Universidad Nacional
SAN LUIS GONZAGA



Reconocimiento-NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional

Esta licencia permite a otras combinar, retocar, y crear a partir de su obra de forma no comercial, siempre y cuando den crédito y licencia a nuevas creaciones bajo los mismos términos.

http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y PETROQUÍMICA

UNIVERSIDAD NACIONAL SAN LUIS GONZAGA

EVALUACIÓN DE ORIGINALIDAD

CONSTANCIA

El que subscribe, deja constancia que se ha realizado el análisis con el software de verificación de similitud al documento cuyo título es:

"EFECTO DEL COMPLEJO COBRE-CIANURO EN LA LIXIVIACIÓN DE ORO DE MINERALES OXIDADOS Y SULFURADOS"

Presentado por:

BACH. SOTELO SAAVEDRA, ADRIANNA LIZBETH

Autor de la tesis del nivel de **PREGRADO** de la Facultad de **INGENIERÍA QUÍMICA Y PETROQUÍMICA**. El Resultado obtenido es 2 % (PORCENTAJE DE SIMILITUD) por lo cual, se otorga el calificativo de: **APROBADO**, según Reglamento de Evaluación de la Originalidad.

Se adjunta al presente el reporte de evaluación con el software de verificación de originalidad.

Observaciones:

El porcentaje de similitud es menor del 20%, establecido como máximo por Reglamento de Evaluación de originalidad.

Ica, 26 de enero de 2026

Nº de Recibo: 20161915

UNIVERSIDAD NACIONAL SAN LUIS GONZAGA

Dr. FERNANDO EDUARDO CANO LEGUA
DIRECTOR DE LA UNIDAD DE INVESTIGACIÓN
DE LA FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y PETROQUÍMICA

UNIVERSIDAD NACIONAL "SAN LUIS GONZAGA"
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y PETROQUÍMICA

"*Efecto del complejo cobre-cianuro en la lixiviación de oro de minerales oxidados y sulfurados*"

LINEA DE INVESTIGACIÓN:
Ciencias naturales, ingeniería y tecnologías sostenibles

TESIS PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE INGENIERO QUÍMICO

AUTOR: Bach. SOTELO SAAVEDRA, Adrianna Lizbeth

ASESOR: Dr. ROSALÍO CUSI PALOMINO

Ica, Perú

2025

DEDICATORIA

A mi valiente madre, este logro es resultado de tu amor, apoyo y confianza durante todo este proceso. Siempre demostraste fortaleza frente a las adversidades, eres mi inspiración y ejemplo a seguir, gracias por siempre haber confiado en mí, en mi potencial y habilidades. Cada día trabajaste incansablemente mi lado para ser hoy, la persona que soy, valoro profundamente todo tu esfuerzo, me has enseñado a ser fuerte, a nunca rendirme, a siempre luchar por mis objetivos y salir adelante. Te amo con todo mi corazón y esta tesis es mi modesta forma de agradecerte por todo lo que haces por mí.

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por ser el principal inspirador y fuente de fortaleza para continuar con este proceso de obtener uno de mis más grandes anhelos.

A mis padres, por su amor, su trabajo, sacrificio y apoyo incondicional en todos estos años, gracias a ellos logré llegar hasta aquí y convertirme en lo que soy y prometo seguir avanzando. Esto orgullosa de ser su hija y espero también, ser su orgullo.

A mi hermana, por estar siempre presente, acompañándome en mi crecimiento personal y profesional, por ser una fuente de inspiración y un modelo a seguir.

A mis docentes, por compartir sus conocimientos a lo largo de mi preparación profesional, de manera muy especial a mi asesor, por haber guiado con paciencia y rectitud la realización de este proyecto, que hoy logramos sacar adelante.

Índice de Contenidos

		Pág.
Dedicatoria		**ii**
Agradecimientos		**iii**
Índice de Contenidos		**iv**
Índice de Tablas		**vi**
Índice de Figuras		**vii**
Resumen		**ix**
Abstract		**xii**
I.	**INTRODUCCIÓN**	**01**
II.	**ESTRATEGIA METODOLÓGICA**	**03**
2.1.	Recuperación de oro por cianuro y procesamiento CIP/CIL	03
2.1.1.	Química de la cianuración	03
2.1.2.	Adsorción de aurocianuro sobre carbón activado	04
2.1.3.	Adsorción de aurocianuro en la superficie del mineral	05
2.1.4.	Procesamiento CIP/CIL de minerales	05
2.1.5.	Pérdidas de cianuro durante el procesamiento CIP/CIL	07
2.2.	Lixiviación de oro	09
2.2.1.	Química de la cianuración de oro	10
2.2.2.	Formación de películas y pasivación en presencia de menas	12
2.2.3.	Interacciones galvánicas	14
2.2.4.	Factores que afectan la disolución del oro	15
III.	**RESULTADOS**	**19**
3.1.	Efecto de los complejos metálicos-cianurados	19
3.1.1.	Cianuración	19

3.2. Lixiviación con cianuro del concentrado de cobre 20

3.3. Efecto del cobre 31

3.3.1. El papel del hierro 36

3.3.2. El papel del níquel 38

3.3.3. El papel de la plata 39

3.3.4. El papel del zinc 40

IV. DISCUSIÓN 42

4.1. Efecto del cianuro de cobre en la lixiviación de oro 42

V. CONCLUSIONES 48

VI. RECOMENDACIONES 50

VII. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS 51

Índice de Tablas

Tabla 1 Disolución de Cu y S a 24 horas de lixiviación del concentrado de Cu 21

Tabla 2 Constantes de estabilidad para especies de cianuro metálico 23

Tabla 3 Energías libres de formación de especies relevantes para la lixiviación de oro 33

Índice de Figuras

Fig. 1 Diagrama esquemático de un circuito CIP/CIL 7
Fig. 2 Lixiviación de oro y consumo de cianuro para concentrado de Cu a una concentración inicial de cianuro libre de 10000 ppm 22
Fig. 3 Cinética de lixiviación y precipitación de cobre y hierro para el concentrado de cobre a una concentración inicial de cianuro de 10000 ppm 24
Fig. 4 Cinética de lixiviación y precipitación de plata para el concentrado de cobre a una concentración inicial de cianuro de 10000 ppm 24
Fig. 5 Consumo de cianuro y extracción de oro del concentrado de cobre a una concentración inicial de cianuro libre de 2000 ppm 25
Fig. 6 Comportamiento de las especies de cianuro metálico cuando el concentrado de cobre se lixivió a una concentración inicial de cianuro libre de 2000 ppm 27
Fig. 7 Lixiviación de oro y consumo de cianuro a una concentración inicial de cianuro libre de 500 ppm 27
Fig. 8 Comportamiento de diversas especies durante la lixiviación a una concentración inicial de cianuro libre de 500 ppm 28
Fig. 9 Consumo de cianuro y lixiviación de oro del concentrado de cobre a una concentración inicial de cianuro libre de 40000 ppm 29
Fig. 10 Comportamiento de las especies de cianuro metálico cuando el concentrado de cobre se lixivió a una concentración inicial de cianuro libre de 40000 ppm 30
Fig. 11 Fotografía de especies de cianuro de cobre precipitadas de la lixiviación del concentrado de cobre a una concentración inicial de cianuro libre de 40000 ppm 34
Fig. 12 Fotografía SEM de Cu2Fe(CN)6.xH20 precipitado durante la lixiviación del concentrado de cobre a una concentración inicial de cianuro libre de 40000 ppm 38
Fig. 13 Lixiviación de oro del concentrado de cobre mediante una solución de $Cu(CN)_4^{3-}$ 42
Fig. 14 Comportamiento de las especies de cianuro durante la lixiviación del concentrado de cobre con una solución inicial de $Cu(CN)_4^{3-}$ 43
Fig. 15 Lixiviación de oro del concentrado de pirita utilizando $Cu(CN)_4^{3-}$ 45

Fig. 16 Lixiviación de otras especies del concentrado de pirita utilizando $Cu(CN)_4^{3-}$ 45

RESUMEN

Existen muchas no idealidades en el procesamiento del oro que cobran cada vez mayor importancia a medida que se agotan los minerales de óxido de molienda libre. Durante la cianuración y la adsorción sobre carbón activado, estos efectos incluyen la competencia de complejos metal-cianuro, la pérdida de preg y la mineralogía del mineral.

Esta tesis considera estas áreas desde una perspectiva experimental y de modelado. En esta investigación se demuestra que la especie de cobre-cianuro pueden utilizarse para lixiviar oro de ciertos minerales refractarios.

Se propone un mecanismo que implica la disociación y precipitación de estos complejos metal-cianuro, donde el cianuro resultante de la disociación del complejo se utiliza para lixiviar oro del mineral. La disociación gradual del cianuro de los complejos de cobre-cianuro también puede utilizarse para lixiviar oro de diversos minerales de óxido y sulfuro.

El cuarto ligando del cianuro de cobre se disocia fácilmente a bajas concentraciones de cianuro para su uso en la lixiviación de oro. El grado de preg-robbing en superficies minerales también se mostró relacionado con los complejos metal-cianuro en solución, con estos complejos sirviendo para inhibir preg-robbing.

Sin embargo, se encontró que el cianuro libre era mucho más importante en la prevención de preg-robbing. Este fenómeno ocurre en soluciones deficientes en cianuro y el grado de preg-robbing está relacionado con la capacidad de consumo de cianuro del mineral, más que simplemente con la mineralogía del mineral.

Se encontró que el carbón activado compite fuertemente con el mineral por aurocianuro en solución, aunque cuando no había cianuro presente, la cinética de los dos procesos regía la distribución de oro entre el mineral y el carbón. Se encontró que el oro se reduce en la superficie de la calcopirita y se propuso un mecanismo para esta reducción. Para la pirita, se observó una combinación de reducción y adsorción física.

Se examinó detalladamente el efecto del preg-robbing en la extracción mejorada de oro en presencia de carbón activado para diferentes tipos de mineral. En el mineral de óxido Telfer, que no presentó preg-robbing, se observó una extracción mejorada de oro a bajas concentraciones de cianuro, pero no a altas, ya que el oro se extrajo completamente solo con cianuro.

La alimentación de flotación y el concentrado de cobre mostraron una mejora en la extracción de oro debido a que el carbón activado adsorbió oro que, de otro modo, habría sido preg-robbing.

Sin embargo, este mecanismo no explicó el comportamiento del concentrado de pirita. En este mineral, la extracción mejorada se debió a una combinación de efectos de equilibrio y preg-robbing. Se utilizó la lixiviación diagnóstica para demostrar que la mineralogía no fue un factor importante en la extracción mejorada de oro en presencia de carbón activado para los minerales.

Se desarrollaron modelos cinéticos para la lixiviación de oro del mineral, la adsorción sobre carbón activado y el preg-robbing en la superficie del mineral. Se utilizó un modelo empírico de orden variable de la forma Minlek para describir la lixiviación, mientras que la adsorción se modeló mediante el modelo de transferencia de película.

También se empleó un modelo de esta forma para el pregrobbing, utilizando la isoterma de Freundlich para describir el equilibrio entre la solución y la superficie del mineral. Estos modelos consideraron satisfactoriamente los subprocesos individuales y, al combinarse en un modelo general por lotes, se utilizaron para mostrar el efecto del pregrobbing en la extracción de oro de minerales de diferente mineralogía.

Se observó que el efecto del pregrobbing estaba estrechamente relacionado con la cinética de los procesos de pregrobbing y adsorción. Este modelo por lotes se amplió a un modelo continuo que simulaba tres tanques de lixiviación y siete tanques de carbón en lixiviación.

Se examinó el efecto del procesamiento de los minerales de óxido y sulfuro estudiados, y se demostró que el modelo describe satisfactoriamente la extracción de oro del mineral de óxido Telfer.

Luego se realizó un análisis de sensibilidad del efecto de los cambios de proceso sobre este mineral, donde se determinó la respuesta operativa correcta a los minerales pre-robados y los cambios de proceso.

Palabras clave: Complejo cobre-cianuro, lixiviación de oro, minerales oxidados y sulfurados.

ABSTRACT

There are not many ideals in the process of bottom cobran per major is important dimensions of mineral oxides of free grinding. During the cyanuration and adsorption of the activated carbonate, there are effects including the competence of the metal-cyanide complexes, the loss of pregy and the mineralogy of the mineral.

Consider this thesis in areas from an experiment and modeled. In this investigation it will be demonstrated whether the cobre-cyanide species can be used for lixiviar or for refractory minerals.

A mechanism involving the coalescence and precipitation of metal-cyanide complexes is proposed, and cyanide results in the coalescence of the metal complex to be used for lixiviar or mineral purposes.

The gradual synthesis of cyanide by copper-cyanide complexes that can be used for lixiviar or the various oxide and sulfide minerals. The copper cyanide ligand room is helpful in isolation of large concentrations of cyanide for its use in gold leaching.

The degree of preg-robbing on the surface of minerals is mostly related to the metal-cyanide complexes in solution, and the complexes are intended to prevent preg-robbing. However, since the cyanide free era is more important in preg-robbing prevention.

This phenomenon occurs in cyanide-deficient solutions and the degree of preg-robbing is related to the cyanide consumption capacity of the mineral, more simply to the mineralogy of the mineral.

Since activated carbon strongly competes with the mineral for aurocyanuroe in solution, since cyanide is not yet available, the kinetics of gold distribution processes between the mineral and carbon.

In this case water will expand on the calcopyrite surface and provide a mechanism to reduce it. For pyrite, a combination of reduction and physical adsorption was observed.

The effect of preg-robbing on the recovery of better gold and the presence of activated carbon for different mineral types is examined in detail.

In the oxide mineral Telfer, without preg-robbing, an enhanced extraction of gold by many concentrations of cyanide is observed, but no high, so that gold is extra happy alone with cyanide.

Flotación feeding and copper concentration showed a positive trend in marrow extraction and coal actively adsorbing to marrow, alternatively, became preg-robbing.

Due to the embargo, this mechanism cannot explain the behavior of pyrite. With this mineral, optimum extraction implies a combination of equilibrium and preg-robbing effects.

Lixiviación diagnostica was used to show that mineralogy is not an important factor in the extraction of fresh water in the presence of activated carbon for minerals.

Development of a kinetic model for mineral leaching, adsorption with respect to activated carbon and preg-robbing on mineral surfaces.

He used an empirical model of order varying in the form of Minlek to describe leaching, whereas adsorption was modeled by the film transfer model. He used an esta forma model for pregrobbing, using the Freundlich isotherm to describe the equilibrium between the solution and the mineral surface.

These models consider satisfactorily the individual subprocesses, and combine them into a model in general part, by being used to demonstrate the effect of pregrobbing on the extraction of minerals of different mineralogy.

It was observed that the pregrobbing effect was related to the pregrobbing and adsorption processes.

This model is a continuous model simulating three leaching tanks and carbon tanks in leaching. The process effect of the studied oxide and sulfur minerals was examined, and it was shown how the model satisfactorily describes oxide sorption at Telfer.

By determining the sensitivity of the impact of process changes with respect to this mineral, Luego can therefore determine the response of the operation to correct the minerals prior to robbery and process changes.

Keywords: Copper-cyanide complex, gold leaching, oxidized and sulfide minerals.

I. INTRODUCCIÓN

La presencia de sulfuros metálicos dificulta la optimización del proceso de cianuración. Las dificultades se presentan simultáneamente en la lixiviación del oro y en el consumo de reactivos. En los últimos cincuenta años, la investigación para cuantificar el impacto de los sulfuros metálicos en la extracción de oro ha sido limitada.

El primer estudio que evaluó exhaustivamente el impacto de los minerales sulfurados en la disolución de oro en medios cianurados se realizó hace más de cuatro décadas [1].

La literatura contiene información contradictoria sobre el efecto de los minerales sulfurados. La información publicada también fue incompleta en cuanto a la cuantificación de los minerales evaluados y el efecto de reactivos como el oxígeno y el nitrato de plomo, que a menudo mejoran la cianuración.

La naturaleza refractaria de algunos minerales auríferos se ha atribuido en muchos casos a su contenido de arsénico, incluso si no existe un problema de liberación asociado con el oro.

La arsenopirita, el rejalgar y el oropimente se encuentran entre los minerales de sulfuro de arsénico más comunes en los minerales auríferos. A pH 11, se ha reportado que la arsenopirita no interfiere con la lixiviación del oro, mientras que el rejalgar la mejora ligeramente y el oropimente la reduce significativamente.

En términos de reactividad con el cianuro, se reportó que la arsenopirita tuvo una reacción mínima, mientras que el rejalgar fue más reactivo y el oropimente fue significativamente más reactivo [1].

La calcopirita presenta la menor solubilidad entre los minerales de cobre en una solución de cianuro [1]. La cianuración de minerales de cobre y oro o de relaves de flotación de cobre está fuertemente influenciada por el consumo de cianuro [2].

La presencia de calcopirita interfiere con la lixiviación del oro y el uso de oxígeno [2], o bien el oxígeno y el nitrato de plomo mitigan sus efectos.

Una alta concentración de cobre en solución requiere una concentración relativamente alta de cianuro para evitar la reprecipitación del oro. Un artículo reciente sobre la cianuración de relaves de flotación recomienda una relación de $CN_{wad}Cu_{(aq)}$ = 3,6 [2].

II. ESTRATEGIA METODOLÓGICA

2.1. Recuperación de oro por cianuro y procesamiento CIP/CIL

La comprensión de la química del proceso de cianuración de oro ha avanzado considerablemente desde su primera patente en 1887 [3]. Se ha profundizado en la comprensión del papel del oxígeno, la formación y pasivación de películas, los factores que controlan la velocidad y la cinética.

Junto con esto, la revolución del procesamiento CIP, ocurrida hace aproximadamente 30 años, ha resultado en la optimización y mejora del procesamiento de muchos minerales auríferos. Se presenta la lixiviación de oro por cianuración, la adsorción de aurocianuro sobre carbón activado y el mineral, y el procesamiento CIP del oro.

2.1.1. Química de la cianuración

El proceso de lixiviación de oro de sus minerales anfitriones mediante cianuración se utiliza ampliamente en la industria minera y en los principales países productores de oro: Australia, Canadá, Sudáfrica y Estados Unidos. La reacción para la disolución del oro por cianuro se da en la ecuación [4].

$$2Au + 4CN^- + O_2 + 2H_2O \leftrightarrow 2Au(CN)_2^- + H_2O_2 + 2OH^-$$

Esta reacción, de naturaleza electroquímica [5], muestra que el oro se oxida en soluciones alcalinas de cianuro para formar el complejo de aurocianuro en presencia de oxígeno.

También se forman aurocianuro, peróxido de hidrógeno e iones hidroxilo. El peróxido de hidrógeno formado puede actuar como agente oxidante para la posterior disolución del oro, pero más comúnmente se descompone y no participa en la lixiviación del oro.

La difusión de oxígeno o cianuro controla la velocidad de disolución del oro, y el factor de control depende de sus concentraciones relativas. La mayoría de las plantas operan en el régimen de control mixto, lo que limita el nivel de consumo de reactivos.

A velocidades de agitación muy altas, la reacción química se vuelve controladora [6]. Sin embargo, la mayoría de las plantas no operan en esta región, ya que el

aumento de la cinética no compensa el aumento de los requerimientos energéticos de la mezcla.

La cianuración del oro se complica por una serie de factores no ideales, como el consumo de cianuro a través de reacciones secundarias. Los complejos metal-cianuro que se forman cuando el cianuro reacciona con los componentes del mineral pueden reaccionar adicionalmente con el mineral o interactuar entre sí.

Sin embargo, las interacciones de estos complejos metal-cianuro con el mineral no se han investigado a fondo, y es necesario comprender el papel que desempeñan en la extracción de oro.

2.1.2. Adsorción de aurocianuro sobre carbón activado

La adsorción de oro sobre carbón activado se utiliza ampliamente en la industria minera como paso de procesamiento para concentrar oro en solución. Esto permite el uso de la electrodeposición para recuperar el oro, que no podría utilizarse eficientemente tras un proceso de lixiviación típico, ya que la concentración de oro en solución probablemente sea inferior a 20 ppm.

El carbón activado para la recuperación de oro se ha utilizado solo durante los últimos 30 años, ya que antes no existía un método adecuado para separar el oro del carbón. Por lo tanto, el carbón no podía reciclarse y el proceso era mucho más costoso que la precipitación de oro con zinc.

Sin embargo, tras el desarrollo de un método de elución adecuado, que básicamente implicaba invertir las condiciones bajo las cuales se favorece la adsorción, el uso del carbón activado se generalizó.

Se acepta que, en las condiciones típicas de las suspensiones, la adsorción de aurocianuro sobre carbón activado se produce como par iónico [7].
La reacción aceptada se presenta en la ecuación:

$$M^{n+} + nAu(CN)_2^- \leftrightarrow M^{n+}[Au(CN)_2^-]_n$$

La reacción de adsorción se ve favorecida por un pH bajo, bajas concentraciones de cianuro y bajas temperaturas. Existen diversas interferencias que limitan la adsorción, como la competencia de la pulpa con especies de cianuro metálico y otras que contaminan el carbón.

2.1.3. Adsorción de aurocianuro en la superficie del mineral

El proceso de adsorción de aurocianuro sobre el mineral es menos conocido que la adsorción sobre carbón activado o la lixiviación del mineral. Este proceso de extracción del oro de la solución preñada se conoce como "preg-robbing" en la industria aurífera.

El oro puede adsorberse sobre los componentes carbonatados de las menas, lo que puede actuar ya sea adsorbiendo el oro de la solución o reteniéndolo dentro de una matriz de carbono refractario en la mena [8].

El oro también puede adsorberse sobre los componentes minerales de la mena. [9] demostraron por primera vez la adsorción del complejo de aurocianuro en una mena, encontrando que los minerales más pesados presentaban una adsorción más fuerte. Se descubrió que la adsorción de oro era reversible y una función de la concentración de cianuro, el pH y la temperatura.

[7] demostró que el oro se reduce en calcopirita y arsenopirita. También se demostró que otros minerales, como el cuarzo, la pirita y los minerales arcillosos, son adsorbentes.

Además de estos minerales, [10] demostraron que la pirrotita también podía pregerminar oro. Se propuso un mecanismo de reducción que implicaba la oxidación del sulfuro a azufre.

2.1.4. Procesamiento CIP/CIL de minerales

Los procesos de Carbono en Pulpa/Carbón en Lixiviación (CIP/CIL) han reemplazado en gran medida el proceso Merril-Crowe, que implicaba la precipitación de oro sobre polvo de zinc.

Sin embargo, este proceso aún se utiliza en algunas minas de oro con altas relaciones plata/oro o minerales de oro de alta ley [11].

La primera planta CIP a gran escala se construyó y puso en funcionamiento en la mina de oro Homestake en Dakota del Sur, EE. UU. [12]. Tras el éxito de esta planta, se instalaron muchas plantas CIP en todo el mundo y el proceso se desarrolló y mejoró aún más.

Mintek y Anglo-American Research Laboratories (AARL) contribuyeron significativamente a la comprensión del proceso CIP a finales de la década de 1970 [12].

En el proceso CIP, el lodo del circuito de lixiviación fluye por gravedad a través de una serie de tanques con agitación mecánica. El carbón presente en el tanque adsorbe el oro de la solución.

Este carbón se transfiere periódicamente en contracorriente del flujo de lodo, lo que permite que el carbón más activo adsorba el oro del último tanque, donde la concentración de oro es menor. Normalmente, se utilizan entre cuatro y uno tanques de adsorción, dependiendo principalmente de su tamaño, la concentración de carbón y la concentración de aurocianuro [13].

El proceso CIL es una variante del CIP donde la lixiviación del oro se produce simultáneamente con la adsorción de aurocianuro sobre carbón activado. Este proceso se utiliza a menudo para minerales que contienen componentes que roban el pre-gra, ya que el carbón activado compite con el mineral por la adsorción de $Au(CN)_2$.

Sin embargo, el proceso CIL presenta algunas desventajas sobre el CIP, como la necesidad de un mayor inventario de carbón, lo que resulta en mayores pérdidas de oro debido a la atrición del carbón.

El carbono también se carga a un nivel menor que el que se alcanzaría con el método CIP, ya que las leyes de la solución tienden a ser menores. En consecuencia, es necesario aumentar la transferencia, la elución y la regeneración de carbono [13].

A menudo se utiliza una combinación de CIP y CIL. Se preferiría un circuito más similar al CIP para minerales de alta ley/lixiviación lenta, y al CIL para minerales de baja ley/lixiviación rápida o pre-grobbing [14].

En la Figura 1 se presenta un diagrama esquemático de un circuito CIP/CIL.

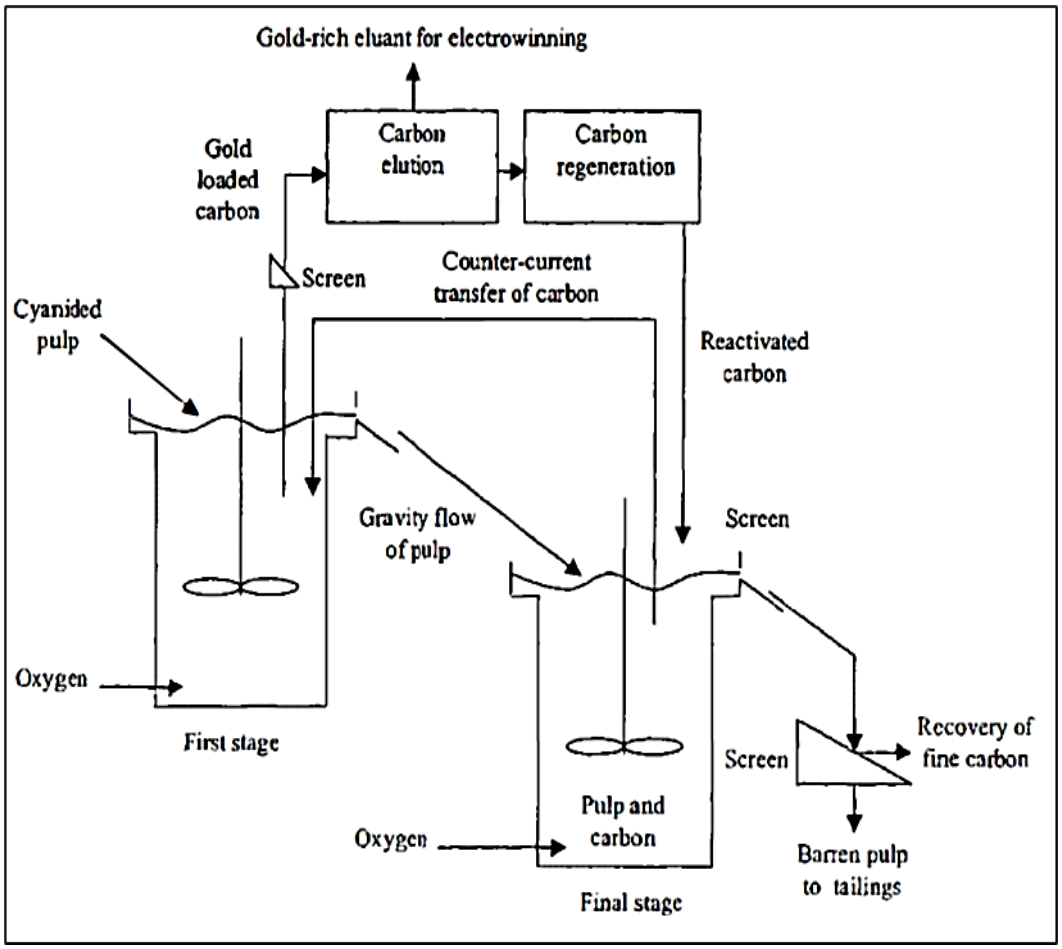

Fig. 1 Diagrama esquemático de un circuito CIP/CIL

2.1.5. Pérdidas de cianuro durante el procesamiento CIP/CIL

Durante el procesamiento CIP/CIL del oro, el cianuro es destruido por varios metales. El cianuro puede perderse por hidrólisis debido a la formación de HCN, que puede eliminarse de la solución mediante desorción con oxígeno [15].

La proporción de cianuro libre presente en HCN varía con el pH. A pH 10, el 17 % del cianuro sería HCN (Muir et al., 1988), lo que significa que, en condiciones típicas de operación de la planta, existe una cantidad significativa de HCN. La reacción de hidrólisis se presenta en la Ecuación:

$$CN^- + H_2O \leftrightarrow HCN + OH^-$$

El oxígeno disuelto que se rocía a través de los tanques CIP, además de eliminar el HCN de la solución, también puede causar la oxidación del cianuro a cianato, como se muestran en las Ecuaciones [7]:

$$2CN^- \leftrightarrow (CN)_2 + 2e^-$$

$$2OH^- + CN^- \leftrightarrow CNO^- + H_2O + 2e^-$$

Estas semirreacciones acompañan la consiguiente reducción del oxígeno a agua.

Sin embargo, en ausencia de un catalizador como el carbón activado, estas reacciones son muy lentas [7].

Con carbón presente, se ha demostrado que la reacción es mucho más rápida y depende de la superficie del carbón [16]. El carbón activado también puede adsorber el ion cianuro y el cianato en cierta medida, con cargas de hasta 7,8 g de CN^-/kg de carbón reconstituido [17].

El cianuro también puede destruirse con Cu(II) como agente oxidante. Las reacciones de oxidación del cianuro por Cu(II) se dan en las ecuaciones [18]:

$$2Cu^{2+} + 7CN^- + 2OH^- \leftrightarrow 2Cu(CN)_3^{2-} + CNO^- + H_2O$$

$$Cu^{2+} + 3CN^- \leftrightarrow Cu(CN)_2^- + 0.5(CN)_2$$

Por lo tanto, la presencia de minerales de cobre es indeseable por varias razones. Junto con la oxidación del cianuro a cianato por Cu(II), el Cu(I) consume más cianuro debido a la formación de diversos complejos de cianuro de cobre. Los minerales de cobre también consumen oxígeno, y los complejos de cobre-cianuro compiten con el aurocianuro por la adsorción en carbón activado.

Es conveniente modelar el proceso CIP/CIL para garantizar la optimización del diseño y la operación de estas plantas. Un modelo eficaz también puede facilitar la investigación del efecto de diferentes variables en el proceso, como:

- La naturaleza de la pulpa y la mineralogía del mineral tratado.
- El efecto del carbono, incluyendo la contaminación de la superficie del carbono, el efecto de la velocidad o el sistema de transferencia de carbono, y la competencia de especies distintas del $Au(CN)_2^-$ por la adsorción.
- El efecto de las condiciones cambiantes, como el pH, las concentraciones de cianuro y oxígeno, a través del circuito CIP.
- La competencia entre el mineral y el carbón activado por la adsorción del oro lixiviado.

Un modelo CIP requiere un conocimiento profundo de los subprocesos individuales que ocurren en los tanques que se van a modelar. Por lo tanto, un modelo eficaz debe considerar la lixiviación del oro del mineral, la adsorción de aurocianuro desde la pulpa al carbón y la adsorción de aurocianuro al mineral.

Estos modelos pueden ser empíricos o describir fundamentalmente los procesos químicos y físicos que ocurren. La extensión de estos modelos individuales al proceso CIP/CIL se complica por la transferencia intermitente de carbono, lo que significa que el proceso nunca se encuentra en estado estacionario, sino que es dinámico.

El carbono transferido suele ser solo una parte del inventario total de carbono de cada tanque. Esto complica aún más el modelado, ya que crea una distribución de las cargas de oro y, por lo tanto, una distribución en las tasas de carga en cada tanque.

Además de las dificultades que presenta el carbono, el pH, la concentración de cianuro y oxígeno, así como la concentración de iones metálicos, varían entre cada tanque. Esto afecta la lixiviación, el preg-robbing y la adsorción sobre carbón activado. Sin embargo, a pesar de estas dificultades, se han desarrollado varios modelos CIP/CIL eficaces.

2.2. Lixiviación de oro

A nivel mundial, la mayor parte del oro se extrae de minerales utilizando cianuro como lixiviante. Debido a los riesgos ambientales percibidos por el uso de este reactivo, ha habido un creciente impulso para reemplazarlo por un reactivo alternativo menos tóxico.

Sin embargo, el conocimiento general sobre el uso de estos lixiviantes alternativos no es tan avanzado como el de la cianuración. Por esta razón, y debido al continuo predominio de la cianuración, el uso de lixiviantes alternativos no se considera en esta revisión. La siguiente sección describe la química de la cianuración de oro, los efectos de la formación de películas y la pasivación, y las variables importantes en la lixiviación de oro.

2.2.1. Química de la cianuración de oro

La oxidación del oro a Au(I) o Au(III) por oxígeno no es posible debido al alto potencial de reducción estándar del oro. Esto puede provocar que el oro disuelto oxide el agua, reprecipitándolo [19].

Alternativamente, se pueden formar películas de óxido en la superficie del oro [20]. Sin embargo, en presencia de un agente complejante como el cianuro, el potencial de reducción se reduce a -0,4 V (en comparación con la SCE).

Por lo tanto, el oro puede oxidarse en condiciones ligeramente oxidantes, como en agua oxigenada. El requerimiento de oxígeno para la disolución del oro fue descrito por primera vez por Elsner en 1846 [21].

La reacción se presenta en la Ecuación:

$$2Au + 4KCN + O + H_2O \leftrightarrow 2KAu(CN)_2 + 2KOH$$

Bodlander propuso un mecanismo mediante el cual la disolución se realizaba en dos etapas con la formación de peróxido de hidrógeno como producto intermedio [6].

Estas reacciones se reducen a la forma propuesta por Elsner.

$$2Au + 4NaCN + O_2 + 2H_2O \leftrightarrow 2Na[Au(CN)_2] + 2NaOH + H_2O_2$$

$$H_2O_2 + 2Au + 4NaCN \leftrightarrow 2Na[Au(CN)_2] + 2NaOH$$

Kameda (1949) [4] demostró que la segunda reacción de Bodlander no era importante y que la disolución del oro se describía mejor mediante la Ecuación mostrada.

La mayor parte del peróxido de hidrógeno formado en la Ecuación 2.3 se difunde desde la superficie del oro y se reduce aún más a iones hidróxido.

Kudryk y Kellogg (1954) [5] descubrieron que la reacción de disolución del oro era cicloquímica en la naturaleza y propusieron reacciones anódicas y catódicas para la disolución del oro.

Cathro y Koch (1964) [22] ampliaron su mecanismo y explicaron la velocidad de lixiviación del oro, observada más lenta de lo esperado, mediante la inclusión de especies pasivantes intermedias formadas por películas de cianuro o hidróxido. La reacción anódica propuesta se presenta en las Ecuaciones siguiente:

$$Au - CN^- \leftrightarrow [AuCN]_{ads} + e^-$$

$$[AuCN]_{ads} + CN^- \leftrightarrow Au(CN)_2^-$$

Zheng et al. (1995) [23] confirmaron que la pasivación de la superficie del oro por cianuro podía ocurrir a altas concentraciones de cianuro, lo que resultaba en una reducción de la magnitud de la reacción anódica. La pasivación también puede ocurrir mediante la formación de capas de hidróxido en la superficie del oro.

Cathro y Koch (1964) [22] propusieron una reacción con la forma dada en la Ecuación siguiente para la formación de capas de hidróxido en la superficie del oro. Esta reacción ha sido respaldada por los hallazgos de otros autores [20].

$$Au^+ + OH^- \leftrightarrow [AuOH]_{ads}$$

La reacción catódica para la lixiviación de oro proporciona la ecuación para la reducción de oxígeno. Las siguientes ecuaciones muestran esta reducción [24].

$$O_2 + H_2O + 2e^- \leftrightarrow 2OH^- + H_2O_2$$

$$H_2O_2 + 2OH^- + 2e^- \leftrightarrow 4OH^-$$

Se ha descubierto que la disolución del oro se controla mediante la difusión de oxígeno o cianuro a su superficie [6]. El factor que la controla depende de la relación molar de cianuro a oxígeno en solución.

Existe cierto debate en la literatura sobre el valor exacto de este cambio de control. Kameda (1949) [4] afirmó que el cruce se produjo a 100 ppm de CN^-, mientras que Kudryk y Kellogg (1954) [5] afirmaron que la relación molar era de 6,4, lo que correspondía a una concentración de CN^- de aproximadamente 75 ppm.

Habashi (2005) [6] estableció que la relación era de 6, tomando los promedios de los coeficientes de difusión publicados previamente. Estos estudios para determinar los factores que controlan la cianuración del oro se realizaron con oro puro en soluciones de cianuro.

Heath y Rumball (1998) [25] desarrollaron un método innovador para optimizar las relaciones cianuro/oxígeno en circuitos CIP y CJL. Esto implicó colocar un electrodo de oro en una pulpa de lixiviación y observar el cambio de potencial a diferentes velocidades de rotación.

Por lo tanto, fue posible determinar si la pulpa tenía deficiencia de cianuro u oxígeno. En este estudio, se encontró que la relación molar óptima de cianuro/oxígeno para pulpas era 6.9.

Este es el punto en el que se produce el uso óptimo de los reactivos, ya que el sistema de lixiviación estaría bajo control de difusión mixta. Kondos et al. (1995) [26] también optimizaron el uso de reactivos para minerales ligeramente refractarios y mostraron las condiciones de oxígeno y cianuro en las que se optimizó la tasa de lixiviación para cada mineral.

A partir de esta investigación, una vez considerado el consumo de cianuro y la tasa de disolución del oro, sería posible obtener el máximo beneficio económico de la adición de reactivos para maximizar la tasa de extracción de oro mediante un análisis costo-beneficio.

2.2.2. Formación de películas y pasivación en presencia de menas

Los efectos de la formación de películas y la pasivación de la superficie del oro son fenómenos importantes en la cianuración del oro. En el ítem anterior se analizó la pasivación de la superficie del oro debido a la cobertura superficial de cianuro y oxígeno.

En estos estudios, se observó el efecto de la formación de películas pasivantes midiendo las curvas de polarización de oro puro en soluciones claras. En presencia de una mena, la velocidad de lixiviación del oro también puede verse reducida debido a los efectos de pasivación o a la formación de películas.

La presencia de minerales de sulfuro en la mena provoca la liberación de iones de sulfuro en el lixiviado. Se ha observado que estos tienen un efecto negativo en la lixiviación del oro debido a la formación de películas pasivantes.

Weichselbaum et al. (1989) [27] descubrieron que las concentraciones de sulfuro en solución inferiores a 1 mg/L tienen un efecto perjudicial grave en los experimentos con discos rotatorios de oro.

Esto se atribuyó a la formación de una capa de sulfuro auroso sobre la superficie del oro. Al añadir pirita, calcopirita y arsenopirita finamente molidas a la solución, se observó que estas también tenían un efecto negativo en la lixiviación del oro debido a la liberación de iones sulfuro.

Liu y Yen (1995) [28] demostraron que la magnitud del efecto de los iones sulfuro en la disolución del oro dependía de la solubilidad de los minerales sulfurados y de la concentración de oxígeno en la solución.

Weichselbaum et al. (1989) [27] demostraron que los efectos negativos del sulfuro podían compensarse en gran medida mediante el uso de plomo. Se creía que este contrarrestaba la pasivación del oro por el AuCN adsorbido. Sin embargo, a pesar de diversas investigaciones, no está claro el mecanismo exacto de la mejora en la lixiviación del oro en presencia de plomo.

Hedley y Tabachnick (1968) [1] creían que la mejora se debía a la precipitación de compuestos insolubles de sulfuro de plomo. El azufre podría entonces oxidarse, permitiendo la reutilización del plomo.

Kameda (1949) [4] sugirió que la cementación de plomo sobre oro podría mejorar la lixiviación de oro mediante la formación de celdas galvánicas. Weichselbaum et al. (1989) [27] confirmaron la importancia de los fenómenos superficiales al demostrar que bajas concentraciones de plomo podían contrarrestar los efectos de altas concentraciones de azufre.

Este efecto superficial también fue corroborado por Nicol (1980) [20] mediante voltamperometría cíclica. Sin embargo, la adición de plomo a los circuitos de lixiviación debe controlarse cuidadosamente, ya que a altas concentraciones, el plomo reduce la eficiencia de la lixiviación de oro debido a la formación de películas de óxido de plomo [27]. Diversos autores han demostrado los efectos beneficiosos de otros metales pesados, como el mercurio, el bismuto y el talio, en el grado de lixiviación del oro [22].

Sin embargo, en plantas en funcionamiento, se prefiere la adición de sales de plomo a los circuitos de lixiviación para contrarrestar los efectos negativos del ion sulfuro. En muchos casos, la adición de plomo solo es necesaria si el mineral no contiene plomo [27].

Durante la lixiviación de minerales, también pueden formarse películas de complejos metálicos-cianuro, que pasivan la superficie del oro. La naturaleza de la película formada depende de la mineralogía del mineral tratado: los sulfuros de hierro forman películas de hierro-cianuro y los minerales de cobre, películas de cobre-cianuro [29].

La mineralogía del mineral también puede provocar la formación de películas de óxido o sulfato. Estas pueden romperse mediante lavados ácidos o con cianuro diluido [29].

Alternativamente, la formación de estas películas puede prevenirse por completo mediante la destrucción selectiva de los minerales responsables de su formación [29].

Una disminución en la velocidad de lixiviación puede ocurrir debido a la pasivación de la superficie del oro por mecanismos distintos a la formación de películas. Experimentos de van Deventer et al. (1990) [30] han demostrado que se produce una disminución en la velocidad de disolución del oro cuando se colocan electrodos de oro y galena en recipientes separados conectados por un puente salino. Esto se atribuyó a interacciones galvánicas, que se analizan a continuación.

2.2.3. Interacciones galvánicas

El oro puede estar en contacto con diversos minerales conductores en una mena, como pirita, calcopirita, galena, pirrotita, arsenopirita, hematita, esfalrita y otros sulfuros.

Cuando el oro entra en contacto con estos minerales conductores, pueden surgir interacciones galvánicas debido a sus diferentes reactividades electroquímicas. Esto podría resultar en la pasivación de la superficie del oro debido a un aumento en la corriente catódica [29].

Paul (1984) [31] demostró que, cuando el oro entraba en contacto con la pirita, la corriente pico para la oxidación del oro era menor que la de la reducción de oxígeno en la pirita. Por lo tanto, el oxígeno se reducía en la pirita, pasivando eficazmente la superficie del oro. Este estudio se realizó utilizando discos rotatorios y electrodos en soluciones claras.

Lorenzen y van Deventer (1992) [29] demostraron que las interacciones galvánicas eran de interés no solo en soluciones claras, sino también en el procesamiento de minerales. Se demostró que la calcopirita, la pirita y la pirrotita causaban la mayor disminución en la velocidad de lixiviación al entrar en contacto con el oro.

En el caso de la pirita, la reducción de oxígeno se produjo en la superficie del mineral. Dado que la magnitud de la reducción de oxígeno en la pirita superó la de la oxidación del oro en la región catódica, donde se produce la pasivación del oro, la lixiviación del oro se retrasó considerablemente.

van Deventer et al (1990) [30] demostraron la pasivación del oro en contacto con cobre puro y calcopirita, junto con otros minerales conductores.

2.2.4. Factores que afectan la disolución del oro

De las variables que afectan la cianuración, la disolución del oro depende en mayor medida de la concentración de cianuro y oxígeno, el pH, la velocidad de agitación y la presencia de componentes interferentes. Estas interferencias pueden deberse a la mineralogía del mineral o al agua de proceso utilizada para crear el lodo.

Dado que la lixiviación del oro se controla mediante la difusión de reactivos a través de una capa límite que rodea la partícula, la temperatura no es un factor muy importante en la lixiviación del oro. Sin embargo, la temperatura sí aumenta la cinética de la disolución del oro debido al aumento de la actividad y las velocidades de difusión.

Esta mejora se limita a una temperatura de 85 °C, por encima de la cual la disminución de la solubilidad del oxígeno provoca una disminución de la velocidad de extracción [13].

Generalmente, el aumento de la velocidad de disolución del oro a altas temperaturas no justifica el uso de temperaturas superiores a la ambiente, ya que la mejora es demasiado pequeña para obtener un beneficio real del tratamiento de minerales de baja ley.

Sin embargo, el pH es uno de los factores más importantes a considerar en la lixiviación de oro. La cal se utiliza con mayor frecuencia en los molinos de oro para mantener el pH por encima de 9 para la cianuración. Esto se debe a que el exceso de cianuro se pierde por hidrólisis por debajo de este pH, ya que el pKa del HCN es de 9,2 en agua pura [14].

La mayoría de las plantas operan a pH superiores a 9 y hasta 11, dependiendo de la mineralogía del mineral y la naturaleza del agua de proceso [14].

Esto limita la pérdida de cianuro por hidrólisis y maximiza la fuerza impulsora para la disolución del oro, ya que la diferencia de potencial entre la oxidación del oro y la reducción de oxígeno se maximiza a pH 9-9,5 [13].

A pH superiores a 11, la cal puede disminuir la cinética de la cianuración debido a la formación de películas pasivantes en la superficie del oro [5].

Las características de las partículas influyen tanto en la cinética como en la magnitud de la lixiviación del oro. El tamaño, la forma y la porosidad de las partículas controlan la superficie disponible para la reacción con los reactivos de lixiviación, pero es difícil cuantificar la naturaleza de las partículas de oro sin el uso de microsonda o análisis SEM.

Sin embargo, Guzman et al. (1994) [15] desarrollaron un método para determinar la distribución del tamaño de un sistema de partículas de oro a partir de las curvas de lixiviación del mineral.

Wen et al. (1996) [32] desarrollaron un modelo matemático basado en la exposición del mineral que permitía predecir el tamaño de grano de las partículas de oro.

Otro factor importante en la disolución del oro es el nivel de mezcla. El grado de agitación utilizado en una planta es un equilibrio entre los requerimientos energéticos de una mayor mezcla y el deseo de aumentar la velocidad de disolución del oro.

Esta velocidad puede mejorarse mediante una mayor agitación, ya que el grado de mezcla controla el espesor de la capa límite hidrodinámica. Esto, junto con la concentración de las especies difusoras, controla la difusión de los reactivos a la superficie del oro.

En plantas en funcionamiento, la agitación puede ser mecánica o mediante la inyección de aire u oxígeno a través del lodo. El oxidante más económico utilizado para la cianuración es el aire comprimido, aunque si la demanda de oxígeno es mayor, se puede utilizar oxígeno puro.

En la práctica, es más fácil mantener un nivel alto de cianuro que una alta concentración de oxígeno disuelto debido a la baja solubilidad del oxígeno en agua en condiciones atmosféricas [13].

Por lo tanto, la mayoría de los molinos de oro operan con niveles de oxígeno donde la disolución depende de la concentración de oxígeno disuelto. Sin embargo, en

presencia de minerales que consumen oxígeno, la menor disponibilidad de oxígeno puede reducir considerablemente la velocidad de lixiviación del oro [14].

El agua salina también puede reducir la concentración de oxígeno en solución debido a su menor solubilidad. En Australia Occidental, no son infrecuentes los niveles de salinidad de 200 000 mg/L de sólidos disueltos totales [14].

La Brooy (1994) [14] demostró una disminución de la tasa de lixiviación en presencia de sólidos disueltos debido a la menor solubilidad del oxígeno. También se demostró que el agua salina reduce la concentración de cianuro libre en solución, ya que las soluciones altamente salinas reducen el pKa del cianuro.

El efecto de la baja solubilidad del oxígeno se puede superar hasta cierto punto mediante el uso de un sistema de burbujeo más eficiente para lograr una absorción de oxígeno más eficiente [33].

El efecto del consumo no deseado de oxígeno también puede superarse mediante el uso de preaireación [14]. El potencial para el uso de estos tratamientos significa que es importante comprender cuánto oxígeno consumirá un mineral antes de lixiviarlo.

Jara y Bustos (1992) [19] desarrollaron un procedimiento de prueba para cuantificar el consumo de oxígeno de minerales no refractarios. Kondos et al (1996) [26] mostraron la aplicación de un método diferente para determinar el requerimiento de oxígeno de los minerales sulfurosos.

El uso de oxidantes además del oxígeno ha recibido cierta atención en la literatura. El peróxido de hidrógeno es uno de esos oxidantes que se ha encontrado que proporciona una concentración mucho mayor de oxígeno en solución.

Nugent et al (1991) [18] demostraron la mejora en la cinética de disolución de oro y la disminución del consumo de cianuro cuando se utilizó peróxido de hidrógeno. El consumo de cianuro disminuyó ya que se produjo una menor extracción de HCN de la solución que cuando se utilizó oxígeno.

Sin embargo, Kameda (1949) [4] demostró que Si bien las altas concentraciones de peróxido de hidrógeno aumentaron la velocidad de disolución, si la concentración era demasiado alta, la disolución cesó por completo debido a la oxidación del cianuro por el peróxido.

Habashi (2005) [6] también afirmó que las altas concentraciones de peróxido de hidrógeno pueden disminuir la velocidad de disolución debido a la pasivación de

la superficie del oro. Guzman et al. (1999) [15] realizaron un estudio exhaustivo sobre el uso del peróxido de hidrógeno mediante mediciones de potencial y voltamperometría. Se demostró que, a bajas temperaturas de lixiviación, la lixiviación del oro por peróxido de hidrógeno se controlaba mediante una reacción química.

Sin embargo, por encima de los 45 °C, se observó que la reacción se controlaba mediante la difusión a la superficie del oro. La mineralogía del mineral también tiene un fuerte efecto en la lixiviación del oro.

III. RESULTADOS

3.1. Efecto de los complejos metálicos-cianurados

La cianuración de minerales de cobre y oro es un problema complejo debido a la fácil formación de complejos de cianuro de cobre durante la lixiviación de oro.

Además, la especiación de otros cianuros metálicos en las lechadas de lixiviación y su interacción no se han investigado exhaustivamente. Este tema es fundamental para las minas de oro, ya que los minerales oxidados de fácil procesamiento se han agotado.

El efecto de los complejos metálicos-cianurados, aparte del cobre, no se ha reportado previamente en la literatura en relación con la lixiviación de oro. También ha existido cierto debate sobre el papel de los complejos de cobre-cianuro en la lixiviación de oro.

El objetivo de este capítulo es examinar el efecto de los complejos metálicos-cianurados en la lixiviación de oro de los minerales de óxido y sulfuro, centrándose en el concentrado de cobre, que fue el mineral más refractario estudiado.

3.1.1. Cianuración

Las implicaciones de la lixiviación de oro por disociación de complejos de cianuro metálico son de gran interés para el procesamiento de ciertos minerales refractarios o minerales de cobre y oro. En muchos casos, estos minerales se consideran refractarios debido al consumo excesivo de cianuro.

Si este consumo se debe principalmente a la formación de cianuro de cobre y otras especies de cianuro metálico, que pueden lixiviar oro, entonces el mineral podría tratarse con una ligera variación del proceso CIP.

El nivel de cianuro "libre" podría mantenerse mucho más bajo que el nivel convencionalmente aceptado para aprovechar la acción de lixiviación de las diferentes especies de cianuro metálico.

Solo sería necesario añadir un exceso de cianuro al inicio del circuito de adsorción de carbón para limitar la adsorción de especies divalentes de cianuro de cobre en la superficie del carbón.

En soluciones bien oxigenadas, todo el cianuro que no se pierde por hidrólisis, oxidación o reacción con azufre podría utilizarse indirectamente para la lixiviación de oro, siempre que se disponga de un método de reciclaje adecuado para las especies de cianuro metálico no adsorbidas.

Sin embargo, el uso de niveles más bajos de cianuro en tanques de lixiviación no es donde se obtienen los mayores beneficios de la lixiviación con complejos de cianuro metálico. En la lixiviación en pilas, se podría lograr una eficiencia de cianuro mucho mayor pasando el cianuro a través de la pila y luego reciclando esta solución a través de ella para aumentar el contenido de oro mediante la disociación del cianuro de cobre y el oro.

De igual manera, los relaves estériles de la solución CIP podrían reciclarse a través del circuito o pasarse por una lixiviación en pilas para aprovechar el cianuro presente en el cobre y otras especies metálicas para la lixiviación de oro.

Se caracteriza la lixiviación con cianuro del concentrado de cobre en diversas concentraciones de cianuro. Debido al elevado consumo de cianuro que mostró este mineral, se pudo observar y estudiar el papel de los complejos metal-cianuro en la lixiviación de oro.

A continuación, se examina el papel del cianuro de cobre en la lixiviación de oro para todos los minerales investigados en esta tesis.

3.2. Lixiviación con cianuro del concentrado de cobre

La calcopirita es uno de los minerales de cobre menos solubles, ya que solo el 5,6 % del cobre total se disuelve en una solución de 100 ppm de NaCN a temperatura ambiente [13].

Dado que la concentración de calcopirita del concentrado de cobre utilizado fue del 46,7 % en peso, es evidente que una gran cantidad de cobre estaría en solución en condiciones convencionales de cianuro.

Para el concentrado de cobre, se investigó la solubilidad del cobre presente en forma de calcopirita poniendo el mineral en contacto con cianuro a diferentes niveles. El nivel de cobre y azufre en solución en un periodo de 24 horas se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1 Disolución de Cu y S a 24 horas de lixiviación del concentrado de Cu

Concentración inicial de cianuro (ppm)	Concentración de Cobre (ppm)	Concentración de azufre (ppm)
0	0.14	980
200	69	271
500	58	290
1000	104	775
2000	1000	1924
10000	5590	3311
40000	20490	10057

Como era de esperar, el nivel de cobre en solución aumenta con el aumento de la concentración de cianuro, por lo que la disolución de calcopirita depende en gran medida de la concentración de cianuro.

A concentraciones más altas de cianuro, existe una relación casi lineal entre la concentración inicial de cianuro libre y el nivel de cobre en solución después de 24 horas.

Existe una pequeña discrepancia a concentraciones más bajas de cianuro, pero estos resultados no son una buena indicación de la cantidad total de cobre en solución.

Esto se debió a la precipitación de especies de cobre que se produjo a medida que avanzaba el experimento. Las curvas cinéticas del comportamiento del cobre en solución, después de lixiviar el mineral con cianuro, muestran que la cinética de la disolución del cobre es extremadamente rápida.

El cobre es complejado por el cianuro casi inmediatamente, y luego el cobre en solución disminuye con el tiempo, a medida que ocurre la precipitación de especies de cobre.

Las curvas cinéticas para la disolución de oro, cobre, hierro y plata se muestran en las Figuras 2 a 4 para el experimento realizado con una concentración inicial de cianuro libre de 10000 ppm.

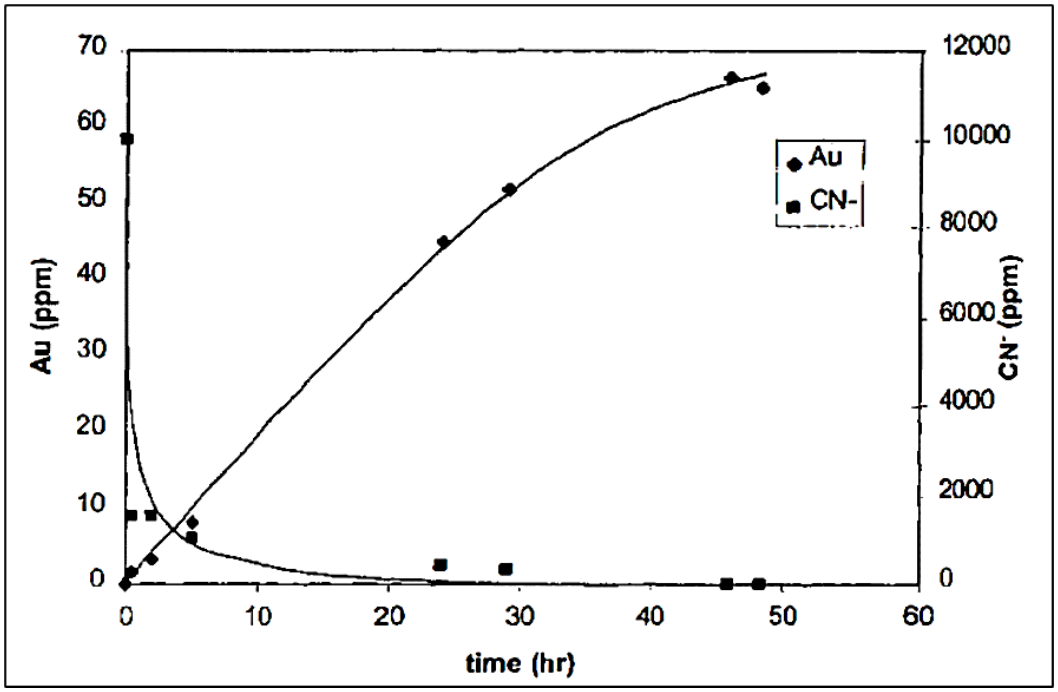

Fig. 2 Lixiviación de oro y consumo de cianuro para concentrado de Cu a una concentración inicial de cianuro libre de 10000 ppm

La Figura 2 muestra una tendencia interesante en la extracción de oro, con una extracción casi lineal durante las primeras 30 horas. El cianuro se consume muy rápidamente al principio, y el análisis de la Figura 3 muestra que esto se debe a los altísimos niveles de cobre en solución.

Esta figura muestra que el cobre entra en la solución muy rápidamente, siendo su disolución, en términos relativos, mucho más rápida que la del oro. El hierro también se lixivia rápidamente a medida que se disuelven la pirita y la calcopirita lábiles.

El cobre, el hierro y la plata (Figuras 1 y 2) muestran un máximo con un tiempo de lixiviación de 30 minutos, que corresponde a la primera muestra cinética tomada. Después de este período, las concentraciones de cobre, hierro y plata comienzan a disminuir, lo que indica que el metal se está precipitando en alguna forma.

Tanto el cobre como la plata siguen una tendencia casi lineal, mientras que el hierro precipita muy rápidamente. El examen de las constantes de estabilidad [24] en la Tabla 2 muestra que el aurocianuro es uno de los complejos de metalciano más estables.

Tabla 2 Constantes de estabilidad para especies de cianuro metálico

Especies	**Estabilidad (log β)**	**Especies**	**Estabilidad (log β)**
$Au(CN)_2^-$	39.3	$Fe(CN)_6^{4-}$	35.4
$Ag(CN)_2^-$	20.48	$Fe(CN)_6^{3-}$	43.6
$Cu(CN)_2^-$	16.26	$Ni(CN)_4^{2-}$	30.22
$Cu(CN)_3^{2-}$	21.66	$Zn(CN)_4^{2-}$	19.62
$Cu(CN)_4^{3-}$	23.1		

Tanto el hierro(II) como el hierro(III) también forman complejos fuertes, siendo el complejo de hierro(II) ligeramente más débil que el cianuro de oro. Dado que el potencial redox en solución siempre estuvo por debajo de 300 mV (vs SHE) para los resultados experimentales reportados en este capítulo, se esperaría que el complejo de hierro(II) estuviera presente en solución [34].

El cobre forma una gama de complejos de cianuro, desde el insoluble CuCN hasta los solubles di-, tri- y tetra-cianocomplejos. Debido a que la estabilidad de estas especies es similar, todos estos complejos están presentes en cierta medida en solución, siendo el complejo predominante determinado por la concentración de cianuro libre y fuertemente dependiente del pH [35].

El níquel forma un complejo de cianuro fuerte en el estado de oxidación +2, mientras que el zinc forma sólo un complejo de cianuro débil.

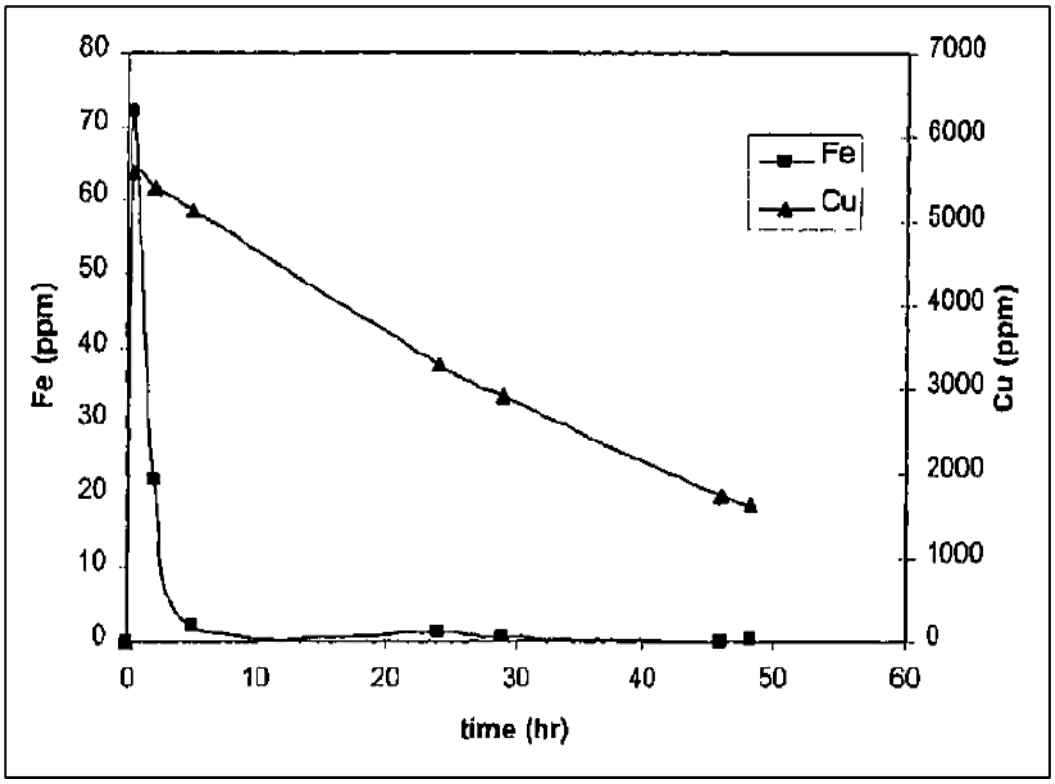

Fig. 3 Cinética de lixiviación y precipitación de cobre y hierro para el concentrado de cobre a una concentración inicial de cianuro de 10000 ppm

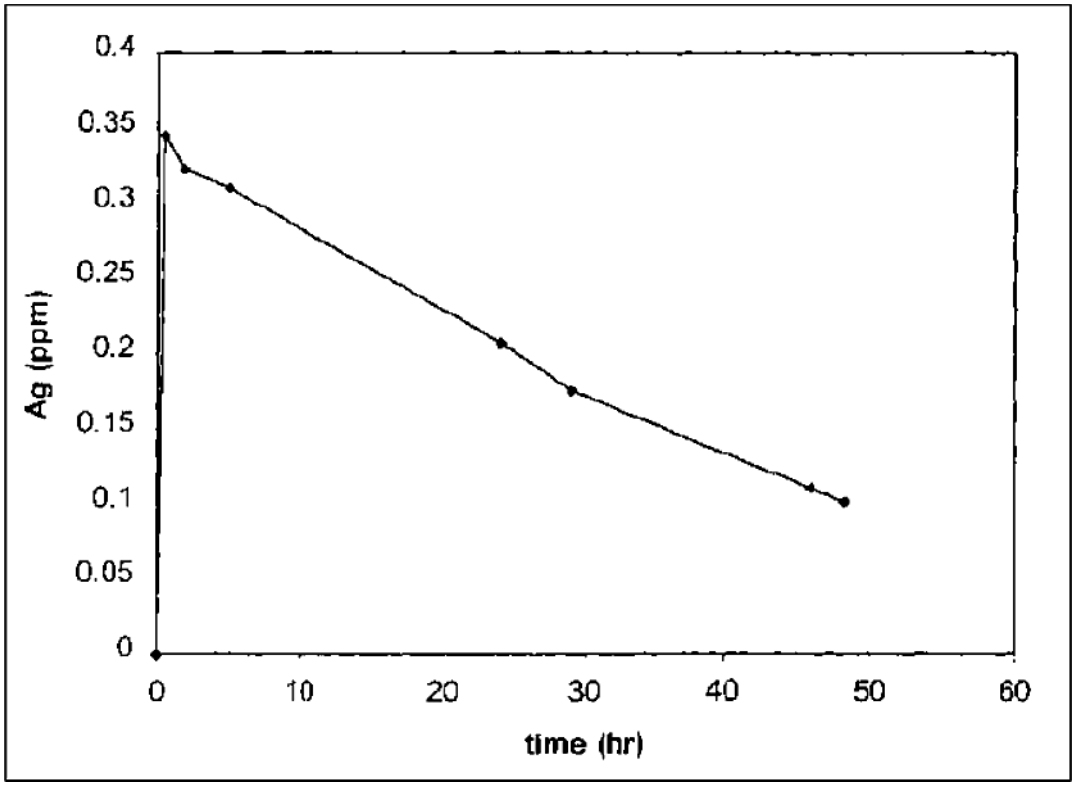

Fig. 4 Cinética de lixiviación y precipitación de plata para el concentrado de cobre a una concentración inicial de cianuro de 10000 ppm

El concentrado de cobre también se lixivió a una concentración inicial de cianuro libre de 2000 ppm. La lixiviación continuó durante 48 horas. En este experimento, además de Au, Ag, Fe y Cu, también se determinó la concentración de Ni y Zn en solución para dilucidar qué papel, si lo hay, desempeñan estas especies en la cianuración del oro.

Los resultados se dan en las Figuras 5 y 6. En la Figura 5, se puede ver que la lixiviación del oro sigue una tendencia casi lineal, con todo el cianuro consumido inmediatamente.

La Figura 5 muestra que la mayoría de este cianuro se utilizó para formar complejos de cobre-cianuro. También se observaron complejos de hierro, níquel y zinc en solución.

A diferencia de la Figura 3, no se detectó plata en solución, muy probablemente porque no había suficiente cianuro para formar este complejo débil, o cualquier cianuro de plata que se formó se precipitó rápidamente.

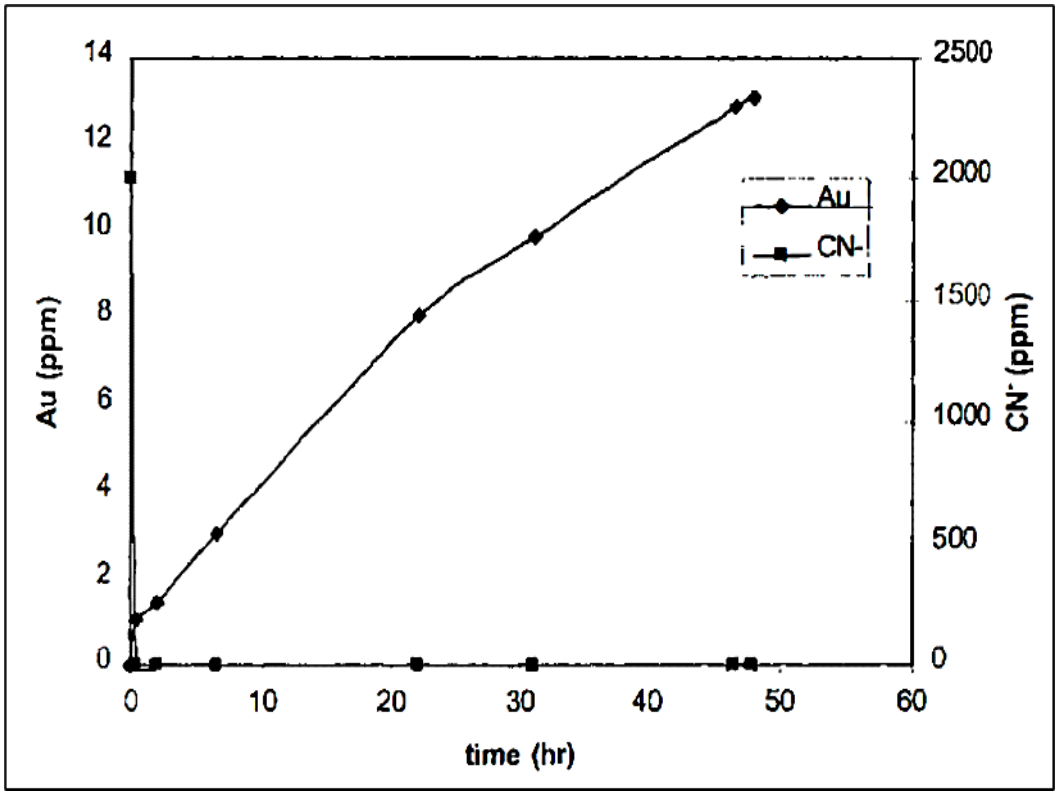

Fig. 5 Consumo de cianuro y extracción de oro del concentrado de cobre a una concentración inicial de cianuro libre de 2000 ppm

De los resultados de las Figuras 1 a 5, parece que los complejos de cianuro de cobre, hierro, níquel, zinc y plata precipitan, se disocian en solución y participan de alguna manera en la reacción de lixiviación del oro.

El concentrado de cobre se lixivió a la baja concentración inicial de cianuro libre de 500 ppm para investigar este fenómeno con más detalle. Los resultados se muestran en las Figuras 6 y 7.

Nuevamente, se obtuvo una extracción lineal de oro a medida que el oro se separaba del mineral. Esto ocurrió a pesar de que la concentración de cianuro libre fue cero durante el experimento. Por lo tanto, es evidente que la extracción de oro puede continuar en ausencia de cianuro libre.

De la Figura 7 se puede observar que las especies metálicas Cu, Ag, Ni y Zn se lixivian inicialmente rápidamente, seguidas de una disminución de la concentración en solución con el tiempo. No se observó hierro en solución.

Claramente, las especies de cianuro de níquel y zinc también contribuyen a la lixiviación del oro. El azufre es el único elemento que no sigue esta tendencia, ya que se observó un aumento en su concentración durante las 24 horas del experimento.

Esto indica que la matriz de calcopirita continúa descomponiéndose a medida que continúan las demás reacciones.

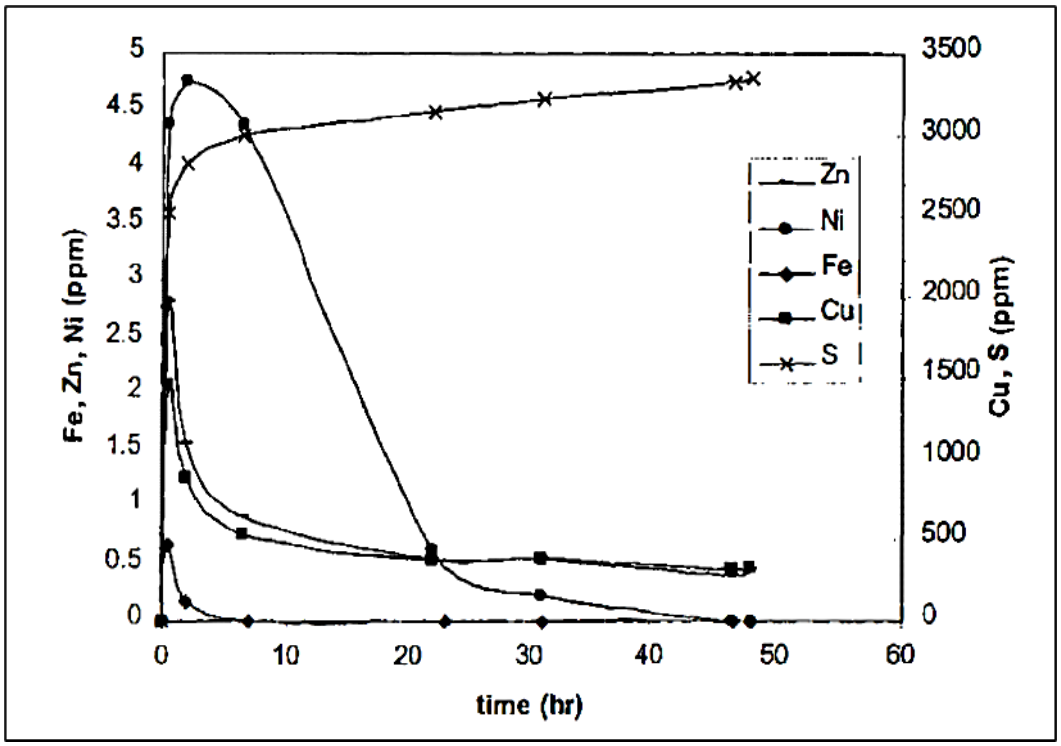

Fig. 6 Comportamiento de las especies de cianuro metálico cuando el concentrado de cobre se lixivió a una concentración inicial de cianuro libre de 2000 ppm

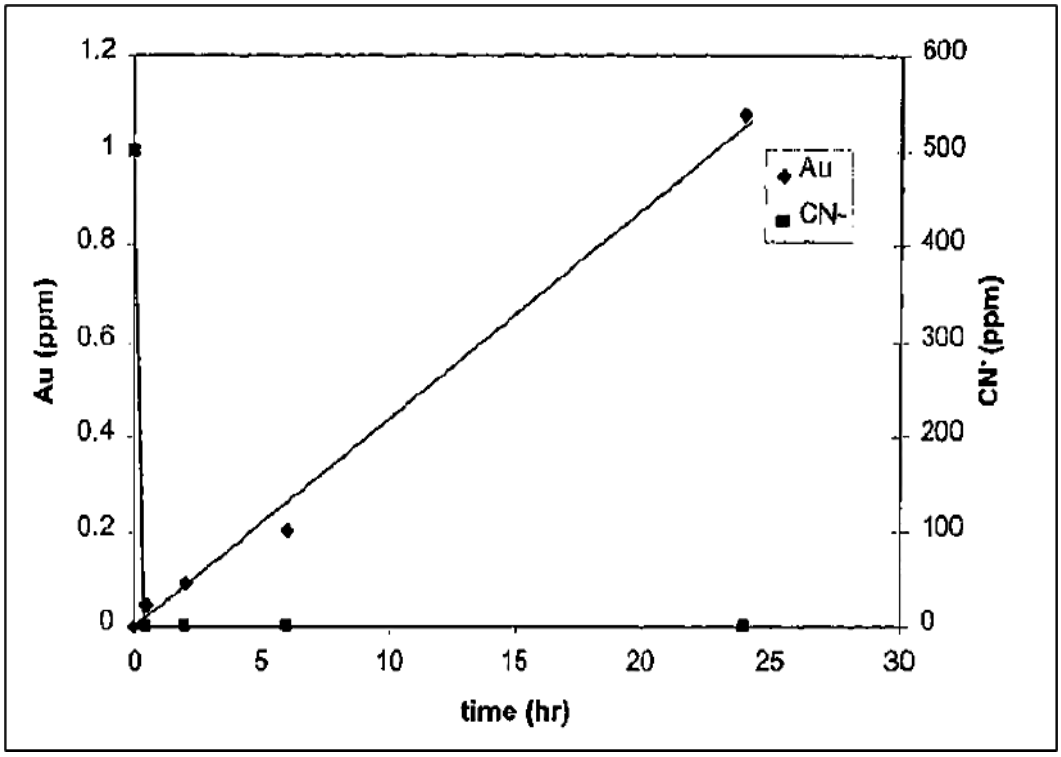

Fig. 7 Lixiviación de oro y consumo de cianuro a una concentración inicial de cianuro libre de 500 ppm

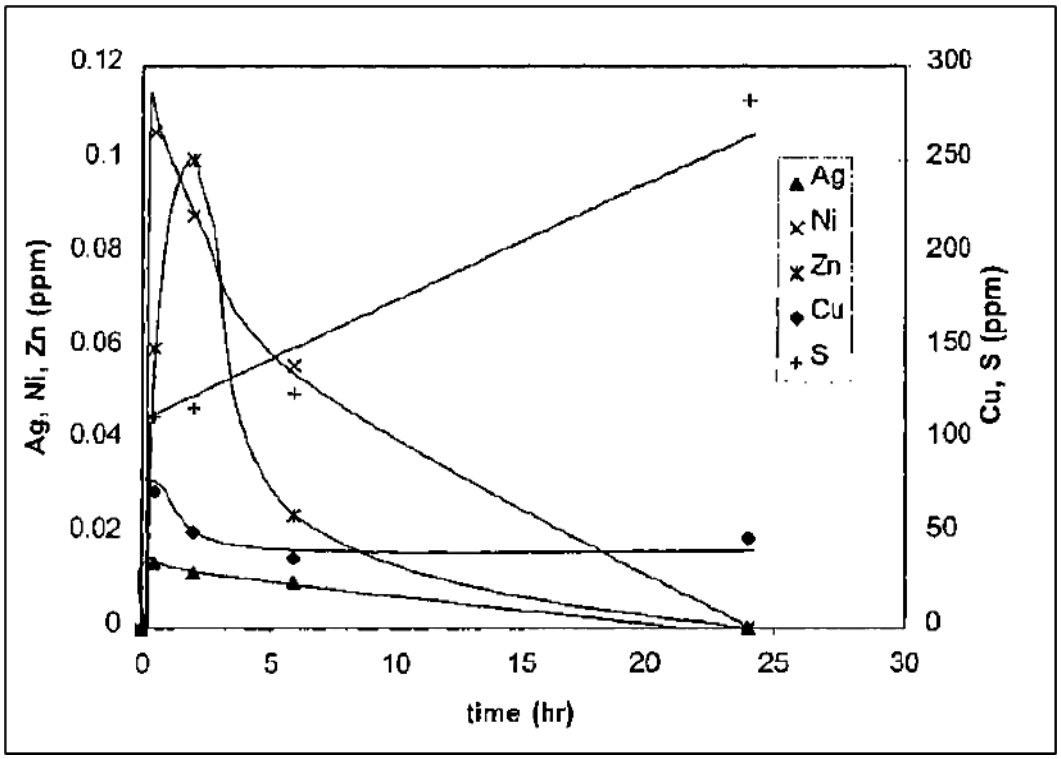

Fig. 8 Comportamiento de diversas especies durante la lixiviación a una concentración inicial de cianuro libre de 500 ppm

El contenido de azufre del lixiviado tras la lixiviación del concentrado de cobre a diferentes concentraciones de cianuro se muestra en la Tabla 3. Dicha tabla mostró una tendencia según la cual un aumento en la concentración de cianuro resultó en un aumento en el contenido de azufre en solución.

Por lo tanto, es evidente que un aumento en la concentración de cianuro incrementa la fuerza impulsora de la descomposición de la calcopirita para formar cianuros de cobre y hierro. El azufre elemental es uno de los subproductos de la descomposición de la calcopirita [6].

Se han observado aglomeraciones de azufre elemental en soluciones filtradas antes del análisis ICP. Este azufre es termodinámicamente estable como sulfato en las condiciones utilizadas para la cianuración [34], pero su oxidación a sulfato es muy lenta en la práctica.

Por lo tanto, este azufre se encuentra en forma de azufre elemental o en un estado de oxidación más bajo que el sulfato, como el tiosulfato. La

discrepancia observada en los resultados a bajas concentraciones de cianuro probablemente se deba a la precipitación de azufre elemental antes del análisis.

El azufre en solución sería responsable de parte del consumo de cianuro, debido a la formación de tiocianato, que se forma fácilmente en soluciones de cianuro. El tiocianato puede formarse mediante diversas reacciones con azufre elemental o azufre oxigenado.

Cuando se disponía de suficiente cianuro, la precipitación de complejos metal-cianuro era mucho más limitada.

Las figuras 8 y 9 muestran las curvas de lixiviación generadas cuando el concentrado de cobre se lixivió a la alta concentración inicial de cianuro libre de 40000 ppm.

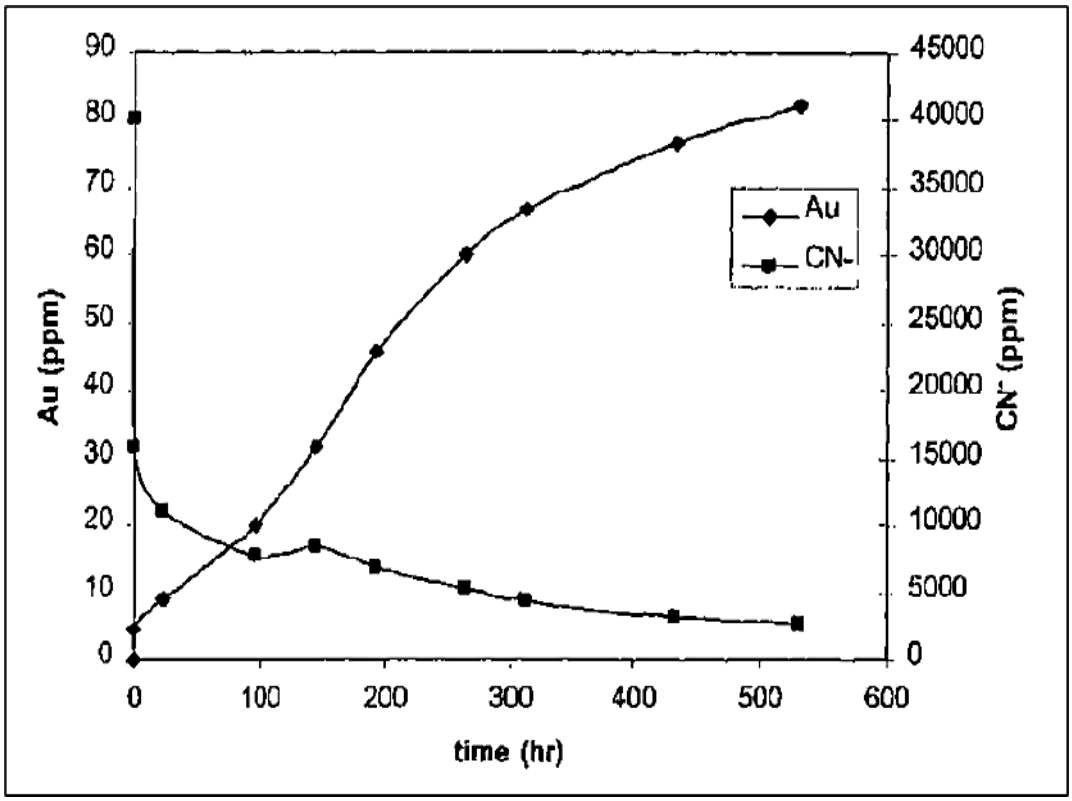

Fig. 9 Consumo de cianuro y lixiviación de oro del concentrado de cobre a una concentración inicial de cianuro libre de 40000 ppm

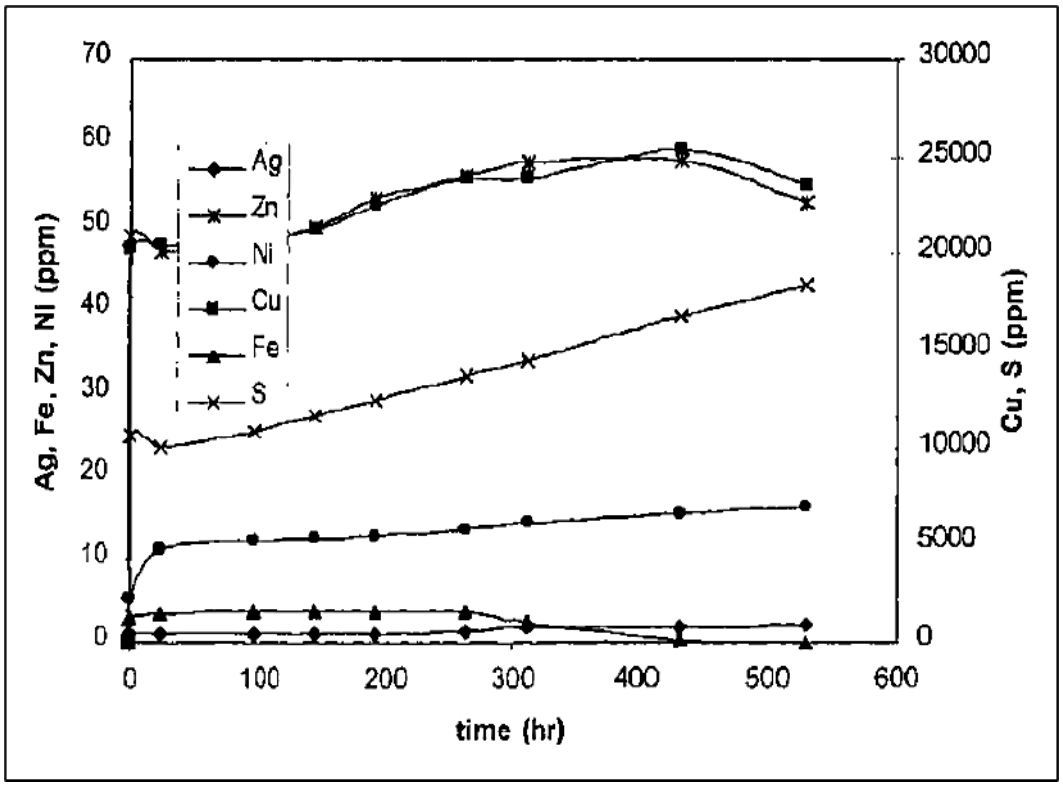

Fig. 10 Comportamiento de las especies de cianuro metálico cuando el concentrado de cobre se lixivió a una concentración inicial de cianuro libre de 40000 ppm

La lixiviación se prolongó durante 22 días, tras lo cual la reacción de lixiviación de alta pureza se acercó al equilibrio. En la Figura 10 se puede observar que no se consumió todo el cianuro y que, al concluir el experimento, aún quedaba cianuro disponible para la reacción.

Sin embargo, debido a la altísima concentración de cobre en solución, del orden de 25 g/l, una gran cantidad del cianuro libre reportado en la titulación probablemente se debió al cuarto ligando débilmente unido del complejo $Cu(CN)_4^{3-}$.

Esta deficiencia de cianuro libre se vio respaldada por la precipitación de hierro después de 300 horas, como se muestra en la Figura 11, y la precipitación limitada de zinc y cobre después de este tiempo.

Esto demuestra claramente que se requieren condiciones deficientes de cianuro antes de que se observe la precipitación de especies de cianuro metálico.

Estos resultados muestran la importancia y la complejidad de la especiación química en una solución de lixiviación. Es evidente que puede ocurrir un gran número de interacciones entre los diferentes iones metálicos y las especies de cianuro, las cuales dependerán del pH, la concentración de cianuro y la concentración de la especie metálica.

3.3. Efecto del cobre

De las Figuras 5 y 7, se puede observar que el papel de la disociación de los complejos de cianuro de plata, níquel o zinc será mucho menor que el del cobre, ya que la concentración de cobre en solución es mucho mayor y, por lo tanto, une más cianuro, que potencialmente puede utilizarse para la lixiviación de oro.

Para la lixiviación de oro en condiciones de cero cianuro libre de una mena, es probable que la reacción pueda proceder de dos maneras al considerar el efecto del cobre.

La reacción más simple que puede explicar los resultados es la disociación del cianuro de los complejos de cianuro de cobre, probablemente el cuarto ligando débilmente unido en el complejo $Cu(CN)_4^{3-}$.

El cianuro disponible puede entonces usarse para lixiviar el oro del mineral. La reacción de disociación podría escribirse como:

$$Cu(CN)_4^{3-} \leftrightarrow Cu(CN)_3^{2-} + CN^-$$

$$\Delta G°_r = 2.24 \text{ kJ/mol}$$

La disociación del cianuro de tri o di cobre es menos probable debido a la energía libre de reacción más fuertemente positiva, como se muestra en las Ecuaciones siguientes.

$$Cu(CN)_4^{2-} \leftrightarrow Cu(CN)_2^- + CN^-$$

$$\Delta G°_r = 19.24 \text{ kJ/mol}$$

$Cu(CN)_2^- \leftrightarrow Cu(CN) + CN^-$

$\Delta G°_r = 20.29$ kJ/mol

Se ha descubierto que la especiación del cobre depende en gran medida del pH [35].

Es probable que siempre haya algo de cianógeno de tetracobre presente a un pH de 10,5, y es posible que la reacción de disociación continúe principalmente hasta que la concentración de cianuro sea demasiado baja para permitir una mayor disociación de los complejos de cobre.

Posteriormente, se producirá la precipitación de las especies de cobre, liberando así cianuro. Estas reacciones, que explican la lixiviación del oro a través de la precipitación del cobre, se detallan a continuación.

Dado que se requiere oxígeno para que la lixiviación del oro continúe en condiciones de cero cianuro libre [36], se puede construir un mecanismo de reacción mediante el cual la disociación de las especies de cianuro de cobre reemplaza al cianuro libre en la ecuación de Elsner, como lo sugirió inicialmente [37]. Las reacciones posibles son:

$2Au + 4CN^- + ½O_2 + H_2O \leftrightarrow 2Au(CN)_2^- + 2OH^-$

$\Delta G_r° = -177.56$ kJ/mol

$2Au + 4Cu(CN)_4^{3-} + ½O_2 + H_2O \leftrightarrow 2Au(CN)_2^- + 2OH^- + 4Cu(CN)_3^{2-}$

$\Delta G_r° = -164.58$ kJ/mol

$2Au + 4Cu(CN)_3^{2-} + ½O_2 + H_2O \leftrightarrow 2Au(CN)_2^- + 2OH^- + 4Cu(CN)_2^-$

$\Delta G_r° = -97.66$ kJ/mol

$2Au + 4Cu(CN)_2^- + ½O_2 + H_2O \leftrightarrow 2Au(CN)_2^- + 2OH^- + 4CuCN$

$\Delta G_r° = -99.34$ kJ/mol

$2Au + 2Cu(CN)_2^- + ½O_2 + H_2O \leftrightarrow 2Au(CN)_2^- + 2OH^- + 2Cu^+$

$\Delta G_r° = 71.57$ kJ/mol

$$2Au + 2Cu(CN)_2^- + O_2 + 2H_2O \leftrightarrow 2Au(CN)_2^- + 2Cu(OH)_2$$

$$\Delta G_r^\circ = -204.42 \text{ kJ/mol}$$

Las energías libres dadas en las ecuaciones ecuaciones no concuerdan con las proporcionadas por Vukcevic (1997) [37].

No se hizo referencia a dicho trabajo, por lo que no quedó claro cómo se obtuvieron las energías libres en dicho artículo, pero es posible que se hayan calculado a partir de cálculos termodinámicos realizados por el autor.

Las energías libres de formación utilizadas para los cálculos de energía libre dados anteriormente se muestran en la Tabla 3 [38].

Tabla 3 Energías libres de formación de especies relevantes para la lixiviación de oro

Complejo	**ΔG_r° (kJ/mol)**	**Complejo**	**ΔG_r° (kJ/mol)**
$Cu(CN)_4^{3-}$	566.51	Ni^{2+}	-45.61
$Cu(CN)_4^{2-}$	403.76	$Fe(CN)_6^{4-}$	694.92
$Cu(CN)_2^-$	257.73	Fe^{2+}	-78.87
CuCN	111.29	$Zn(CN)_4^{2-}$	403.30
Cu^+	50.30	Zn^{2+}	-147.03
$Cu(OH)_2$	-359.50	H_2O	-237.18
$Au(CN)_2^-$	286.00	$O_{2(aq)}$	16.32
AgCN	156.90	OH^-	-157.30
$Ag(CN)_2^-$	305.43	CN^-	166.00
$Ni(CN)_4^{2-}$	489.90		

Es importante señalar que los valores utilizados para las energías libres de formación se refieren a condiciones estándar, lo que significa que los reactivos están en concentraciones de 1 mol/L a 25 °C.

Por lo tanto, los cálculos no proporcionan valores precisos de energía libre de reacción para el sistema de lixiviación, sino más bien una indicación de la probabilidad de que la reacción continúe.

De las ecuaciones anteriores se desprende claramente que es posible la disociación de complejos de cianuro de cobre para formar complejos de cianuro de cobre con menos ligandos, lo que ayuda a la lixiviación del oro.

Curiosamente, la disociación de $Cu(CN)_2^-$ a Cu^+ informa una energía libre de reacción positiva, por lo que parece que esta reacción no es probable, pero la formación inmediata de hidróxido de cobre satisface el requisito de que la energía libre de formación sea negativa, como se muestra en la siguiente ecuación.

La precipitación de cobre que se observó en las Figuras 2, 5 y 7 también es posible como cianuro de cobre insoluble, como se muestra en la ecuación anterior.

Por lo tanto, es posible que $Cu(OH)_2$ se forme por la reacción de CuCN con oxígeno y agua, liberando así el cianuro final de las especies de cobre. Bajo las condiciones utilizadas en este experimento, con un Eh de 250 mV (vs SHE) y pH de 10.5, este hidróxido de cobre es termodinámicamente la especie con mayor probabilidad de formarse [13] en ausencia de cianuro libre.

Sin embargo, se obtuvo la confirmación de la existencia de CuCN precipitado para el almacenamiento en agua del concentrado de cobre a una concentración inicial de cianuro libre de 40000 ppm.

La Figura 11 es una fotografía SEM de una muestra del concentrado de cobre al final del experimento.



Fig. 11 Fotografía de especies de cianuro de cobre precipitadas de la lixiviación del concentrado de cobre a una concentración inicial de cianuro libre de 40000 ppm

Las estructuras hexagonales largas que se pueden ver son cianuro de cobre precipitado. Esto se confirmó mediante el sistema EDS cuantitativo ISIS, que mostró que las estructuras eran KCuCNx.

El precipitado más probable es que sea CuCN, ya que esta especie es insoluble. El segundo precipitado desde la izquierda parece haberse redisuelto a en cierta medida, lo que sugiere que el CuCN precipitado puede oxidarse a hidróxido de cobre, liberando cianuro.

Se han predicho los posibles productos de precipitación a partir de consideraciones dinámicas. Sería posible identificar estos precipitados directamente si se añadiera un sistema con cianuro de cobre a una lámina de oro y los productos se identificarán mediante análisis de DRX.

Debido a la complejidad del mineral utilizado, es discutible la aplicabilidad de los resultados, principalmente debido a los numerosos fenómenos que compiten entre sí durante los experimentos.

En este caso, el oro puede estar en contacto con minerales galvánicos. Se sabe que la calcopirita y la pirita, fases principales del concentrado de cobre, disminuyen la velocidad de lixiviación al entrar en contacto con el oro.

Por lo tanto, las reacciones anódicas y catódicas son diferentes a las que se obtendrían en soluciones claras, ya que son función de la interacción galvánica entre el oro y el mineral.

La corriente catódica se volvería menos negativa cuando el oro está en contacto con un mineral pasivante, por lo que la corriente de disolución disminuiría, pasivando así la reacción de lixiviación del oro [29].

Este proceso de precipitación de cobre en condiciones de cero cianuro libre, que libera cianuro, es similar a la precipitación de especies metálicas en el tratamiento de relaves para reducir el contenido de cianuro.

A medida que se destruyen el cianuro y los complejos de cianuro metálico, el metal precipita como hidróxido metálico en condiciones alcalinas. Esto presenta algunos paralelismos interesantes con los resultados anteriores,

donde la concentración de cianuro es cero debido a su consumo mediante reacciones secundarias.

Los cianógenos de cobre menos estables se disocian y precipitan, favoreciendo la lixiviación adicional del cianuro de oro, termodinámicamente más estable. Otras especies metálicas también interactúan en la lixiviación del oro.

De las Figuras 2, 3, 5 y 7 se desprende claramente que la precipitación de hierro, níquel, plata y zinc ocurre a medida que avanza la lixiviación del oro. El cianuro libre liberado de estos complejos de cianuro metálico podría utilizarse para la lixiviación del oro. Se realizó un examen del papel de cada una de estas especies de cianuro metálico.

3.3.1. El papel del hierro

A altas concentraciones de cianuro, la Figura 2 muestra la rápida lixiviación del hierro en solución, seguida de una rápida disminución de la concentración de la solución después de aproximadamente media hora.

A bajas concentraciones de cianuro, se observó muy poco o nada de hierro en solución. El hierro en solución probablemente esté presente como resultado de la descomposición oxidativa de la pirita o la calcopirita.

Por lo tanto, el hierro estaría en forma ferrosa y, en presencia de cianuro, formaría predominantemente el complejo $Fe(CN)_6^{4-}$. Este complejo es muy estable y es discutible si se disocia.

Kyle (1997) [39] afirma que, a pesar de su alta estabilidad, el exceso de iones forrosos no desplaza fácilmente el zinc, el cobre, el níquel ni el hierro de sus complejos cianídicos. También afirma que el ferrocianuro es muy estable por debajo de pH 9, pero se descompone por encima de este pH.

En la región de operación de la lixiviación de HCR, a un pH de 10,5 y una E_1 de alrededor de 250 mV (vs SHE), el hidróxido de hierro es el precipitado más probable después de la disociación completa del complejo de ferrocianuro. La reacción puede presentarse como:

$$2Au + 2/3Fe(CN)_6^{4-} + \tfrac{1}{2}O_2 + H_2O \leftrightarrow 2Au(CN)_2^- + 2OH^- + 2/3Fe^{2+}$$

$$\Delta G_r^\circ = -29.44\ kJ/mol$$

Los hierros ferrosos precipitarían entonces como hidróxido. El análisis de la cinética en la Figura 2 muestra que esta precipitación es muy rápida en condiciones de cero cianuro libre.

Zhang & et al. (1997) [40] demostraron mediante cálculos termodinámicos que el hierro y la plata precipitarían de la solución con preferencia a otras especies de cianuro metálico, para formar FeOOH y AgCN.

El cobre precipitaría entonces, seguido finalmente por el oro. Se determinó que el orden exacto de precipitación era función de la oxidación del sulfuro en solución. No se obtuvieron resultados para el níquel ni el zinc.

Los resultados que se presentan aquí confirman experimentalmente que las predicciones termodinámicas de Zhang & et al. (1997) eran correctas. Además del hidróxido de hierro, el hierro también forma ferrocianuros y ferricianuros de metales pesados, que son insolubles o escasamente solubles [39].

Kyle (1997) [39] afirmó que estos complejos solo eran estables a un pH inferior a 9. Sin embargo, durante la cianuración intensiva del concentrado de cobre, a una concentración inicial de cianuro libre de 40 000 ppm, se observó la formación de uno de estos complejos de ferrocianuro insolubles.

En la Figura 12 se muestra la imagen de SEM del $Cu_2F_3(CN)_3G{\cdot}xH_2O$ precipitado de la lixiviación intensiva con cianuro del concentrado de cobre. La estructura cúbica es $Cu_2Fe(CN)_3G{\cdot}xH_2O$. Esto fue confirmado por el sistema EDS cuantitativo ISIS, que muestra que las estructuras cúbicas contienen una relación atómica de Fe:Cu de 1:2.

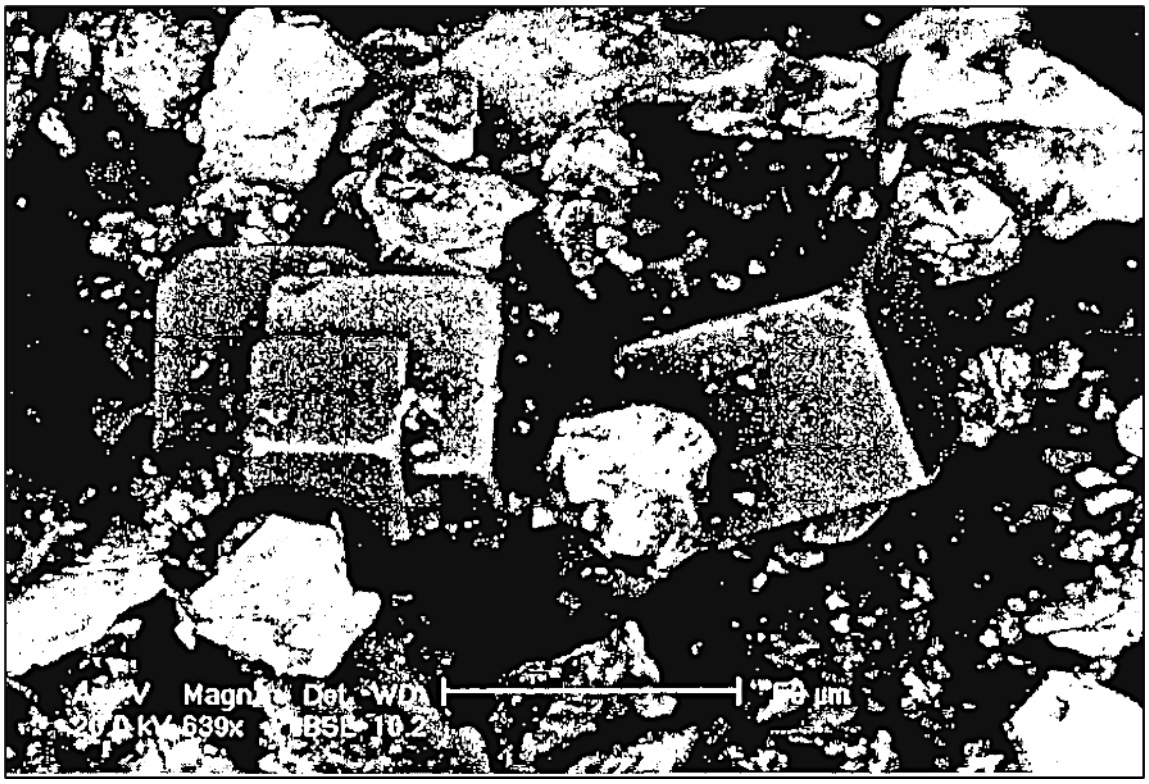

Fig. 12 Fotografía SEM de Cu2Fe(CN)6.xH20 precipitado durante la lixiviación del concentrado de cobre a una concentración inicial de cianuro libre de 40000 ppm

3.3.2. El papel del níquel

El níquel forma un complejo de cianuro fuerte, como se muestra en la Tabla 3 Sin embargo, este complejo sigue siendo cinco órdenes de magnitud menos estable que el complejo de aurocianuro.

Por lo tanto, según las figuras 5 y 7, tras la disolución del níquel, se produce su precipitación. El hidróxido de níquel es el precipitado estable a pH alto [24].

La reacción puede expresarse como:

$$2Au + Ni(CN)_4^{2-} + \tfrac{1}{2}O_2 + H_2O \leftrightarrow 2Au(CN)_2^- + 2OH^- + Ni^{2+}$$

$$\Delta G_r^\circ = -49.09 \text{ kJ/mol}$$

A continuación, se produce la precipitación de iones de níquel en forma de hidróxido, según los datos de Wang & Forssberg (1990) [24].

Si bien la concentración de níquel en la solución de lixiviación es mucho menor que la del cobre, el níquel aún muestra un efecto de lixiviación positivo real sobre el oro, sin verse afectado por la especiación del cobre, debido a que el cianuro de níquel es mucho más estable que el de cobre.

May & Hefter (1991) [35] afirman que la especiación del oro, la plata y el níquel prácticamente no se ve afectada por un exceso considerable de cobre.

3.3.3. El papel de la plata

Como se muestra en la Figura 3, la plata se lixivia inicialmente rápidamente en solución, seguida de una disminución lenta y lineal de su concentración. La plata forma solo un complejo moderadamente fuerte, similar en orden de magnitud a los cianuros de cobre.

El análisis de los datos termodinámicos calculados por Wang y Forssberg (1990) [24] muestra que el producto de precipitación más probable de la reducción de $Ag(CN)_2$ es plata sólida a un pH de 10,5, un potencial de reducción de 250 mV (vs SHE) y concentraciones muy bajas de cianuro.

A potenciales ligeramente superiores, el AgCN precipita junto con la plata. Por lo tanto, las posibles reacciones para la lixiviación de oro asistida por plata en condiciones de cero cianuro libre son:

$$2Au + 2Ag(CN)_2^- + \tfrac{1}{2}O_2 + H_2O \leftrightarrow 2Au(CN)_2^- + 2OH^- + 2Ag$$

$$\Delta G_r^\circ = -124.43 \text{ kJ/mol}$$

$$2Au + 4Ag(CN)_2^- + \tfrac{1}{2}O_2 + H_2O \leftrightarrow 2Au(CN)_2^- + 2OH^- + 4AgCN$$

$$\Delta G_r^\circ = -107.69 \text{ kJ/mol}$$

La reducción completa de plata es ligeramente más favorable que la precipitación de AgCN, lo que confirma que, en las condiciones utilizadas en estos experimentos, la plata sólida es la que precipita con mayor facilidad.

3.3.4. El papel del zinc

El zinc forma solo un complejo cianídico débil y, como se muestra en las Figuras 5 y 7, la precipitación de esta especie es rápida en comparación con otras especies de cianuro metálico.

El zinc forma predominantemente un complejo tetraciano a un pH de 10 [35], pero puede disociarse gradualmente en bajas concentraciones de cianuro o a medida que aumenta la concentración de cianuro.

May & Hefter (1991) [35] también demostraron que el zinc está en importante competencia con el cobre en solución. Por lo tanto, es posible que el zinc en solución se esté precipitando y pasando sus nucleótidos de cianuro a otros metales además del oro.

Sin embargo, el oro forma el complejo más fuerte, por lo que existirá una fuerza impulsora termodinámica para la formación de aurocianuro. La reacción más probable se da en la ecuación correspondiente, con la formación de hidróxido de zinc precipitado, como se indica en el diagrama pe-pH de Wang y Forssberg (1990) [24].

$$2Au + Zn(CN)_4^{2-} + \tfrac{1}{2}O_2 + H_2O \leftrightarrow 2Au(CN)_2^- + 2OH^- + Zn^{2+}$$

$$\Delta G_r^\circ = -63.90 \text{ kJ/mol}$$

Hedley y Tabachnick (1968) [1] afirmaron que la descomposición del cianuro de zinc en soluciones alcalinas daría lugar a la formación de iones zincato, ZnO_2^{2-}, que son solubles y, por lo tanto, se reflejarían en la concentración de la solución.

Claramente, aquí se produce la precipitación de zinc, lo que sugeriría que el hallazgo de Hedley y Tabachnick [1] no puede aplicarse en este caso. Chi et al. (1997) [41] demostraron que los iones zincato solo se forman a un pH superior a 12.

Es evidente que las ecuaciones del zinc mostradas probablemente se desarrollen, seguidas de la precipitación del catión metálico liberado, como hidróxido de hierro, níquel y zinc, o en el caso de la plata, plata sólida o AgCN.

Todas estas reacciones de lixiviación del oro se deben a la mayor estabilidad de las especies de cianuro de oro. En condiciones de cero cianuro libre, como se ha mostrado, la extracción de oro del concentrado de cobre procede de la liberación de cianuro libre de especies de cianuro mineral menos estables o más débilmente unidas.

IV. DISCUSIÓN

4.1. Efecto del cianuro de cobre en la lixiviación de oro

Para investigar más a fondo el efecto de la lixiviación de oro mediante la degradación de complejos de cianuro de cobre, se preparó una solución saturada de cianuro de cobre, utilizando una relación molar de cobre a cianuro de 1:4.

El CuCN no disuelto se filtró y la solución se puso en contacto con el mineral, monitorizando la lixiviación. El contenido inicial total de cianuro fue de 800 ppm.

Los resultados de este experimento, realizado con el concentrado de cobre, se presentan en las Figuras 13 y 14.

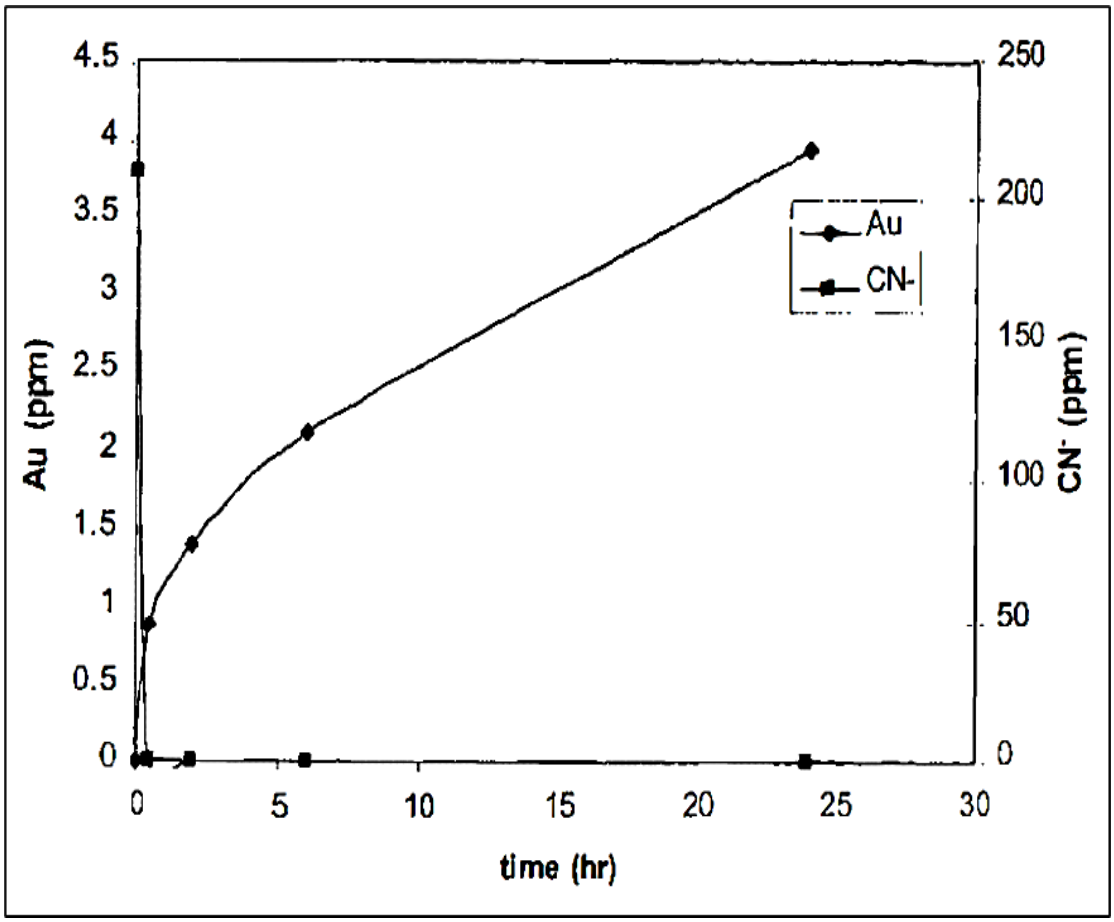

Fig. 13 Lixiviación de oro del concentrado de cobre mediante una solución de $Cu(CN)_4^{3-}$

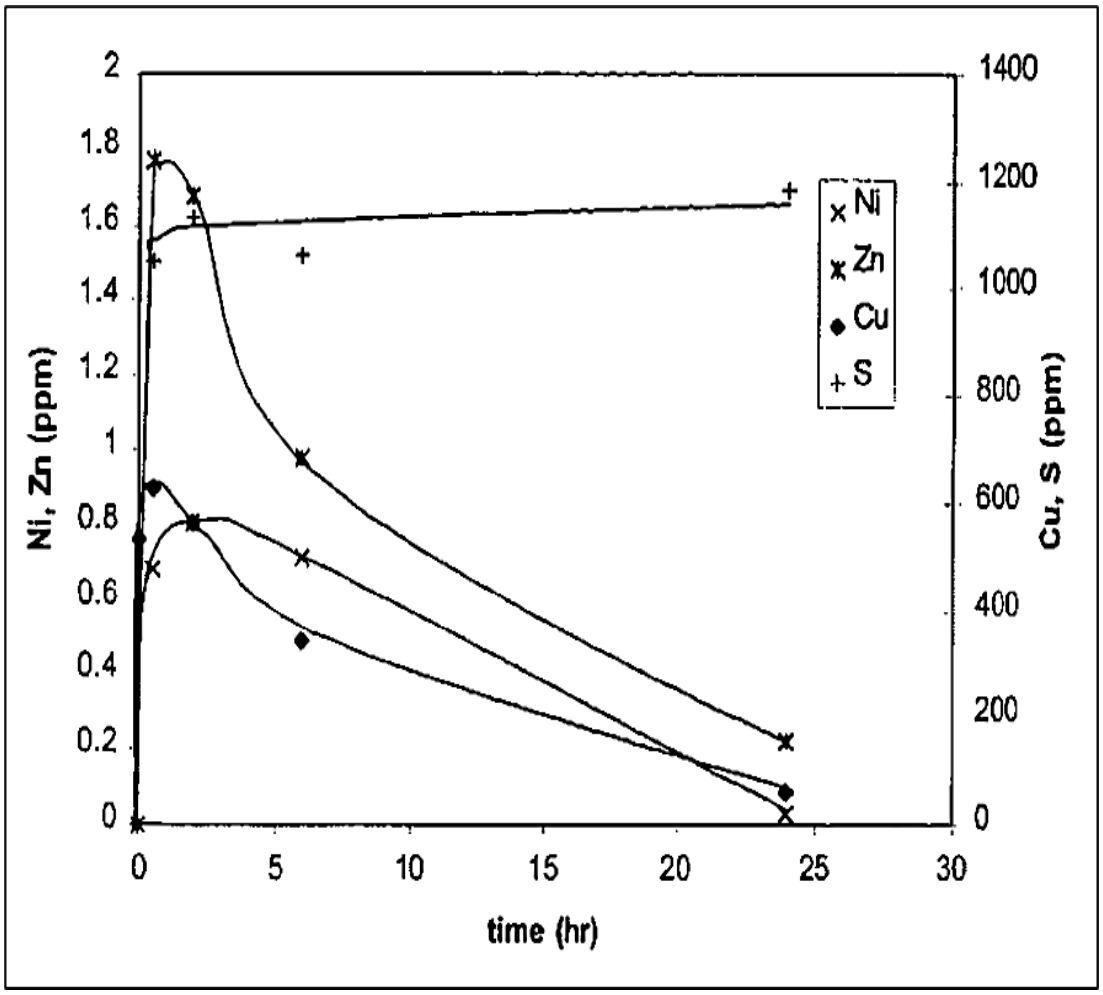

Fig. 14 Comportamiento de las especies de cianuro durante la lixiviación del concentrado de cobre con una solución inicial de $Cu(CN)_4^{3-}$

Se puede observar claramente que la lixiviación de oro se produce a partir de la precipitación de cobre, zinc y níquel, en condiciones de casi cero cianuro libre. Inicialmente, la lixiviación fue rápida, probablemente debido a que el cuarto ligando débilmente unido del cianuro de cobre se disoció y se consumió en la lixiviación de oro.

También se observó un rápido aumento de la concentración de níquel y zinc en solución, ya que el cianuro disponible mediante la disociación del complejo de cobre se utilizó para lixiviar estos metales.

Es interesante observar que, a medida que la tasa de extracción de oro se vuelve más lineal, después de aproximadamente 6 horas, la precipitación de níquel, zinc

y cobre también sigue una tendencia más lineal. No se detectó hierro ni plata en solución en este experimento.

El fenómeno de la lixiviación de oro a partir de especies de cianuro metálico depende en cierta medida del mineral, como se observó al intentar la lixiviación de oro con una solución de $Cu(CN)_4^{3-}$ utilizando la alimentación de flotación, el concentrado de pirita y los minerales oxidados.

En estos casos, se observó que la lixiviación de oro era posible a partir de una solución de cianuro de cobre, pero la titulación con nitrato de plata mostró que la concentración de cianuro no era estrictamente cero, como se observó en el concentrado de cobre.

Para estos minerales, la concentración de cianuro libre titulada fue un falso indicador de la concentración real, ya que el cianuro titulado fue el tercer y cuarto ligando de los complejos de cianuro de cobre y cianuro de zinc.

A medida que avanzaba la titulación, se produjo un cambio en el equilibrio a medida que precipitaba el cianuro de plata, lo que provocó que los ligandos de cianuro de cobre y zinc se disociaran. Por tanto, se reportó una concentración de cianuro mayor que la real.

Entonces, para la lixiviación de estos minerales, lo más probable es que exista un mecanismo por el cual el $Cu(CN)_4^{3-}$ se disocia parcialmente y el cianuro disponible se utiliza para lixiviar el oro del mineral.

La disociación de otros cianuros metálicos, seguida de la precipitación, solo ocurre en condiciones de cianuro libre estrictamente nulo.

Las curvas de disolución obtenidas para el concentrado de pirita se muestran en las Figuras 15 y 16.

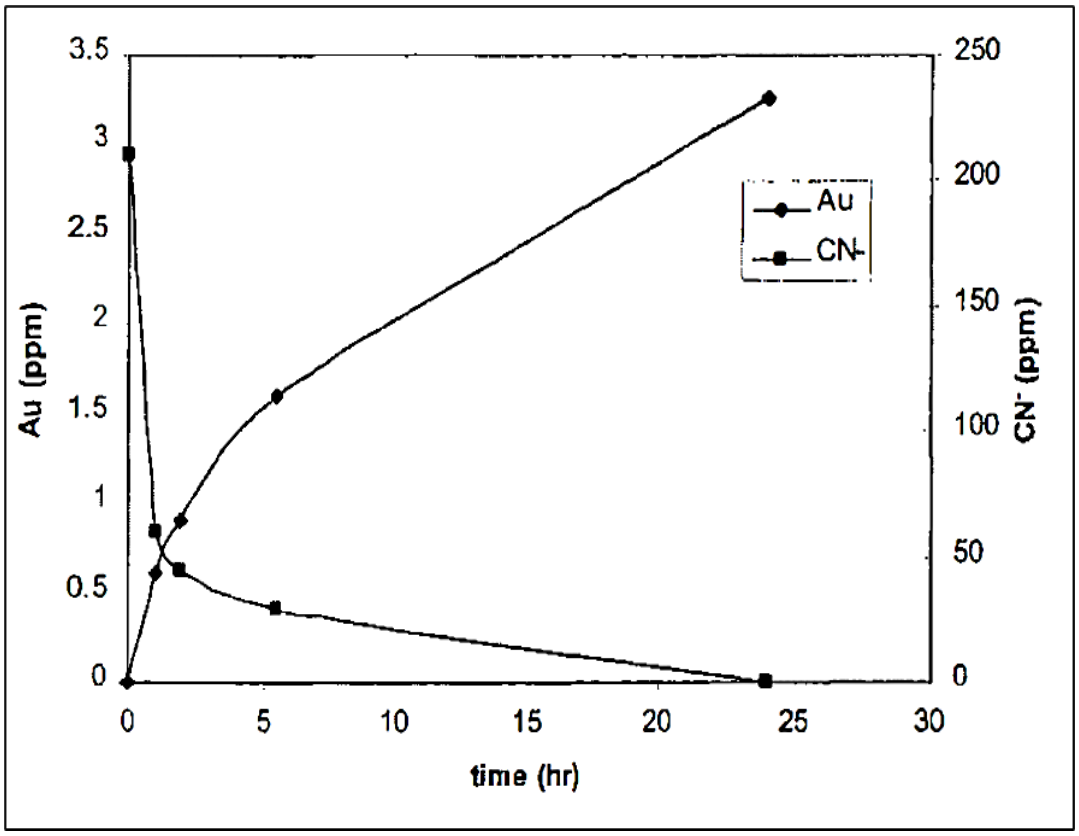

Fig. 15 Lixiviación de oro del concentrado de pirita utilizando $Cu(CN)_4^{3-}$

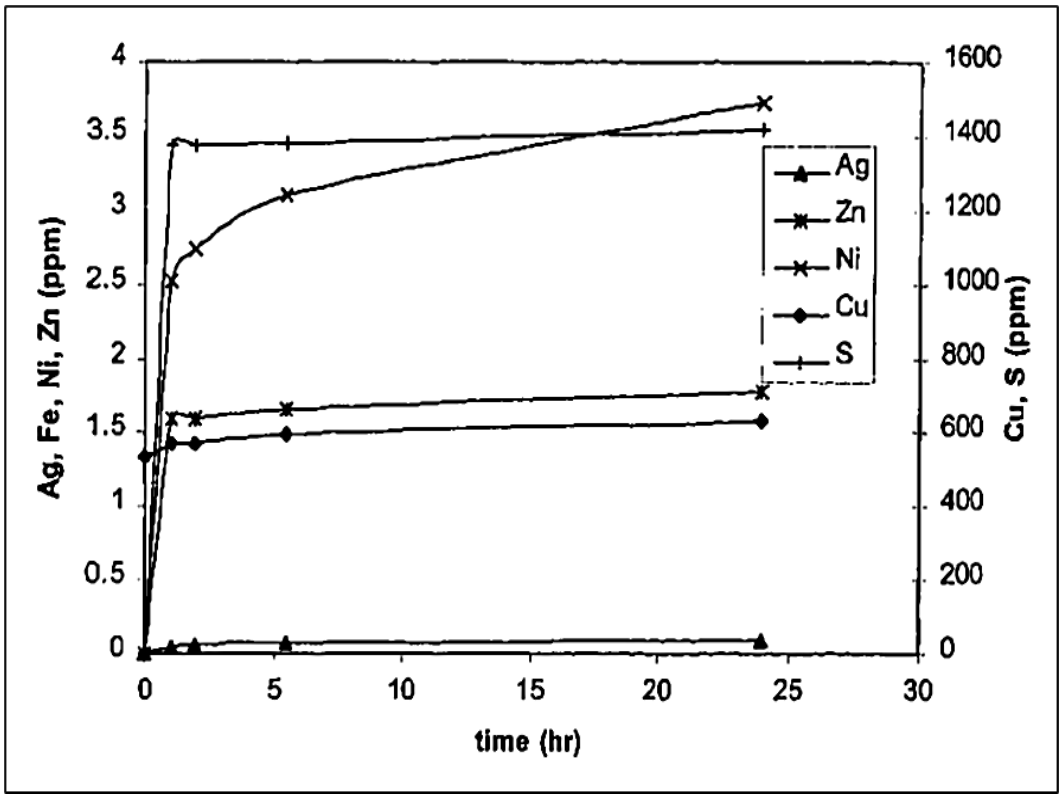

Fig. 16 Lixiviación de otras especies del concentrado de pirita utilizando $Cu(CN)_4^{3-}$

En el concentrado de pirita, se observa un rápido aumento de zinc, níquel y cobre en solución, seguido de una estabilización después de aproximadamente dos horas. También se lixivió un poco más de cobre en la solución, lo que sugiere que este mecanismo puede explicarse en términos de la especiación de los complejos de cianuro de cobre.

Al inicio del experimento, se observó una gran cantidad de $Cu(CN)_3^{2-}$ y $Cu(CN)_4^{3}$, y con el tiempo se observó una mayor concentración de $Cu(CN)^{2-}$. Esto concuerda con la titulación de cianuro, que inicialmente mostró alrededor de 70 ppm de cianuro en la solución, pero a las 24 horas, este contenido había disminuido a cero.

Las investigaciones realizadas han establecido varios hallazgos importantes con respecto al mecanismo de lixiviación de oro por precipitación de especies de cianuro metálico.

Estos pueden tener implicaciones importantes en el procesamiento de minerales de cobre y oro por cianuración y la lixiviación en pilas de minerales refractarios. Los principales hallazgos se resumen a continuación.

El cianuro de cobre, el cianuro de zinc, el cianuro de níquel, el cianuro de plata y el cianuro ferroso pueden utilizarse para lixiviar oro de un concentrado de cobre.

En condiciones de cero cianuro libre, esto ocurre mediante un mecanismo por el cual las especies metálicas se disocian y el cianuro disponible lixivia el oro según la ecuación de Elsner.

El catión metálico deficiente en cianuro precipita entonces. Estas reacciones son impulsadas por la mayor estabilidad del cianuro de oro en solución.

La lixiviación de oro de diversos tipos de mena también puede ocurrir a partir del cianuro disponible mediante la disociación parcial de complejos de cianuro de cobre. Cuando el cianuro está presente en bajas concentraciones, la lixiviación de oro y otros metales es posible utilizando cianuro de cobre como lixiviante.

El cuarto ligando del cianuro de cobre se disocia fácilmente, y este cianuro puede utilizarse para lixiviar oro. Estos mecanismos de lixiviación pueden aplicarse a ciertas menas refractarias para la extracción de oro.

La cianuración puede realizarse en condiciones de menor cianuro para permitir que la lixiviación de oro se realice indirectamente, formando primero un complejo de cianuro metálico, seguida de la disociación de estos complejos y el uso del cianuro liberado para formar el cianuro de oro, más estable.

Por lo tanto, en una planta, se podrían utilizar concentraciones más bajas de cianuro para obtener una recuperación de oro aceptable. Incluso si los datos de la planta indican que no hay cianuro libre, la lixiviación puede continuar sin la adición de cianuro adicional.

Como alternativa, las especies de cianuro metálico presentes en los relaves podrían reciclarse al inicio del circuito CIP, y su impacto beneficioso podría aprovecharse para aumentar la recuperación de oro sin costo adicional de reactivos.

La aplicación más simple y útil de estos resultados es la lixiviación en pilas, donde el oro podría lixiviarse con un mínimo de cianuro mediante el reciclaje del cationato sobre el lecho. De esta manera, el alto contenido inicial de cobre podría reducirse a medida que la solución se vuelve más rica en oro.

También se realizó una investigación sobre el papel de los complejos de cianuro metálico en el estudio del preg-robbing. Esto proporciona información adicional sobre el papel de las especies de cianuro metálico en el procesamiento de minerales, así como sobre los mecanismos y la importancia del preg-robbing durante la extracción de oro.

Como se discutió anteriormente, la comprensión del preg-robbing en los componentes minerales de un mineral es deficiente y requiere mayor investigación.

V. CONCLUSIONES

- ✓ Durante este estudio, se examinó el papel de las especies de cianuro metálico durante la lixiviación y el preg-robbing. También se estudió la cinética de la lixiviación, el preg-robbing y la adsorción sobre carbón activado, lo que, combinado con el análisis de la especiación del cianuro, permitió comprender el papel del carbón activado en la mejora de la extracción de oro.
- ✓ El estudio cinético también permitió desarrollar relaciones matemáticas entre los procesos de lixiviación, preg-robbing y adsorción, que posteriormente se utilizaron para predecir el rendimiento de los minerales al procesarse en un circuito típico de lixiviación y CIL/CIP. Es más, se identificaron problemas de procesamiento y se simularon fácilmente cambios en la configuración del circuito para solucionarlos.
- ✓ Los hallazgos específicos se resumen y se examinó el papel de los complejos de cianuro de cobre metálico en la lixiviación de oro.
- ✓ Se demostró que el cianuro de cobre, el cianuro de zinc, el cianuro de níquel, el cianuro de plata y el cianuro ferroso podían utilizarse para lixiviar oro del concentrado de cobre.
- ✓ En condiciones de cero cianuro libre, esto ocurrió mediante un mecanismo por el cual las especies metálicas se disocian y el cianuro disponible lixivia el oro según la ecuación de Elsner. El catión metálico deficiente en cianuro precipita.
- ✓ Estas reacciones se deben a la mayor estabilidad del cianuro de oro en solución. También se descubrió que la lixiviación de oro de diversos tipos de mena podía ocurrir a partir del cianuro disponible mediante la disociación parcial de los complejos de cianuro de cobre.
- ✓ Cuando el cianuro estaba presente en bajas concentraciones, la lixiviación de oro y otros metales era posible utilizando cianuro de cobre como lixiviante. El cuarto ligando del cianuro de cobre se disocia fácilmente, y este cianuro podía utilizarse para lixiviar oro.
- ✓ Se observó que, para que el preg-robbing ocurra desde una solución sobre la superficie de un mineral de pirita o calcopirita, la solución debe ser deficiente en cianuro, lo que significa que no hay cianuro libre.

- ✓ Cuando el consumo de cianuro libre resultó en la formación de complejos metal-cianuro, como $Ag(CN)_2^-$, $Zn(CN)_4^{2-}$, $Fe(CN)_6^{4-}$, $Cu(CN)_x^{(x-1)-}$, se observó que estos complejos precipitaban antes que el complejo de aurocianuro. Por lo tanto, estos complejos sirven para estabilizar el aurocianuro en solución.

VI. RECOMENDACIONES

1. Se recomienda profundizar los efectos que pueden tener otros minerales oxidados asociados al cobre como el plomo, la plata y el zinc.

2. Se recomienda profundizar los efectos que pueden tener otros minerales sulfurados.

3. Las interacciones de estos complejos metal-cianuro con el mineral no se han investigado a fondo, y es necesario comprender el papel que desempeñan en la extracción de oro.

VII. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

[1] N. Hedley y H. Tabachnick, «Chemistry of cyanidation,» *Mineral Dressing Notes,* vol. 23, 1968.

[2] S. L. Chryssoulis y J. McMullen, Mineralogical investigation of gold ores, Elsevier, 2005, pp. 21- 72.

[3] D. M. MacArthur, «A study of gold reduction and oxidation in aqueous solutions,» *Journal of the Electrochemical Society,* vol. 119, nº 6, pp. 672-677, 1972.

[4] M. Kameda, «Fundamental studies on dissolution of gold in cyanide solutions. II.On equations of reactions and effects of cyanide strength and other variables on dissolution rate,» *Science Reports of the Research Institutes,* Vols. %1 de %21-111, ser. A., pp. 223-230, 1949.

[5] V. Kudryk y H. H. Kellogg, «Mechanism and rate-controlling factors in the dissolution of gold in cyanide solutions,» *Journal of Metals,* vol. May, pp. 541-549, 1954.

[6] F. Habashi, «A Short History of Hydrometallurgy,» *Métallurgie Extractive Québec,* vol. 79, nº 1-2, pp. 15-22, 2005.

[7] M. Adams y et al., «Characterization and blinding of carbonaceous preg-robbers in gold ores,» *Minerals Engineering,* 1998.

[8] D. Hausen y et al., «Study of preg robbing in the cyanidation of carbonaceous gold ores from Carlin, NV,» 2018.

[9] M. Urban y et al., «The adsorption of gold from cyanide solutions onto constituents of the reef, and its role in reducing the efficiency of the gold-recovery process,» *Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy,* 1973.

[10] T. Quach y et al., «Adsorptíon of gold cyanide on gangue minerals," , Melboume, Australia,» *APCChE & Chemeca 93 Official Proceedings,* pp. 101- 105, 1993.

[11] J. Marsden y M. Fuerstenau, «Comparison of Merrill-Crowe precipitation and carbon adsorption for precious metals recovery,» de *XVIII International Mineral Processing Congress*, Sydney, Australia, 1993.

[12] P. A. Laxen y et al., «Developments in the application of carbon-in-pulp to the recovery of gold from South African ores,» *Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy,* vol. 94, nº 3, pp. 189-203, 1994.

[13] J. Marsden y I. House, The chemistry of gold extraction, New York: Ellis Horwood, 1992.

[14] S. La Brooy, H. Linge y G. Walker, «Review of gold extraction from ores,» *Minerals Engineering,* vol. 7, nº 10, pp. 1213-1241, 1994.

[15] L. Guzman y et al., «Gold cyanidation using hydrogen peroxide,» *Hydrometallurgy,* pp. 21-35, 1999.

[16] M. Muir y et al., «Cyanide losses under C.I.P. conditions and effect of carbon on cyanide oxidation,» de *International Conference on Hydrometallurgy*, Beijing, 1988.

[17] E. Cho y C. Pitt, «The adsorption of silver cyanidc en activated charcoal,» *Metallurgical Transactions B,* vol. 10B, pp. 159-164, 1979.

[18] H. Nguyen y et al., «The influence of copper on CIP processing of gold ores,» de *Extractive Metallurgy Conference*, Brisbane, Australia, 1994.

[19] J. O. Jara y A. A. Bustos, «Effect of oxygen on gold cyanidation: laboratory results,» *Hydrometallurgy,* vol. 30, pp. 195-210, 1992.

[20] M. Nicol, C. Fleming y R. Paul, «The Chemistry of the Extraction of Gold,» *The Extractive Metallurgy of Gold in South Africa,* pp. 866-867, 1987.

[21] P. F. Thompson, «The dissolution of gold in cyanide solutions,» *Electrochemical Society Transactions,* vol. 91, pp. 4 l -71, 1947.

[22] K. J. Cathro y D. F. A. Koch, «The anodic dissolution of gold in cyanide solutions,» *Journal ofthe Electrochemical Society,* pp. 1416-1964, 1964.

[23] J. Zheng y et al., «Study of gold leaching in oxygenated solutions containing cyanide-copper-ammonia using a rotating quartz microbalance,» *Hydrometallurgy,* vol. 39, pp. 277-292, 1995.

[24] X. Wang y K. S. E. Forssberg, «The chemistry of cyanide-metal complexes in relation to hydrometallurgical processes of precious metals,» *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review,* vol. 6, pp. 81-125, 1990.

[25] A. R. Heath y J. A. Rumball, «Optimising cyanide:oxygen ratios in gold CIP/CIL circuits,» *Minerals Engineering,* vol. 11, nº 11, pp. 999-1010, 1998.

[26] P. D. Kondos, G. Deschenes y R. M. Morrison, «Process optimization studies in gold cyanidation,» *Hydrometallurgy,* nº 39:, p. 235–250, 1995.

[27] J. Weichselbaum y et al., «The effect of sulphide and lead on the rate of gold cyanidation,» de *Annual Conference, AusIMM*, Perth, Kalgoorlie, WA, 1989.

[28] G. Q. Liu y W. Yen, «Effects of sulphide minerals and dissolved oxygen on the gold and silver dissolution in cyanide solution,» *Minerals Engineering,* vol. 8, nº 1/2, pp. 111-123, 1995.

[29] L. Lorenzen y J. S. J. van Deventer, «The mechanísm of lcaching of gold from refractory ores,» *Minerals Engineering,* vol. 5, nº 10-12, pp. 1377-1387, 1992.

[30] J. S. J. van Deventer y et al., «Galvanic interactions during the dissolution of gold in cyanide and thiourea solutions,» *Minerals Engineering,* vol. 3, nº 6, pp. 589-597, 1990.

[31] R. L. Paul, «The role of electrochemistry in the extraction of gold,» *Journal of Electroanalytical Chemistry,* vol. 168, pp. 147-162, 1984.

[32] S. B. Wen y et al., «The application of a mineral exposure model in a gold leaching operation,» *International Journal of Mineral Processing,* vol. 46, pp. 215-230, 1996.

[33] G. E. Bodnaras y et al., «Gold leaching -improved technology for oxygen injection,» *Minerals Engineering,* vol. 6, nº 8-10, pp. 1025-1035, 1993.

[34] M. Pourbaix, Atlas D'Equilibres Electrochimiques, París: Gauthier-Villars, 1963.

[35] P. M. May y G. T. Hefter, «Chemical speciation in hydrometallurgical cyanide solutions,» *Extractive Metallurgy Conference, AuslMM, Perth, Australia,* vol. 7, pp. 139- 146, 1991.

[36] T. Tran y et al., «Copper-Gold Interaction During the Processing of Copper-Gold Ores,» de *World Gold 197 Conference*, Singapore, 1997.

[37] S. Vukcevic, «The mechanism of gold extraction and copper precipitation from low grade ores in cyanide ammonia systems,» *Minerals Engineeríng,* vol. 10, nº 3, pp. 309-326, 1997.

[38] A. J. Bard y et al., Standard polentials in aqueous solution, New York: M. Dekker, 1985.

[39] J. H. Kyle, «Stability of metal-cyanide and hydroxide complexes,» *World Gold '97,* pp. 163-169, 1997.

[40] Y. Zhang y et al., «On the solution chemistry of cyanidation of gold and silver bearing sulphide ores. A critica! evaluation of thennodynamic calculations,» *Hydrometa/lurgy,* vol. 46, pp. 251-269, 1997.

[41] G. Chi y et al., «Study of Merrill-Crowe processing. Part I: Solubility of zinc in alkaline cyanide solution,» *Internationaf Journal of Mineral Processing,* vol. 49, pp. 171-183, 1997.

[42] Y. Alhamdani, M. H. Hassim y M. Hurme, «The estimation of fugitive gas emissions from hydrogen production by natural gas steam reforming,» *International Journal of Hydrogen Energy,* vol. 42, nº 14, p. 9342–9351, 2017.