente por la presencia o ausencia de molienda y oxidación previa. Su presentación permite contextualizar las condiciones de trabajo bajo las cuales se evaluó el comportamiento del oro refractario frente al pretratamiento con ozono y la posterior cianuración.

Tabla 11*Parámetros generales operacionales de oxidación y lixiviación*

PARÁMETROS DE OXIDACIÓN		PARÁMETROS DE LIXIVIACIÓN	
Peso de muestra	500 g	agua	1000 ml
pH natural:	6.5	% solidos	33.3
[H ₂ SO ₄]:	0.5 M	Dilución	1.9
Flujo de ozono:	1.2 g/h	% m (-200)	50.58 , 75.63
Tiempo de agitación:	2 horas	pH inicial	6.5
pH de oxidación:	2.5	Adición de cal	2 g
velocidad de agitación:	300 rpm	pH prueba	10.5
		Fuerza de NaCN	0.25
		Pureza de NaCN	97 %
		Alícuota	25 ml

Nota: Fuente elaboración propia

3.4.1 Primera prueba de cianuración: muestra sin moler ni oxidar

La Tabla 12 y 13 presentan los parámetros operacionales utilizados en la primera prueba de cianuración, realizada directamente sobre el material sin molienda ni preoxidación. El propósito de esta prueba es establecer una condición de referencia o línea base, frente a la cual se compararán los efectos de la molienda y de la oxidación con ozono en las pruebas posteriores.

Tabla 12*Parámetros de cianuración – Prueba 1*

PRUEBA N° :	1	DENSIDAD DE PULPA g/ml	1320	VOLUMEN TOTAL (ml):	1068
NaCN [ppm]	2500	Ge :	3.57	PH MINERAL :	6.3
MALLA 200	50.57	TIEMPO MOLIENDA, MIN	0		
MINERAL (g)	500	% SOLIDOS:	35	CONSUMO DE REACTIVOS	
SOLUCION (ml)	928	% LIQUIDO:	65	NaCN (Kg/Ton) :	7.44
TOTAL (g)	1428	DILUCION (L/S) :	1.9	Cal (Kg/Ton) :	3.20

Nota: Fuente elaboración propia

Tabla 13

Datos de cianuración (cinética) – Prueba 1

HORAS DE LIXIV.	NaCN [ppm]	pH	REACT. AGREGADO		VOLUMEN DESECADO [ml]	Au					Ag					VOLUMEN SOLUCION [ml]
			NaCN [mg]	CAL [mg]		SOL. [ppm]	SOL [mg]	DES. ACUM. [mg]	TOTAL [mg]	RECUP (%) ACUMUL	SOL [ppm]	SOL [mg]	DES. ACUM. [mg]	TOTAL [mg]	RECUP (%) ACUMUL	
0	2500	10.5	2390	1600	0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.00	0.000	0.000	0.000	0.000	0.00	928
1	1800	10.5	750	0	35	0.062	0.055	0.002	0.055	10.31	3.671	3.278	0.128	3.278	16.65	893
3	1600	10.6	890	0	35	0.089	0.079	0.005	0.082	15.21	5.242	4.681	0.312	4.809	24.42	893
5	2100	10.7	500	0	35	0.104	0.093	0.009	0.098	18.29	6.601	5.895	0.543	6.207	31.52	893
7	2000	10.8	520	0	35	0.113	0.101	0.013	0.110	20.46	7.230	6.456	0.796	6.999	35.54	893
9.5	2200	11	340	0	35	0.117	0.104	0.017	0.117	21.86	7.823	6.986	1.070	7.782	39.52	893
12.5	1800	11	960	0	35	0.119	0.106	0.021	0.123	22.96	8.562	7.646	1.370	8.716	44.27	893
			6350	1600						0.123						8.716

Nota: Fuente elaboración propia

Tabla 14*Balance metalúrgico y recuperación – Prueba 1*

ITEM		LEYES	
		Au [g/Ton]	Ag [g/Ton]
CABEZA ENSAYADA		1.06	39.60
RELAVE ENSAYADA		0.83	21.95
RECUPERACIÓN ENSAYADA	[%]	22.12	44.58
CABEZA CALCULADA		1.07	39.38
RECUPERACIÓN CALCULADA	[%]	22.96	44.27
METAL EN SOLUCIÓN	[mg]	0.123	8.716
METAL EN COLA	[mg]	0.414	10.975
METAL TOTAL	[mg]	0.537	19.691
		Au	Ag
RECUPERACION		22.12%	44.58%

Nota: Fuente elaboración propia

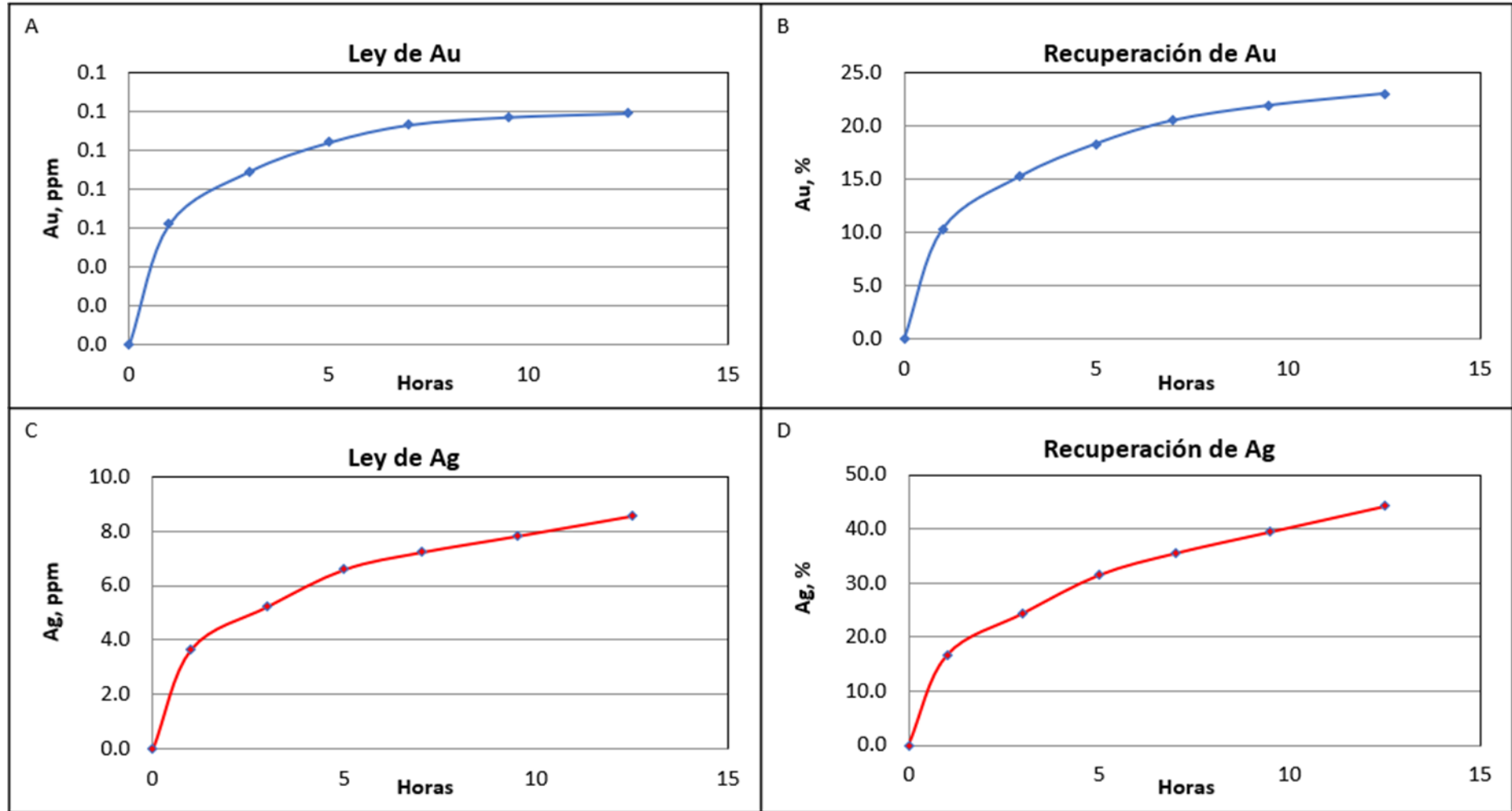
La Tabla 13 presenta el balance metalúrgico de la primera prueba de cianuración, donde se comparan las leyes de cabeza y relave, así como las recuperaciones calculadas y ensayadas de oro y plata. Esta tabla sintetiza el resultado global de la prueba.

Los datos confirman que, bajo este escenario sin molienda ni oxidación, la recuperación de oro apenas supera el 22 %, mientras que la de plata se sitúa alrededor del 45 %. Estos valores evidencian la baja eficiencia de la cianuración directa sobre un mineral refractario y justifican la necesidad de incorporar etapas adicionales de preparación del mineral.

La figura 12 muestra de manera comparativa las leyes de cabeza y relave, así como los porcentajes de recuperación de oro y plata obtenidos en la primera prueba de cianuración. Esta representación facilita la visualización del comportamiento global del proceso en ausencia de pretratamientos.

Figura 12: Leyes y recuperación del oro y plata en la primera prueba de cianuración

Leyes y recuperación del oro y plata en la primera prueba de cianuración



Nota: Fuente elaboración propia

3.4.2 Segunda prueba de cianuración: muestra con etapa de molienda, sin oxidación.

La Tabla 15 resume los parámetros empleados en la segunda prueba de cianuración, en la cual el mineral fue sometido previamente a una etapa de molienda, pero sin oxidación con ozono. El objetivo de esta prueba es evaluar el efecto de la reducción de tamaño sobre la liberación del oro y la mejora en la recuperación metalúrgica.

Las condiciones de pulpa, concentración de cianuro y dosificación de cal se mantienen comparables a la primera prueba, variando principalmente el grado de molienda. Esto permite atribuir las diferencias en recuperación casi exclusivamente a la mejora en la liberación del mineral aurífero producto de la reducción de tamaño.

La Tabla 16 presenta los datos de la cinética de cianuración para la segunda prueba, incluyendo la variación de las concentraciones de oro y plata en solución a lo largo del tiempo, así como los consumos acumulados de cianuro y cal. Estos resultados permiten comparar la velocidad de disolución de los metales respecto al escenario sin molienda.

Tabla 15

Parametros de cianuración – Prueba 2

PRUEBA N°. :	2	DENSIDAD DE PULPA, g/ml :	1320	VOLUMEN TOTAL (ml):	1068
NaCN [ppm] :	2500	GE :	3.57	PH MINERAL :	6.3
MALLA :	72.12	TIEMPO MOLIENDA, MIN	10		
MINERAL (g)	500	% SOLIDO :	35	CONSUMO DE REACTIVOS	
SOLUCION (ml)	928	% LIQUIDO :	65	NaCN (Kg/Ton) :	6.06
TOTAL (g)	1428	DILUCION (L/S) :	1.9	Cal (Kg/Ton) :	3.20

Nota: Fuente elaboración propia

Tabla 16

Datos de cianuración (cinética) – Prueba 2

HORAS DE LIXIV.	NaCN [ppm]	pH	REACT. AGREGADO		VOLUMEN DESECHADO [ml]	Au					Ag					VOL. SOL. [ml]
			NaCN [mg]	CAL [mg]		SOL. [ppm]	SOL [mg]	DES. ACUM. [mg]	TOTAL [mg]	RECUP (%) ACUMUL	SOL [ppm]	SOL [mg]	DES. ACUM. [mg]	TOTAL [mg]	RECUP (%) ACUMUL	
0	2500	10.5	2390	1600	0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.00	0.000	0.000	0.000	0.000	0.00	928
1	2300	10.9	250	0	35	0.319	0.285	0.011	0.285	10.74	10.992	9.816	0.385	9.816	15.49	893
3	2400	11.1	200	0	35	0.582	0.520	0.032	0.531	20.02	28.599	25.539	1.386	25.924	40.91	893
5	2200	11	330	0	35	0.692	0.618	0.056	0.649	24.49	33.035	29.500	2.542	30.886	48.74	893
7	1900	11	640	0	35	0.722	0.645	0.081	0.701	26.42	34.985	31.241	3.766	33.783	53.31	893
9.5	1700	11.1	800	0	35	0.732	0.654	0.107	0.735	27.71	37.095	33.125	5.065	36.892	58.22	893
12.5	1700	11.2	1060	0	35	0.730	0.652	0.132	0.759	28.61	37.766	33.725	6.386	38.790	61.21	893
			5670	1600					0.759					38.790		

Nota: Fuente elaboración propia

Tabla 17*Balance metalúrgico y recuperación – Prueba 2*

ITEM		LEYES	
		Au [g/Ton]	Ag [g/Ton]
CABEZA ENSAYADA		5.28	126.21
RELAVE ENSAYADA		3.79	49.16
RECUPERACIÓN ENSAYADA	[%]	28.32	61.05
CABEZA CALCULADA		5.30	126.74
RECUPERACIÓN CALCULADA	[%]	28.61	61.21
METAL EN SOLUCIÓN	[mg]	0.759	38.790
METAL EN COLA	[mg]	1.893	24.581
METAL TOTAL	[mg]	2.652	63.371
RECUPERACION		Au	Ag
		28.32%	61.05%

Nota: Fuente elaboración propia

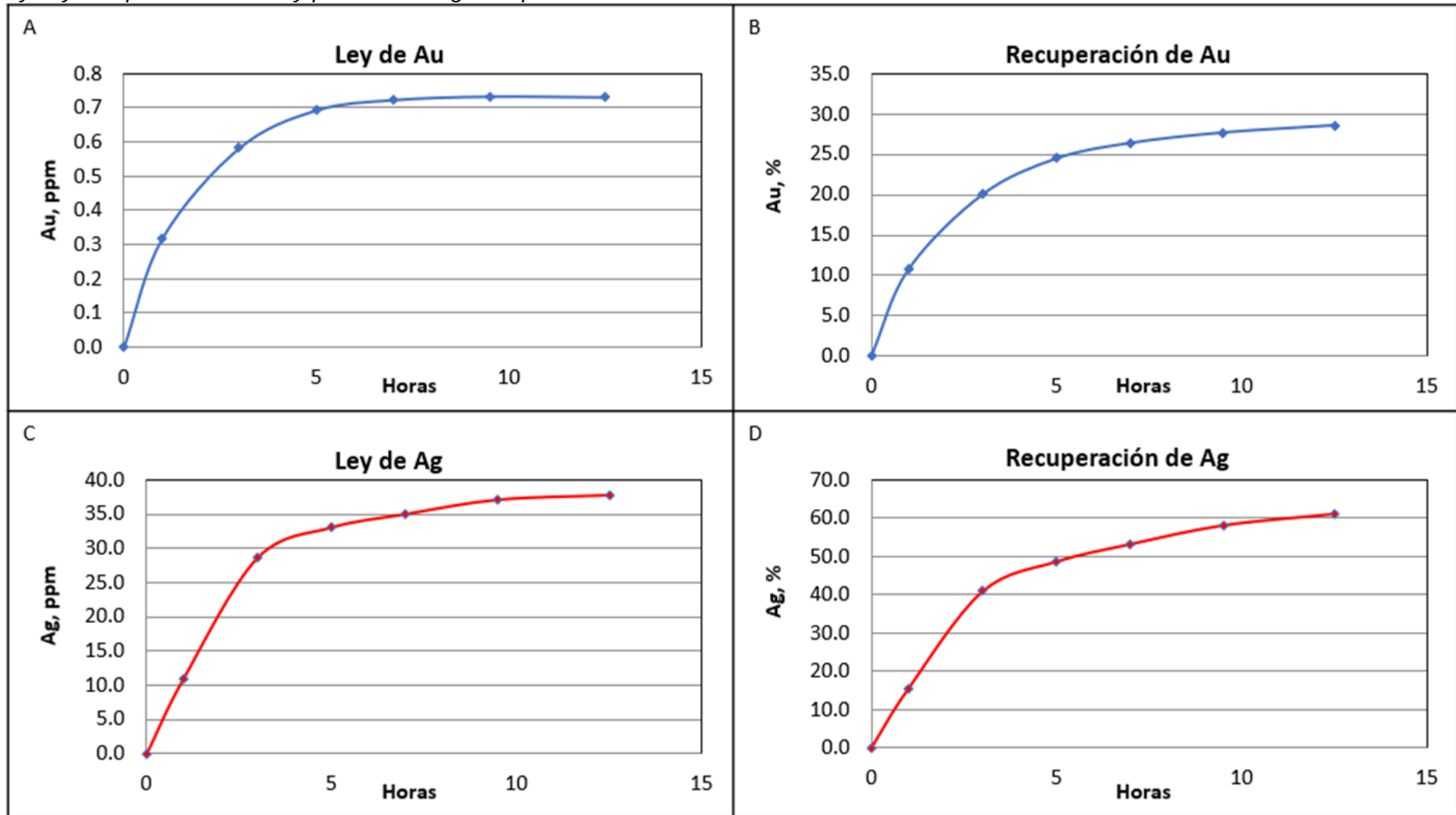
La Tabla 17 presenta las leyes de cabeza y relave, así como las recuperaciones de oro y plata obtenidas en la segunda prueba. Esta información resume el comportamiento global del proceso de cianuración aplicado a un mineral previamente molido.

En este escenario, la recuperación de oro se incrementa hasta aproximadamente 28 %, mientras que la de plata supera el 61 %. Si bien estos valores representan una mejora respecto a la cianuración sin molienda, siguen siendo insuficientes para un procesamiento eficiente de un mineral refractario, lo que subraya la necesidad de incorporar una etapa de oxidación previa.

La Figura 13 ilustra el comportamiento de las leyes de cabeza y relave, así como los porcentajes de recuperación de oro y plata en la segunda prueba de cianuración. Su comparación visual con el Gráfico 1 permite apreciar el efecto positivo de la molienda sobre el proceso.

Figura 13

Leyes y recuperación de oro y plata en la segunda prueba de cianuración



Nota: Fuente elaboración propia

3.4.3 Tercera prueba de cianuración: muestra con molienda y oxidación

La Tabla 18 muestra los parámetros de cianuración correspondientes a la tercera prueba, en la cual el mineral fue sometido tanto a molienda como a una etapa de oxidación con ozono. Este escenario representa la condición más completa de pretratamiento y permite evaluar el impacto conjunto de la reducción de tamaño y la oxidación de sulfuros sobre la recuperación del oro refractario.

Las condiciones de operación se mantienen comparables a las pruebas anteriores en términos de porcentaje de sólidos, concentración de cianuro y dosificación de cal, lo que permite atribuir las mejoras en recuperación principalmente a la acción de la oxidación con ozono sobre la matriz sulfurada.

La Tabla 19 recoge los datos de cinética de cianuración para la tercera prueba, registrando la evolución de las concentraciones de oro y plata en solución en función del tiempo, así como el consumo de NaCN y cal. Estos datos permiten evaluar el efecto de la oxidación con ozono sobre la velocidad y el grado de disolución de los metales.

Tabla 18

Parametros de cianuración – Prueba 3

PRUEBA Nro. :	3	DENSIDAD DE PULPA, g/ml :	1320	VOLUMEN TOTAL (ml):	1068
NaCN [ppm] :	2500	GE :	3.57	PH MINERAL :	6.3
MALLA :	72.12	TIEMPO MOLIENDA, MIN	12		
MINERAL (g)	500	% SOLIDO :	35	CONSUMO DE REACTIVOS	
SOLUCION (ml)	928	% LIQUIDO :	65	NaCN (Kg/Ton) :	6.63
TOTAL (g)	1428	DILUCION (L/S) :	1.9	Cal (Kg/Ton) :	3.20

Nota: Fuente elaboración propia

Tabla 19

Datos de cianuración (cinética) – Prueba 3

HORAS DE LIXIV.	NaCN [ppm]	pH	REACT. AGREGADO		VOLUMEN DESECHADO [ml]	Au					Ag					VOL. SOL. [ml]
			NaCN [mg]	CAL [mg]		SOL. [ppm]	SOL [mg]	DES. ACUM. [mg]	TOTAL [mg]	RECUP (%) ACUMUL	SOL [ppm]	SOL [mg]	DES. ACUM. [mg]	TOTAL [mg]	RECUP (%) ACUMUL	
0	2500	10.2	2390	1600	0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.00	0.000	0.000	0.000	0.000	0.00	928
1	1500	10.5	1050	0	35	0.842	0.752	0.029	0.752	28.54	28.346	25.313	0.992	25.313	41.27	893
3	1900	10.58	620	0	35	1.097	0.980	0.068	1.009	38.32	44.122	39.401	2.536	40.393	65.86	893
5	2300	10.6	270	0	35	1.240	1.107	0.111	1.175	44.61	49.104	43.850	4.255	46.386	75.63	893
7	2300	10.7	290	0	35	1.317	1.176	0.157	1.287	48.87	51.294	45.806	6.050	50.061	81.62	893
9.5	2100	11.1	460	0	35	1.372	1.225	0.205	1.382	52.49	53.664	47.922	7.929	53.972	88.00	893
12.5	1900	11.2	900	0	35	1.424	1.271	0.255	1.477	56.07	54.418	48.595	9.833	56.524	92.16	893
			5980	1600					1.477					56.524		

Nota: Fuente elaboración propia

Tabla 20*Balance metalúrgico y recuperación – Prueba 3*

ITEM		LEYES	
		Au [g/Ton]	Ag [g/Ton]
CABEZA ENSAYADA		5.29	126.20
RELAVE ENSAYADA		2.31	9.62
RECUPERACIÓN ENSAYADA	[%]	56.23	92.38
CABEZA CALCULADA		5.27	122.66
RECUPERACIÓN CALCULADA	[%]	56.07	92.16
METAL EN SOLUCIÓN	[mg]	1.477	56.524
METAL EN COLA	[mg]	1.157	4.808
METAL TOTAL	[mg]	2.634	61.331
		Au	Ag
RECUPERACION		56.23%	92.38%

Nota: Fuente elaboración propia

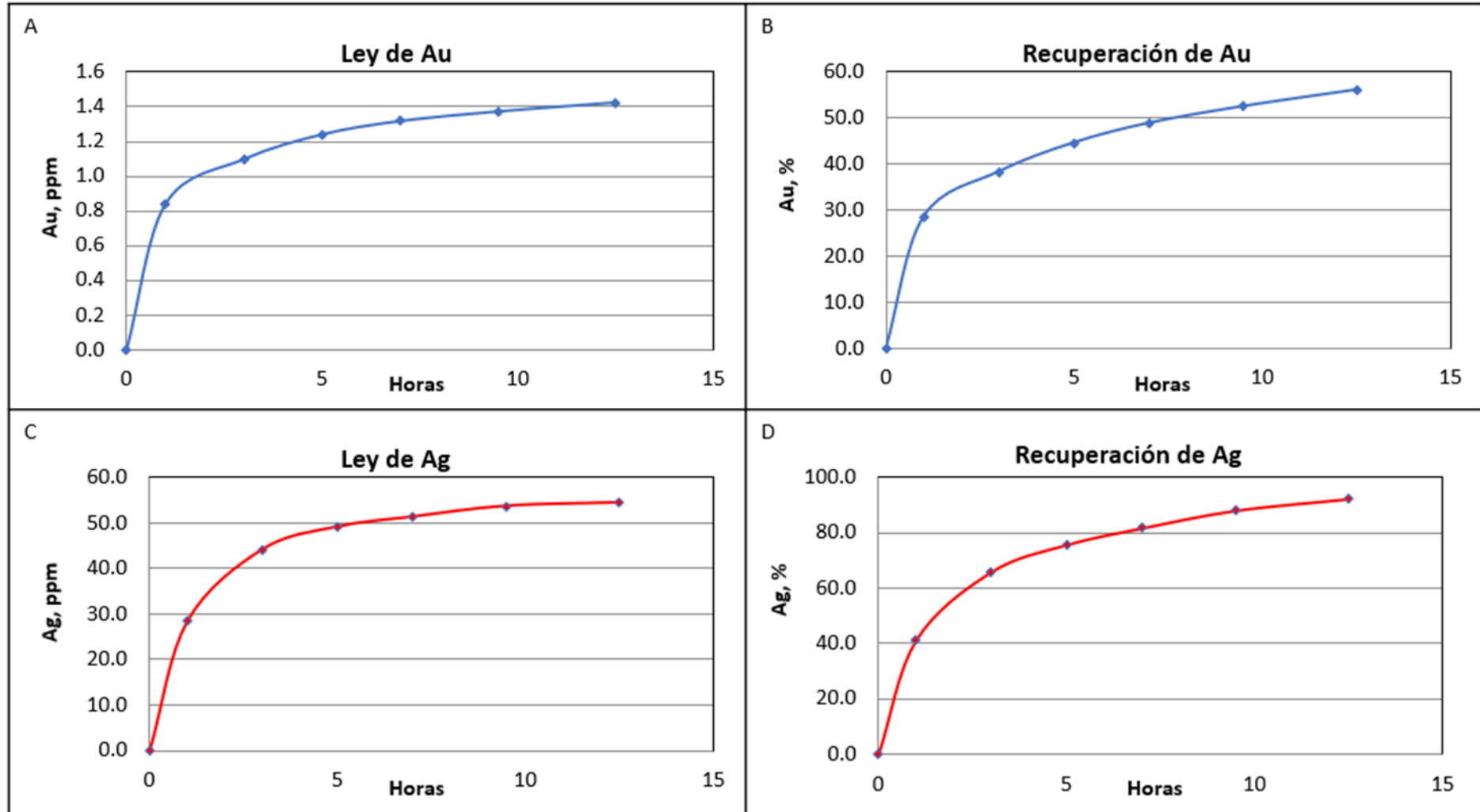
La Tabla 20 presenta las leyes de cabeza y relave, así como las recuperaciones de oro y plata obtenidas en la tercera prueba de cianuración. Esta tabla sintetiza el desempeño metalúrgico del proceso cuando se combina molienda con oxidación ozonizada.

En este escenario, la recuperación de oro se eleva hasta aproximadamente 56 %, mientras que la de plata supera el 92 %, lo que representa una mejora sustancial frente a los dos casos anteriores. Estos resultados confirman la efectividad del pretratamiento con ozono para la ruptura de la matriz sulfurada y la liberación del oro refractario, consolidando esta alternativa como una opción técnica promisorio para el tratamiento de este tipo de relaves.

La Figura 14 muestra de forma comparativa las leyes de cabeza y relave, así como los porcentajes de recuperación de oro y plata en la tercera prueba de cianuración. Su análisis conjunto con los gráficos previos permite visualizar claramente el efecto acumulado de la molienda y la oxidación con ozono sobre el desempeño del proceso.

Figura 14

Leyes y recuperación de oro y plata en la tercera prueba de cianuración



Nota: Fuente elaboración propia.

Capítulo IV. Análisis e interpretación de resultados

4.1 Evaluación de resultados

En esta sección se presentan y analizan los resultados obtenidos en cada una de las etapas del proceso metalúrgico aplicado al relave aurífero refractario. La evaluación comprende la caracterización inicial del material, los resultados de flotación, la efectividad del pretratamiento oxidativo con ozono y la comparación metalúrgica entre los tres escenarios de cianuración. El objetivo principal es determinar cómo influye la oxidación con ozono sobre la recuperación del oro y la liberación de los sulfuros asociados.

4.1.1 Caracterización del relave

La caracterización inicial permitió identificar al relave como un material con un alto contenido de sulfuros de hierro, principalmente pirita y arsenopirita, responsables de su comportamiento refractario. La gravedad específica promedio fue de 3.57, valor consistente con minerales sulfurados.

El análisis granulométrico mostró un material con una fracción considerable de partículas gruesas, lo cual justificó la necesidad de molienda para mejorar la liberación del oro.

El análisis de leyes por mallas demostró que el oro y la plata se concentran en fracciones finas (mallas 270–400), confirmando la asociación íntima entre metales valiosos y sulfuros finos. Asimismo, la distribución de valores metálicos evidenció que el oro se encuentra mayormente encapsulado en fases sulfuradas, especialmente en arsenopirita.

4.1.2 Resultados de flotación del sulfuro aurífero refractario

La flotación permitió obtener un concentrado de 21 % del peso total, con leyes de 6.28 g/t de Au y 131.2 oz/t de Ag, representando más del 60 % del oro total y casi 90 % de la plata.

Los balances metalúrgicos confirmaron que la flotación fue eficiente en la concentración de los sulfuros portadores de oro, dejando un relave final con leyes muy

bajas. Este concentrado constituye la base para las etapas de oxidación y posterior cianuración.

4.1.3 Resultados del pretratamiento con ozono

El pretratamiento con ozono modificó la estructura de los sulfuros presentes en el concentrado. Si bien los parámetros detallados se desarrollan en capítulos posteriores, de manera general se observó:

- Aumento de la reactividad superficial de la pirita y arsenopirita.
- Generación de porosidad y microfracturas en las partículas sulfuradas.
- Transformación parcial de sulfuros en sulfatos y óxidos, permitiendo una mayor exposición del oro.

Este cambio estructural explica las diferencias evidenciadas en las recuperaciones de oro y plata en la tercera prueba de cianuración.

4.1.4 Evaluación de los resultados de cianuración

Se evaluaron tres escenarios:

Escenario 1 – Relave sin molienda ni oxidación

- Recuperación de Au: 22 %
- Recuperación de Ag: 44 %

Este escenario representa la condición más desfavorable, debido a que el oro permanece encapsulado en la matriz sulfurada y el cianuro no puede acceder a él.

Escenario 2 – Relave con molienda, sin oxidación

- Recuperación de Au: 28 %
- Recuperación de Ag: 61 %

La molienda mejora parcialmente la liberación del oro, pero aún persiste la refractariedad por la presencia de sulfuros no oxidados.

Escenario 3 – Relave con molienda y oxidación con ozono

- Recuperación de Au: 56 %
- Recuperación de Ag: 92 %

Este escenario muestra la mayor recuperación. La oxidación con ozono transforma la pirita y arsenopirita, exponiendo el oro e incrementando significativamente la eficiencia de la cianuración.

4.1.5 Comparación global de los escenarios

La evaluación global muestra que:

- La molienda aporta una mejora relativa y parcial.
- La oxidación con ozono duplica la recuperación de oro y casi cuadruplica la de plata respecto a la cianuración directa.
- El pretratamiento oxidante es determinante para superar la refractariedad del mineral.

4.2 Discusión de resultados

Este capítulo interpreta y contrasta los resultados obtenidos a lo largo del estudio, relacionándolos con las hipótesis planteadas y con los antecedentes científicos revisados. El análisis se centra en comprender por qué la oxidación con ozono mejora de manera significativa la recuperación de oro y plata en un mineral refractario.

4.2.1 Comportamiento refractario del relave

La caracterización inicial confirma que la baja recuperación del oro se debe a:

- Encapsulamiento submicroscópico del oro dentro de pirita y arsenopirita.
- Leyes elevadas de arsénico y hierro en mallas finas.
- Alta densidad del material, típica de minerales sulfurados.

Estos hallazgos coinciden con lo reportado por Habashi (2014), Li et al. (2009) y Lv et al. (2021), quienes destacan que los minerales refractarios requieren oxidación previa para permitir la acción del cianuro.

4.2.2 Impacto de la molienda

La molienda incrementó ligeramente las recuperaciones de oro (de 22 % a 28 %).

Sin embargo, la mejora fue limitada porque:

- La molienda libera oro libre, pero no altera la estructura intramolecular de los sulfuros.

- La pirita encapsulante permanece intacta.

Este comportamiento es consistente con los estudios de Ochirkhuyag (2017), quien sostiene que la liberación física no es suficiente cuando el oro está atrapado dentro del cristal de pirita.

4.2.3 Efecto metalúrgico de la oxidación con ozono

La oxidación con ozono generó cambios profundos en la mineralogía del concentrado:

- Ruptura de enlaces Fe–S.
- Conversión de pirita/arsenopirita en compuestos oxidados.
- Eliminación de azufre elemental (S^0) en superficie.
- Aumento de porosidad y permeabilidad en las partículas.

Estos cambios coinciden con:

- Li et al. (2009): ozono + Fe^{3+} transforma matrix sulfurada y aumenta la recuperación del oro.
- Rodríguez-Rodríguez et al. (2018): oxidación química controlada de arsenopirita con ozono.
- Takashi (2021): ozono genera hematita, jarosita y goethita, facilitando la difusión del cianuro.

Como resultado, la recuperación del oro se incrementó de 28 % (solo molienda) a 56 %, demostrando que la oxidación con ozono es el factor crítico en la ruptura de la refractariedad.

4.2.4 Discusión comparativa entre los tres escenarios

- Escenario 1 confirma la refractariedad del mineral: el oro permanece inaccesible.
- Escenario 2 confirma que la molienda mejora la exposición superficial, pero sin alterar el núcleo sulfurado.
- Escenario 3 demuestra que la oxidación abre la matriz mineral, exponiendo el oro a la disolución cianurada.

La mejora del 100 % en la recuperación del oro y del 210 % en la recuperación de la plata al aplicar ozono es coherente con los estudios internacionales revisados.

Conclusiones

La cianuración directa del relave aurífero refractario presenta recuperaciones muy bajas, debido a que el oro se encuentra mayoritariamente encapsulado en sulfuros de hierro como piritita y arsenopiritita. Este comportamiento refractario impide que el cianuro acceda de manera efectiva al metal valioso, incluso bajo condiciones óptimas de lixiviación.

La molienda mejora la recuperación del oro al aumentar la liberación superficial de los granos mineralizados, pasando la recuperación de 22 % a 28 %. Sin embargo, esta operación no elimina la refractariedad intrínseca del mineral, ya que no rompe la estructura cristalina de los sulfuros donde el oro se encuentra atrapado, por lo que su efecto es limitado.

El pretratamiento de oxidación con ozono constituye la etapa decisiva para superar la refractariedad del mineral, logrando transformar parcial o totalmente los sulfuros en especies oxidadas más permeables. Como consecuencia, la recuperación del oro se incrementa significativamente hasta valores del orden del 56 %, duplicando los resultados de las pruebas sin oxidación.

Durante la oxidación con ozono se generan lodos compuestos por azufre elemental, sulfatos y óxidos liberados de la matriz sulfurada, los cuales, de no ser removidos, pueden interferir con la etapa de lixiviación cianurada. Por ello, se determinó que un lavado previo del sólido oxidado es indispensable para evitar la presencia de compuestos que actúen como cianicidas o que dificulten la disolución del oro.

El análisis comparativo de los tres escenarios experimentales evidencia que la combinación de molienda y oxidación con ozono es la alternativa más eficiente para el tratamiento del relave refractario, logrando incrementos sustanciales en la cinética de disolución y en la recuperación metalúrgica del oro y la plata. Esto demuestra que la oxidación ozonizada es una tecnología viable y potencialmente aplicable a operaciones de pequeña y mediana minería interesadas en procesar materiales sulfurados refractarios.

Recomendaciones

Implementar una etapa de preoxidación con ozono antes de la cianuración en minerales auríferos refractarios, especialmente en aquellos donde el oro se encuentra asociado o encapsulado en pirita y arsenopirita. Este pretratamiento permite incrementar significativamente la exposición del oro y mejorar la eficiencia metalúrgica del proceso.

Realizar un lavado adecuado del sólido oxidado antes de ingresarlo a la cianuración, con el fin de eliminar los lodos y subproductos generados durante la oxidación (como sulfatos, óxidos y azufre elemental), los cuales pueden actuar como cianicidas o interferir en la cinética de disolución del oro. Este paso es clave para maximizar la recuperación y evitar consumos elevados de cianuro.

Optimizar los parámetros operativos de la oxidación con ozono —tales como tiempo de exposición, pH, flujo de gas y concentración de sólidos— mediante pruebas adicionales a escala piloto, con el propósito de adaptar la tecnología a condiciones industriales reales. Esto permitirá reducir costos, mejorar la reproducibilidad del tratamiento y evaluar su escalabilidad en operaciones de pequeña y mediana minería.

Referencias bibliográficas

- Aduviri, E. (2009). *Cianuración de relaves en la Corporación Minera Ananea S.A.* [Tesis de pregrado, Universidad Nacional del Altiplano]. Puno, Perú.
- Astucuri, V. (1979). *Principios de la hidrometalurgia y algunas aplicaciones*. Lima, Perú.
- Ayala, L. (2018). *“Influencia del proceso de curado en Pad de lixiviación de minerales de baja ley en la Unidad Minera Pucamarca Minsur-Tacna”*. [Tesis de pregrado, Universidad Nacional de San Agustín]
- Baron, J. Y., Choi, Y., & Jeffrey, M. (2016). *Double-refractory carbonaceous sulfidic gold ores*. En M. D. Adams (Ed.), *Gold ore processing* (2nd ed., pp. 909–918). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63658-4.00050-5>
- Bazan, V., Lara, R., & Bardales, E. (2005). *Caracterización de minerales refractarios de oro*. <http://editorial.unca.edu.ar/Publicacione%20on%20line/TRABAJOS%20COMPLETOS%20JATRAMI%202018/JATRAMI/PDF/12-Bazan.pdf>
- Bazhko, V., & Yahorava, V. (2017). *Evaluation of ozonation technology for gold recovery and cyanide management during processing of a double refractory gold ore*. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 117(8), 749–756. <https://doi.org/10.17159/2411-9717/2017/v117n8a4>
- Cárdenas, R. (2017). *Oxidación controlada de sulfuros auríferos provenientes de relaves mineros* [Tesis de pregrado, Universidad Nacional de Ingeniería]. Repositorio Institucional UNI.
- Carrillo Pedroza, F. R., Soria Aguilar, M. de J., Pecina Trevino, T., Martínez Luevanos, A., & Sánchez Castillo, M. (2012). *Treatment of sulfide minerals by oxidative leaching with ozone*. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 33(4), 269–279. <https://doi.org/10.1080/08827508.2011.584093>

- Dimov, S., & Hart, B. (2017). *Applications of microbeam analytical techniques in gold deportment studies and characterization of losses during the gold recovery process*. Surface and Interface Analysis. <https://doi.org/10.1002/sia.6287>
- Draper, J. C. M., Fernández, J. A. P., Medina, S. G., & Llovet, X. (2010). *Técnicas de caracterización mineral y su aplicación en exploración y explotación minera*. Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, 62(1), 1–23.
<https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=3722368>
- Escobar, J. I. L., Buitrago, J. M., Mendoza, J. C. M., Romero, Y. C., Mosquera, G. S., Solano, V. R., Pérez, N., Gutiérrez, H. M., González, M. del C., Concha, H., Galindo, B., Madrigal, S. E. L., & Buriticá, J. J. (2010). *Técnicas mineralógicas, químicas y metalúrgicas para la caracterización de menas auríferas*. Servicio Geológico Colombiano. <https://libros.sgc.gov.co/index.php/editorial/catalog/view/51/48/442-1>
- Flores, F. R. (2016). *Optimización del proceso de lixiviación de minerales auríferos de baja ley – Minera Aruntani S.A.C.* [Tesis de pregrado]. Universidad Nacional.
- Gallego, A. N., Zapata, D. M., & Márquez, M. A. (2005). *Mineralogía aplicada a la definición del tipo de refractariedad en la mina de oro El Zancudo, Titiribí, Antioquia*.
<https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=349631990005>
- Guo, X., Xin, Y., Wang, H., & Tian, Q. (2017). *Mineralogical characterization and pretreatment for antimony extraction by ozone of antimony-bearing refractory gold concentrates*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 27(8), 1888–1895. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(17\)60213-9](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(17)60213-9)
- Habashi, F. (2014). Gold refractory ores: *Challenges and opportunities in hydrometallurgy*. Hydrometallurgy Review, 22(3), 145–168.
- Li, D., Qian, F., & Li, Q. (2011). *Oxidative treatment of refractory gold concentrates using ozone in acidic solutions*. Hydrometallurgy, 110(1–4), 1–7.
- Li, Q., Li, D., & Qian, F. (2009). *Pre-oxidation of high-sulfur and high-arsenic refractory gold concentrate by ozone and ferric ions in acidic media*. Hydrometallurgy, 97(1), 61–66. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.01.002>

- Loaiza, E., & Galloso, A. (2008). *Implicancias ambientales por la actividad minera de la zona de Ananea en la cuenca del río Ramis* (Boletín N.º 5, Serie E Minería). INGEMMET.
- Lv, X., Zhao, H., Zhang, Y., Yan, Z., Zhao, Y., Zheng, H., Liu, W., Xie, J., & Qiu, G. (2021). *Active destruction of pyrite passivation by ozone oxidation of a biotic leaching system*. Chemosphere, 277, 130335.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130335>
- Malpartida, J. A. (2019). *Análisis del incremento de la oxidación de sulfuros con alto contenido de oro, para mejorar la recuperación metalúrgica en el Centro Minero Minaspatá Pachaconas–Antabamba–Apurímac 2014* [Tesis de pregrado].
- Mamani, E., & Quispe, L. (2019). *Estudio del comportamiento de sulfuros de hierro en procesos de preoxidación para mejorar la recuperación de oro* [Tesis de pregrado, Universidad Nacional de San Agustín]. UNSA Repositorio Académico.
- Miller, J., & Zhao, Y. (2018). *Ozone as an oxidant in mineral processing: Reaction mechanisms and applications*. Mineral Processing Today, 6(2), 55–73.
- Ministerio de Energía y Minas – MINEM. (2020). *Informe sobre tecnologías alternativas para el procesamiento de minerales refractarios en operaciones de pequeña y mediana minería*. Dirección General de Minería, Lima.
- Ministerio del Ambiente. (2010). *Decreto Supremo N.º 010-2010-MINAM*.
https://www.minam.gob.pe/wp-content/uploads/2013/09/ds_010-2010-minam.pdf
- Misari, F. S. (2010). *Metalurgia del oro* (1.ª ed.). Editorial San Marcos.
- Ochirkhuyag, L. (2017). *Decomposition of pyrite by ozone for gold extraction*. Journal of Chemical Engineering, 12(4), 233–242.
- Pacheco, E. L. (2017). *Estudio de la oxidación de un mineral sulfurado aurífero refractario en medio acuoso para incrementar la disolución de oro en el proceso de cianuración* [Tesis de pregrado]. Escuela Politécnica Nacional.
<http://bibdigital.epn.edu.ec/handle/15000/17515>.

- Palacios, S. (s. f.). *Estadística experimental aplicada a ciencia e ingeniería* (Vol. 1). CONCYTEC.
- Ramírez, M. (2022). *Aplicación de agentes oxidantes en el pretratamiento de minerales auríferos refractarios* [Tesis de maestría, Universidad Nacional Mayor de San Marcos]. Cybertesis UNMSM.
- Rodríguez-Rodríguez, C., Nava-Alonso, F., & Uribe-Salas, A. (2018). *Arsenopyrite oxidation with ozone: Stoichiometry and kinetics*. *Ozone: Science & Engineering*, 40(4), 284–292. <https://doi.org/10.1080/01919512.2017.1417113>
- SGS Perú. (s. f.). *Microsonda electrónica y SEM*. <https://www.sgs.pe/es-es/oil-gas/upstream/tight-and-unconventional-reservoirs/exploration-services/electron-microprobe-and-sem>
- SIMS (s.f.). https://iesmat.com/catalogos/WC_CMCSIMS/sims
- Takashi, K. (2021). *Ozone-induced oxidation of Fe–S minerals prior to gold leaching*. *Journal of Extractive Metallurgy*, 14(1), 87–102.
- Tecsup. (2009). *Procesamiento extractivo del oro*. Tecsup.
- Tecsup. (2009). *Técnicas de muestreo y análisis en la extracción del oro*. Tecsup.
- Vikentyev, I., Vikent'eva, O., Tyukova, E., Nikolsky, M., Ivanova, J., Sidorova, N., Tonkacheev, D., Abramova, V., Blokov, V., Spirina, A., Borisova, D., & Palyanova, G. (2021). *Noble metal speciations in hydrothermal sulphides*. *Minerals*, 11(5), 488. <https://doi.org/10.3390/min11050488>
- Volkov, A. V., & Sidorov, A. A. (2017). *Invisible gold*. *Geology of Ore Deposits*, 59(1), 1–15. <https://doi.org/10.1134/S1019331617010051>.